



HAL
open science

Élaboration d'aluminates d'éléments alcalino-terreux. Étude de la formation de composés secondaires

Laurent Périer-Camby

► **To cite this version:**

Laurent Périer-Camby. Élaboration d'aluminates d'éléments alcalino-terreux. Étude de la formation de composés secondaires. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1993. Français. NNT : 1993INPG4209 . tel-00844083

HAL Id: tel-00844083

<https://theses.hal.science/tel-00844083>

Submitted on 12 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Laurent PERIER-CAMBY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ELABORATION D'ALUMINATES D'ELEMENTS
ALCALINO-TERREUX.
ETUDE DE LA FORMATION DE COMPOSES
SECONDAIRES**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 septembre 1993

COMPOSITION du JURY

Monsieur	B. GUILHOT	Président
Messieurs	A. ROUSSET J.C. NIEPCE	Rapporteurs
Messieurs	M. CANTAGREL G. THOMAS M. SOUSTELLE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Laurent PERIER-CAMBY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ELABORATION D'ALUMINATES D'ELEMENTS
ALCALINO-TERREUX.
ETUDE DE LA FORMATION DE COMPOSES
SECONDAIRES**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 septembre 1993

COMPOSITION du JURY

Monsieur	B. GUILHOT	Président
Messieurs	A. ROUSSET J.C. NIEPCE	Rapporteurs
Messieurs	M. CANTAGREL G. THOMAS M. SOUSTELLE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	SOUSTELLE
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Albert	MATHON
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

MM.	DI BENEDETTO	Dominique	Génie des procédés
	PRADEL	Jean	Sciences humaines
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)



PROFESSEURS DES UNIVERSITES

BARBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG
BAUDELET	Bernard	ENSPG
BAUDIN	Gérard	UFR PGP
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL
BOIS	Philippe	ENSHMG
BOUVIER	Gérard	ENSERG
BRINI	Jean	ENSERG
BRUNET	Yves	CUEFA
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG
CHARTIER	Germain	ENSPG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG
COGNET	Gérard	ENSGI
COLINET	Catherine	ENSEEG
COMMAULT	Christian	ENSIEG
CORNUT	Bruno	ENSIEG
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG
COUTRIS	Nicole	ENSPG
CROWLEY	James	ENSIMAG
DALARD	Francis	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG
DELLA DORA	Jean	ENSIMAG
DEPEY	Maurice	ENSERG
DEPORTES	Jacques	ENSPG
DEROO	Daniel	ENSEEG
DESRE	Pierre	ENSEEG
DIARD	Jean-Paul	ENSEEG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSPG
FAUTRELLE	Yves	ENSHMG
FOGGIA	Albert	ENSIEG
FORAY	Pierre	ENSHMG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GALERIE	Alain	ENSEEG
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GENTIL	Sylviane	ENSIEG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JACQUET	Paul	ENSIMAG
JALLUT	Christian	ENSEEG
JANOT	Marie-Thérèse	ENSERG
JAULENT	Patrick	ENSGI
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOST	Rémy	ENSPG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
KUENY	Jean-Louis	ENSHMG
LACHENAL	Dominique	UFR PGP
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LADET	Pierre	ENSIEG
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP
LESIEUR	Marcel	ENSHMG
LESPINARD	Georges	ENSHMG
LIENARD	Joël	ENSIEG
LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
LORET	Benjamin	ENSHMG
LOUCHET	François	ENSEEG
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG
LUX	Augustin	ENSIMAG
MASSE	Philippe	ENSPG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MICHEL	Gérard	ENSIMAG
MOHR	Roger	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHMG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIÈRE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHMG
OZIL	Patrick	ENSEEG
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG
PAULEAU	Yves	ENSEEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PERRIER	Pascal	ENSERG
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
PIC	Etienne	ENSERG
PLATEAU	Brigitte	ENSIMAG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
REINISCH	Raymond	ENSPG
RENAUD	Maurice	UFR/PGP
RIMET	Roger	ENSERG
ROBERT	François	ENSIMAG
ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
ROYE	Daniel	ENSIEG
SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
SAGUET	Pierre	ENSERG
SAUCIER	Gabriel	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSPG
SCHLENKER	Michel	ENSPG
SILVY	Jacques	UFR/PGP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
TRYSTRAM	Denis	ENSGI
VEILLON	Gérard	ENSIMAG
VERJUS	Jean-Pierre	ENSIMAG
VINCENT	Henri	ENSPG

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

BLOCH Daniel	ENSPG
BONNET Guy	ENSPG
BRECHET Yves	ENSEEG
CAILLERIE Denis	ENSHMG
GREVEN Héléne	CUEFA
LATOMBE Jean-Claude	ENSIMAG
PIERRARD Jean-Marie	ENSHMG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO	Louis
ALDEBERT	Pierre
ALEMANY	Antoine
ALLIBERT	Colette
ALLIBERT	Michel
ANSARA	Ibrahim
ARMAND	Michel
AUDIER	Marc
AUGOYARD	Jean-François
AVIGNON	Michel
BERNARD	Claude
BINDER	Gilbert
BLAISING	Jean-Jacques
BONNET	Koland
BORNARD	Guy
BOUCHERLE	Jean-Xavier
CAILLET	Marcel
CARRE	René
CHASSERY	Jean-Marc
CHATILLON	Christian
CIBERT	Joël
CLERMONT	Jean-Robert
COURTOIS	Bernard
CRIQUI	Patrick
CRISTOLOVEANU	Sorin
DAVID	René
DION	Jean-Michel
DOUSSIERE	Jacques
DRIOLE	Jean
DUCHET	Pierre
DUGARD	Luc
DURAND	Robert
ESCUDIER	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas
FINON	Dominique
FRUCHARD	Robert
GARNIER	Marcel
GIROD	Jacques
GLANGEAUD	François
GUELIN	Pierre
HOPFINGER	Emil
JORRAND	Philippe
KOUD	Jean-Charles
KAMARINOS	Georges
KLEITZ	Michel
KOFMAN	Walter
LACROIX	Claudine
LANDAU	Ioan
LAULHERE	Jean-Pierre
LEGRAND	Michel
LEJEUNE	Gérard
LEPROVOST	Christian
MADAR	Roland
MARTIN	Jean-Marie
MERMET	Jean
MEUNIER	Gérard
MICHEL	Jean-Marie
NAYROLLES	Bernard
PASTUREL	Alain
PEUZIN	Jean-Claude
PHAM	Antoine
PIAU	Monique
PIQUE	Jean-Paul
POINSIGNON	Christiane
PREJEAN	Jean-Jacques
RENOUARD	Dominique
SENATEUR	Jean-Pierre
SIFAKIS	Joseph
SIMON	Jean-Paul
SUERY	Michel
TEODOSIU	Christian
VACHAUD	Georges
VAUCLIN	Michel
WACK	Bernard
YAVARI	Ali-Reza
YONNET	Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA Francis
BALME Louis
BECKER Monique
BIGEON Jean
BINDER Zdeneck
BOE Louis-Jean
BRECHET Yves
CADOZ Claude
CANUDAS DE WIT Claude
CHAMPENOIS Gérard
CHOLLET Jean-Pierre
COEY Jean-Pierre
CORNUJOLS Gerard
COURNIL Michel
CRASTES DE PAULET Michel
DALLERY Yves
DESCOTES-GENON Bernard
DUGARD Luc
DURAND Madeleine
FERRIEUX Jean-Paul
FEUILLET René
FORAY Pierre
FREIN Yannick
GAUTHIER Jean-Paul
GHIBAUDO Gérard
GUILLEMOT Nadine
GUYOT Alain
HAMAR Sylviane
HAMAR Roger
HORAUD Patrice
JACQUET Paul
LATOMBE Claudine
LE HUY Hoang
LE GORREC Bernard
LOZANO-LEAL Rogelio
MACOVSKI Mihael
MAHEY Philippe
METAIS Olivier
MONMUSSON-PICQ Georgette
MORY Mathieu
MULLER Jean
MULLER Jean-Michel
NGUYEN TRONG Bernadette
NIEZ Jean-Jacques
PERRIER Pascal
PLA Fernand
RECHENMANN François
ROGNON Jean-Pierre
ROUGER Jean
ROUX Jean-Claude
SKOTNICKI Tomasz
TCHUENT Maurice
THOMAS Olivier
VAHLAS Constantin

CREUTIN Jean-Dominique
DAO Trongtich
DARONDEAU Philippe
DAVID Bertrand
DE LA SEN Manuel
DELACHAUME Jean-Claude
DENAT André
DESCHIZEAUX née CHERUY Marie-Noëlle
DIJON Jean
DOREMUS Pierre
DUPEUX Michel
EL ADHAM Karim
EL OMAR Fovaz
EL-HENNAWY Adel
ETAY Jacqueline
FABRE Suzanne
FAURE-BONTE Mireille
FAVIER Denis
FAVIER Jean-Jacques
FELIACHI Movlout
FERYAL Haj Hassan
FLANDRIN Patrick
FOREST Bernard
FORESTIER Michel
FOSTER Panayolis
FRANC Jean-Pierre
GADELLE Patrice
GARDAN Yvon
GENIN Jacques
GERVASON Georges
GILORMINI Pierre
GINOUX Jean-Louis
GOMIRI Louis
GROC Bernard
GROSJEAN André
GUEDON Jean-Yves
GUERIN Jean-Claude
GUESSOUS Anas
GUIBOUD-RIBAUD Serge
HALBWACHS Nicolas
HAMMOURI Hassan
HEDEIROS SILIVEIR Hamilton
HERAULT Jeanny
HONER Claude
HUECKEL Tomasz
IGNAT Michel
ILIADIS Athanaios
JANIN Gérard
JERRAYA Ahmed Amine
JUTTEN Christian
KAHIL Hassan
KHUONGQUANG Dong
KILLIS Andreas
KONE Ali
LABEAU Michel
LACAZE Alain
LACROIX Jean-Claude
LANG Jean-Claude
LATHULLERE Chantal
LATY Pierre

SAUBAT épouse MARCUS Bernadette
SCHMITT Jean-Hubert
SCHOELLKOPF Jean-Pierre
SCHOLL Michel
SCHOLL Pierre-Claude
SCHOULER Edmond
SCHWARTZ Jean-Luc
SEGUIN Jean
SIWY Jacques
SKALLI Abdellatif
SKALLI HOUSSEYNI Abdelali
SOUCHON Alain
SUETRY Jean
TALLAJ Nizar
TEDJAR Farouk
TEDJINI Smail
TEYSSANDIER Francis
THEVENODFOSSE Pascale
TMAR Mohamed
TRIOLLIER Michel
TUFFELIT Denis
TZIRITAS Georges
VALLIN Didier
VELAZCO Raoul
VERDILLON André
VERMANDE Alain
VIKTOROVITCH Pierre
VITRANT Guy
WEISS François
YAZAMI Rachid

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME

DE DOCTEUR D'ETAT INPG

ABDEL-RAZEK Adel
AKSAS Haris
ALLA Hassane
AMER Ahmed
ANCELLE Bernard
ANGENIEUX Gilbert
ATMANI Hamid
AYEDI Hassine Feri
A.BADR Osman
BACHIR Aziz
BALANZAT Emmanuel
BALTER Roland
BARDEL Robert
BARRAL Gérard
BAUDON Yves
BAUSSAND Patrick
BEAUX Jacques
BEGUINOT Jean
BELLISSENT née FUNEZ Marie-Claire
BELLON Catherine
BEN RAIS Abdejettaah
BERGER-SABBATEL Gilles
BERNACHE-ASSOLANT Didier
BEROVAL Abderrahmane
BERTHOD Jacques
BILLARD Dominique
BLANC épouse FOULETIER Mireille
BOCHU Bernard
BOJO Gilles
BOKSENBAUM Claude
BOLOFION Alain
BONNARD Bernard
BORRIONE Dominique
BOUCHACOURT Michel
BRION Bernard
CAIRE Jean-Pierre
CAMEL Denis
CAPERAN Philippe
CAPLAIN Michel
CAPOLINO Gérard
CASPI Paul
CHAN-TUNG Nam
CHASSANDE Jean-Pierre
CHATAIN Dominique
CHEHIKIAN Alain
CHIRAMELLA Yves
CHIRO Jean
CHUPIN Jean-Claude
COLONNA Jean-François
COMITI Jacques
CORDET Christian
COUDURIER Lucien
COUTAZ Jean-Louis

LAUGIER Christian
LE CADRE Jean-Pierre
LE GARDEVIR René
LE THIESSE Jean-Claude
LEMAIGNAN Clément
LEMUET Daniel
LEVEQUE Jean-Luc
LONDICHE Henry
L'HERITIER Philippe
MAGNIN Thierry
MAISON François
MAMWI Abdullah
MANTEL épouse SIEBERT Elisabeth
MARCON Guy
MARTINEZ Francis
MARTIN-GARIN Lionel
MASSE Dominique
MAZER Emmanuel
MERCKEL Gérard
MEUNIER Jean
MILI Ali
MOALLA Mohamed
MODE Jean-Michel
MONLLOR Christian
MONTELLA Claude
MORET Frédéric
MRAYATI Mohammed
M'SAAD Mohammed
M'SIRDI Kouider Nace
NEPOMIASTCHY Pierre
NGUYEN Trong Khoi
NGUYEN-XUAN-DANG Michel
ORANIER Bernard
ORTEGA MARTINEZ Roméo
PAIDASSI Serge
PASSERONE Alberto
PEGON Pierre
PIJOLAT Christophe
POGGI Yves
POIGNET Jean-Claude
PONS Michel
POU Tong Eck
RAFINEJAD Paiviz
RAGAIE Haric Fikri
RAHAL Salah
RAMA SEABRA SANTOS Fernando
RAVAINE Denis
RAZBAN-HAGHIGHI Tchanguiz
RAZZOUK Micham
REGAZZONI Gilles
RIQUET Jean-Pierre
ROBACH Chantal
ROBERT Yves
ROGEZ Jacques
ROHMER Jean
ROUSSEL Claude
SAAD Abdallah
SAAD Youcef
SABRY Mohamed Nabi
SALON Marie-Christine

A Christelle,

A mes parents.

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE pour m'avoir permis d'effectuer ces recherches dans son laboratoire.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur G. THOMAS pour l'aide efficace et les conseils avisés qu'il m'a toujours apportés et pour la sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur A. ROUSSET pour l'intérêt qu'il a bien voulu apporter à ce travail en acceptant de le juger en tant que rapporteur.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J.C. NIEPCE qui a bien voulu examiner ce manuscrit et accepter la charge de rapporteur.

Monsieur M. CANTAGREL, Directeur Technique de la Société CITEL, nous a apporté la dimension industrielle du sujet. Nous le remercions de nous avoir fait profiter de ses compétences dans la technologie des parafoudres, et d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie enfin tous ceux qui par leur amabilité et leur disponibilité ont participé à la réalisation de ce travail. Je ne saurais oublier tous mes camarades chercheurs pour le climat agréable qu'ils ont su créer durant ces années de recherche.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : La réaction à l'état solide	3
A. Introduction	3
B. Le contact des solides	3
<i>B.1. Généralités</i>	3
<i>B.2. Les modes de mélange</i>	5
<i>B.2.1. Le mélange par voie sèche</i>	
<i>B.2.2. Mélange avec ajout d'un dispersant : la voie humide</i>	
<i>B.2.3. Réalisation de précipités : la voie liquide ou sol-gel</i>	
<i>B.3. Activations du mélange</i>	7
<i>B.2.1. Le pastillage</i>	
<i>B.2.2. Le cobroyage</i>	
C. Description des phénomènes à l'interface séparant deux réactants A et B	7
<i>C.1. Dissolution et diffusion d'espèces mobiles à partir des points de contact</i>	7
<i>C.2. Germination et croissance d'un produit de réaction</i>	10
<i>C.2.1. Théorie classique de la germination</i>	
<i>C.2.2. Croissance d'un produit de réaction</i>	
D. Conséquences d'un mauvais mélange	24
<i>D.1. Sur la cinétique de la réaction</i>	24
<i>D.2. Sur la composition du produit de réaction</i>	25
E. Importance de la formation de composés secondaires	26
F Bibliographie	27

CHAPITRE II : La diffusion dans les systèmes polyphasés	29
A. Interprétation cinétique du développement des couches de produit de réaction	29
<i>A.1. Généralités</i>	29
<i>A.2. Notion d'épaisseur critique</i>	31
B. Interprétation du développement des phases	34
<i>B.1. Interprétation diffusionnelle de Vasileff et Smoluchowski</i>	35
<i>B.2. Interprétation diffusionnelle de Kidson</i>	35
<i>B.3. Interprétation de Dybkov considérant un régime mixte diffusion - réaction d'interface</i>	38
<i>B.3.1. Les épaisseurs des deux couches sont inférieures à leurs épaisseurs critiques respectives</i>	
<i>B.3.2. Une seule des deux couches possède une épaisseur supérieure à son épaisseur critique</i>	
<i>B.3.3. Les deux couches ont des épaisseurs supérieures à leurs épaisseurs critiques</i>	
C. Cas particulier pour lequel le profil de concentration sur l'épaisseur des couches de produit est connu	46
D. Conclusion	50
E. Bibliographie	50
CHAPITRE III : Les aluminates d'éléments alcalino-terreux magnésium et strontium	53
A. Introduction	53
<i>A.1. Notations</i>	53
<i>A.2. Protocoles expérimentaux</i>	54
<i>A.2.1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)</i>	
<i>A.2.2. L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)</i>	
<i>A.2.3. L'analyse par diffraction de rayons X à haute température (D.R.X.H.T.)</i>	
<i>A.2.4. Préparation des mélanges de poudres</i>	

B.	Caractérisation de l'alumine gamma	55
C.	L'aluminate de magnésium	57
C.1.	<i>Etude thermodynamique</i>	57
	<i>C.1.1. Diagrammes de phase et structure</i>	
	<i>C.1.2. Conditions de formation</i>	
C.2.	<i>Etude expérimentale</i>	60
	<i>C.2.1. Comportement thermique de l'hydromagnésite et du mélange réactif. Etude par analyse thermique différentielle (A.T.D.)</i>	
	<i>C.2.2. Etude par analyse thermogravimétrique</i>	
	<i>C.2.3. Résultats obtenus par diffraction de rayons X à haute température</i>	
C.3.	<i>Conclusion sur le système alumine gamma - hydromagnésite</i>	67
D.	L'aluminate de strontium	68
D.1.	<i>Etude thermodynamique</i>	68
	<i>D.1.1. Diagrammes de phase et structure</i>	
	<i>D.1.2. Conditions de formation</i>	
D.2.	<i>Etude expérimentale : comportement thermique du carbonate de strontium et du mélange alumine gamma-carbonate de strontium</i>	71
	<i>D.2.1. Etude par analyse thermique différentielle (A.T.D.)</i>	
	<i>D.2.2. Résultats obtenus par analyse thermogravimétrique</i>	
	<i>D.2.3. Résultats obtenus par diffraction de rayons X à haute température</i>	
D.3.	<i>Conclusion sur le système alumine gamma - carbonate de strontium</i>	77
E.	Bibliographie	77
CHAPITRE IV : L'aluminate de baryum		79
A.	Etude thermodynamique	79

B.	Etude expérimentale : comportement thermique du carbonate de baryum et du mélange stoechiométrique alumine γ-carbonate de baryum	82
	<i>B.1. Analyse thermique différentielle</i>	82
	<i>B.2. Analyse thermogravimétrique</i>	85
	<i>B.3. Etude par diffraction de rayons X à haute température</i>	88
	<i>B.4. Premières conclusions sur le système carbonate de baryum - alumine gamma</i>	91
C.	Etude d'une activation par broyage du mélange réactionnel ou d'un réactant	92
	<i>C.1. Le mélange réactif subit le broyage</i>	92
	<i>C.1.1. Analyse thermique différentielle</i>	
	<i>C.1.2. Analyse thermogravimétrique</i>	
	<i>C.1.3. Etude par diffraction des rayons X à haute température</i>	
	<i>C.2. Un réactant isolé subit seul le broyage</i>	96
	<i>C.2.1. Broyage du carbonate seul</i>	
	<i>C.2.2. Broyage de l'alumine seule</i>	
	<i>C.3. Conclusion sur l'action du broyage ou du cobroyage</i>	99
D.	Etude cinétique de l'action de pressions partielles de dioxyde de carbone ou de pressions partielles d'oxygène	99
	<i>D.1. Pressions partielles de dioxyde de carbone</i>	99
	<i>D.1.1. Conditions dynamiques</i>	
	<i>D.1.2. Conditions statiques</i>	
	<i>D.2. Pressions partielles d'oxygène</i>	102
	<i>D.2.1. Influence des pressions partielles d'oxygène sur la cinétique de la réaction (1) à basse température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$)</i>	
	<i>D.2.2. Influence sur la cinétique de la réaction (1) à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$)</i>	
	<i>D.3. Conclusion sur les effets cinétiques de l'oxygène ou du dioxyde de carbone</i>	107

E.	Réactivité particulière du mélange alumine gamma - carbonate de baryum au point de transition entre les formes polymorphiques gamma et bêta du carbonate de baryum	107
	<i>E.1. Faits expérimentaux</i>	107
	<i>E.2. Interprétation</i>	108
F.	Conclusions	112
G.	Bibliographie	113
	CHAPITRE V : Propositions de mécanismes pour la germination et la croissance de l'aluminate BA ou de l'aluminate B₃A	115
A.	Introduction	115
	<i>A.1. Hypothèses</i>	115
	<i>A.2. Notations</i>	116
	<i>A.3. Formulation des mécanismes</i>	116
B.	Détermination des espèces diffusantes ou espèces mobiles	117
	<i>B.1. Couples de diffusion</i>	117
	<i>B.1.1. Réaction entre le carbonate de baryum et l'alumine gamma</i>	
	<i>B.1.2. Réaction entre le carbonate de baryum et l'aluminate BA</i>	
	<i>B.2. Nature des espèces mobiles</i>	121
C.	Germination de l'aluminate BA	124
	<i>C.1. Présentation du modèle</i>	124
	<i>C.2. Calculs de vitesses</i>	129
	<i>C.2.1. Formation d'interstitiels sans consommation d'unités de construction du carbonate</i>	
	<i>C.2.2. Formation d'interstitiels avec décomposition du carbonate</i>	
	<i>C.3. Conditions de précipitation</i>	133
	<i>C.3.1. Le carbonate n'est pas en équilibre avec l'oxygène</i>	
	<i>C.3.2. Le carbonate est en équilibre avec l'oxygène</i>	

D.	Croissance de l'aluminat BA	137
D.1.	Présentation du modèle	137
D.1.1.	Transport du baryum	
D.1.2.	Transport de l'oxygène	
D.1.2.1.	<u>Par la phase solide</u>	
D.1.2.2.	<u>Par la phase gazeuse (court-circuit)</u>	
D.2.	Discussion de l'équilibre des interfaces avec l'atmosphère gazeuse	147
D.3.	Calculs de vitesses	151
D.3.1.	L'oxygène diffuse en phase solide dans l'aluminat BA de l'interface i (carbonate-aluminat BA) vers l'interface j (aluminat BA-alumine)	
D.3.1.1.	<u>Le transfert de l'oxygène entre carbonate et aluminat est infiniment plus rapide en phase solide qu'en phase gazeuse</u>	
D.3.1.2.	<u>Le transfert de l'oxygène entre carbonate et aluminat est infiniment plus rapide en phase gazeuse qu'en phase solide</u>	
D.3.2.	L'oxygène diffuse en phase gazeuse du carbonate vers l'alumine	
D.3.2.1.	<u>De l'interface i (carbonate-aluminat BA) vers l'interface j (aluminat BA-alumine)</u>	
D.3.2.2.	<u>De l'interface carbonate-aluminat vers l'interface externe g' de l'alumine</u>	
D.4.	Choix du mécanisme le plus probable	157
D.5.	Recherche de l'étape limitante du processus de croissance	157
E.	Germination de l'aluminat B₃A	160
E.1.	Modifications induites par l'épaississement de la couche d'aluminat BA	161
E.2.	Dissolution d'atomes de baryum	165
E.2.1.	Mécanisme avec équilibre de l'aluminat BA et du carbonate avec l'atmosphère gazeuse	
E.2.2.	Mécanisme avec équilibre du carbonate avec l'atmosphère gazeuse	
E.3.	Conditions de précipitation	170

E.3.1.	<i>Le carbonate seul est en équilibre avec l'atmosphère gazeuse à l'interface i</i>	
E.3.2.	<i>Le carbonate et l'aluminate BA sont à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse à l'interface i</i>	
F.	Conclusion	174
G.	Vérification de la validité du modèle	176
H.	Bibliographie	177
CHAPITRE VI : Etude du système polyphasé alumine gamma-carbonate de baryum		179
A.	Introduction	179
A.1.	<i>La diffraction de rayons X</i>	179
A.2.	<i>La microanalyse par fluorescence</i>	180
B.	Formation du système	180
B.1.	<i>Analyse qualitative des produits de réaction</i>	181
B.2.	<i>Mesure de l'épaisseur des couches de produits de réaction en fonction du temps</i>	184
B.2.1.	<i>Variations de l'épaisseur totale de la zone de diffusion en fonction du temps</i>	
B.2.2.	<i>Variations de l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction en fonction du temps</i>	
C.	Etude de la composition des couches de produits de réaction	202
C.1.	<i>Construction d'un profil de diffusion</i>	202
C.2.	<i>Profil de teneur en baryum sur l'épaisseur de la zone de diffusion après soixante-douze heures de traitement à 900°C sous air</i>	203
C.2.1.	<i>Remarques générales</i>	
C.2.2.	<i>Détermination du coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans la couche d'aluminate BA</i>	
C.3.	<i>Profil de composition en baryum dans la couche de produit de réaction après quarante jours de traitement à 900°C sous air</i>	208

D. Conclusion	212
E. Bibliographie	212
CONCLUSION	215
LISTE DES COMMUNICATIONS PRESENTEES SUR LE SUJET	219
ANNEXE 1 : Les lois de Fick	221
ANNEXE 2 : La transformée de Boltzmann ou transformée de similarité	225
ANNEXE 3 : Dosage des fractions massiques des constituants d'un mélange de poudres par diffraction de rayons X	227
ANNEXE 4 : Les hexaaluminates de baryum	231
ANNEXE 5 : La protection contre les surtensions	237

Introduction

Pour tenter de développer de nouveaux produits entrant dans la fabrication de systèmes protecteurs contre les surtensions appelés parafoudres, nous avons été amenés à élaborer de nouveaux composés chimiques appartenant en particulier à la famille des aluminates d'éléments alcalino-terreux.

Ce choix fut motivé par la nature émissive de certains éléments alcalino-terreux tels que le baryum ou le strontium, aux faibles potentiels de première et de deuxième ionisation, et aussi par les propriétés réfractaires des aluminates dont les températures de fusion sont supérieures à 1800°C. Parmi ces composés, le tétraoxodialuminate de baryum (BaAl_2O_4 noté BA) et le tétraoxodialuminate de strontium (SrAl_2O_4 noté SA) possèdent une structure particulière qui pourrait être à l'origine de l'amélioration des parafoudres comprenant ces produits.

Les premiers essais réalisés avec des lots d'aluminates de baryum de diverses origines ont montré l'intérêt de ce composé pour certaines performances des parafoudres industriels. Cependant, ces performances étaient fortement tributaires de l'origine des lots : aucun fournisseur n'était en effet capable de fournir d'une fois à l'autre des lots d'aluminates de baryum de qualité satisfaisante pour l'application.

L'analyse physico-chimique de ces lots a révélé la présence d'impuretés telles que des restes de précurseurs de l'aluminate de baryum comme le carbonate de baryum ou telles que des produits secondaires de réaction comme l'hexaoxodialuminate de tribaryum $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ noté B₃A.

Nous avons donc entrepris de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir différents aluminates donnant les meilleures performances de façon à ce que ces produits puissent être élaborés directement à l'usine, dans des conditions contrôlées, pour s'affranchir des problèmes d'approvisionnement.

Le procédé de fabrication le plus simple pour obtenir une poudre d'aluminate est de réaliser une réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine et une poudre de carbonate de l'élément qui nous intéresse. Nous avons choisi d'effectuer ces synthèses en utilisant l'alumine gamma, plus réactive que l'alumine alpha dans les mêmes conditions expérimentales. Les produits élaborés étaient alors expédiés à l'usine où les parafoudres sont assemblés et subissent une série de tests spécifiques.

Au-delà de l'intérêt lié à une application industrielle des aluminates d'éléments alcalino-terreux, nous avons cherché à comprendre pour quelles raisons et par quels mécanismes peut se former un composé secondaire au cours de la synthèse. En effet, la croissance simultanée de plusieurs produits de réaction est très souvent étudiée dans la littérature, mais la description des phénomènes qui précèdent la germination d'un nouveau composé dans le système n'est que très rarement abordée.

La connaissance du mécanisme réactionnel de la germination de ce type de composé permettrait d'agir sur les conditions expérimentales de la synthèse afin d'éviter sa formation et pourrait être étendue à d'autres systèmes solide-solide.

Cette recherche fondamentale a été entreprise dans le cadre de l'étude des réactions à l'état solide et bénéficie de l'expérience acquise dans ce domaine au laboratoire par de nombreux travaux antérieurs. Elle est présentée comme suit :

Dans un premier chapitre "la réaction à l'état solide", nous traiterons des problèmes particuliers liés à la mise en oeuvre d'une réaction à l'état solide entre deux poudres réactantes.

Nous verrons quelles sont les conséquences d'une mauvaise qualité du mélangeage des poudres et en particulier dans quelles conditions peut se former un composé secondaire au cours de la transformation du mélange.

Dans un deuxième chapitre, nous aborderons précisément le problème posé par la diffusion en système polyphasé, et nous détaillerons certains modèles de la littérature qui permettent d'interpréter la croissance simultanée de plusieurs produits de réaction au cours d'une réaction à l'état solide mais non leur formation.

Le chapitre III concerne la synthèse du tétraoxodialuminate de magnésium et du tétraoxodialuminate de strontium par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre d'hydromagnésite ou de carbonate de strontium. Après une étude thermodynamique pour chaque système, l'étude cinétique nous permettra de préciser les températures de réaction, les espèces réagissantes, et les conditions expérimentales de la formation d'éventuels composés secondaires.

Le chapitre IV concerne la synthèse de l'aluminate de baryum par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre de carbonate de baryum. L'étude cinétique de la transformation de ce mélange de poudre est développée de façon plus large que l'étude cinétique du chapitre III concernant les autres aluminates pour deux raisons. Le tétraoxodialuminate de baryum a une importance plus grande dans la technologie des parafoudres d'une part et d'autre part l'ensemble alumine gamma-carbonate de baryum constitue le système modèle de notre étude sur la formation des composés secondaires. Ainsi, l'action des paramètres expérimentaux pressions partielles des gaz et taille des particules réagissantes sur la cinétique de transformation du mélange est-elle abordée de façon plus complète et plus approfondie.

Au chapitre V sont proposés et discutés plusieurs mécanismes réactionnels qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'élaboration de l'aluminate BA. Nous verrons comment les conditions expérimentales peuvent favoriser la formation d'un composé secondaire au cours de la transformation du mélange de poudres. Pour cela, l'expression de la vitesse de croissance d'une couche d'aluminate BA sera explicitée, ainsi que la conséquence d'une forte épaisseur de cette couche sur l'évolution du système. L'action des divers paramètres expérimentaux sur cette modélisation sera discutée.

Dans le dernier chapitre, le système polyphasé alumine gamma-carbonate de baryum sera étudié en géométrie plane. Cela simplifie l'approche du problème et permet le contrôle de l'apparition et du développement des différentes couches de produits de réaction par des mesures directes de microscopie. Ce type d'étude nous permettra de mettre en évidence des aluminates de baryum qui ne sont pas toujours observés lors d'expériences sur des mélanges de poudres et de mieux comprendre les mécanismes de formation des composés secondaires.

En somme, deux objectifs sont visés dans ce travail :

- Elaborer des produits conduisant à de bonnes performances des parafoudres. Pour cela, maîtriser les conditions expérimentales de la synthèse des aluminates de manière à obtenir des produits de réaction donnant satisfaction de façon reproductible.
- Approfondir les connaissances fondamentales actuelles sur la modélisation de l'évolution des systèmes solide-solide et interpréter en particulier la formation de composés secondaires dans ces systèmes.

CHAPITRE I :

La réaction à l'état solide

A. Introduction

Les réactions à l'état solide ou réactions solide-solide sont couramment utilisées dans les procédés de l'industrie céramique, cimentière ou électronique. Elles impliquent selon leur nature une ou plusieurs phases solides différentes.

Ces réactions ont fait et font l'objet de très nombreuses études. Bon nombre de points obscurs ont été élucidés, mais tous les problèmes qu'elles posent sont loin d'être résolus. Pour cette raison, l'empirisme prévaut souvent lors de leur mise en oeuvre industrielle.

Les réactions à l'état solide peuvent être classées en deux catégories [1] :

- Les réactions d'addition - $\text{Solide A} + \text{Solide B} \rightarrow \text{Solide AB}$
 $\text{Solide A} + \text{Solide B} \rightarrow \text{Solide AB} + \text{gaz}$
- Les réactions d'échange - $\text{Solide A} + \text{Solide BC} \rightarrow \text{Solide AB} + \text{Solide C}$
 $\text{Solide AB} + \text{Solide CD} \rightarrow \text{Solide AC} + \text{Solide BD}$

Les premiers travaux visant à faire reconnaître l'existence des réactions à l'état solide furent âprement discutées. Une réaction directement à l'état solide sans décomposition préalable d'au moins un des réactants était en effet inconcevable pour certains auteurs.

Les travaux de Tamman [2] et Hedvall [3] achevèrent de convaincre les sceptiques en démontrant clairement l'existence de telles réactions.

B. Le contact des solides

B.1. Généralités

L'étude cinétique des réactions chimiques qui concernent des liquides ou des gaz est fondée sur une approche statistique des phénomènes. Toutes les parties élémentaires qui constituent un liquide ou un gaz ont en effet une probabilité équivalente de participer à une réaction chimique en rencontrant des parties élémentaires constitutives respectivement d'un autre liquide réactif ou d'un autre gaz réactif. Cette équiprobabilité de rencontre entre toutes les entités élémentaires susceptibles de réagir provient de la mobilité importante des molécules au sein des liquides ou des gaz.

En ce qui concerne l'étude des réactions chimiques qui mettent en jeu un solide et en particulier dans le cas d'une réaction entre deux solides, il en est tout autrement, en raison de l'immobilité relative des atomes ou des groupes d'atomes qui constituent les particules du solide. Le mouvement des atomes ou des groupes d'atomes dans ces particules est fonction de leur vitesse de diffusion le long des défauts étendus des grains (dislocations ou joints de grains) et de leur vitesse de diffusion dans les cristaux eux-mêmes. Le mouvement des atomes ou des groupes d'atomes dans un cristal est fonction de la concentration de ce cristal en défauts de structure, plus particulièrement de la concentration de ce cristal en défauts ponctuels.

Généralement, le transfert d'espèces diffusantes dans un cristal est beaucoup moins rapide que le transfert d'atomes ou de molécules dans une phase liquide ou gazeuse.

L'approche statistique du problème posé par la réactivité d'un mélange de poudres s'arrête donc à la description de l'organisation du mélange par exemple par des modèles d'empilements [4]. On considère généralement qu'il y a contact lorsque la distance entre deux réseaux atomiques est de l'ordre du libre parcours moyen des atomes d'un réseau. En pratique, cette distance est de l'ordre de quelques nanomètres.

La non miscibilité des solides due aux forces de cohésion internes fait que les interactions entre les réseaux de deux cristaux susceptibles de réagir ont nécessairement lieu en des points particuliers nommés points de contact. Le nombre de germes de produit de réaction formés par unité de volume ne peut donc en aucun cas être supérieur au nombre de points de contact ainsi définis.

Les caractéristiques de germination puis de croissance d'un produit de réaction (nouvelle phase ou solution solide) ne conditionnent pas seuls la vitesse de transformation du mélange de poudres. Avant de considérer l'influence de tels paramètres, il est primordial de connaître les caractéristiques du contact entre les deux phases solides réactantes initiales, c'est-à-dire la concentration des points de contact entre particules de natures différentes dans la poudre obtenue après leur mélange. Cette concentration des points de contact est fonction de la taille et de la forme des particules de chacune des poudres réactantes.

La mesure granulométrique qui fait abstraction de la forme des particules n'est pas adaptée à la mesure de la concentration des points de contact au sein d'un mélange de poudres.

De ce point de vue, la mesure de la surface spécifique constituerait un meilleur outil, car elle donne les surfaces totales développées des grains constituant chacune des poudres réactantes. Mais cette mesure n'est pas idéale car elle tient compte de la surface développée d'éventuels pores en communication avec la surface externe des grains alors que cette surface ne pourra en aucun cas développer des points de contact avec les grains du deuxième réactant.

La mesure granulométrique et la mesure de surface spécifique sont des techniques qui n'ont un sens que si chaque poudre est analysée avant la réalisation du mélange.

Une technique plus récente : l'analyse d'image, permet d'observer l'organisation de l'empilement de grains de poudres et de mieux préciser les conditions du contact entre deux poudres réactantes mélangées. Il est possible par analyse d'image de mesurer in situ des paramètres caractéristiques du mélange, comme la concentration des points de contact entre particules de natures différentes, ce qui est irréalisable par des techniques telles que la granulométrie ou la mesure de surface spécifique.

Cette mise au point effectuée, l'étude de l'efficacité d'un mode de mélange de deux poudres apparaît très importante. Dans ce chapitre sont sommairement décrits certains modes de mélange rencontrés dans l'industrie et fréquemment reproduits à l'échelle du laboratoire. Deux activations du mélange par amélioration du contact entre les particules sont également présentées.

B.2. Les modes de mélange

Divers paramètres inhérents à la nature de chaque poudre rendent la réalisation d'un mélange plus ou moins aisée. Outre les caractéristiques des grains (taille, forme, masse volumique, porosité), la propriété qu'ont certaines poudres de former des agglomérats compacts complique l'opération de mélange.

Les phénomènes rencontrés lors de tout processus d'homogénéisation d'un mélange de poudres sont les suivants [4] :

- **La convection** : il s'agit du transfert de groupes de particules d'une zone à l'autre du mélangeur.
- **La diffusion** : il s'agit du transfert de particules isolées depuis des zones de concentration élevée vers des zones de concentration plus faible.
- **Le cisaillement** : il provoque la rupture des agglomérats formés par la cohésion de groupes de particules.

Pour être efficace, une méthode de mélange doit faire appel à ces trois phénomènes différents et complémentaires.

B.2.1. Le mélange par voie sèche

Ce mode de mélange est le plus simple, on procède par agitation d'un récipient où sont placées les poudres à mélanger. L'appareil utilisé au laboratoire est de type TURBULA. Il met en jeu des mécanismes de convection et permet la diffusion, mais il ne favorise pas le cisaillement. Il n'est donc pas très efficace si l'une ou l'autre des poudres de départ, ou encore

si le mélange obtenu forme des agglomérats compacts. D'autre part, le mouvement convectif créé est trop régulier pour diviser efficacement les groupes de particules. Un axe de rotation supplémentaire apporterait une amélioration en ajoutant une direction au mouvement convectif [4].

Ce mode de mélange simple et rapide est donc peu performant. Il doit être évité lorsqu'une bonne homogénéité du mélange de poudre est recherchée, par exemple pour des applications analytiques.

B.2.2. Mélange avec ajout d'un dispersant : la voie humide

Le mouillage de chaque grain par une phase liquide de tension interfaciale adaptée a un double effet : il permet d'éliminer les charges électrostatiques qui favorisent la formation d'agglomérats d'une part et il joue le rôle de lubrifiant en facilitant le glissement des particules d'autre part. On favorise ainsi l'éclatement des agglomérats et une meilleure compacité est obtenue en raison du glissement. Le mélange obtenu doit ensuite être séché, en évitant la sédimentation des particules les plus lourdes, c'est pourquoi il est souhaitable de maintenir une légère agitation durant cette période [6] [7].

B.2.3. Réalisation de précipités : la voie liquide ou sol-gel

Le but n'est plus dans ce cas de confectionner un mélange, mais de former un précipité correspondant exactement à la stoechiométrie du produit dont on désire réaliser la synthèse. Très souvent, les précipités sont des hydroxydes [7] [8] obtenus par un choix judicieux de la valeur du pH grâce aux diagrammes d'équilibre de Pourbaix. Mais d'autres méthodes existent, par exemple en utilisant des précipités d'alkoxydes [9]. Dans ces précipités, chaque atome se trouve à proximité immédiate de ceux qui seront ses voisins directs dans la maille du futur cristal après calcination jusqu'à la température de synthèse.

Cette méthode permet donc de synthétiser des produits parfaitement homogènes et à des températures inférieures à celles nécessitées par les calcinations des mélanges obtenus par voie sèche ou avec dispersant. Elle permet d'obtenir pour cette raison des produits de plus grandes surfaces spécifiques en évitant les phénomènes de frittage [10].

Cependant, il n'est pas possible de synthétiser par cette méthode tous les produits qu'il est possible d'obtenir par la voie sèche. Il est plus difficile en effet de faire varier la composition des précipités que celle des mélanges de poudres, et il faut être capable de réunir les conditions nécessaires à la précipitation. Pour ces raisons et également à cause de l'importance de l'appareillage requis, l'industrialisation de cette méthode est exceptionnelle.

On peut citer à titre d'exemple, la fabrication par ce procédé de très petites billes d'alumine destinées à éviter l'adhérence entre les enroulements successifs des bandes vidéo.

B.3. Activations du mélange

B.3.1. Le pastillage

Lorsqu'un mélange jugé satisfaisant est obtenu par une des voies décrites au paragraphe précédent B.2., le contact entre les réactants peut encore être amélioré par le pastillage du mélange obtenu [11] [12]. Cette opération permet d'augmenter le nombre des points de contact par le tassement des particules ainsi que la qualité de ces contacts par transformation des points de contact en surfaces de contact (écrasement et poinçonnement du matériau réactant de dureté plus faible). Le résultat est un accroissement de la vitesse de réaction en raison de la multiplication du nombre de germes. Lorsque de nombreux germes sont formés à la périphérie de chaque particule, il y a création de plusieurs fronts réactionnels. La consommation de la particule est alors plus rapide que dans le cas d'un nombre réduit de fronts : la distance maximale que doivent parcourir les espèces mobiles est réduite.

Le pastillage de la poudre réactive est souvent mis en oeuvre au cours des processus industriels comme par exemple lors de la fabrication des varistances. Il permet également d'obtenir directement des produits frittés de bonne tenue mécanique.

B.3.2. Le cobroyage

Lors de cette technique d'activation, les réactants sont broyés ensemble après la réalisation du mélange. Cela provoque une réduction de taille des particules de chaque réactant, d'où une augmentation du nombre de points de contact par unité de volume de poudre.

D'autre part, les nombreux chocs entre particules de natures différentes dans le broyeur ont des conséquences favorables pour la synthèse : imbrication des particules de réactants comme lors du pastillage, création possible de défauts étendus et ponctuels qui modifient la réactivité des solides. L'action du broyage est complexe et encore mal expliquée.

Dans de nombreux cas, le mélange des poudres réactives est réalisé directement dans le broyeur, ce qui permet d'éliminer une étape du procédé de fabrication [13] [14] [15] [16].

C. Description des phénomènes à l'interface séparant deux réactants A et B

C.1. Dissolution et diffusion d'espèces mobiles à partir des points de contact

Lorsque deux réactants sont accolés, séparés par une interface plane, la transformation débute le plus souvent par une dissolution d'espèces mobiles dans le réseau de la phase hôte.

Cette dissolution se limite à quelques rangées atomiques si la précipitation d'un produit de réaction thermodynamiquement stable intervient, mais cela n'est pas forcément le cas quand la formation de solutions solides est possible.

Lorsqu'il est nécessaire que la concentration des espèces mobiles dans le réseau de la phase hôte atteigne une valeur importante avant qu'un produit de réaction précipite, c'est-à-dire si la phase hôte forme une solution solide de large composition, alors les espèces mobiles peuvent diffuser dans cette solution solide.

Lorsque la diffusion dans le réseau de la phase hôte est rapide, alors la propagation des espèces mobiles atteint dans cette phase une distance importante, même si la concentration limite des espèces mobiles avant la précipitation d'un nouveau produit de réaction est faible.

Soient deux réactants A et B, le réactant B étant source d'espèces mobiles qui diffusent dans le réseau du réactant A. Considérons de plus que le point de contact entre les deux réactants peut être assimilé à une surface de contact.

L'évolution de la concentration $C(x, t)$ de l'espèce mobile B en fonction du temps t et de l'abscisse x mesurée perpendiculairement à l'interface est solution de la deuxième équation de Fick (Annexe 1).

Dans l'hypothèse d'un réseau du réactant A anisotrope et si le coefficient de diffusion D_B de l'espèce mobile B est indépendant de l'abscisse x , cette relation s'écrit :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_B \left[\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right]$$

Crank [17] et Jost [18] résolvent cette équation en considérant tour à tour diverses conditions aux limites.

Les solutions obtenues permettent de calculer l'expression du profil de concentration de l'espèce diffusante dans différents milieux et de calculer le coefficient de diffusion D_B de l'espèce diffusante.

Dans ce qui suit est présentée une solution dans le cas simple schématisé sur la figure 1 et défini comme suit :

Une interface plane sépare deux milieux semi-infinis A et B. La diffusion de l'espèce mobile B est infiniment plus rapide dans le réactant B que dans le réactant A, l'espèce B est donc une source infinie de matière. A l'interface, la concentration de B dans le réactant B est par conséquent égale à une constante notée C_0 .

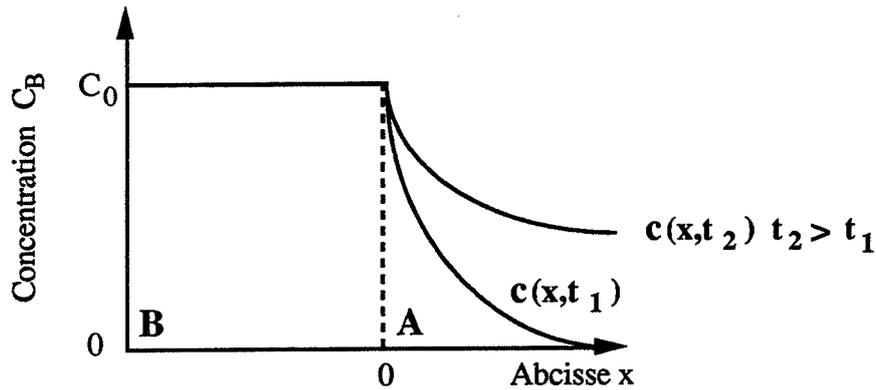


Figure 1 : Dissolution de B dans A à l'interface A - B. La diffusion de l'espèce B est infiniment plus rapide dans le milieu B que dans le milieu A, la concentration C_0 de l'espèce diffusante B à l'interface est constante.

On note $C(x, t)$ la concentration de l'espèce diffusante B en fonction du temps et de l'abscisse x qui repère la profondeur de pénétration dans le milieu A mesurée perpendiculairement à l'interface.

Cette situation se traduit par les conditions initiales :

$$\begin{array}{ll} \text{à } t = 0, & C(x, t) = 0 \quad \text{pour } x > 0 \\ \text{et} & C(x, t) = C_0 \quad \text{pour } x \leq 0 \end{array}$$

et par la condition à la limite :

$$\text{à } t > 0, \quad C(x, t) = C_0 \quad \text{pour } x \leq 0$$

Dans ce cas, la solution de la deuxième équation de Fick est calculée par Crank en utilisant la transformée de Laplace, ou par Jost en utilisant la méthode de séparation des variables. On obtient :

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \right) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right)$$

Différentes courbes d'évolution de la concentration en fonction de l'abscisse x et du temps sont représentées sur la figure 1.

$\operatorname{erf}(z)$ désigne la fonction erreur :

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-v^2} dv$$

$\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$ désigne la fonction erreur complémentaire.

Des tabulations de la fonction erreur sont présentées fréquemment dans la littérature.

Pour une expérience de diffusion de durée connue entre deux échantillons A et B dans des conditions isothermes, la connaissance des variations de concentration de l'espèce diffusante B dans le réactant A en fonction de la distance de pénétration x permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce mobile B dans le milieu A à la température de traitement.

C.2. Germination et croissance d'un produit de réaction

Au cours d'une réaction solide-solide, la période de dissolution d'espèces mobiles qui précède la germination du produit de réaction est connue sous le nom de temps d'incubation ou temps de latence. Souvent, cette période est courte, la limite de solubilité de l'espèce diffusante est rapidement atteinte à l'interface entre les deux réactants, et l'épaisseur de la solution solide de B dans A reste donc très faible.

C.2.1. Théorie classique de la germination

Dans sa forme la plus simple, la théorie de germination s'applique à l'équilibre entre deux formes polymorphiques β et α d'un même corps. Au point de transition, à la température T_c , la variation d'enthalpie libre molaire du système est nulle, on écrit :

$$\Delta_R G_{(T_c)} = \Delta_R G_e^0 = \Delta_R H_e^0 - T_c \Delta_R S_e^0 = 0$$

d'où :

$$\Delta_R S_e^0 = \frac{\Delta_R H_e^0}{T_c}$$

Sur le schéma de la figure 2 qui représente l'évolution de l'enthalpie libre molaire de chaque variété polymorphique en fonction de la température, la variation d'entropie $\Delta_R S_e^0$ représente au point de transition la différence entre les pentes des tangentes aux courbes

$g^0(\alpha) = f(T)$ et $g^0(\beta) = f(T)$. Lorsque la température est modifiée, le système s'équilibre en formant la phase qui possède l'enthalpie libre la plus faible. Lorsque la température prend la valeur T_1 (Schéma de la figure 2), la variation de l'enthalpie libre du système vaut l'écart $g(\alpha)_{T_1} - g(\beta)_{T_1}$.

Si l'écart de température $T_c - T_1$ est très faible, les courbes peuvent être assimilées à des droites, et on obtient :

$$\Delta_R^0 G_{T_1} = \Delta_R^0 S_e (T_c - T_1)$$

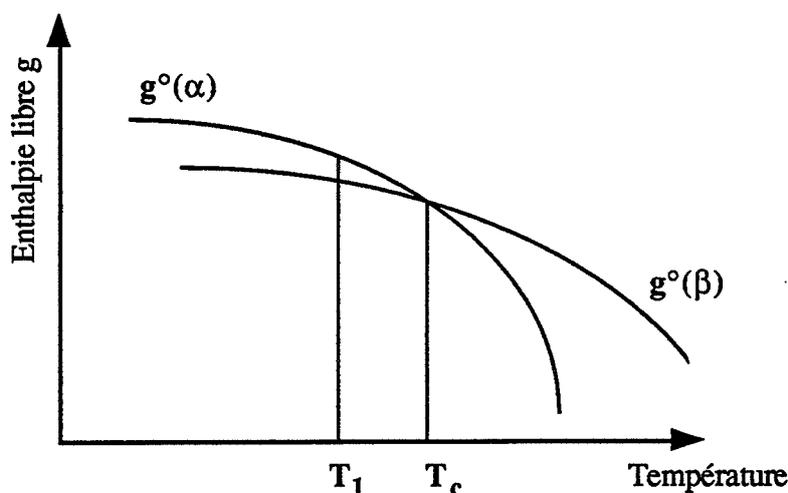


Figure 2 : Variation d'enthalpie libre molaire de deux variétés polymorphique α et β d'un même corps au voisinage d'une température de transition. Les symboles α et β désignent respectivement les formes haute température et basse température.

Lorsque cette variation d'enthalpie libre est calculée par unité de volume, alors l'énergie disponible pour la transformation vaut en notant r le rayon moyen du nucleus :

$$\Delta G_N = a r^3 \Delta_R G_{T_1}$$

Cependant, on doit dépenser une énergie de surface E_S pour créer le nucleus. En notant γ la tension superficielle du nucleus, cette énergie superficielle vaut:

$$E_S = b r^2 \gamma$$

En raison de la non sphéricité du nucleus, il est nécessaire d'introduire des termes correctifs a et b .

Un nucleus est donc stable si :

$$\Delta G = E_S - \Delta G_N < 0$$

Soit, si
$$\Delta G = b r^2 \gamma - a r^3 \Delta_R G_{T_1} < 0.$$

L'évolution de la variation d'enthalpie libre ΔG est tracée en fonction du rayon sur le graphe de la figure 3. On note que la fonction $\Delta G(r)$ passe par un maximum ΔG^* pour une valeur du rayon critique notée r^* . La valeur de r^* s'obtient en annulant la dérivée de la fonction $\Delta G(r)$ par rapport au rayon en ce maximum :

$$\frac{d(\Delta G(r))}{dr} = 2 b \gamma r - 3 a \Delta_R G_{T_1} r^2 = 0$$

d'où :

$$r^* = \frac{2 b \gamma}{3 a \Delta_R G_{T_1}}$$

Les nuclei dont le rayon moyen est inférieur au rayon critique r^* sont instables, ceux dont le rayon moyen excède la valeur r^* ont tendance à croître.

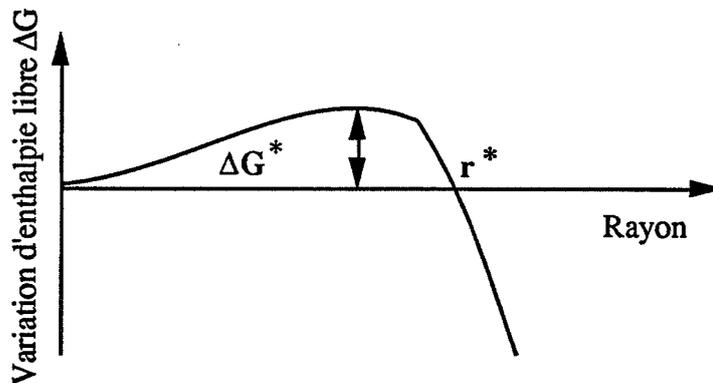


Figure 3 : Enthalpie libre d'un nucleus en fonction de son rayon moyen. Le rayon critique r^* correspond au maximum de la courbe des variations de l'enthalpie libre en fonction du rayon.

Une telle approche du problème de la nucléation peut être étendue au cas de la formation d'un produit de réaction à partir des interactions entre deux réactants [20]. La germination de la nouvelle phase se produit alors à l'interface qui sépare les réactants. Sur la figure 4 est représenté un nucleus d'une phase AB qui se forme par réaction entre une phase A et une phase B.

La surface du nucleus est donnée par la somme des surfaces de deux calottes sphériques accolées de rayons respectifs r et $R = ar$, a étant une constante positive. En notant l le diamètre du nucleus dans le plan de l'interface, cette surface vaut :

$$S(r) = \pi r \cdot (1 + a) \pi l$$

Le volume du nucleus, obtenu de façon analogue par la somme des volumes de chaque calotte sphérique vaut :

$$V(r) = \pi r^2 l \left(\frac{1+a^2}{2} \right) - \pi r^3 \left(\frac{1+a^3}{3} \right)$$

Comme précédemment, en calculant la variation d'énergie libre $\Delta_R G_T$ de la réaction à la température T entre la phase A et la phase B par unité de volume, on déduit l'expression de la stabilité du nucleus :

$$\Delta G = S(r) \cdot \gamma - V(r) \cdot \Delta_R G_T$$

Puis la valeur du rayon critique r^* en annulant la valeur de la dérivée $\partial (\Delta G) / \partial r$.

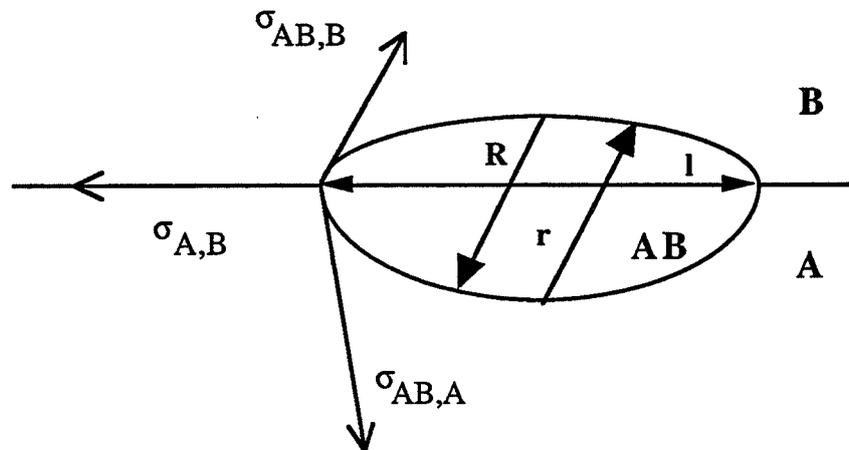


Figure 4 : Formation d'un nucléus de composé AB à l'interface entre les réactants A et B. R et r désignent respectivement les rayons de courbure moyens des interfaces A/AB et B/AB. l désigne le diamètre du germe dans le plan de l'interface A/B.

On peut ignorer ce phénomène de nucléation discrète et raisonner de façon plus simple en considérant une épaisseur critique e^* de la couche de produit de réaction au lieu d'un rayon critique de nucleus. Le schéma de la figure 5 résume cette façon de raisonner.

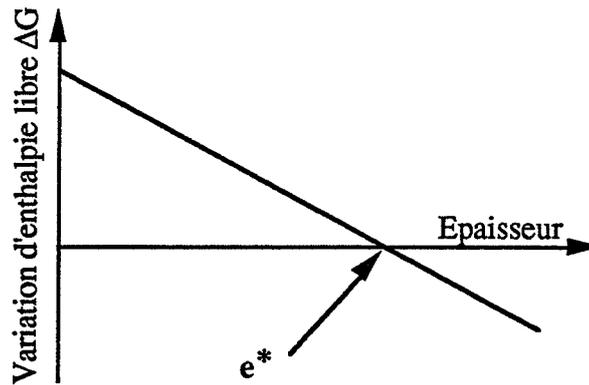


Figure 5 : Epaisseur critique d'une couche de produit de réaction.

Ainsi, lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure à e^* , celle-ci n'est pas stable, se forme et se détruit sans cesse. Lorsque l'épaisseur de la couche dépasse l'épaisseur e^* , elle tend à croître, il y a alors germination d'une couche de produit de réaction à l'interface qui sépare les deux réactants.

Une interprétation plus rigoureuse de la nucléation d'une phase à l'interface entre deux réactants A et B est proposée par certains auteurs [21] [22] [23] en utilisant un diagramme composition-enthalpie libre. Sur un tel diagramme représenté sur la figure 6, la composition des phases est portée en abscisse (la fraction molaire d'un des constituants par exemple), l'enthalpie libre des phases est portée en ordonnée.

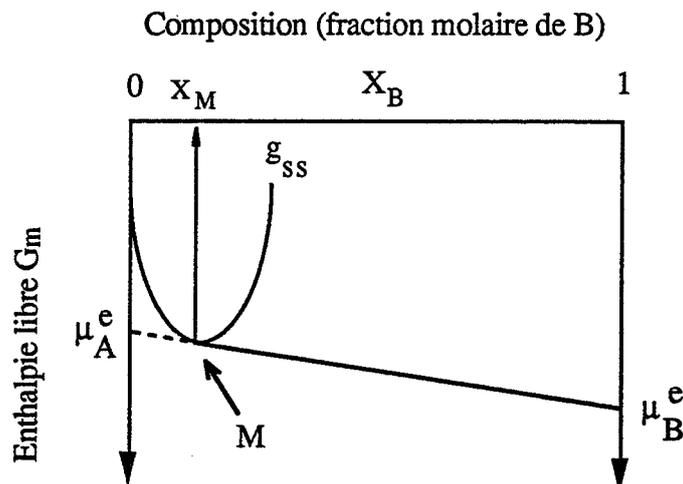


Figure 6 : Equilibre thermodynamique à l'interface séparant le réactant B de la solution solide de B dans A. g_{SS} désigne l'enthalpie libre molaire de la solution solide de B dans A. μ_A^e et μ_B^e désignent respectivement les enthalpies libres molaires partielles ou potentiels chimiques des espèces A et B.

Lorsqu'une solution solide du constituant B dans le réseau de la phase A est formée, sa variation d'enthalpie libre G en fonction de la concentration est définie par :

$$G = G_0 + G_{XS}$$

G_0 étant l'enthalpie libre de la solution si elle était parfaite

G_{XS} étant l'enthalpie libre d'excès qui caractérise l'écart à la perfection de la solution.

Selon la nature de la solution, G_{XS} suit diverses évolutions en fonction de la composition, à température constante. Sans hypothèse particulière, nous considérons des coefficients d'activité différents pour A ou pour B, de sorte que la variation de G_{XS} en fonction de la concentration présente une allure parabolique qui n'est pas forcément symétrique par rapport à un axe vertical (Figure 6).

Le système évolue toujours vers une enthalpie libre la plus faible possible qui s'exprime en fonction des enthalpies libres molaires partielles et en fonction du nombre de moles n_i de chaque constituant i par la combinaison linéaire :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Pour un système à deux constituants A et B et en raisonnant sur une mole, on écrit :

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

G représente donc l'enthalpie libre molaire du système, x_i désigne la fraction molaire du constituant i.

Cette droite coupe l'axe $x_B = 1$ (réactant B pur) au point d'abscisse μ_B^e et coupe l'axe $x_B = 0$ (réactant A pur) au point d'abscisse μ_A^e . On détermine donc son équation:

$$G_m = x_B (\mu_B^e - \mu_A^e) + \mu_A^e$$

Comme il existe une solution solide de B dans A dans la zone de diffusion, cette droite est tangente à la courbe des variations d'enthalpie libre de la solution solide en fonction de la fraction molaire x_B .

On a en effet au point M qui correspond à la fraction molaire x_M :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_B} \right)_{T, P} = \mu_B^M$$

La fraction molaire de B dans la solution solide à l'interface B-solution solide est x_M .

Sur la figure 7 sont superposées à la figure 6 les variations d'enthalpie libre en fonction de la composition pour une phase AB dont la formation est possible à l'interface B-solution solide. On déduit de ce schéma que l'énergie disponible ou force motrice tendant à faire précipiter cette phase est égale à la différence d'énergie KI. Plus cette énergie est élevée, plus la germination de la nouvelle phase est rapide, car la valeur du rayon critique r^* est une fonction décroissante de cette énergie.

Lorsque la phase AB s'est formée, les conditions d'équilibre sont modifiées.

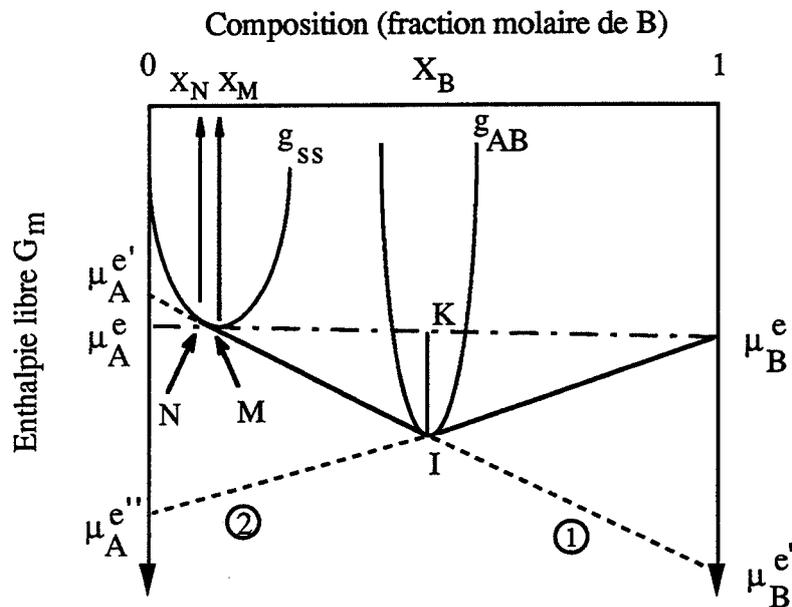


Figure 7 : Equilibre thermodynamique à l'interface séparant le réactant B de la solution solide de B dans A et à l'interface séparant cette solution solide du produit de réaction AB.

A l'interface solution solide/phase AB, la condition d'équilibre impose que la variation d'énergie libre varie suivant la tangente commune aux deux courbes des variations d'enthalpie libre en fonction de x_B .

L'équation de cette tangente est déterminée comme précédemment :

$$G = x_A \mu_A^{e'} + x_B \mu_B^{e'} = x_B (\mu_B^{e'} - \mu_A^{e'}) + \mu_A^{e'}$$

La fraction molaire de B dans la solution solide passe donc à l'interface AB/solution solide de x_M à $x_N < x_M$.

A l'interface B/AB, l'équilibre est défini par la tangente à la courbe des variations d'enthalpie libre de AB qui coupe l'axe d'abscisse $x_B = 1$ pour $G = \mu_B^e$. L'équation de cette tangente est donnée par :

$$G = x_B (\mu_B^e - \mu_A^{e''}) + \mu_A^{e''}$$

La composition de la phase AB aux interfaces AB/B ou AB/solution solide est donnée par l'abscisse du point commun à la courbe $G = f(x_B)$ pour la phase AB et chacune des tangentes 1 ou 2 à cette courbe tracées sur la figure 7.

C.2.2. Croissance d'un produit de réaction

Dès qu'un produit de réaction précipite aux dépens d'un réactant ou aux dépens des deux réactants (cas de diffusion simple ou cas de contre diffusion), il y a donc formation d'une nouvelle zone séparée de chacun des deux réactants par une interface. Dans le cas de la diffusion simple, l'évolution du système est décrite par le schéma de la figure 8.

L'interface qui sépare le produit de réaction AB du réactant B est fixe, l'interface qui sépare le produit AB du réactant A est mobile et "avance" dans A.

Remarque :

La concentration limite de l'espèce diffusante B dans le réseau atomique du réactant A n'est pas forcément égale à la composition stoechiométrique du produit de réaction AB. Elle peut être supérieure ou inférieure selon les systèmes car AB peut présenter des écarts à la stoechiométrie.

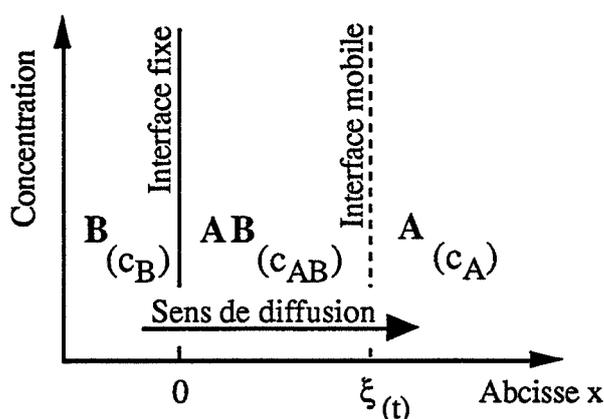


Figure 8 : Position des interfaces dans le cas de simple diffusion de l'espèce B dans le milieu AB. c_B , c_{AB} et c_A désignent respectivement les valeurs de la concentration de B dans les milieux B, AB et A en fonction de l'abscisse x et du temps. L'interface initiale fixe est à l'abscisse $x = 0$, l'abscisse de l'interface mobile est notée $\xi(\tau)$.

Le coefficient de diffusion D n'est pas identique dans le produit de réaction AB et dans le réactant A , il y a discontinuité du coefficient de diffusion à l'interface mobile.

Il faut donc écrire la deuxième loi de Fick dans chaque milieu où la diffusion se produit. En notant D_A ou D_{AB} le coefficient de diffusion de l'espèce B dans le milieu A ou le milieu AB et en adoptant les notations de la figure 8, on a :

- Dans le produit de réaction AB :

$$\frac{\partial c_{AB}}{\partial t} = -D_{AB} \frac{\partial^2 c_{AB}}{\partial x^2} \quad (1)$$

- Dans le réactant A :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = -D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (2)$$

Lorsque la variation de concentration en fonction de l'abscisse x ne présente pas de discontinuité à l'interface mobile, Crank résoud le système composé de ces deux équations différentielles en posant les conditions suivantes, en accord avec le schéma de la figure 9.

Il n'y a pas discontinuité à l'interface mobile d'abscisse x , d'où pour $\xi = \xi(t)$:

$$c_{AB} = c_A = C\xi \quad (3)$$

La conservation de la matière se traduit à cette interface par :

$$D_{AB} \left(\frac{\partial c_{AB}}{\partial x} \right)_{\xi} = D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right)_{\xi} \quad (4)$$

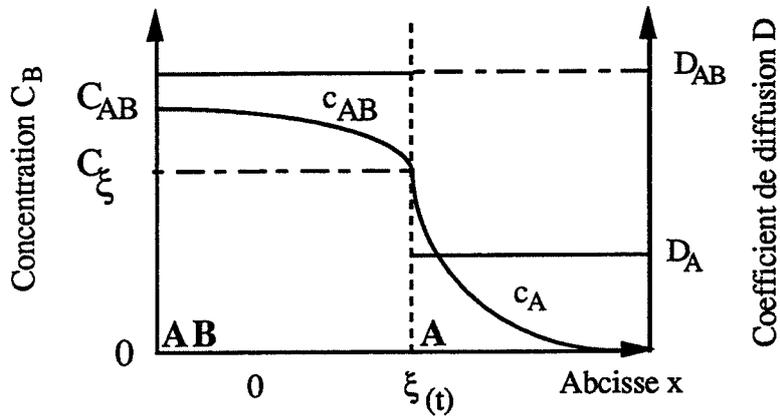


Figure 9 : La concentration de l'espèce diffusante B à l'interface mobile ne présente pas de discontinuité: résolution de Crank. c_{AB} et c_A désignent respectivement la concentration de l'espèce B dans les milieux AB et A en fonction de l'abscisse x et du temps. C_{AB} et C_{ξ} désignent respectivement la concentration de B aux interfaces fixe et mobile.

Or, à $x = 0$ quel que soit t :

$$c_{AB} = C_{AB} \quad (5)$$

et à $x = \infty$, quel que soit t :

$$c_A = C_A$$

Dans le cas présent $(C_A)_{\infty} = 0$, d'où :

$$(c_A)_{\infty} = 0 \quad (6)$$

Une solution de l'équation (1) satisfaisant la condition aux limites (5) est :

$$c_{AB} = C_{AB} + K_{AB} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}} \quad (K_{AB} = \text{constante}) \quad (7)$$

Une solution de l'équation (2) satisfaisant la condition aux limites (6) est :

$$c_A = K_A \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \quad (K_A = \text{constante}) \quad (8)$$

L'absence de discontinuité du profil de concentration à l'interface mobile impose que :

$$K_{AB} \operatorname{erf} \frac{\xi(t)}{2\sqrt{D_{AB}t}} = C_{\xi} - C_{AB} \quad (9)$$

d'une part, et que :

$$K_A \operatorname{erf} \frac{\xi(t)}{2\sqrt{D_A t}} = C_{\xi} - C_A = C_{\xi} \quad (10)$$

d'autre part.

On en déduit :

$$\frac{\xi(t)}{2\sqrt{D_{AB}t}} = K_1$$

et :

$$\frac{\xi(t)}{2\sqrt{D_A t}} = K_2$$

K_1 et K_2 désignant des constantes.

L'interface mobile d'abscisse ξ se déplace donc proportionnellement à la racine carrée du temps :

$$\xi(t) = k t^{1/2} \quad (11)$$

En reportant dans les expressions (9) et (10) la valeur de l'abscisse $\xi(t)$ calculée en fonction du temps (11), on élimine le paramètre t , on obtient :

$$Z_{AB} \operatorname{erf} \frac{k}{2\sqrt{D_{AB}}} = C_{\xi} - C_{AB}$$

et :

$$Z_A \operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{D_A}} = C_{\xi} - C_A = C_{\xi}$$

Ces expressions permettent de déterminer les constantes Z_A et Z_{AB} en connaissant le paramètre k .

A partir des expressions (7), (8), (9), (10), (11) et (4), Crank obtient :

$$\frac{C_\xi - C_{AB}}{g(k/2 D_{AB}^{1/2})} + \frac{C_\xi}{f(k/2 D_A^{1/2})} = 0$$

g et f étant des fonctions données par :

$$g(u) = \pi^{1/2} \cdot u e^{u^2} \cdot \operatorname{erf}(u)$$

et :

$$f(u) = \pi^{1/2} \cdot u e^{u^2} \cdot \operatorname{erfc}(u)$$

Danckwerts et Crank [17] donnent des abaques qui permettent de calculer les valeurs prises par les fonctions $g(u)$ et $f(u)$ en fonction du paramètre u .

Connaissant donc k , on en déduit Z_A et Z_{AB} , puis les équations c_{AB} et c_A qui donnent la variation de la concentration de B en fonction de l'abscisse x dans les zones AB et A.

Cette solution s'applique de façon stricte lorsque la couche de produit de réaction AB conserve une épaisseur faible qui ne puisse en aucun cas être considérée comme infinie. Si la variation de concentration de B dans l'épaisseur de la couche de produit AB devient importante, il est difficile d'admettre l'hypothèse d'indépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration de B. Dans ce cas, des solutions numériques doivent être employées.

Une contrainte supplémentaire de cette solution est la nécessité d'avoir une continuité de la concentration de l'espèce diffusante à l'interface mobile, ce qui limite son application à des cas particuliers comme la croissance d'une phase AB au détriment d'une solution solide large de B dans A, ou la croissance d'une solution solide de B dans AB au détriment d'une phase ou solution solide AB.

Jost [18] reprend une méthode de résolution des lois de Fick (1) et (2) développée par Wagner en considérant une discontinuité du profil de concentration de l'espèce diffusante B à l'interface mobile d'abscisse $\xi(t)$, comme le montre le schéma de la figure 10.

Les conditions initiales et aux limites sont :

$$\text{à } t = 0 \quad c_A = 0 \quad \text{pour } x > 0 \quad (12)$$

$$\text{à } t > 0 \quad c_A = C_{A,AB} \quad \text{pour } x = \xi(t) \quad (13)$$

$$c_{AB} = C_{AB,A} \quad \text{pour } x = \xi(t) \quad (14)$$

$$c_{AB} = C_{AB} \quad \text{pour } x = 0 \quad (15)$$

$$c_A = 0 \quad \text{pour } x = \infty \quad (16)$$

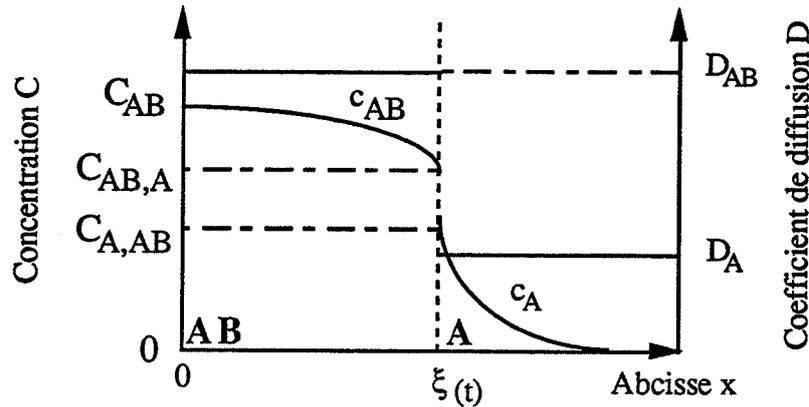


Figure 10 : La concentration de l'espèce diffusante B à l'interface mobile présente une discontinuité : résolution de Jost. $C_{A,AB}$ et $C_{AB,A}$ désignent la concentration de B de part et d'autre de l'interface mobile, respectivement dans les milieux A et AB.

L'équation de conservation de la matière ne se traduit plus par l'expression (4) écrite par Crank en raison de la croissance de la phase AB. Il est nécessaire de définir un terme de disparition égal à la quantité d'espèce diffusante nécessaire à l'avancée $d\xi$ de la phase AB dans la solution solide de B dans A. On écrit donc :

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{AB} \frac{\partial c_{AB}}{\partial x} = \frac{d\xi}{dt} (C_{AB,A} - C_{A,AB}) \quad (17)$$

Jost pose comme solution de la deuxième équation de Fick dans le milieu AB (1) l'expression satisfaisant la condition aux limites (15) :

$$c_{AB} = C_{AB} - Z_{AB} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}} \quad (\text{pour } 0 < x < \xi) \quad (18)$$

Z_{AB} étant une constante homogène à une concentration.

Une solution de la deuxième équation de Fick dans le milieu A (2) satisfaisant la condition initiale (16) est :

$$c_A = Z_A \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \quad (\text{pour } x > \xi) \quad (19)$$

Z_A étant une constante homogène à une concentration.

L'existence d'une discontinuité de la concentration à l'interface mobile ne permet pas de démontrer simplement la relation écrite par Crank :

$$\xi(t) = k t^{1/2}$$

Jost pose cette relation comme hypothèse et écrit :

$$k = 2\gamma \sqrt{D_{AB}}$$

γ étant une constante sans dimension qui fixe la vitesse de déplacement de l'interface mobile.

En substituant l'expression ainsi obtenue de l'abscisse $\xi(t)$ de l'interface mobile en fonction du temps au paramètre x dans les relations (18) et (19), on obtient des solutions particulières :

$$c_{AB} = C_{AB,A} = C_{AB} - Z_{AB} \operatorname{erf} \gamma \quad (20)$$

$$c_A = C_{A,AB} = -Z_A \operatorname{erfc} \gamma \phi^{1/2} \quad (21)$$

avec $\phi = D_{AB}/D_A$.

Ces deux expressions reportées dans l'expression de conservation de la matière à l'interface mobile (17) permettent d'écrire :

$$C_{AB,A} - C_{A,AB} = \frac{Z_{AB}}{\gamma \sqrt{\pi}} e^{-\gamma^2} - \frac{Z_A}{\gamma \sqrt{\pi \phi}} e^{-\phi \gamma^2}$$

Les constantes Z_{AB} et Z_A sont déterminées par les expressions (20) et (21), ce qui permet d'écrire finalement :

$$C_{AB,A} - C_{A,AB} = \frac{C_{AB} - C_{AB,A}}{\sqrt{\pi} \gamma \operatorname{erf} \gamma} e^{-\gamma^2} - \frac{C_{A,AB}}{\sqrt{\pi} \sqrt{\varphi} \gamma \operatorname{erfc}(\gamma \sqrt{\varphi})} e^{-\varphi \gamma^2}$$

La vitesse de déplacement de l'interface mobile peut donc être déterminée par des méthodes numériques ou graphiques en calculant le paramètre γ si D_{AB} , D_A , $C_{AB,A}$ et $C_{B,AB}$ sont connus. Jost signale qu'il n'est pas possible de déterminer les deux coefficients de diffusion D_{AB} et D_A à partir d'une seule mesure des variations de l'abscisse ξ de l'interface mobile en fonction du temps.

D. Conséquences d'un mauvais mélange

D.1. Sur la vitesse de la réaction

Comme cela a déjà été précisé, un faible nombre de points de contact entre particules de natures différentes entraîne la formation de germes peu nombreux lors du traitement thermique de la poudre réactive.

La poursuite de la réaction de synthèse s'effectuant par diffusion d'espèces mobiles au travers de la couche de produit déjà formée, il suit que le temps nécessaire à la transformation totale du mélange sera d'autant plus long, en raison des distances de diffusion plus importantes que doivent parcourir les espèces mobiles.

Les agglomérats de grains d'un même réactant constituent des zones dont la transformation totale par la réaction chimique est particulièrement longue. Il y a donc un risque important de réaction incomplète avec présence de réactants non consommés en fin de traitement thermique.

D'un point de vue analytique, il n'est pas facile de mesurer expérimentalement la température de début de réaction lorsque le mélange des poudres réactantes ne comporte qu'un faible nombre de points de contact. En effet, le faible nombre de germes provoque l'étalement de la réaction sur un large intervalle de temps dans le cas d'une méthode isotherme, ou sur une large plage de température dans le cas d'une méthode en programmation.

D.2. Sur la composition du produit de réaction

Lorsque le mélange n'est pas bien homogène, une réaction intervient souvent entre le produit formé et l'un des réactants. Un deuxième produit de réaction apparaît alors dans le système et le produit final n'est pas constitué d'une phase unique.

Du point de vue thermodynamique, la formation d'un nouveau composé pose un problème car on devrait obtenir pour une réaction monovariante un seul produit de réaction, l'interprétation ne peut donc être que cinétique.

Lorsque la couche du premier produit de réaction épaissit, la diffusion des espèces mobiles est de plus en plus difficile. Cette résistance à la diffusion se traduit par des valeurs de concentration des espèces mobiles de plus en plus élevées sur l'un ou l'autre bord de la zone de diffusion constituée par le produit de réaction. Si la limite de solubilité de ces espèces mobiles est atteinte localement, il y a germination d'une nouvelle phase puis formation d'une couche d'un nouveau produit de réaction.

Lorsque les conditions expérimentales permettent un épaississement suffisant de cette nouvelle couche de produit, les mêmes causes produisent les mêmes effets, une nouvelle phase peut précipiter, et ainsi de suite tant que des réactants non consommés sont disponibles. Un mélange non homogène, en laissant des volumes importants de réactants non mélangés, crée donc des conditions favorables à la formation de plusieurs produits de réaction.

Pour un système donné, à une température fixée, la variété des phases formées ainsi que la composition de ces phases peuvent être prévues dans une certaine mesure par le diagramme d'équilibre [24] [25]. En effet, une discontinuité de la concentration apparaît à chaque interface séparant deux produits de réaction et le tracé d'une isotherme dans le diagramme d'équilibre du système correspondant permet parfois de déterminer les valeurs de la concentration de part et d'autre de cette discontinuité [26], comme cela est illustré par le schéma de la figure 11.

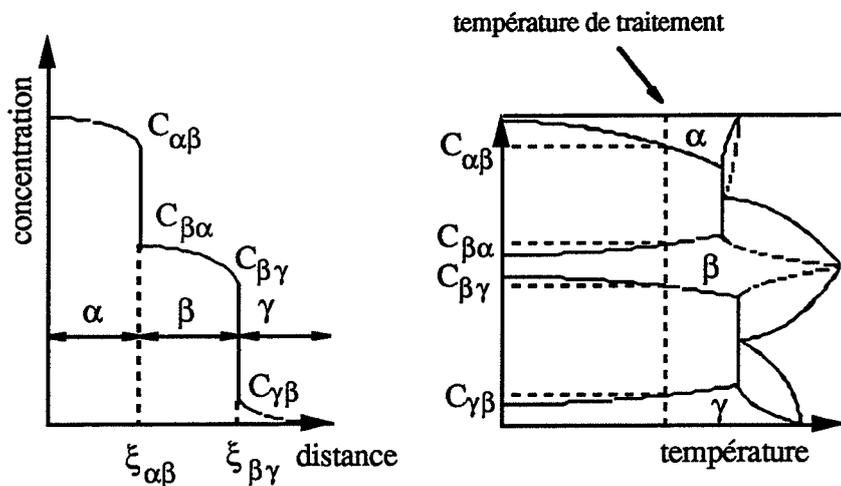


Figure 11 : Relation entre les concentrations mesurées aux interfaces qui séparent les produits de réaction et le diagramme de phase du système.

Lorsque les réactants initiaux sont épuisés et que le système est maintenu en température, les phases les moins stables se décomposent pour former la phase la plus stable thermodynamiquement. On obtient ainsi un seul produit final comme le prévoit la thermodynamique. Par contre, si le chauffage est interrompu avant la fin de la décomposition, le produit final contient plusieurs phases stabilisées par trempé.

E. Importance de la formation de composés secondaires

Lorsque des composés intermédiaires sont intervenus durant la synthèse puis se sont décomposés en produit final stable, le produit de réaction est composé de plusieurs parties d'origines différentes.

Une partie est obtenue par synthèse directe entre les deux réactants initiaux tandis que les autres parties proviennent de la décomposition des composés intermédiaires. Rien ne permet d'affirmer qu'un produit obtenu dans de telles conditions soit parfaitement homogène. En ce qui concerne les propriétés électriques de ce produit par exemple, on peut s'attendre à observer des variations selon l'évolution du mélange en cours de synthèse, la partie du produit final obtenue après décomposition pouvant perturber les caractéristiques attendues. Un exemple bien connu illustrant cette remarque est la synthèse du titanate de baryum BaTiO_3 par réaction entre le carbonate de baryum et l'oxyde de titane [27] [28].

Dans certains systèmes solide-solide, la formation d'une couche de composés secondaires au cours du traitement thermique présente une grande utilité pratique. Lors

d'expériences de revêtement de molybdène par du carbure de silicium, la formation à l'interface Mo/SiC de trois couches de composés secondaires de formules brutes $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$, Mo_5Si_3 , Mo_2C améliore l'adhérence du revêtement [29].

De nombreuses expériences de corrosion mettent en évidence la formation de couches d'oxyde protecteur après formation d'une première couche d'oxyde [30]. Par exemple, la corrosion du zircalloy 4 β par l'oxygène conduit au zircalloy α , puis à la formation de l'interface zircalloy α /oxygène d'une couche d'oxyde protecteur.

Enfin, la formation de composés secondaires est un moyen rapide de tracer les diagrammes de phases pour de nombreux systèmes [31].

F. Bibliographie

- [1] R.P. Rastogi, P. Ragunath
J. Sci. Ind. Res., 29 (1970), 177
- [2] G. Tamman
Z. Anorg. Chem., 149 (1925), 21
- [3] J.A. Hedvall
Solid State Chemistry, Elsevier, Amsterdam (1966)
- [4] J.M. Missiaen
Thèse, Saint - Etienne (1989)
- [5] A.L.N. Stevels
Journal of luminescence, 17 (1978), 121
- [6] L. Degueldre
Bull. Soc. Chim. Belg., 62 (1953), 347
- [7] L.M. Kovba, L.H. Lykova, E.B. Antipov
Russian Journal of Inorg. Chem., 2 (1987), 32
- [8] A.M. Lejus
Rev. Htes. Temp. et Refract., 1 (1964), 53
- [9] J.C. Debsikdar
J. of Mater. Science, 24 (1989), 3565
- [10] M. Machida, K.Eguchi, H. Arai
J. Am. Ceram. Soc., 71 (12) (1988), 1142
- [11] G.N. Maslenikova, N.P. Fomina, G.A.Naidenova
Steklo i Keramica, 9 (1973), 17
- [12] S. Kimura, E. Bannai, I. Shindo
Mat. Res. Bull., 17 (1982), 209
- [13] J. Beretka, T. Brown
Aust. J. Chem., 26 (1973), 2527

- [14] J. Beretka, M.J. Ridge
J. Chem. Soc., (A) (1968), 2463
- [15] J. Beretka, T. Brown
Aust. J. Chem., 24 (1971), 1957
- [16] S. Prasad, J.B.P. Tripathi
Jour. Indian Chem. Soc., Vol 33 N°14 (1956)
- [17] J. Crank
Mathematics of diffusion, Oxford Edit (1956)
- [18] W. Jost
Diffusion in liquids, solids, gases, Academic press, New-York (1960)
- [19] F.M. d'Heurle
J. Mater. Res., 3 (1988), 167
- [20] J.R. Eifert, D.A. Chatfield, G.W. Powell, J.W. Spretnak
Trans. Met. Soc. AIME, 66 (1968), 242
- [21] G.W. Powell, R. Shuman Jr.
Trans. AIME, 245 (1969), 961
- [22] A.D. Romig Jr.
Bull. Alloy Phase Diagrams, 8 (1987), 308
- [23] M. Soustelle
Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, Ed Masson Paris (1990)
- [24] G.V. Kidson
J. Nucl. Mater., 3 (1961), 21
- [25] Y. Adda, J. Philibert
La diffusion dans les solides, P.U.F. (1966)
- [26] J.S. Kirkaldy, L.C. Brown
Can. Met. Quat., 2 (1963), 89
- [27] A. Beauger
These, Dijon (1979)
- [28] J.C. Niepce, G. Thomas
Solid State Ionics, 43 (1990), 69
- [29] F.J.J. Van Loo, F.M. Smet, G.D. Rieck, G. Verspui
High Temp., High Press., 14 (1982), 25
- [30] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, R.G. Compton
Comprehensive Chemical Kinetics, Vol 21 p.80 Elsevier Amsterdam (1984)
- [31] N. Lengauer, P. Etmayer
Mat. Sci. Forum, Vol 79-82 Pt I p.41 (1991)

CHAPITRE II :

La diffusion dans les systèmes polyphasés

Dans cette étude, on considère par système polyphasé un ensemble obtenu par réaction solide-solide entre deux réactants et qui contient au moins deux produits de réaction, phases ou solutions solides. La littérature fournit de nombreux exemples de tels systèmes [1] [2] [3] [4]. Il a été sommairement envisagé au paragraphe D.2. du chapitre I comment leur formation est possible au cours d'une réaction solide - solide et comment les compositions aux interfaces des solutions solides ou des phases formées se retrouvent sur le diagramme d'équilibre du système.

En réalité, ces règles d'ordre général ne sont pas toujours scrupuleusement suivies. Il existe des cas expérimentaux qui ne présentent pas de concordance entre les concentrations mesurées expérimentalement de part et d'autre des interfaces et les concentrations déterminées par le diagramme d'équilibre [5]. Dans certains cas, certains produits de réaction stables thermodynamiquement ne sont même pas observés [6]. La situation est donc moins simple qu'il n'y paraît.

A. Interprétation cinétique du développement des couches de produit de réaction

A.1. Généralités

Sur un diagramme de phase, l'équilibre thermodynamique est satisfait en chaque point, toutes les phases stables sont représentées et sont donc susceptibles de se former lors de l'évolution du système. Au cours de la réaction chimique, il en est tout autrement car l'équilibre thermodynamique n'est effectivement atteint qu'après transformation complète des réactants et des éventuels composés intermédiaires en produit final stable. Les transformations qui se produisent dans le milieu réactionnel avant que cet équilibre soit atteint sont en fait contrôlées par la cinétique. L'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local au niveau de l'interface est cependant avancée par de nombreux auteurs [7] [8] car elle constitue une approximation commode qui permet de connaître la composition des couches de produit de réaction au voisinage des interfaces qui les séparent, et qui simplifie donc énormément l'approche du problème posé par la diffusion.

Cet équilibre aux interfaces qui séparent les phases ou solutions solides est exposé par certains auteurs en utilisant un diagramme thermodynamique composition-enthalpie libre sur lequel sont représentées les variations d'enthalpie libre g_i de chaque couche de produit de réaction i en fonction de la composition. Ces considérations sont en partie abordées au paragraphe C.2.1 du chapitre I et étendues ici lorsque plusieurs produits de réaction sont formés dans le système. Le schéma de la figure 1 définit la condition d'équilibre entre les différents produits de réaction présents dans un système polyphasé à la température T_1 . On

remarque sur ce schéma que la courbe des variations de l'enthalpie libre g en fonction de la composition pour la phase ou solution solide notée AB_3 n'est pas tangente à la courbe des variations de l'enthalpie libre G du système. Cela signifie que cette phase ou solution solide AB_3 ne se forme pas dans la zone de diffusion d'un couple A-B à cette température. Dans ce cas, le tracé d'une isotherme dans le diagramme de phase du système A-B ne traverse pas le domaine de stabilité de cette phase ou solution solide (chap I §D.2.). En réalisant une expérience de diffusion similaire à une température plus élevée telle que l'isotherme traverse le domaine de stabilité du composé AB_3 , une couche de ce produit de réaction se forme alors dans la zone de diffusion entre le composé AB et le réactant B. La variation de l'enthalpie libre molaire du système en fonction de la composition est modifiée: le profil $G_m=f(X_B)$ est tangent à la courbe des variations de l'enthalpie libre g du composé AB_3 en fonction de la composition. Ceci est illustré par le schéma de la figure 2.

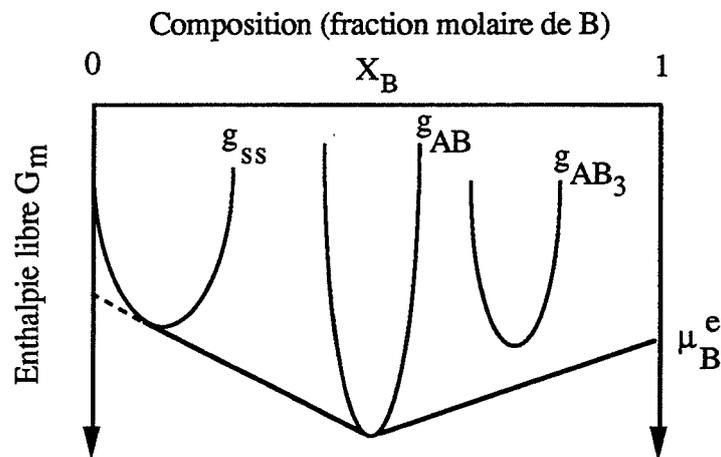


Figure 1 : Equilibre thermodynamique entre les constituants d'un système polyphasé à une température T_1 . La température de traitement T_1 est trop faible pour permettre au composé noté AB_3 de se former dans la zone de diffusion.

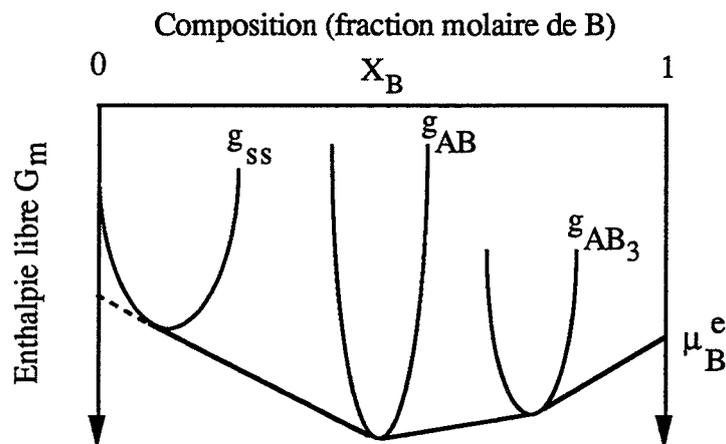


Figure 2 : Equilibre thermodynamique entre les constituants d'un système polyphasé à une température $T_2 > T_1$. L'augmentation de la température de traitement modifie l'équilibre thermodynamique du système et permet la formation de AB_3 dans la zone de diffusion.

Dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque interface, la relation entre la composition des couches de produit aux interfaces et le diagramme de phase est donc immédiate.

L'existence d'un transfert de matière par diffusion à travers les couches de produit de réaction modifie en réalité constamment les conditions de l'équilibre au niveau des interfaces. Celles-ci ne sont donc jamais strictement dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Darken [9] considère que les vitesses des réactions d'interface sont beaucoup plus élevées que les vitesses des étapes de diffusion, ce qui justifie de faibles écarts entre les valeurs de concentrations aux interfaces et les valeurs de l'équilibre. En pratique, on montre que les écarts entre les valeurs de concentration expérimentales et les valeurs de l'équilibre données par le diagramme de phase se réduisent au cours du temps à une vitesse qui dépend de la température de traitement [10]. Langer et Sekerka [11] proposent des relations qui permettent de calculer ces variations de concentration aux interfaces par rapport à celles données par le diagramme d'équilibre. De telles corrections sont définies en fonction de paramètres tels que l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction, les coefficients de diffusion des espèces mobiles dans chaque couche et la vitesse de progression des interfaces.

Les paramètres cinétiques qui contrôlent l'évolution d'un système polyphasé sont les constantes de vitesses des réactions aux interfaces (interfaces internes solide-solide et interfaces externes gaz-solide dans certains cas) et les coefficients de diffusion de chacune des espèces mobiles dans chaque couche de produit de réaction.

On admet que les constantes de vitesses demeurent constantes au cours du temps dans des conditions isothermes. Par contre, l'importance des flux de diffusion à travers chaque couche évolue en raison de la variation de la géométrie de la zone de diffusion en fonction du temps (épaississement des couches de produit de réaction). De plus, l'expression du coefficient de diffusion intrinsèque à chaque espèce diffusante est en toute rigueur une fonction de sa concentration. L'interprétation cinétique du développement d'un système polyphasé est donc très complexe et nécessite bon nombre d'hypothèses simplificatrices.

Parmi les hypothèses les plus fréquemment posées, on cite l'indépendance du coefficient de diffusion avec la concentration de l'espèce diffusante correspondante ainsi que la variation négligeable du volume molaire du produit de réaction en fonction de sa composition.

A.2. Notion d'épaisseur critique

Lorsqu'une couche de produit de réaction croît, la vitesse spécifique de la réaction d'interface qui forme le produit est égale au flux de diffusion à travers la couche de produit déjà formée des espèces mobiles nécessaires à l'édification du nouveau réseau.

En raisonnant en accord avec le schéma de la figure 3a et en admettant que le flux de diffusion peut être exprimé par la première loi de Fick, on écrit en notant D le coefficient de diffusion :

$$\varphi_{\text{diffusion}} = D \frac{C_j - C_i}{x} \quad (\text{Mol.L}^{-2}.\text{T}^{-1})$$

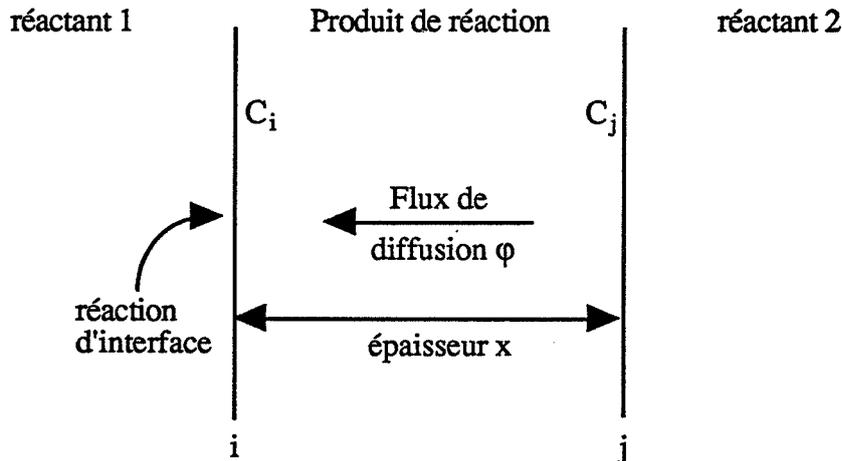


Figure 3a : Diffusion d'une espèce mobile à travers une couche de produit de réaction. C_i et C_j désignent les concentrations de l'espèce mobile aux interfaces.

La vitesse spécifique de la réaction d'interface est proportionnelle à C_{int} à température fixée, on écrit en notant K la constante de proportionnalité :

$$V_{\text{réaction}} = K \cdot C_i \quad (\text{Mol.L}^{-2}.\text{T}^{-1})$$

L'expression de la vitesse de croissance de la couche de produit de réaction, variation de l'épaisseur de la couche par rapport au temps s'écrit alors :

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot C_i = D \frac{C_j - C_i}{x}$$

En éliminant C_{int} , on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{D}{K_x + D} C_j$$

En remarquant au temps zéro que la couche d'oxyde n'est pas formée ($x = 0$), l'intégration de cette équation donne l'expression liant l'épaisseur x de la couche d'oxyde au temps.

$$\frac{x^2}{D} + \frac{2x}{K} = 2C_j \cdot t$$

Les variations de l'épaisseur x en fonction du temps sont représentées en trait discontinu sur la figure 3b.

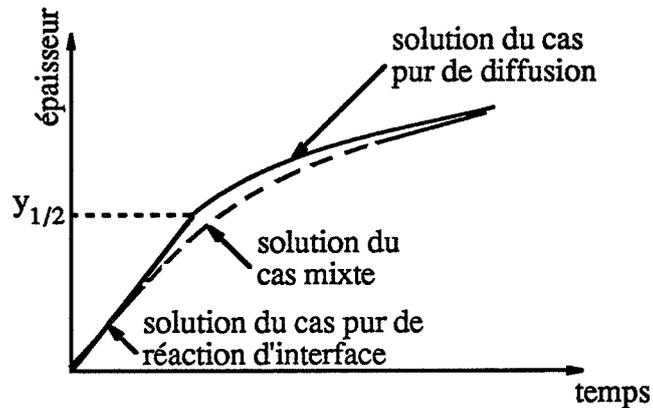


Figure 3b : Variation de l'épaisseur x d'une couche de produit de réaction en fonction du temps.

Au début de la réaction, tant que l'épaisseur x est très faible, on a :

$$\frac{x^2}{D} \ll \frac{2x}{K}$$

La loi de croissance du produit de réaction peut alors s'écrire :

$$x = K \cdot C_j \cdot t = k_{\text{réac}} \quad \text{avec } k_{\text{réac}} : \text{ constante d'avancement.}$$

L'épaisseur de la couche croît linéairement en fonction du temps, ce qui caractérise une limitation de la vitesse de croissance par la réaction d'interface.

Puis, l'épaisseur de la couche croissant, on finit par avoir :

$$\frac{x^2}{D} \gg \frac{2x}{K}$$

La loi de croissance se ramène à :

$$x^2 = 2D \cdot C_j \cdot t = k_{\text{diff}} \cdot t \quad \text{avec } k_{\text{diff}} : \text{ constante de diffusion.}$$

L'épaisseur de la couche de produit croît paraboliquement en fonction du temps, ce qui caractérise une limitation de la vitesse de croissance par la diffusion.

Ces approximations sont valables soit aux temps de réaction très faibles (régime réactionnel), soit aux temps de réaction infinis (régime diffusionnel). En réalité, la loi de croissance est toujours le résultat d'un régime mixte : réaction d'interface-diffusion.

La figure 3b montre que l'écart entre les solutions approchées (régimes purs) et la solution rigoureuse (régime mixte) décroît lorsqu'on se rapproche du temps zéro ou des temps infinis.

On appelle épaisseur critique la valeur d'épaisseur de la couche qui correspond à la transition entre le régime de réaction limitante et le régime de diffusion limitante. La courbe d'évolution peut donc être décrite sur le domaine des temps $t < t_{1/2}$ par l'expression :

$$y = k_{\text{réac}} \cdot t$$

et sur le domaine des temps $t > t_{1/2}$ par l'expression :

$$(y - y_{1/2})^2 = k_{\text{diff}} (t - t_{1/2})$$

B. Interprétation du développement des phases

Par développement des phases, on entend la croissance ou la diminution de l'épaisseur d'une phase ou de plusieurs phases accolées apparues au cours du processus de diffusion. De nombreux auteurs envisagent et discutent les croissances simultanées de plusieurs couches de produits de réaction, mais ils sont moins nombreux à décrire la diminution d'épaisseur d'une couche par réaction avec sa voisine.

En choisissant comme étape limitante du développement d'une couche de produit la vitesse de diffusion des espèces mobiles à travers son épaisseur, on aboutit à une interprétation diffusionnelle comme celle de Kidson [12], simple mais rigoureuse, et suffisante dans de nombreux cas à l'interprétation des résultats expérimentaux (§B2).

En choisissant comme étape limitante une réaction d'interface interne, ou plus exactement en considérant le passage d'une réaction d'interface limitante à une étape de diffusion limitante, on aboutit à une interprétation prenant en compte l'action des réactions d'interface sur la cinétique : solution proposée par Dybkov [13] (§B3). Cette interprétation plus récente est une généralisation de celle proposée par Kidson et permet d'expliquer des phénomènes non élucidés par la solution de Kidson seule.

B.1. Interprétation diffusionnelle de Vasileff et Smoluchowski

Lorsque trois produits de réaction sont présents dans un système polyphasé et que les réactants A et B forment des solutions solides, Vasileff et Smoluchowski [14] résolvent la deuxième équation de Fick dans chaque domaine de diffusion en écrivant comme Jost et Crank (chap 1, §C) que les interfaces mobiles se déplacent linéairement en fonction de la racine carrée du temps. Les solutions obtenues sont complexes et permettent de calculer les coefficients de diffusion dans chacun des trois milieux connaissant la vitesse de déplacement des interfaces mobiles. Lorsque le nombre de couches de produit de réaction présentes dans le système est supérieur à deux, la résolution de la deuxième équation de Fick conduit à des solutions de plus en plus complexes et d'un intérêt pratique incertain.

B.2. Interprétation diffusionnelle de Kidson

L'interprétation de Kidson [12] est dérivée de la première loi de Fick (Annexe 1). L'hypothèse d'indépendance du coefficient de diffusion des espèces mobiles par rapport à la concentration n'est donc pas nécessaire. Les concentrations aux interfaces sont supposées constantes et égales aux valeurs données par le diagramme équilibre, comme le propose Kirkaldy [15]. Cette hypothèse est pleinement justifiée si la solubilité des espèces mobiles dans les produits de réaction est réduite, c'est-à-dire si les solutions solides formées par les phases au voisinage des interfaces ne présentent pas de domaines de composition trop larges.

Pour un système constitué de deux solutions solides α et γ et d'une phase intermédiaire β en accord avec le schéma de la figure 4, Kidson calcule les vitesses de progression de chaque interface d'abscisse $\xi_{\alpha\beta}$ ou $\xi_{\beta\gamma}$ à partir d'un simple bilan matière à ces interfaces, la diffusion s'effectuant dans un seul sens de la gauche vers la droite.

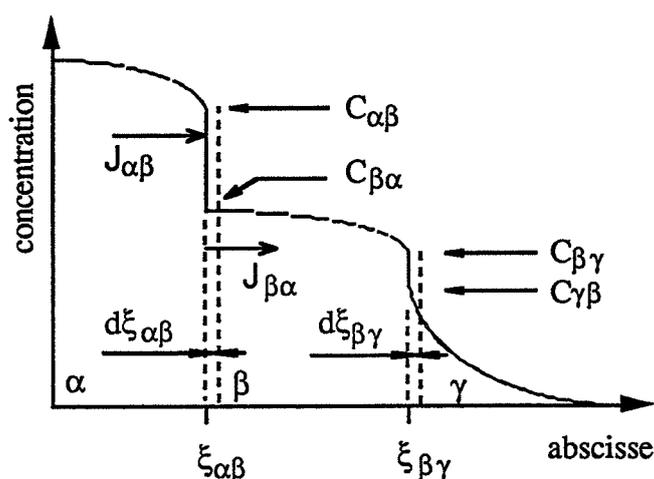


Figure 4 : Disposition des interfaces et notations en accord avec l'interprétation de Kidson.

La quantité d'espèces mobiles nécessaire à la progression d $\xi_{\alpha\beta}$ de la solution solide α dans la phase β pendant un intervalle de temps dt et par unité de surface est en adoptant pour la composition des phases ou des solutions solides aux interfaces les notations de la figure 4 :

$$(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \cdot \frac{d \xi_{\alpha\beta}}{dt} \quad (\text{Mole.L}^{-2}.\text{T}^{-1})$$

Le flux d'espèces mobiles qui franchit l'interface mobile d'abscisse $\xi_{\alpha\beta}$ séparant la solution solide α de la phase β vaut:

$$J_{\alpha\beta} = \left(-D_{\alpha\beta} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\alpha\beta}$$

Une partie des espèces mobiles est évacuée par diffusion dans la phase β . après avoir franchi l'interface. Ce flux s'exprime par :

$$J_{\beta\alpha} = \left(-D_{\beta\alpha} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\beta\alpha}$$

Le bilan de concentration des espèces mobiles dans la phase β à l'interface d'abscisse $\xi_{\alpha\beta}$ est donc :

$$(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \frac{d \xi_{\alpha\beta}}{dt} = \left(-D_{\alpha\beta} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\alpha\beta} - \left(-D_{\beta\alpha} \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\beta\alpha}$$

Kidson applique la transformée de Boltzmann à cette expression (Annexe 2). Le changement de variable $\lambda = \xi \cdot t^{-1/2}$ permet d'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot t^{-1/2}$$

Tous calculs faits, on obtient :

$$\frac{d \xi_{\alpha\beta}}{dt} = \left[\frac{D_{\beta\alpha} K_{\beta\alpha} - D_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \cdot t^{-1/2}$$

avec : $K_{\beta\alpha} = (dC_{\beta\alpha}/d\lambda)_{\beta\alpha}$
 $K_{\alpha\beta} = (dC_{\alpha\beta}/d\lambda)_{\alpha\beta}$

L'intégration de cette expression entre $t = 0$ et t donne la valeur de l'abscisse $\xi_{\alpha\beta}$ en fonction du temps :

$$\xi_{\alpha\beta} = 2A_{\alpha\beta} t^{1/2}$$

avec : $A_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha} K_{\beta\alpha} - (D_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}/C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})$.

Un calcul analogue appliqué à l'interface d'abscisse $\xi_{\beta\gamma}$ conduit à l'expression :

$$\xi_{\beta\gamma} = 2A_{\beta\gamma} t^{1/2}$$

avec : $A_{\beta\gamma} = D_{\gamma\beta} K_{\gamma\beta} - (D_{\beta\gamma} K_{\beta\gamma}/C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta})$.

Le déplacement de l'interface mobile d'abscisse $\xi_{\beta\gamma}$ ou $\xi_{\alpha\beta}$ suit donc une loi parabolique en fonction du temps

L'épaisseur y_{β} de la phase β est obtenue par la simple différence entre les vitesses de déplacement des deux interfaces:

$$y_{\beta} = \xi_{\beta\gamma} - \xi_{\alpha\beta} = 2 (A_{\beta\gamma} - A_{\alpha\beta}) \cdot t^{1/2} = 2 B_{\beta} t^{1/2}$$

Il est possible d'étendre ce calcul d'épaisseur pour les n phases d'un système. Kidson conclut que l'épaisseur de chaque phase ainsi que l'épaisseur totale suivent des lois paraboliques en fonction du temps. Selon le signe de la constante B_{β} , l'épaisseur de la phase β suit diverses évolutions :

- si $B_{\beta} > 0$, elle croît paraboliquement
- si $B_{\beta} = 0$, sa vitesse de croissance est nulle, elle ne doit pas être observée dans la série de couches

- si $B\beta < 0$, sa vitesse de croissance est négative, l'épaisseur de la couche décroît paraboliquement en fonction du temps, mais n'aurait jamais dû se former dans ces conditions.

Ces deux derniers cas ont une signification physique discutable, car l'absence d'une phase dans une série de couches remet en cause la condition thermodynamique selon laquelle le gradient de potentiel chimique varie de façon continue au travers d'une zone de diffusion. En effet, le potentiel chimique d'une espèce diffusante a la même valeur pour deux composés en équilibre. Si une phase thermodynamiquement stable est absente de la zone de diffusion, il existe donc une discontinuité du potentiel chimique où cette phase devrait être observée. Kidson [12], Van Loo et Rieck [16] en concluent qu'il est nécessaire d'admettre un terme de croissance aussi petit soit-il. Ainsi, la couche de produit de réaction n'est pas observée en raison d'une épaisseur inférieure à la limite de détection mais existe néanmoins. Cette conclusion est discutée par certains auteurs [20] qui mettent en doute la réalité de l'équilibre thermodynamique aux interfaces (§A.1) au cours du processus de diffusion.

L'analyse de Kidson a le mérite de conduire à des expressions simples et rigoureuses de l'épaisseur des phases en fonction du temps. Elle permet d'expliquer les croissances simultanées de plusieurs couches de produit de réaction et est souvent employée avec succès [17], mais elle ne permet pas d'expliquer comment une couche de produit peut disparaître après avoir connu une période de croissance ni des anomalies de la croissance parabolique pour les faibles temps de réaction (§ A.2).

B.3. Interprétation de Dybkov considérant un régime mixte diffusion - réaction d'interface

Dybkov [13] envisage la possibilité d'un contrôle cinétique par une réaction d'interface. Pour cela, il introduit dans son raisonnement la notion d'épaisseur critique (§A2).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes:

- La composition de chaque produit de réaction est constante aux interfaces et est donnée par le diagramme d'équilibre.
- Le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration de l'espèce diffusante.
- La deuxième loi de Fick est écrite dans l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (annexe 1).

La démarche de Dybkov s'applique dans le cas général de contre diffusion des espèces mobiles (mécanisme de Wagner) : A et B diffusent tous deux dans la même direction mais en sens inverse à travers les produits de réaction $A_p B_q$ et $A_r B_s$. Son analyse est détaillée dans ce paragraphe dans le cas plus simple où B seulement est une source d'espèces mobiles. Les réactions de précipitation des phases aux interfaces $A/A_p B_q$ et $A_p B_q/A_r B_s$ s'écrivent respectivement en accord avec le schéma de la figure 5 :

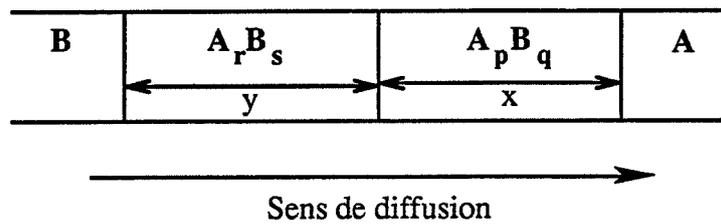
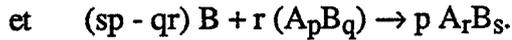
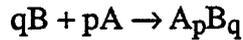


Figure 5 : Disposition des interfaces et notations en accord avec l'interprétation de Dybkov

Lorsque l'épaisseur de la couche de produit est très faible, sa vitesse de croissance est limitée en général par une réaction d'interface. En notant y l'épaisseur d'une telle couche, on écrit l'avancement de la couche de produit de réaction en régime réactionnel par :

$$\frac{dy}{dt} = k_{\text{réac}}$$

$k_{\text{réac}}$ est appelée constante d'avancement en régime réactionnel ($L.T^{-1}$).

Cette vitesse de croissance diminue ensuite car la diffusion s'impose très vite comme étape limitante. Lorsque la croissance est limitée par la diffusion, on peut écrire l'avancement de la couche de produit de réaction en régime diffusionnel par :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{\text{diff}}}{y}$$

k_{diff} est appelée constante de diffusion ($L^2.T^{-1}$).

L'expression de la vitesse de croissance d'une couche d'épaisseur y pour un régime mixte est obtenue par l'inverse de la somme des réciproques de chaque vitesse de croissance :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{k_{\text{réac}}}{k_{\text{diff}}} \cdot y}$$

Lorsque deux couches sont présentes dans le système comme sur le schéma de la figure 5 et qu'une couche A_rB_s d'épaisseur y croît aux dépens d'une couche A_pB_q d'épaisseur x , la vitesse de croissance de chaque couche s'écrit sous la forme d'un système de deux équations différentielles en tenant compte du rapport g des volumes molaires $V_{A_pB_q}$ et $V_{A_rB_s}$:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{k_{\text{réac}}}{k_{\text{diff}}} \cdot x} - \frac{r}{p} g \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{k_{\text{réac}}}{k_{\text{diff}}} \cdot y}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{k_{\text{réac}}}{k_{\text{diff}}} \cdot y}$$

$$\text{avec } g = \frac{V_{A_pB_q}}{V_{A_rB_s}}$$

Considérant que l'épaisseur critique $x_{1/2}$ ou $y_{1/2}$ d'une couche de produit de réaction correspond à la transition entre le régime réactionnel et le régime diffusionnel, on peut écrire à cet instant l'égalité des vitesses de croissance calculées pour chaque cas pur. Pour la couche A_pB_q d'épaisseur x et de constantes d'avancement $k_{\text{réac}}$ et k_{diff} , on a :

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{réac}} = \frac{k_{\text{diff}}}{x_{1/2}} \quad \text{d'où} \quad x_{1/2} = \frac{k_{\text{diff}}}{k_{\text{réac}}}$$

De même, pour la couche A_rB_s d'épaisseur y et de constantes d'avancement $k'_{\text{réac}}$ et k'_{diff} , on a :

$$\frac{dy}{dt} = k'_{\text{réac}} = \frac{k'_{\text{diff}}}{y_{1/2}} \quad \text{d'où} \quad y_{1/2} = \frac{k'_{\text{diff}}}{k'_{\text{réac}}}$$

L'épaisseur critique est donc obtenue par le rapport des constantes d'avancement correspondant aux deux régimes purs. Le système d'équation devient en tenant compte de cette expression :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{x}{x_{1/2}}} - \frac{r}{p} g \frac{k'_{\text{réac}}}{1 + \frac{y}{y_{1/2}}}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{\text{réac}}}{1 + \frac{y}{y_{1/2}}}$$

En fonction des valeurs prises par les rapports $x/x_{1/2}$ et $y/y_{1/2}$, valeurs d'épaisseurs mesurées rapportées à leurs épaisseurs critiques respectives, les évolutions de chaque couche de produit prennent des allures variables en fonction du temps.

B.3.1. Les épaisseurs des deux couches sont inférieures à leurs épaisseurs critiques respectives

Au début de la réaction, cette double condition est satisfaite et se traduit par : $x \ll x_{1/2}$ et $y \ll y_{1/2}$. Le système d'équation précédent se réduit à :

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{\text{réac}}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{\text{réac}}$$

L'épaisseur y de la couche de produit A_rB_s ainsi que l'épaisseur x de la couche de produit A_pB_q suivent des lois linéaires en fonction du temps. La formation de la couche de produit de réaction A_pB_q dépend du signe de la différence :

$$k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{\text{réac}}$$

Cas n°1 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{\text{réac}} > 0$, l'épaisseur x de la couche A_pB_q croît linéairement en fonction du temps

Cas n°2 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{\text{réac}} = 0$, l'épaisseur x de la couche A_pB_q est constante

Cas n°3 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} k_{\text{réac}}' < 0$, l'épaisseur x décroît linéairement en fonction du temps.

Le cas n° 3 correspondant à une différence négative n'a pas de sens physique car en conditions isothermes, la couche $A_p B_q$ d'épaisseur x n'aurait alors jamais dû atteindre une telle épaisseur au cours de la réaction.

La représentation graphique de l'épaisseur y en fonction du temps est reproduite dans le cas n° 1 sur la figure 6a.

Pour le cas n° 2, l'épaisseur x de la couche $A_p B_q$ est constante et forcément nulle, cette couche de produit est absente de la zone de diffusion (Figure 6b).

B.3.2. Une seule des deux couches possède une épaisseur supérieure à son épaisseur critique

Compte-tenu du caractère dissymétrique du système, il faut considérer deux possibilités.

La couche de produit $A_r B_s$ atteint la première son épaisseur critique

Cette condition implique $x \ll x_{1/2}$ et $y \gg y_{1/2}$. Le système tenant compte de cette condition s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k_{\text{diff}}'}{y}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{\text{diff}}'}{y}$$

L'épaisseur y de la couche de produit $A_r B_s$ suit une loi parabolique en fonction du temps, l'évolution de l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ dépend du signe de la différence :

$$k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k_{\text{diff}}'}{y}$$

Cas n°1 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k_{\text{diff}}'}{y} > 0$, l'épaisseur x de la couche $A_p B_q$ croît paraboliquement en

fonction du temps et tend quand y augmente vers une croissance linéaire (asymptote de pente $k_{\text{réac}}$) (Figure 6c)

Cas n°2 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k_{\text{diff}}}{y} < 0$, l'épaisseur x de la couche $A_p B_q$ décroît paraboliquement en fonction du temps avant de tendre vers une croissance linéaire en fonction du temps lorsque y augmente (asymptote de pente $k_{\text{réac}}$).

Cas n°3 : Si $k_{\text{réac}} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k_{\text{diff}}}{y} = 0$, la croissance de la couche $A_p B_q$ marque un temps d'arrêt, puis tend vers une croissance linéaire par rapport au temps (asymptote de pente $k_{\text{réac}}$).

Les cas n° 2 et n° 3 n'ont aucun sens physique : il est en effet impossible que la croissance parabolique de la couche $A_r B_s$ soit égale, voire plus rapide que la croissance linéaire de cette même couche dans des conditions isothermes.

La couche de produit $A_p B_q$ atteint la première son épaisseur critique

Cette condition implique $x \gg x_{1/2}$ et $y \ll y_{1/2}$. Le système qui respecte cette double condition s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{\text{diff}}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k_{\text{réac}}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{\text{réac}}$$

L'épaisseur y de la couche de produit $A_r B_s$ croît linéairement en fonction du temps, tandis que l'évolution de l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ dépend du signe de la différence :

$$\frac{k_{\text{diff}}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k_{\text{réac}}$$

Cas n°1 : Si $\frac{k_{\text{diff}}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k_{\text{réac}} > 0$, l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ croît en fonction du temps jusqu'à ce que la différence s'annule, on rejoint alors le cas n° 2.

Cas n°2 : Si $\frac{k_{diff}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{réac} = 0$, l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ n'évolue plus par rapport au temps, il y a égalité entre les vitesses de précipitation et de disparition de cette couche de produit. Tant que la couche de produit $A_r B_s$ n'atteint pas son épaisseur critique, l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ est constante en fonction du temps.

Cas n°3 : Si $\frac{k_{diff}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k'_{réac} < 0$, l'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ diminue en fonction du temps et tend à annuler la différence, on retrouve alors le cas n° 2.

Le cas n° 3 n'a pas de signification physique car la couche de composé $A_p B_q$ n'aurait jamais dû atteindre une telle épaisseur. Le cas n° 2 ne peut jamais être obtenu, il constitue une limite du cas n° 1. Les courbes représentatives de l'épaisseur en fonction du temps pour le cas

n°1 sont reproduites sur la figure 6d, la droite d'équation $x = \frac{p}{r \cdot g} \frac{k_{diff}}{k'_{réac}}$ est asymptote à la courbe des variations de l'épaisseur x de la couche $A_p B_q$ en fonction du temps.

B.3.3. Les deux couches ont des épaisseurs supérieures à leurs épaisseurs critiques

Cette condition traduite par $x \gg x_{1/2}$ et $y \gg y_{1/2}$ conduit au système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{diff}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} \cdot \frac{k'_{diff}}{y}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_{diff}}{y}$$

L'épaisseur y de la couche de produit $A_r B_s$ croît paraboliquement en fonction du temps. L'épaisseur x de la couche de produit $A_p B_q$ suit une évolution plus complexe en fonction du temps selon le signe de la différence :

$$\frac{k_{diff}}{x} - \frac{r \cdot g}{p} \frac{k'_{diff}}{y}$$

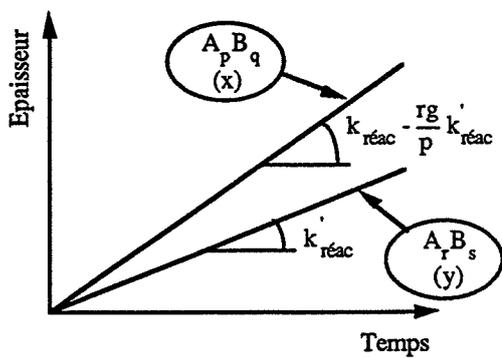
Le calcul de l'épaisseur x de la couche de produit A_pB_q en fonction du temps est moins évident que pour les cas précédents.

L'expression de l'épaisseur y en fonction du temps est après intégration :

$$y = 2 k_{diff}' \sqrt{t}$$

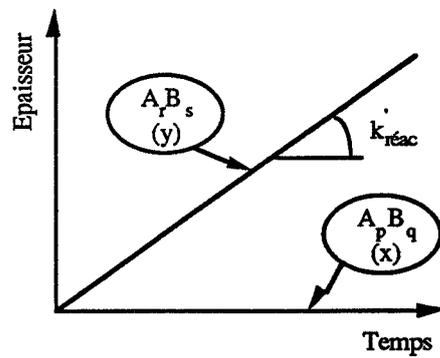
L'expression de l'épaisseur x par rapport au temps est donc solution de l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{diff}'}{x} - \frac{r \cdot g}{2p} t^{-1/2}$$



$$k_{réac}' - \frac{r \cdot g}{p} k_{réac}' > 0$$

Figure 6a : Les épaisseurs des deux couches sont inférieures à leurs épaisseurs critiques respectives.



$$k_{réac}' - \frac{r \cdot g}{p} k_{réac}' = 0$$

Figure 6b : Les épaisseurs des couches sont inférieures à leurs épaisseurs critiques respectives.

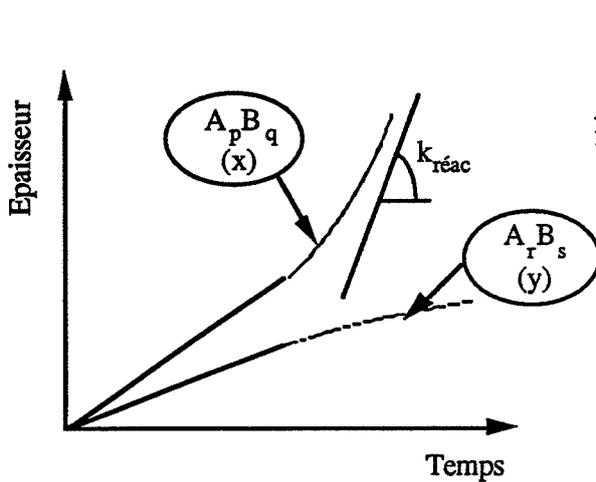


Figure 6c : La couche de produit A_rB_s atteint la première son épaisseur critique

$$\text{et } k_{réac}' - \frac{r \cdot g}{p} k_{réac}' > 0$$

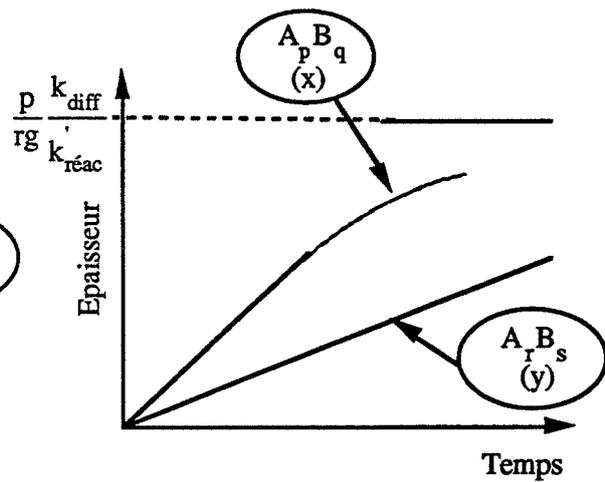


Figure 6d : La couche de produit A_pB_q atteint la première son épaisseur critique

$$\text{et } \frac{k_{diff}'}{x} - \frac{r \cdot g}{p} k_{réac}' > 0$$

L'analyse de Dybkov permet donc d'interpréter des variantes du développement parabolique en explicitant le contrôle cinétique par un régime mixte diffusion-réaction d'interface. Il permet également d'expliquer l'absence éventuelle d'une couche de produit de réaction dans la zone de diffusion.

Cependant, il n'est pas possible d'expliquer la disparition d'une couche de produit de la zone de diffusion par cette méthode : l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction ne peut que croître en fonction du temps ou rester constante pour les durées de traitement élevées.

C. Cas particulier pour lequel le profil de concentration sur l'épaisseur des couches de produit est connu

Lorsque les hypothèses nécessaires à l'application des méthodes de Kidson ou Dybkov sont trop restrictives, en particulier si le coefficient de diffusion varie en fonction de la composition ou si les phases forment des solutions solides de domaines de composition étendus, la mesure de l'épaisseur des couches en fonction du temps et la connaissance du diagramme d'équilibre du système ne suffisent plus à interpréter les phénomènes expérimentaux.

Sauer et Freise [18] ont proposé des équations qui tiennent compte des variations de volume molaire au cours de la diffusion et qui permettent de déterminer le coefficient d'interdiffusion \tilde{D} en fonction de la composition des phases. Wagner [19] a repris ces équations permettant de calculer \tilde{D} en fonction de la fraction molaire d'un constituant mais fait remarquer que la connaissance de ce coefficient d'interdiffusion \tilde{D} n'apporte qu'une information partielle et non pas des valeurs du coefficient de diffusion intrinsèque à chaque espèce diffusante.

Lorsqu'on a affaire à des phases formant des solutions solides de larges domaines de composition, il est nécessaire de déterminer le profil de concentration des espèces diffusantes dans la couche de produit formé. Kidson précise que cela constitue le seul moyen de raisonner de façon rigoureuse dans cette situation. Une méthode telle que celle de Boltzmann-Matano ou une de ses variantes peut alors s'appliquer [20].

Disposer d'un profil de concentration dans la zone de diffusion, fraction molaire d'un constituant en fonction de l'épaisseur par exemple apporte une double information :

- Le profil donne une indication sur la nature de l'étape qui limite la croissance de chaque couche de produit : si la concentration de l'espèce diffusante est constante sur l'épaisseur de la couche (absence de gradient de concentration ou gradient infiniment faible), la diffusion de cette espèce ne saurait être l'étape limitante
- Il permet lorsqu'un gradient de concentration existe pour une espèce diffusante, de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de cette espèce en fonction de sa concentration en chaque point de la couche de produit.

La méthode de Boltzmann-Matano s'applique à un couple de diffusion lorsque subsistent des réactants non affectés par la réaction de part et d'autre de la zone de diffusion.

La transformée de Boltzmann (annexe 2) est appliquée à la deuxième loi de Fick. En notant :

C : la concentration de l'espèce diffusante en masse par unité de volume ou en nombre d'atomes par unité de volume

y : l'abscisse mesurée perpendiculairement aux interfaces,

la loi de Fick s'écrit (Annexe 1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right)$$

La transformée de Boltzmann conduit à l'expression :

$$-\frac{\lambda}{2t} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

soit :

$$-\frac{\lambda}{2} dC = D \frac{d^2 C}{d\lambda^2}$$

L'intégration de cette expression dans la zone de diffusion de 0 à C conduit à :

$$-\int_0^{C_0} \lambda dC = 2D \left[\frac{dC}{d\lambda} \right]_0^C$$

ou :

$$D = -\frac{1}{2} \frac{\int_0^C \lambda dC}{\left[\frac{dC}{d\lambda} \right]_0^C}$$

En reportant la valeur du coefficient $\lambda = y t^{-1/2}$ dans cette expression, on obtient :

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^C y dC}{\left[\frac{dC}{dy}\right]_0^C}$$

qui donne le coefficient de diffusion en fonction de grandeurs mesurables directement sur la courbe de concentration en fonction de l'épaisseur après avoir défini la position de l'interface dite de Matano.

Position de l'interface de Matano :

L'interface de Matano dans le cas de la contre-diffusion est le plan perpendiculaire à la direction de diffusion à travers lequel sont passées des quantités égales de chaque espèce diffusante.

Dans le cas de la diffusion dans un seul sens, cette définition ne convient pas, et on définit l'interface de Matano comme le plan perpendiculaire à la direction de diffusion à travers lequel est passée la moitié de la quantité totale d'espèces diffusantes mobilisées par le processus de diffusion au temps t . La position de cette interface d'abscisse $y = 0$ doit être choisie de telle

sorte que : $\int_0^{C_0} y dC = 0$, c'est-à-dire que l'aire délimitée par l'interface de Matano, la courbe $C(y)$ et les droites $C = 0$ et $C = C_0$ soit nulle. Cette aire est hachurée sur le schéma de la figure 7.

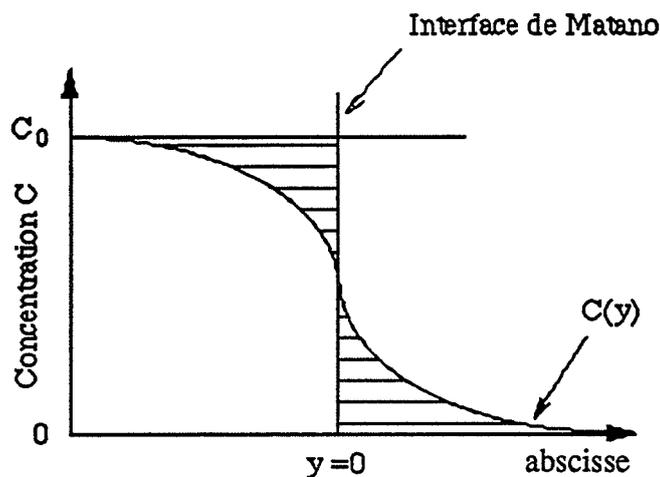


Figure 7 : Position de l'interface de Matano

Détermination des grandeurs mesurables sur la courbe de concentration en fonction de la distance de diffusion :

L'intégrale $\int_0^C y \, dC$ représente la surface délimitée par l'interface de Matano et par la courbe $C(y)$ entre les concentrations 0 et C . Cette surface est hachurée sur le schéma de la figure 8.

La quantité dC/dy représente la pente de la tangente à la courbe $C(y)$ au point d'ordonnée C (Figure 8), en utilisant la même unité que lors du calcul de l'aire $\int_0^C y \, dC$.

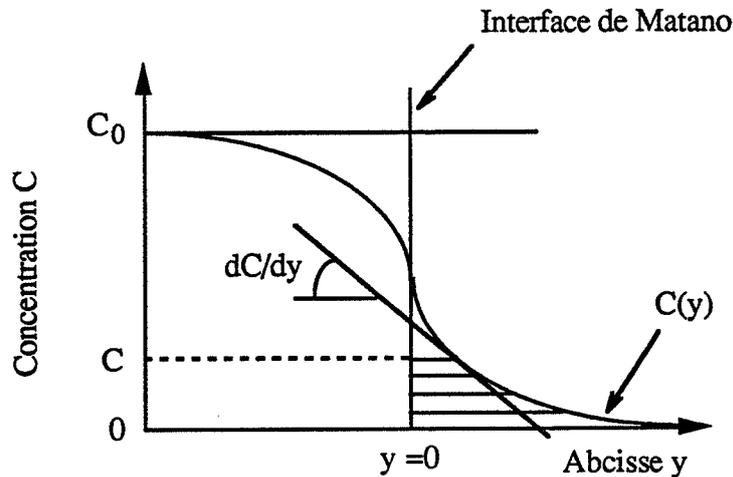


Figure 8 : Détermination de l'aire $\int_0^C y \, dC$ et de la pente dC/dy

Les valeurs du coefficient de diffusion ainsi calculées présentent dans certains cas des variations selon l'unité de concentration employée lors des calculs. En effet, il n'y a en général pas proportionnalité entre les concentrations massiques et atomiques à cause de la variation du volume atomique moyen des phases ou solutions solides en fonction de la concentration. L'écart que l'on constate entre les valeurs de D calculées en utilisant l'une ou l'autre unité de concentration provient de la position différente de l'interface de Matano dans l'un ou l'autre cas. Lorsque cet écart est important, la variation du volume atomique ne peut pas être négligée, il est nécessaire d'introduire un terme correctif par la méthode de Balluffi ou la méthode de Proger [20].

La méthode de Boltzmann-Matano permet de déterminer les coefficients de diffusion de façon très rigoureuse, mais n'apporte que peu d'informations sur l'évolution du système à long terme.

D. Conclusion

Comme on le constate par le biais des trois méthodes d'interprétation décrites, les auteurs n'abordent l'étude d'un système polyphasé qu'en termes de croissance après germination de toutes les couches de produit de réaction qui le constituent.

Les études qui traitent l'évolution d'un système dans des conditions isothermes depuis le début de traitement thermique sont rares. En particulier, aucun auteur ne décrit de façon complète et détaillée la germination tardive d'une couche de produit dans un système polyphasé après une croissance importante d'autres produits de réaction. Heurle [21] mentionne un retard dû à la nucléation lors de la formation de certains silicides d'iridium, Castleman et Siegle effectuent les mêmes constatations lors de l'étude de la diffusion dans des couples Ni - Al [10]

Il semble que l'absence d'explication concernant ces phénomènes soit due à une connaissance peu avancée des mécanismes de la germination ainsi qu'à un manque de détail dans la définition des séquences réactionnelles. La recherche de la nature des espèces diffusantes et l'écriture de réactions élémentaires d'interfaces sont en effets des points d'importance particulière pour toute étude cinétique rigoureuse. Il apparaît donc qu'une étude plus poussée du mécanisme réactionnel soit indispensable à l'interprétation de l'évolution d'un système polyphasé.

E. Bibliographie

- [1] M. Onishi, H. Miura
Trans. Jap. Inst. Met., 18 (1977), 107
- [2] B. Schröder, V. Leute
J. Phys. Chem. Solid, 41 (1980), 827
- [3] Y. Fujiwara, M. Katayama, K. Hara, J. Osugi
High Temp., High Press., 12 (1980), 643
- [4] G.W. Brindley, R. Hayami
Philos. Mag., 12 (1965), 505
- [5] A.D. Romig Jr.
Bull. Alloy Phase Diagrams, 8 (1987), 308
- [6] J.G.M. Becht, F.J.J. Van Loo, R. Metselaar
Reactivity of solids, 6 (1988), 45

- [7] J.S. Kirkaldy
Can. Jour. Phys., 36 (1958), 917
- [8] A.T. Fromhold, N. Sato
Oxydation of Metals, 16 (1981), 203
- [9] L.S. Darken
Trans-Tms AIME, 150 (1942), 158
- [10] L.S. Castleman, L.L. Siegle
Jour. Met., 9 (1957), 1173
- [11] J.S. Langer, R.F. Sekerka
Acta Metall., 23 (1975), 1225
- [12] G.V. Kidson
J. Nucl. Mater., 3 (1961), 21
- [13] V.I. Dybkov
Journal of Material Science, 21 (1986), 3078-3090
- [14] H.D. Vasileff, R.S. Smoluchowski
Cité par L.S. Castleman, Nucl. Sc. and Eng., 4 (1958), 209
- [15] J.S. Kirkaldy, L.C. Brown
Can. Met. Quat., 2 (1963), 89
- [16] F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck
Acta Metall., 21 (1973), 61
- [17] Y. Fujiwara, M. Katayama, K. Hara, J. Osugi
High Temp., High Press., 12 (1980)
- [18] V.F. Sauer, V. Freise
Z. Electrochem., 66 (1952), 353
- [19] C. Wagner
Acta Metall., 17 (1969), 99
- [20] Y. Adda, J. Philibert
La diffusion dans les solides, P.U.F. (1966)
- [21] F.M. d'Heurle
J. Mater. Res., 3 (1988), 167

CHAPITRE III :

Les aluminates d'éléments alcalino-terreux magnésium et strontium

A. Introduction

Les alcalino-terreux sont les éléments du groupe II.A. de la classification périodique avec par ordre de masse atomique croissante : le beryllium (Be), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba), le radium (Ra).

Le développement de la technologie des parafoudres a révélé les propriétés intéressantes des aluminates de ces éléments et mis en évidence la nécessité de maîtriser les conditions expérimentales de la synthèse de ces aluminates.

L'aluminate de beryllium ou chrysoberyl ainsi que l'aluminate de radium ont été écartés en raison de leur toxicité ou radioactivité incompatible avec une mise en oeuvre industrielle simple [1] [2].

L'aluminate de calcium étant déjà bien connu en raison des nombreuses études sur les ciments alumineux, trois familles d'aluminates restaient donc à explorer.

Ce chapitre concerne les études de stabilité thermodynamique des aluminates des magnésium ou de strontium, les conditions de formation de ces aluminates lorsque les données sont disponibles, et les études expérimentales de leur synthèse par réaction à l'état solide entre l'alumine gamma et le carbonate de chaque élément.

Quant aux aluminates de baryum, ils font l'objet du chapitre IV en raison du développement plus important des études à leur sujet.

A.1. Notations

La lourdeur de l'écriture conventionnelle des formules de composés chimiques dans le cas des oxydes doubles nous conduit à utiliser par la suite une écriture duallistique simplifiée employée en céramique ou en chimie des ciments. L'alumine est représentée par la lettre A, les oxydes MgO, SrO ou BaO sont représentés respectivement par les lettres M, S ou B. La stoechiométrie du composé est définie par des indices.

Exemples : le tétraoxodialuminate de baryum $BaAl_2O_4$ ($BaO.Al_2O_3$) est noté BA, l'aluminate tribarytique ou hexaoxodialuminate de tribaryum $Ba_3Al_2O_6$ ($3BaO.Al_2O_3$) est noté B₃A.

A.2. Protocoles expérimentaux

A.2.1. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Cette méthode d'analyse apporte des informations sur les effets thermiques qui accompagnent les transformations physico-chimiques subies par l'échantillon. L'appareil utilisé est de marque Perkin-Elmer, type DTA 1700. L'échantillon est analysé sous balayage gazeux. Toutes les expériences effectuées dans cette étude sont conduites sous balayage d'air, de gaz purs ou de mélanges de gaz. La vitesse de montée en température est 20°C/mn, les nacelles sont en platine. La température maximale atteint 1400°C.

A.2.2. L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Cette méthode d'analyse permet d'enregistrer en continu une variation de masse liée à une réaction solide-gaz (une décomposition par exemple). L'appareil utilisé est de marque Setaram, type MTB 10-8. Les nacelles sont en silice, et la température maximum atteinte par l'appareil est 1000°C. L'analyse est effectuée sous atmosphère statique de gaz, ou sous vide. Pour cette étude, la vitesse de montée en température est 5°C/mn.

A.2.3. L'analyse par diffraction de rayons X à haute température (D.R.X.H.T.)

La diffraction des rayons X à haute température fournit des séries de diffractogrammes de l'échantillon à différentes températures. Cela permet de suivre l'évolution de la concentration de chaque espèce cristallographique dans l'échantillon de poudre en fonction de la température. L'appareil de marque Siemens, type D 500 est équipé d'une chambre étanche Anton Paar munie d'un barreau porte-échantillon chauffant en platine qui permet d'atteindre une température maximum de 1400°C. L'analyse est réalisée sous balayage de gaz, sous vide ou sous atmosphère statique. Lorsque plusieurs composés coexistent, leur fraction massique est calculée selon la méthode décrite en annexe 3.

Emploi des gaz :

Lorsqu'un balayage de gaz est utilisé au cours des expériences, la pression totale dans le milieu réactionnel est égale à la pression atmosphérique (10⁵Pa).

Dans le cas d'une atmosphère statique, un complément avec de l'azote pur est effectué après introduction du gaz étudié afin d'obtenir une pression totale d'une atmosphère dans l'enceinte de l'appareil.

A.2.4. Préparation des mélanges de poudres

Pour chaque synthèse, 5 grammes de mélange stoechiométrique sont préparés après dessiccation des poudres à 120°C. La mise en contact des réactants est effectuée dans un mélangeur de type Turbula en 10 cycles de 2 mn entre lesquels la poudre adhérente est décollée des parois. Puis ce mélange est placé dans un erlen avec 50 ml d'éthanol anhydre et subit un traitement par ultrasons pendant 10 mn, afin d'éliminer le plus possible les agglomérats formés. Cette suspension est ensuite séchée au-dessus d'un agitateur magnétique chauffant jusqu'à élimination totale de la phase liquide, puis étuvée à 120°C. La poudre obtenue est conservée à cette température.

B. Caractérisation de l'alumine gamma

L'alumine choisie pour effectuer ces synthèses est une alumine gamma fabriquée par la société Baikowski. De grande surface spécifique (surface B.E.T. = 90 m².g⁻¹), elle est constituée de plaquettes, comme cela est illustré par la micrographie de la figure 1.

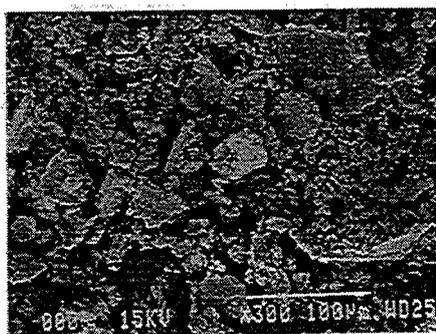


Figure 1 : Micrographie de la poudre d'alumine gamma Baikowski. Grossissement 300X.

La distribution granulométrique de ces plaquettes déterminée par granulométrie laser (Appareil Malvern 2200) est large, la classe modale sur l'histogramme des fréquences par classes représenté sur la figure 2 est la classe centrée sur un diamètre apparent qui vaut 45 micromètres. Cependant, la morphologie en plaquettes incite à la prudence en ce qui concerne ce résultat.

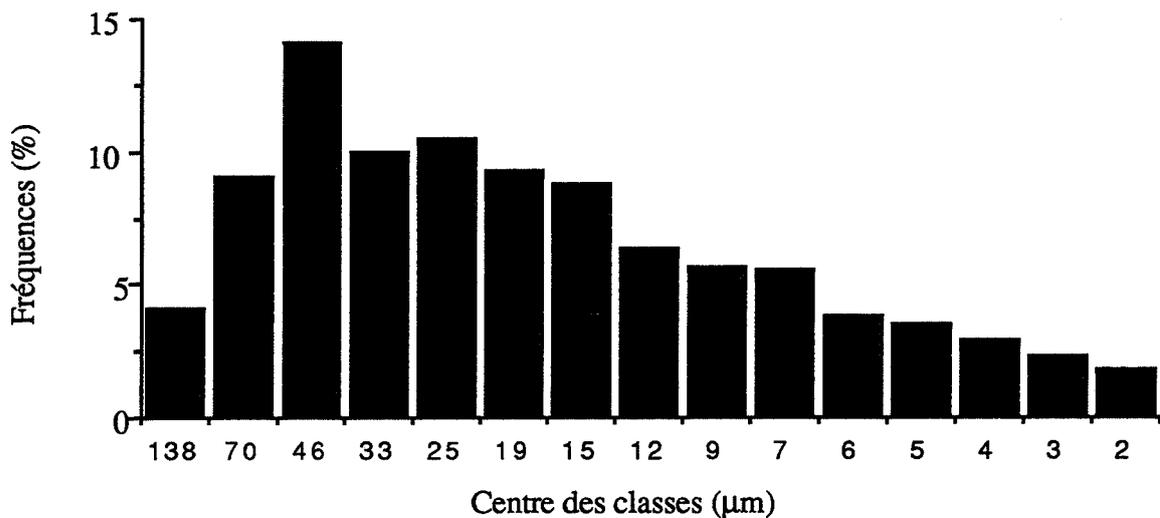


Figure 2 : Analyse granulométrique des particules d'alumine gamma. Histogramme des fréquences par classes granulométriques

Les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle de cette poudre d'alumine sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur sont représentés sur la figure 3. Ils présentent un pic exothermique à 1310°C, caractéristique d'une modification de structure de cette alumine $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ accompagnée par une forte chute de surface spécifique. Au cours de cette modification de structure, la masse volumique augmenterait de 8,5 % [3]

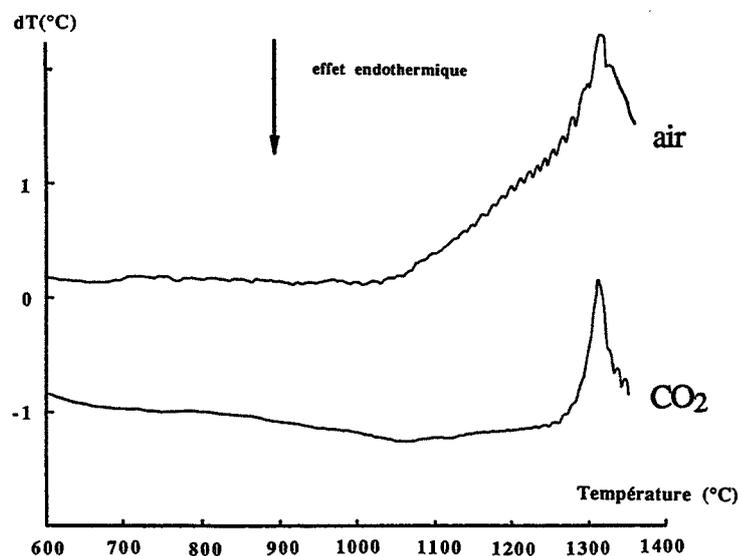


Figure 3 : Thermogramme A.T.D. de l'alumine gamma étudiée sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur.

C. L'aluminate de magnésium

C.1. Etude thermodynamique

C.1.1. Diagrammes de phase et structure

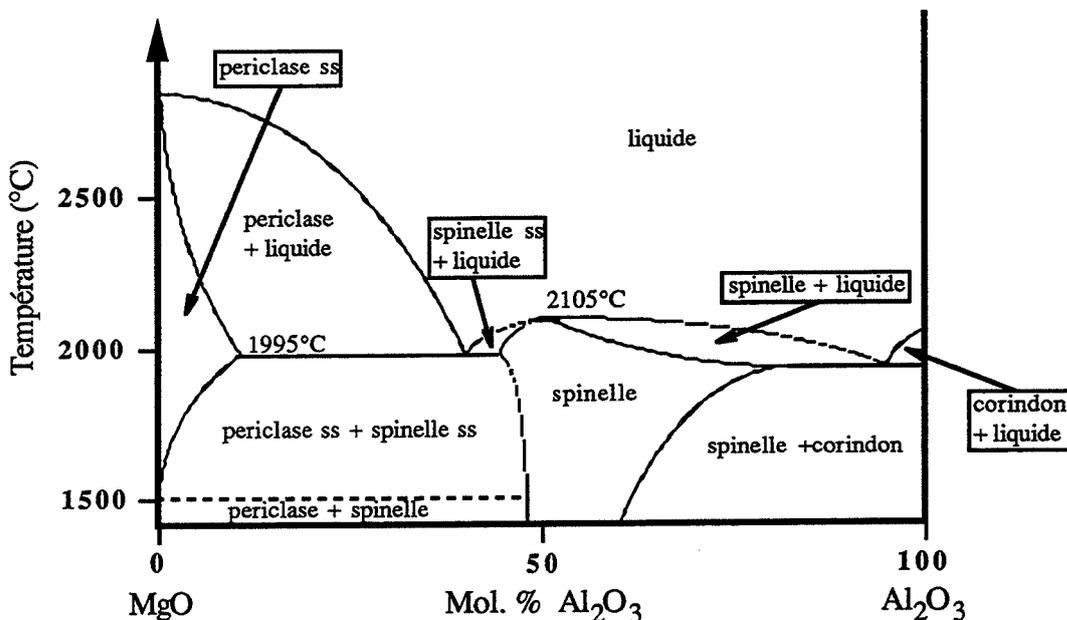


Figure 4 : Diagramme de phase du système alumine - oxyde de magnésium d'après Alper et Roy.

Le seul aluminate mentionné par les diagrammes de phase [4] tracés pour le système oxyde de magnésium-alumine est identifié par la formule $MgO.Al_2O_3$ (MA). Cet aluminate est connu sous le nom de spinelle naturel et prête son nom à la structure spinelle.

Cette structure est composée de 8 mailles élémentaires cubiques à faces centrées semblables à celle représentée sur la figure 5. Chaque noeud est occupé par un atome d'oxygène. Cette structure comporte donc $(8/8 + 6/2) \times 8 = 32$ atomes d'oxygène. Chaque cube comporte un site octaédrique (en regard de 6 atomes d'oxygène) au milieu de chaque arête et au centre de chaque cube. Il comporte également 8 sites tétraédriques (en regard de 4 atomes d'oxygène) contenus à l'intérieur du cube (Figure 5). Pour l'ensemble de la maille, cela correspond à $(12/4 + 1) \times 8 = 32$ sites octaédriques et $(8/1) \times 8 = 64$ sites tétraédriques.

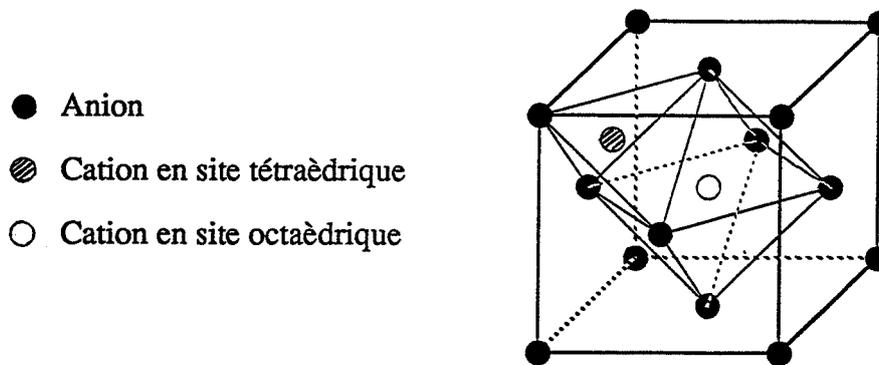


Figure 5 : Schéma d'un huitième de maille spinelle

Le spinelle naturel MA possède la structure dite "spinelle normal" : 8 sites tétraédriques sont occupés par les ions divalents Mg^{2+} , 16 sites octaédriques sont occupés les ions trivalents Al^{3+} . En ce qui concerne l'arrangement dans l'espace, les octaèdres sont reliés par les côtés tandis que leurs liaisons avec les tétraèdres se font par les sommets [5] [6].

C.1.2. Conditions de formation

La réaction de formation de l'aluminate MA à l'état solide entre l'alumine et le carbonate de magnésium s'écrit :



La réaction de décomposition spontanée du carbonate sous l'action de la chaleur (réaction de décarbonatation) s'écrit :



La figure 6 représente les variations des enthalpies de réaction $\Delta_R H^\circ$ en fonction de la température calculées pour ces réactions (1) et (2) à partir des données de la littérature [7] [8]. Quelle que soit la température, les variations des enthalpies molaires standard de ces réactions sont toujours positives. Ces réactions se manifestent donc par des effets endothermiques.

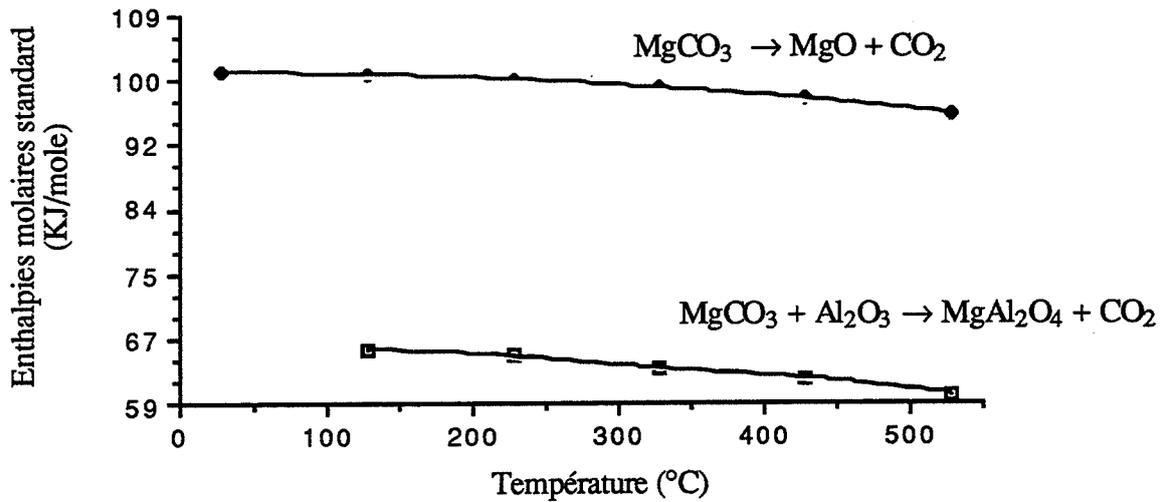


Figure 6 : Variations des enthalpies molaires standard $\Delta_R H^\circ$ des réactions (1) ou (2) en fonction de la température

La figure 7 représente les variations des enthalpies libres molaires standard $\Delta_R G^\circ$ de chacune des réactions (1) ou (2) en fonction de la température. La variation d'enthalpie libre molaire standard de la réaction (1) devient négative pour une température proche de 100°C, il est donc thermodynamiquement possible de former l'aluminate MA en chauffant le mélange aluminat-carbonate au-delà de cette température. Pour la même raison, il n'est pas possible de former l'oxyde MgO par décomposition spontanée du carbonate avant une température de 320°C.

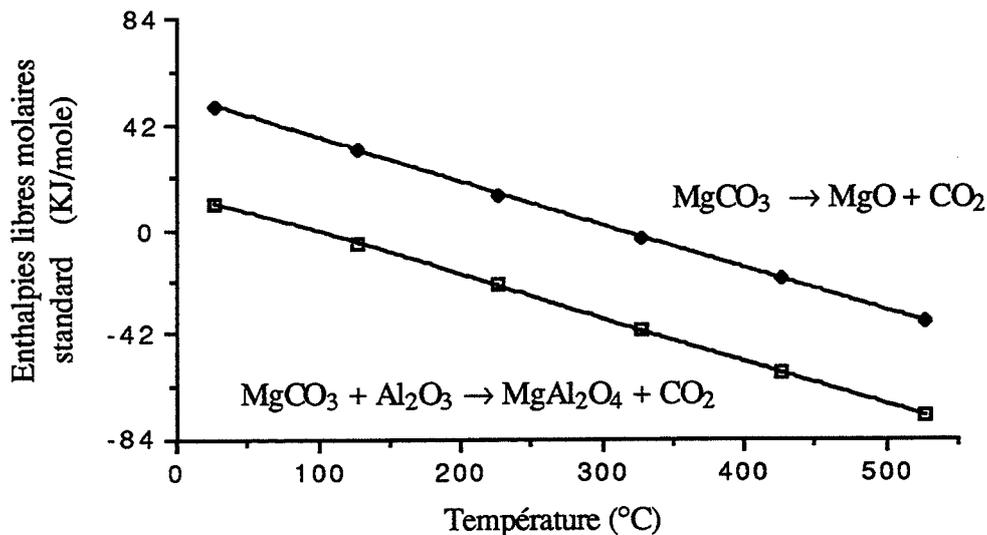


Figure 7 : Variations des enthalpies molaires standard $\Delta_R G^\circ$ des réactions (1) ou (2) en fonction de la température

C.2. Etude expérimentale

Le carbonate de magnésium pur n'est pas disponible dans le commerce. Nous avons donc choisi d'effectuer la synthèse de l'aluminate BA à partir d'un mélange d'alumine gamma et d'hydromagnésite. L'hydromagnésite est un composé de formule brute $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Aucune donnée thermodynamique n'est disponible concernant l'hydromagnésite, mais nous allons voir que la décomposition de ce composé conduit au carbonate de magnésium dans certains cas.

C.2.1. Comportement thermique de l'hydromagnésite et du mélange réactif. Etude par analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'analyse de l'hydromagnésite seule dans la nacelle est effectuée sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone pur.

Le thermogramme obtenu sous balayage d'air est tracé sur la figure 8a. Sont détectés :

- 3 pics endothermiques à 315°C, 430°C, 528°C
- 1 pic exothermique à 505°C.

Le thermogramme obtenu sous balayage de dioxyde de carbone pur est tracé sur la figure 8b. Sont détectés :

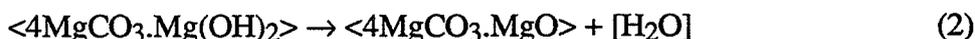
- 3 pics exothermiques à 302°C, 433°C, 528°C
- 1 pic exothermique à 507°C.

La nature du gaz de balayage ne modifie pas significativement le tracé du thermogramme. L'interprétation de ces pics a été avancée [9] [10]. L'hydromagnésite se décompose en trois étapes successives qui correspondent aux trois pics endothermiques 315°C, 430°C, 528°C sous balayage d'air (302°C, 433°C, 528°C sous balayage de dioxyde de carbone). Les réactions chimiques associées à ces étapes peuvent être écrites comme suit :

Perte d'eau de constitution (déshydratation) vers 310°C :



Formation d'oxycarbonate de magnésium par transformation de la magnésite vers 430°C :



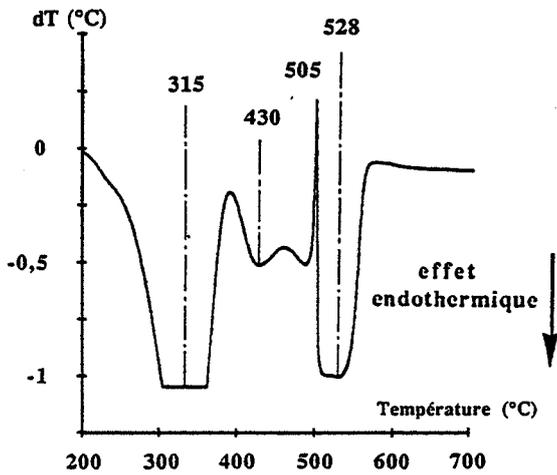


Figure 8a : Analyse thermique différentielle de l'hydromagnésite sous balayage d'air

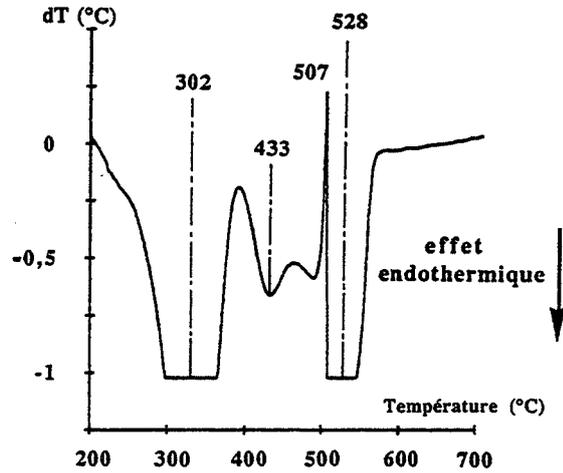


Figure 8b : Analyse thermique différentielle de l'hydromagnésite sous balayage de CO₂ pur

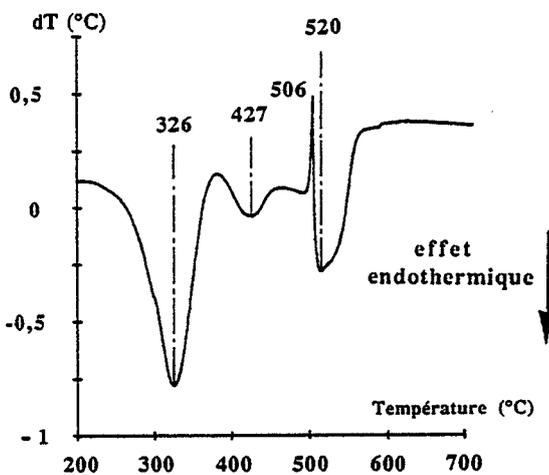


Figure 8c : Analyse thermique différentielle du mélange alumine gamma - hydromagnésite sous balayage d'air

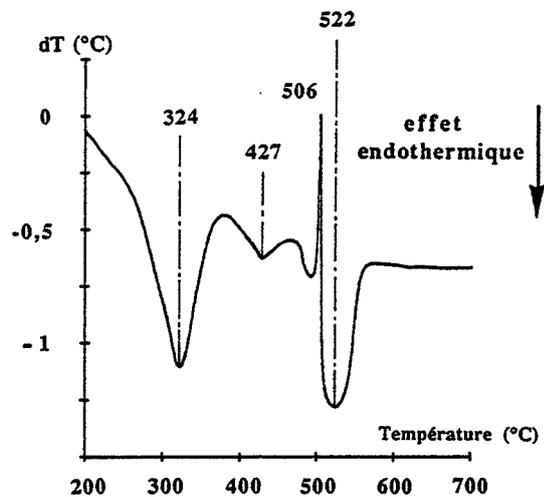


Figure 8d : Analyse thermique différentielle du mélange alumine gamma - hydromagnésite sous balayage de CO₂ pur

Décomposition du carbonate :



Le pic exothermique observé lors de la transformation de la magnésite pour les deux gaz de balayage vers 505°C s'explique par un frittage de l'oxycarbonate 4MgCO₃.MgO obtenu finement divisé après décomposition de la magnésite [11]. On peut écrire cette réaction schématiquement :



L'analyse du mélange réactif alumine - hydromagnésite est effectuée sous balayage d'air (Figure 8c) ou sous balayage de dioxyde de carbone pur (figure 8d). Les pics détectés sont:

- 3 pics endothermiques à 326°C (324°C), 427°C (427°C) et 520°C (522°C)
- 1 pic exothermique à 506°C (506°C).

Les températures de détection de ces pics ne sont pas significativement différentes de celles correspondant aux pics obtenus sur les thermogrammes tracés pour l'hydromagnésite seule dans les mêmes conditions expérimentales. Les interprétations de ces pics demeurent les mêmes, aucun phénomène thermique supplémentaire ne révèle la présence d'une réaction de synthèse. Celle-ci, faiblement endothermique, est de plus probablement étalée sur un large domaine de température, ce qui rend sa détection difficile.

C.2.2. Etude par analyse thermogravimétrique

L'analyse de l'hydromagnésite seule sous balayage d'air (Figure 9a) ou sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figure 9b) met en évidence trois pertes de masse successives sur chacun des thermogrammes. Les températures de détection de ces trois pertes de masse correspondent aux températures de détection des pics endothermiques détectés précédemment par A.T.D. Les valeurs des pertes de masse mesurées sont peu différentes des valeurs de pertes de masse calculées (Voir tableau de la figure 10) et justifient le choix des réactions de décomposition (1), (2), (3). Les écarts constatés entre les valeurs théoriques et expérimentales sont expliqués par le recouvrement des zones de température où ces réactions se produisent.

L'analyse du mélange alumine γ -hydromagnésite sous balayage d'air (Figure 9c) ou sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figure 9d) révèle des pertes de masse à des températures très voisines des températures de détection de pics endothermiques par A.T.D. dans les mêmes conditions expérimentales : l'accord entre ces deux techniques d'analyse est correct. Les valeurs des pertes de masse mesurées par A.T.G. ne sont pas significativement différentes des valeurs théoriques correspondant aux étapes (1), (1)+(2), (1)+(2)+(3).

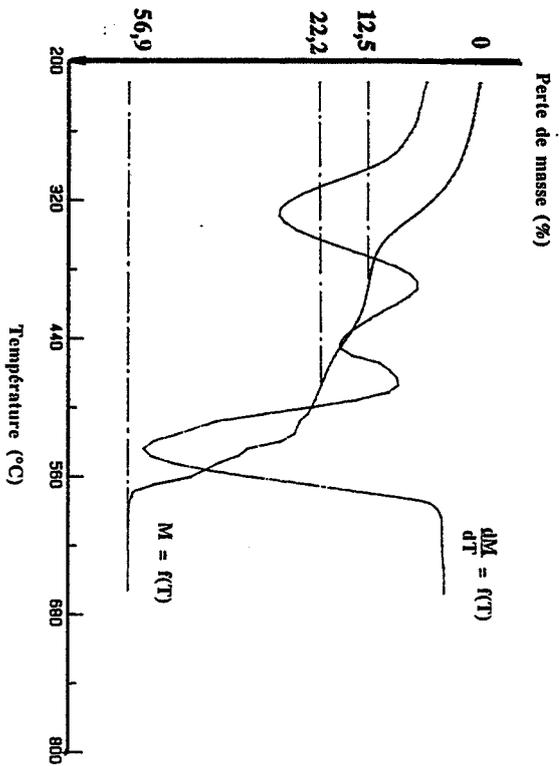


Figure 9a : Analyse thermogravimétrique de l'hydromagnésite sous balayage d'air

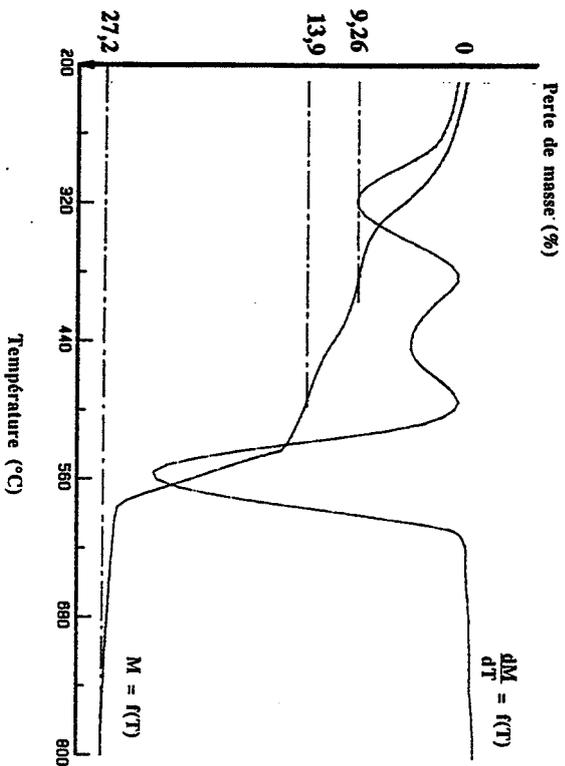


Figure 9c : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - hydromagnésite sous balayage d'air

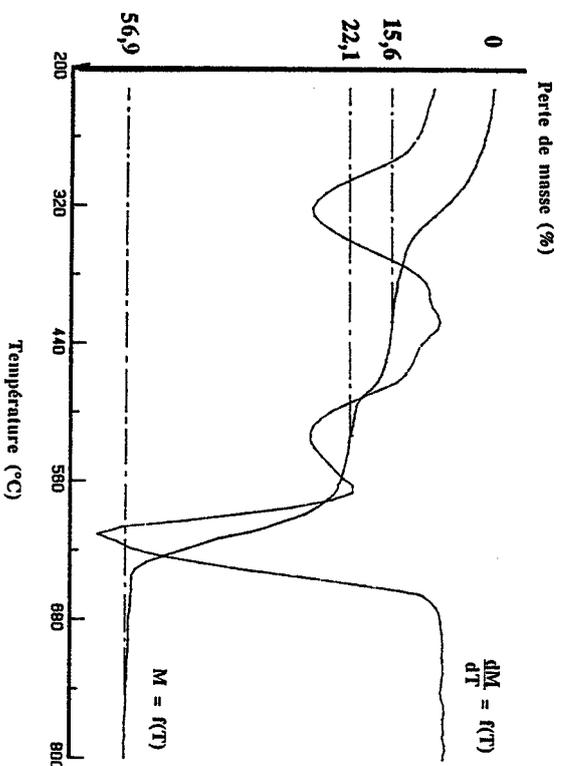


Figure 9b : Analyse thermogravimétrique de l'hydromagnésite sous balayage de CO₂ pur

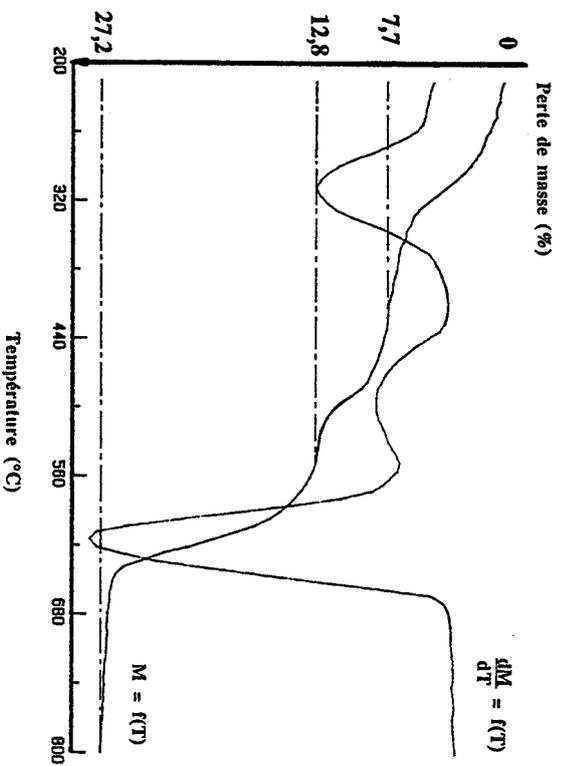


Figure 9b : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - hydromagnésite sous balayage de CO₂ pur

La formation de l'aluminate MA par réaction entre l'alumine gamma et un composé intermédiaire de décomposition de l'hydromagnésite se traduirait par une perte de masse rapide à faible température. La réaction chimique entre l'alumine et les composés intermédiaires de décomposition de l'hydromagnésite n'est donc pas mise en évidence par A.T.G.

Sous atmosphère statique de dioxyde de carbone, les valeurs expérimentales de perte de masse correspondent également aux valeurs calculées dans l'hypothèse de la décomposition de l'hydromagnésite en dehors de toute réaction avec l'alumine. La réaction entre les intermédiaires de décomposition de l'hydromagnésite et l'alumine n'est pas démontrée.

Composition du milieu réactionnel	Hydromagnésite seule $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						Hydromagnésite + alumine gamma $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$					
	Air			CO ₂			Air			CO ₂		
Etapas successives de perte de masse	(1)	(1) + (2)	(1) + (2) + (3)	(1)	(1) + (2)	+ (1) + (2) + (3)	(1)	(1) + (2)	(1) + (2) + (3)	(1)	(1) + (2)	(1) + (2) + (3)
Température mesurée par A.T.G. (°C)	325	445	535	325	525	600	320	445	555	315	500	615
Perte de masse théorique (%)	15,4	19,3	56,9	15,4	19,3	56,9	7,4	9,2	27,2	7,4	9,2	27,2
Perte de masse expérimentale (%)	12,5	22,2	56,9	15,6	22,1	56,9	9,26	13,9	27,2	7,7	12,8	27,2

Figure 10 : Pertes de masses théoriques et pertes de masse mesurées expérimentalement lors de l'analyse thermogravimétrique de l'hydromagnésite seule ou du mélange stoechiométrique alumine gamma - hydromagnésite

Afin de mieux connaître les intermédiaires de décomposition, de mieux cerner les domaines de température où se produisent les réactions successives, et de détecter la formation de l'aluminate MA, nous avons entrepris une étude par diffraction de rayons X à haute température.

C.2.3. Résultats obtenus par diffraction de rayons X à haute température

Le diagramme des fractions massiques en fonction de la température pour l'étude de l'hydromagnésite seule sous balayage d'air est tracé sur la figure 11a. Les très fines particules d'alumine gamma provoquent un élargissement des raies de diffraction tel que ces raies ne peuvent être distinguées du bruit de fond. Ce bruit de fond est lui même élevé en raison de la rapidité des clichés de diffraction. Des clichés plus lents améliorent la résolution mais favorisent la réaction chimique pendant la durée du cliché. Une échelle particulière en fraction massique (alumine exclue) est donc définie sans tenir compte de l'alumine.

La décomposition de l'hydromagnésite est très rapide entre 200°C et 400°C. La succession de deux intermédiaires de décomposition de l'hydromagnésite est mise en évidence lors du chauffage avant la formation de l'oxyde de magnésium MgO. Le premier détecté que nous notons inter 1 est présent entre 200°C et 500°C. Le second noté inter 2 est détecté entre 400°C et 650°C.

Le manque de données cristallographiques en ce qui concerne ces deux composés ne permet pas de les identifier formellement, mais les résultats obtenus par thermogravimétrie et les réactions de décomposition adoptées (1), (2) et (3) permettent d'identifier le composé inter 1 par la formule brute $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ et le composé inter 2 par l'oxycarbonate de formule brute $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgO}$.

Dans ces conditions expérimentales, les raies de diffraction du carbonate MgCO_3 ne sont pas observées, l'oxyde MgO se forme à partir de 550°C par décomposition directe du composé inter 2. La transformation en oxyde est totale à 650°C.

Le diagramme des fractions massiques en fonction de la température pour l'étude de l'hydromagnésite seule sous balayage de dioxyde de carbone pur est tracé sur la figure 11b. L'hydromagnésite se décompose rapidement entre 200°C et 400°C comme pendant l'expérience sous balayage d'air. Les mêmes composés intermédiaires de décomposition sont détectés de 200°C à 500°C pour le composé inter 1 et de 420°C à 750°C pour le composé inter 2. La décomposition totale en oxyde est achevée à cette température.

L'influence de la nature du gaz de balayage sur la décomposition de l'hydromagnésite est donc peu importante, mais la décomposition du composé inter 2 est décalée d'approximativement 100° vers les hautes températures de 650°C à 750°C.

L'étude du comportement thermique du mélange réactionnel hydromagnésite-alumine gamma sous balayage d'air (Figure 11c) montre la disparition totale de l'hydromagnésite entre 200°C et 300°C. Le premier composé intermédiaire de décomposition inter 1 observé lors de l'analyse de l'hydromagnésite seule apparaît entre 250°C et 480°C, la formation du carbonate MgCO_3 est nettement mise en évidence de 360°C jusqu'à 700°C, avec un maximum à 480°C où sa fraction massique dans le mélange atteint 80 % (alumine exclue). L'aluminate MA est détecté dès 290°C, la réaction de synthèse est achevée vers 700°C.

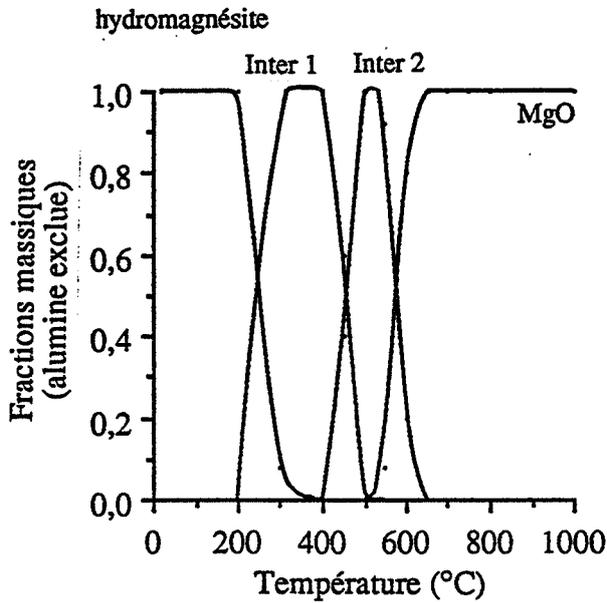


Figure 11a : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la décomposition de l'hydromagnésite sous balayage d'air

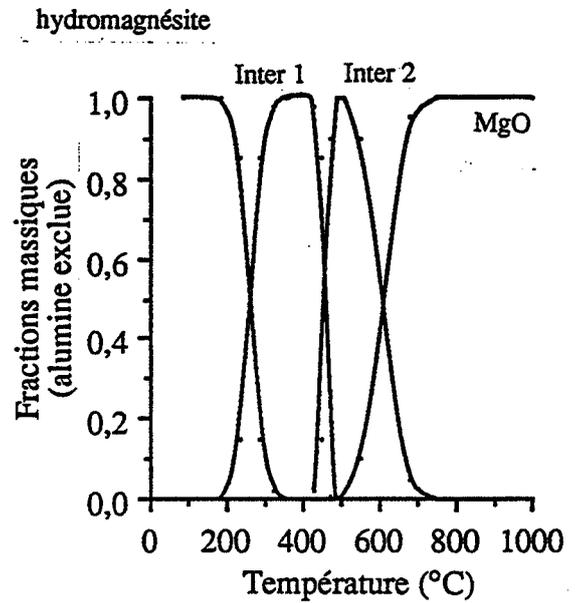


Figure 11b : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la décomposition de l'hydromagnésite sous balayage de CO_2 pur

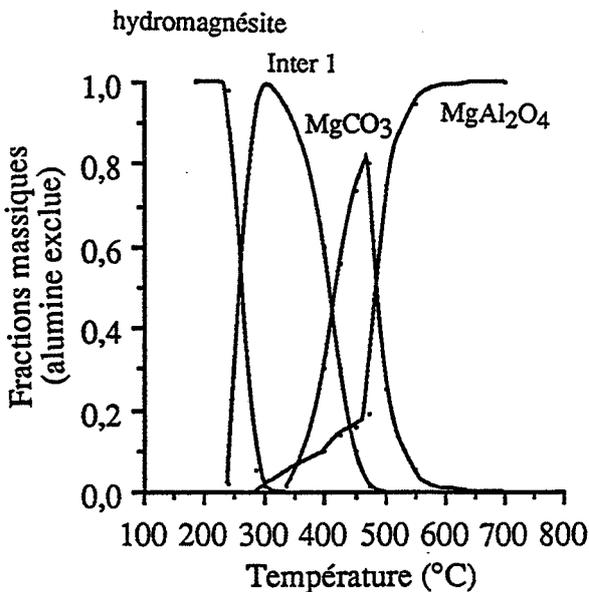


Figure 11c : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la réaction entre l'hydromagnésite et l'alumine gamma sous balayage d'air

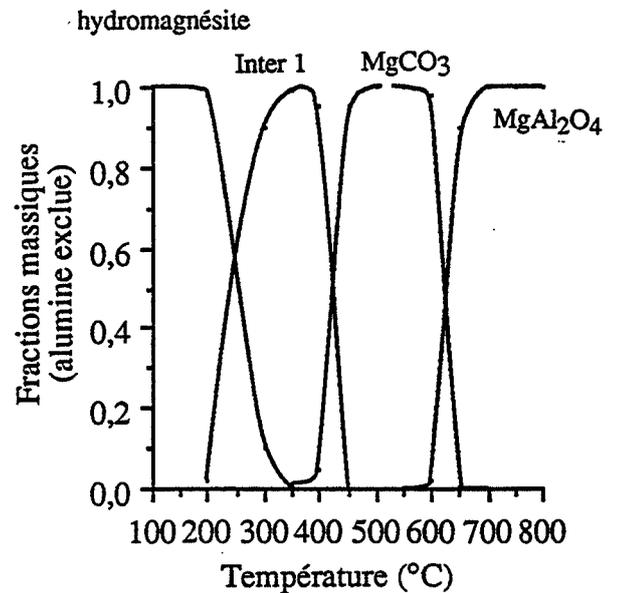
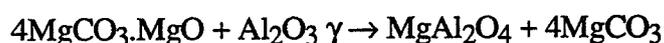


Figure 11d : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la réaction entre l'hydromagnésite et l'alumine gamma sous balayage de CO_2 pur

L'observation des raies du carbonate dans ces conditions expérimentales est due à la réaction qui se produit entre l'oxyde issu de la décomposition de la magnésie et l'alumine : le composé inter 2 se transforme en carbonate au cours d'une réaction que l'on peut écrire :



Lorsqu'une expérience similaire est reproduite sous balayage de dioxyde de carbone pur, on obtient le diagramme température-fraction massique de la figure 11d. L'hydromagnésite se décompose entre 200°C et 350°C, le composé inter 1 se forme de 200°C à 375°C et se transforme totalement en carbonate de 375°C à 450°C. L'aluminate MA se forme à partir de 340°C. Dans ces conditions expérimentales, le composé inter 2 ne se forme pas en raison de la réaction rapide entre l'alumine gamma et l'oxycarbonate produit par la décomposition de la magnésie. La synthèse est achevée à 700°C.

C.3. Conclusion sur le système alumine gamma - hydromagnésite

Sous balayage d'air comme sous balayage de dioxyde de carbone, le produit de la réaction à l'état solide entre l'hydromagnésite et l'alumine gamma est l'aluminate MA pur, il n'y a pas formation d'un composé secondaire, comme prévu par le diagramme d'équilibre.

Sous balayage d'air, la réaction de formation de l'aluminate MA est totale à 650°C. L'étude par diffraction de rayons X à haute température permet de détecter la formation de l'aluminate depuis une température de 300°C. Les raies de diffraction caractéristiques du carbonate de magnésium sont détectées à partir de 350°C tandis que les raies de diffraction caractéristiques de l'oxycarbonate n'apparaissent pas. Cela s'explique par une réaction rapide entre l'alumine gamma et l'oxycarbonate produit par la décomposition du composé intermédiaire noté inter1 (étape (2)). On écrit la réaction:



A 475°C, la décomposition du composé intermédiaire noté inter1 en oxycarbonate est achevée, l'aluminate MA se forme donc au delà de cette température par réaction entre l'alumine gamma et le carbonate de magnésium:



Sous balayage de dioxyde de carbone pur, la réaction de synthèse de l'aluminate MA est totale à 700°C. Cette synthèse a lieu entre l'oxycarbonate et l'alumine gamma par la réaction (5) à partir de 400°C, puis entre le carbonate et l'alumine gamma par la réaction (6) à partir de 550°C.

La synthèse de l'aluminate MA par réaction à l'état solide entre l'hydromagnésite et l'alumine gamma ne s'interprète donc pas par une seule réaction chimique mais par la succession des réactions (5) et (6) qui se produisent sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone.

D. L'aluminate de strontium

D.1. Etude thermodynamique

D.1.1. Diagrammes de phase et structure

Divers aluminates sont identifiés sur les diagrammes de phase publiés pour le système alumine-oxyde de strontium. Ces diagrammes sont reproduits sur la figure 12 [4]. On cite $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (SA_6), $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (SA_2), $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (SA), $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (S_3A), $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (S_4A).

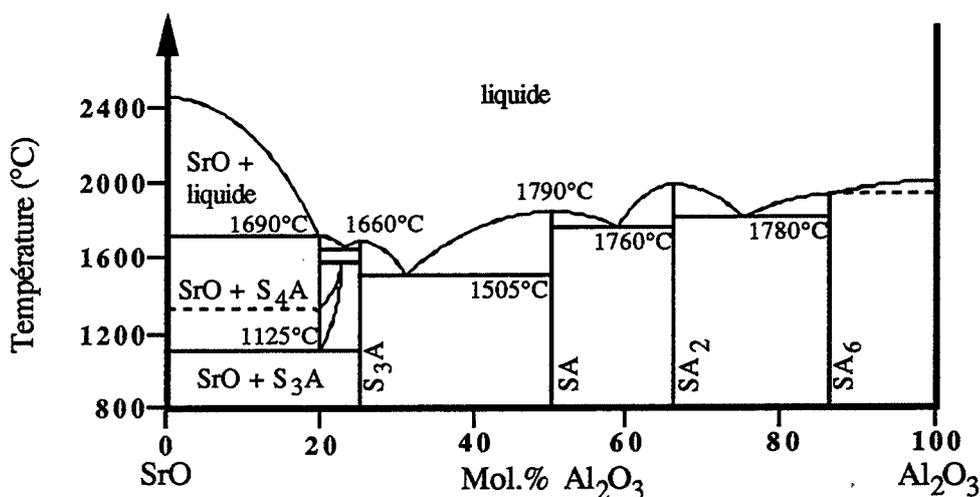


Figure 12 : Diagramme de phases du système alumine - oxyde de strontium d'après F. Massazza.

Du point de vue cristallographique, l'aluminate SA cristallise dans une structure de type tridymite à canaux occupés, comme cela est résumé par l'expression anglo-saxonne "stuffed tridymite" [5] [6] [12].

La tridymite est une variété polymorphique de la silice SiO_2 dans laquelle les tétraèdres SiO_4 reliés par leurs sommets forment de larges canaux non occupés [13]. Cette structure est schématisée sur la figure 13.

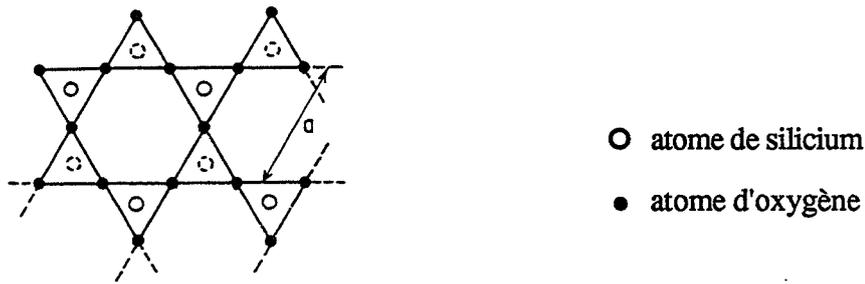
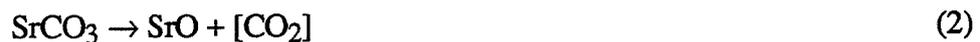
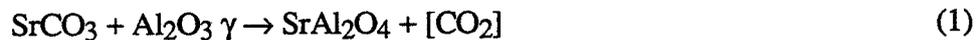


Figure 13 : Structure de la tridymite

Dans le cas de l'aluminate de strontium SrAl_2O_4 , les tétraèdres AlO_4 forment une structure comparable à celle de la tridymite et les canaux formés sont occupés par des cations Sr^{2+} . Dans cette structure hexagonale, les paramètres de maille de l'aluminate SA sont $a = 0,51 \text{ nm}$, $c = 0,849 \text{ nm}$ [5].

D.1.2. Conditions de formation

Des données numériques ne sont disponibles dans la littérature [7] [8] que pour le seul aluminate SA. Les deux réactions dont l'étude thermodynamique est possible sont donc la formation de l'aluminate SA par réaction entre le carbonate SrCO_3 et l'alumine gamma $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ (1) ainsi que la décomposition thermique du carbonate SrCO_3 (2).



La figure 14 reporte les variations des enthalpies molaires standard de réaction $\Delta_R H^\circ$ en fonction de la température, pour les réactions (1) et (2).

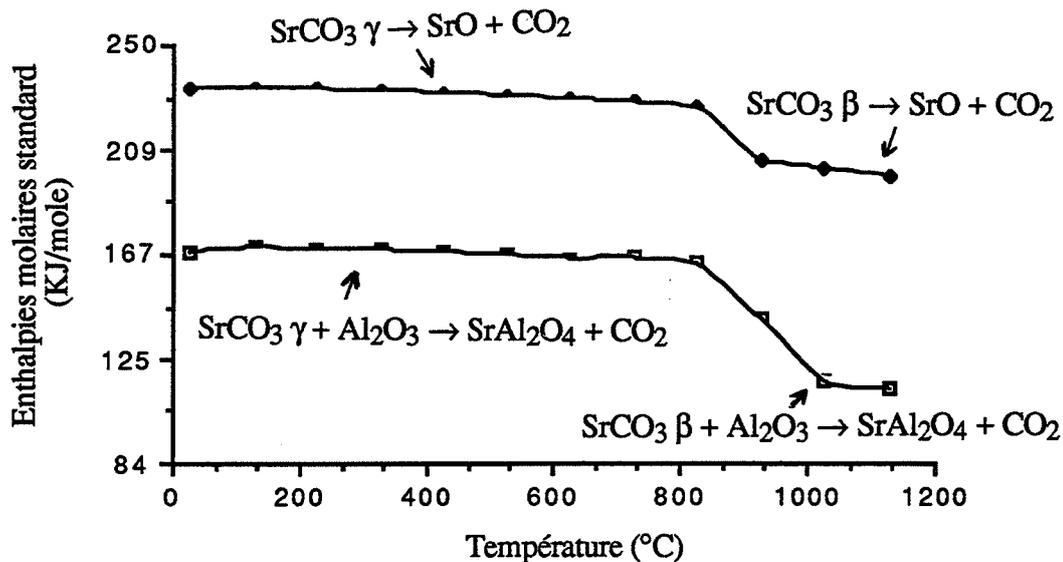


Figure 14 : Variations de l'enthalpie molaire standard $\Delta_R H^\circ$ de la réaction (1) ou (2) en fonction de la température

Ces variations d'enthalpies $\Delta_R H^\circ$ sont toujours positives quelle que soit la température : les réactions (1) et (2) se manifestent donc par des effets endothermiques sur tout le domaine de température étudié.

La figure 15 reporte les variations d'enthalpies libres molaires standard $\Delta_R G^\circ$ en fonction de la température.

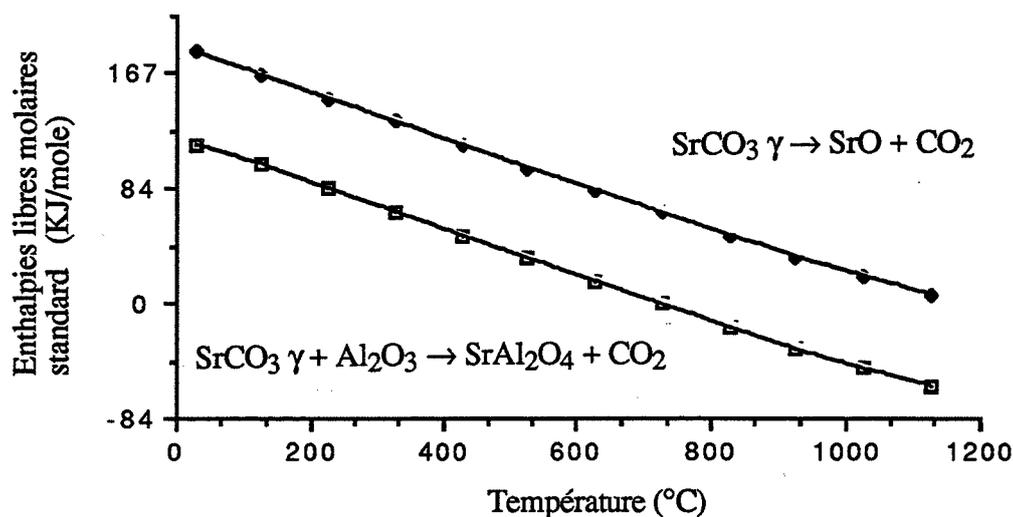


Figure 15 : Variations de l'enthalpie libre molaire standard $\Delta_R G^\circ$ de la réaction (1) ou (2) en fonction de la température

La variation d'enthalpie libre molaire standard de la réaction (1) prend une valeur négative pour les températures supérieures à 730°C. L'aluminate SA se forme donc spontanément à partir de cette température par cette réaction. Pour la même raison, la décomposition spontanée du carbonate par la réaction (2) ne se produit pas à des températures inférieures à 1130°C dans les conditions standards.

Nonobstant les effets cinétiques, il est donc clair que le carbonate de strontium réagit avec l'alumine gamma pour former l'aluminate SA avant de subir la décomposition en oxyde SrO.

D.2. Etude expérimentale : comportement thermique du carbonate de strontium et du mélange alumine gamma - carbonate de strontium.

D.2.1. Etude par analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Le tracé des thermogrammes pour le carbonate seul dans la nacelle sous balayage d'air (Figure 16a) ou de dioxyde de carbone pur (Figure 16b), présente 2 pics endothermiques :

- à 920°C sous air ou sous dioxyde de carbone : ce pic est attribué à la transition polymorphique du carbonate forme γ (maille orthorhombique) \rightarrow forme β (maille hexagonale)
- de 950°C à 1150°C sous air (1220 à 1330°C sous dioxyde de carbone) : ce pic large est attribué à la décomposition du carbonate SrCO_3 en oxyde SrO par la réaction (2).

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [14] [13]. Conformément à la loi de déplacement des équilibres, en présence d'une atmosphère de dioxyde de carbone pur, le carbonate de strontium est en équilibre à des températures plus élevées que lorsqu'il est en présence d'une atmosphère pauvre en dioxyde de carbone (air).

Le tracé des thermogrammes obtenus par A.T.D. pour le mélange carbonate de strontium - alumine gamma sous balayage d'air (Figure 16c), présente un pic endothermique à 280°C. Ce pic est attribué à un départ de la réaction de synthèse (1). Un deuxième pic endothermique déjà observé pour l'analyse de carbonate seul et attribué à la transition polymorphique $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate est détecté à 920°C.

Deux autres pics endothermiques sont détectés. Le premier, faiblement endothermique de 950°C à 1050°C, est dû à la poursuite de la réaction de synthèse (1). Le second, fortement endothermique s'explique par la superposition de l'effet thermique dû à la réaction de synthèse et de l'effet thermique dû à la décomposition du carbonate par la réaction (2).

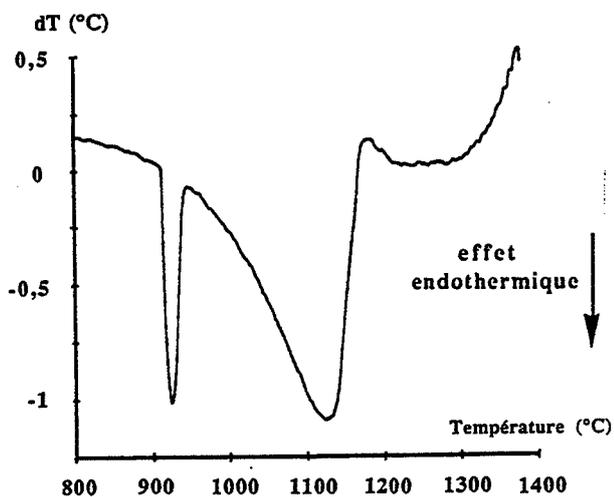


Figure 16a : Analyse thermique différentielle du carbonate de strontium sous balayage d'air

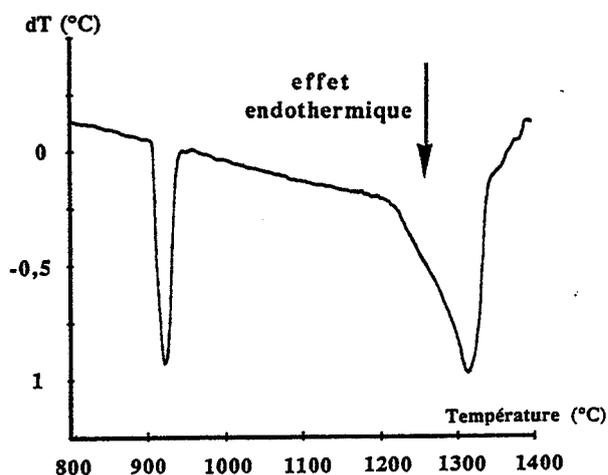


Figure 16b : Analyse thermique différentielle du carbonate de strontium sous balayage de CO₂ pur

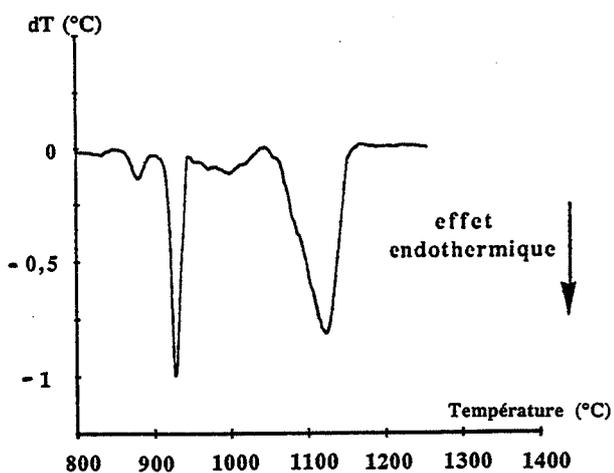


Figure 16c : Analyse thermique différentielle du mélange alumine gamma - carbonate de strontium sous balayage d'air

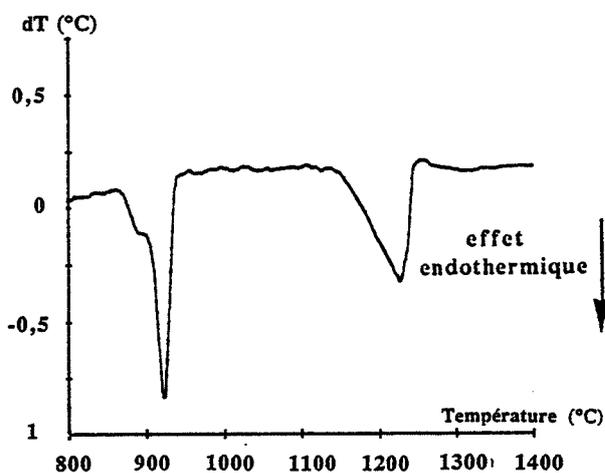


Figure 16d : Analyse thermique différentielle du mélange alumine gamma - carbonate de strontium sous balayage de CO₂ pur

La même analyse reproduite sous balayage de dioxyde de carbone pur permet de tracer le thermogramme de la figure 16d. Un épaulement endothermique est détecté sur le pic de transition polymorphique $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate. Cet effet thermique est expliqué par un départ de la réaction de synthèse (1) entre l'alumine et la forme basse température du carbonate. Il s'agit du même phénomène que celui correspondant au pic endothermique à 880°C observé lors de l'analyse du mélange sous balayage d'air, mais décalé légèrement en température par l'action du dioxyde de carbone.

Un troisième pic endothermique est détecté de 1140°C à 1240°C et s'explique par la superposition d'un effet thermique dû à la réaction de synthèse et d'un effet thermique dû à la décomposition du carbonate. La contribution de cette dernière reste cependant faible car la décomposition du carbonate seul ne se produit qu'à partir de 1220°C (Figure 16b) : à cette température, la majeure partie du carbonate a déjà réagi avec l'alumine.

D.2.2. Résultats obtenus par analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes obtenus pour l'analyse du carbonate seul dans la nacelle sont modifiés par la composition de l'atmosphère gazeuse.

Sous air statique (Figure 17a), la perte de masse liée à la décomposition débute vers 880°C et se caractérise par un point anguleux sur la courbe dérivée du signal de perte de masse à 884°C. La perte de masse à 1000°C atteint 1,3 % dans ces conditions expérimentales.

Sous atmosphère de dioxyde de carbone statique (Figure 17b), aucune perte de masse n'est détectée au cours du traitement thermique jusqu'à 1000°C.

Ces résultats sont conformes aux observations faites par A.T.D.

Lorsque l'analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum est réalisée sous air (Figure 17c), un début de perte de masse est observé à 840°C et coïncide avec le début du pic endothermique détecté à 880°C en A.T.D. dans des conditions expérimentales comparables. A 1000°C, la perte de masse atteint 5,2 %.

Au cours de l'analyse du même mélange chauffé sous dioxyde de carbone pur (Figure 17d), aucune perte de masse significative n'est détectée avant 960°C, cette perte de masse est de 0,4 % à 1000°C.

Ces résultats montrent que le carbonate de strontium réagit avec l'alumine gamma avant de se décomposer en oxyde, comme cela est prévu par l'étude thermodynamique.

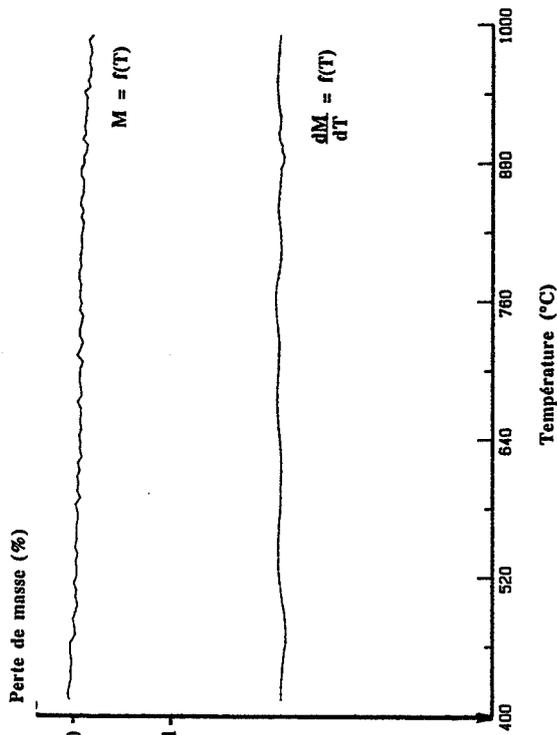


Figure 17b : Analyse thermogravimétrique du carbonate de strontium sous balayage de CO₂ pur

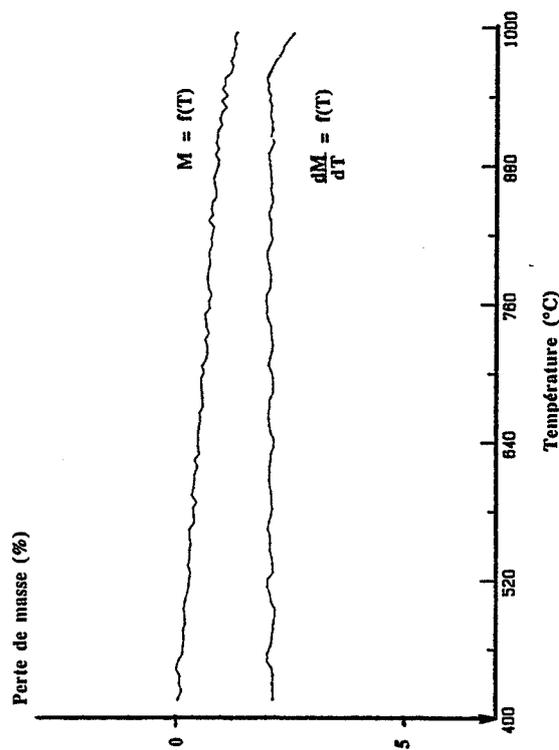


Figure 17b : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - carbonate de strontium sous balayage de CO₂ pur

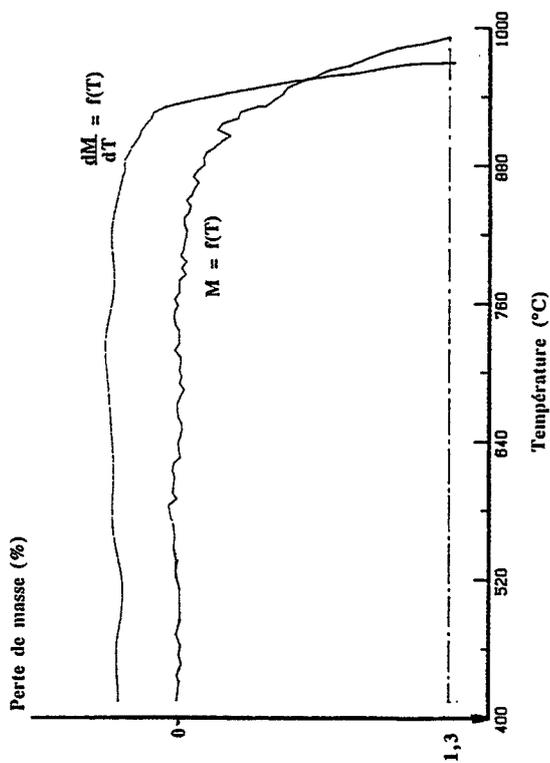


Figure 17a : Analyse thermogravimétrique du carbonate de strontium sous balayage d'air

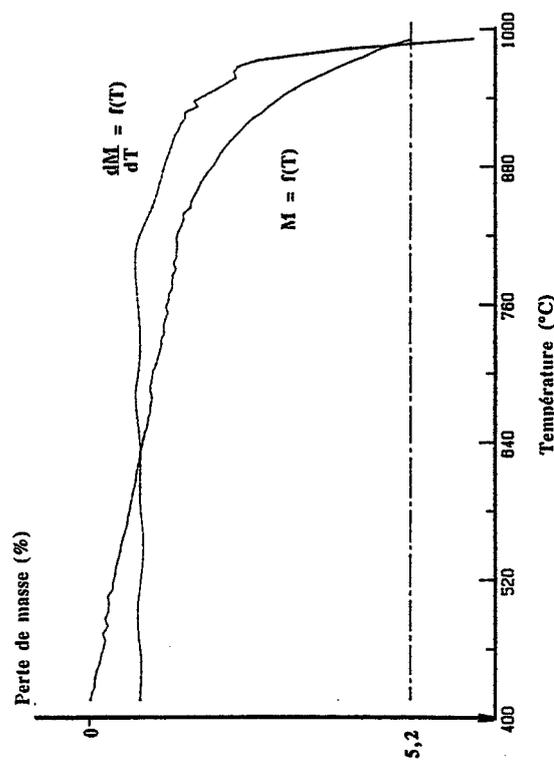


Figure 17c : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - carbonate de strontium sous balayage d'air

D.2.3. Résultats obtenus par diffraction de rayons X à haute température

Les diagrammes d'évolution des fractions massiques des constituants en fonction de la température sont reproduits sur la figure 18.

Le carbonate de strontium analysé seul sous balayage d'air (Figure 18a) se transforme en oxyde de strontium de 900°C à 1100°C. La décomposition du carbonate est totale à cette température et la forme polymorphique haute température (forme β hexagonale) n'est pas observée au cours de la décomposition.

La même analyse reproduite sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figure 18b) révèle la disparition de la forme basse température du carbonate (forme γ orthorhombique) entre 900°C et 1100°C. La forme haute température est observée à partir de 900°C et se décompose en oxyde à partir de 1200°C. La décomposition est rapide après 1200°C, elle est totale à 1300°C.

Lors de l'analyse du mélange alumine gamma-carbonate sous balayage d'air (Figure 18c), l'aluminate SA est détecté à partir de 850°C, mais la réaction ne se développe vraiment qu'entre 1000°C et 1100°C (la fraction massique de l'aluminate SA passe de 20 % à 80 % entre ces deux températures). Tout comme lors de l'étude du carbonate seul dans les mêmes conditions expérimentales, la forme haute température du carbonate n'est pas observée. A partir de 1100°C sont détectées des raies de diffraction attribuées à l'aluminate S₃A. La fraction massique de ce nouvel aluminate atteint 20 % à 1250°C, et se maintient jusqu'à la fin du chauffage à 1400°C.

Une analyse du même mélange sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figure 18d) met en évidence la transition polymorphique du carbonate $\gamma \rightarrow \beta$ entre 900°C et 1100°C, résultat confirmant les observations faites lors de l'étude du carbonate seul dans les mêmes conditions expérimentales. L'aluminate SA est détecté dès 850°C mais ne se forme massivement qu'entre 1050°C (fraction massique = 20 %) et 1200°C (fraction massique = 100 %). L'aluminate S₃A n'est pas détecté dans ces conditions expérimentales, le produit de réaction est exclusivement constitué d'aluminate SA.

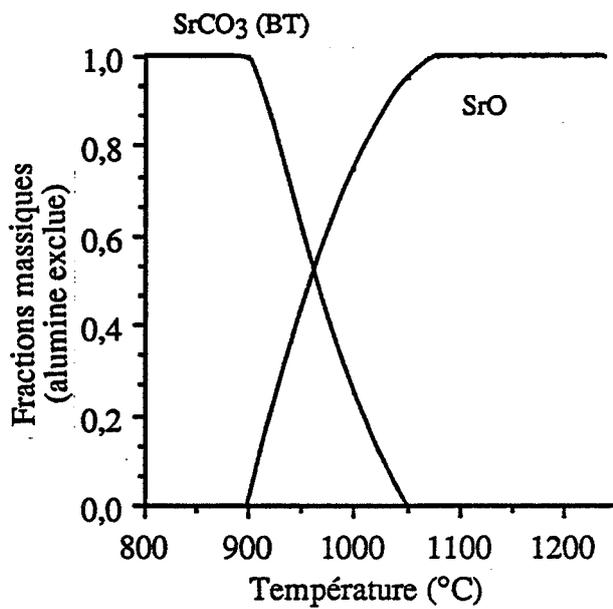


Figure 18a : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la décomposition du carbonate de strontium sous balayage d'air

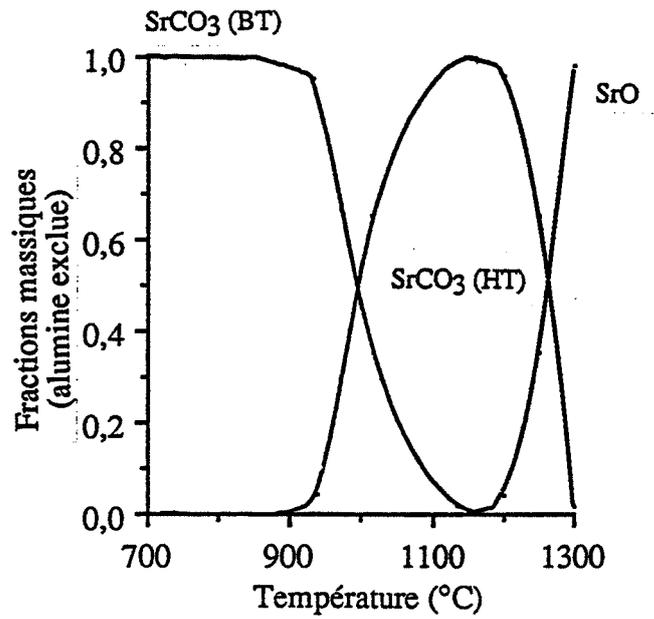


Figure 18b : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la décomposition du carbonate de strontium sous balayage de CO_2 pur

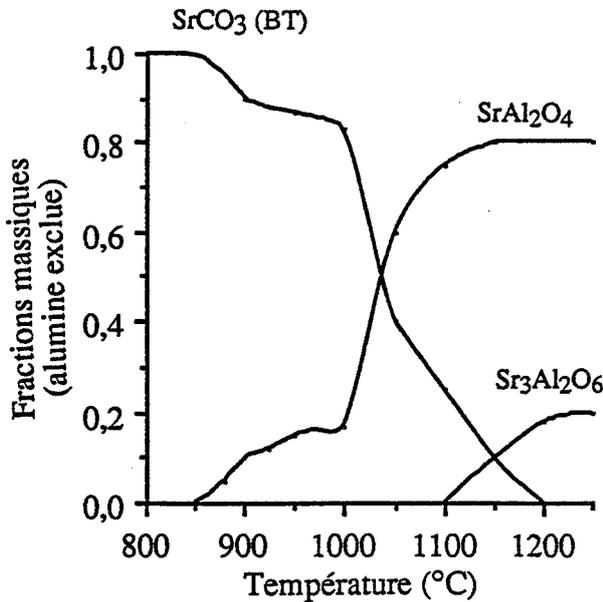


Figure 18c : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la réaction entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma sous balayage d'air

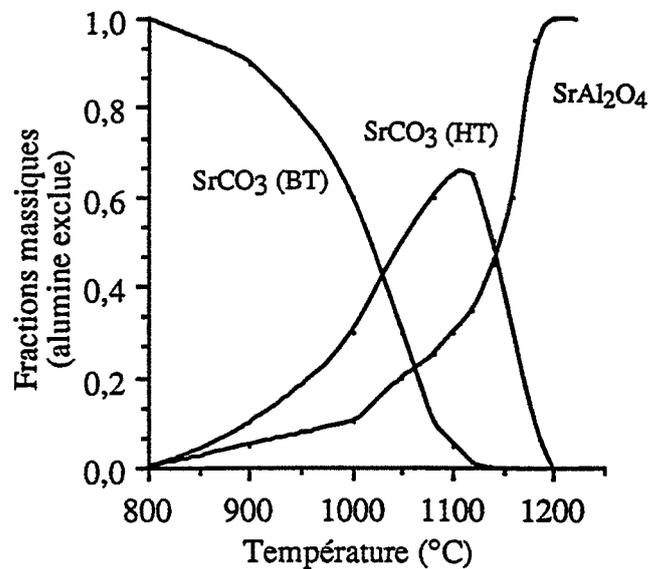


Figure 18d : Fractions massiques en fonction de la température au cours de la réaction entre le carbonate de strontium et l'alumine gamma sous balayage de CO_2 pur

D.3. Conclusion sur le système alumine gamma - carbonate de strontium

L'étude du comportement thermique du mélange réactionnel par chacune des trois techniques d'analyse A.T.D., A.T.G., D.R.X.H.T. est homogène. Ces trois techniques sont complémentaires.

Deux conclusions importantes se dégagent de cette étude :

- Lorsque l'atmosphère réactionnelle est constituée d'air ou de dioxyde de carbone, la synthèse de l'aluminate SA débute vers 880°C, mais ne se produit en masse qu'à partir de 1000°C sous air, 1050°C sous dioxyde de carbone.
- Sous atmosphère de dioxyde de carbone pur, l'aluminate SA est le seul produit de réaction, alors que sous atmosphère d'air, un deuxième aluminate S₃A est présent dans le produit final (10 % de la fraction massique).

Le dioxyde de carbone déplace donc la réaction de synthèse vers les hautes températures mais permet d'éviter la formation dans le mélange et la présence enfin de réaction de l'aluminate S₃A. Dans tous les cas, la première espèce réagissante est le carbonate SrCO₃ et non l'oxyde SrO, comme le prévoyait l'étude thermodynamique.

E. Bibliographie

- [1] P.P. Budnikov, A.A. Zvyagil'skiy
Ogneupory, 20 (1961), 525
- [2] A.D. Fedoseyev
Ogneupory, 26 (1961), 285
- [3] M. Dauzat
Thèse Saint-Etienne (1989)
- [4] M. Levin, R. Robbins, H. Mac Murdie
Phase diagrams for ceramist, The Am Ceram Soc. Columbus USA (1974) 2nd Ed
- [5] O. Müller, R. Roy
The major ternary structural family, Springer-Verlag, Berlin, (1974)
- [6] O. Henning, K. Volke
Wiss. Z. Hochsch. Architektur. U. Bauw. Weimar, 5 (1966), 557
- [7] D.R. Stull, H. Prophet
Janaf thermochemical tables, National Bureau of Standards, 2nd Ed (1971)
- [8] I. Barin, O. Knacke
Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin, (1973)

- [9] C.W. Beck
Am. Mineralogist, 35 (1950), 985
- [10] P. Pascal
Nouveau traité de chimie minérale, Tome IV p 135, Masson, (1958)
- [11] C.N.R. Rao, K.S. Pitzer
J. Phys. Chem. 64 (1960), 282
- [12] O. Henning
Wiss. Z. Hochsch. Architektur. U. Bauw. Weimar, 3 (1968), 315
- [13] P. Pascal
Nouveau traité de chimie minérale, Tome VIII p 75, Masson, (1965)
- [14] R.M. Gruver
J. Am. Ceram. Soc., 33 (1950), 96

CHAPITRE IV :

L'aluminate de baryum

A. Etude thermodynamique

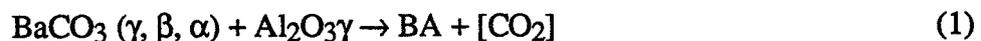
De nombreux aluminates sont mentionnés sur les diagrammes de phase des systèmes alumine - oxyde de baryum [1], aluminate B₃A - oxyde de baryum [2], ou aluminate BA - alumine [3] [4] [5] représentés sur la figure 1.

Tous présentent des clichés de diffraction de rayons X particuliers et font chacun l'objet d'une fiche ASTM [6]. Il ne s'agit pas de solutions solides, mais bien de phases distinctes . On cite :

Nom		Fiche A.S.T.M
BaAl ₁₂ O ₁₉	BA ₆	33-0128 (phase I)
BaAl ₂ O ₄	BA	33-0129 (phase II)
Ba ₃ Al ₂ O ₆	B ₃ A	17-0306
Ba ₄ Al ₂ O ₇	B ₄ A	25-0075
Ba ₅ Al ₂ O ₈	B ₅ A	28-0120
Ba ₇ Al ₂ O ₁₀	B ₇ A	28-0591
Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	B ₈ A	28-0627
Ba ₁₀ Al ₂ O ₁₃	B ₁₀ A	28-0121

Les données thermodynamiques qui correspondent à chaque aluminate ne sont pas toutes disponibles dans la littérature [7] [8]. Ces données existent seulement pour les aluminates BA et B₃A. Les réactions dont l'étude peut être envisagée sont donc les réactions de formation de ces deux aluminates entre le carbonate de baryum et l'alumine gamma ainsi que la réaction de décomposition thermique du carbonate.

- Réaction de formation de l'aluminate BA entre le carbonate et l'alumine :



- Réaction de formation de l'aluminate B₃A entre l'aluminate BA et le carbonate :



- Réaction de formation de l'aluminate B₃A entre le carbonate et l'alumine :



- Réaction de décomposition thermique du carbonate :



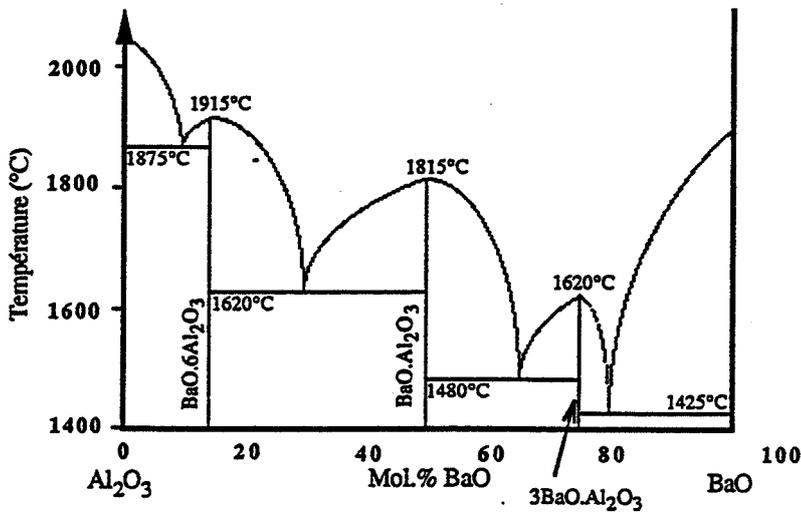


Figure 1a : Diagramme de phase du système alumine - oxyde de baryum d'après G. Purit

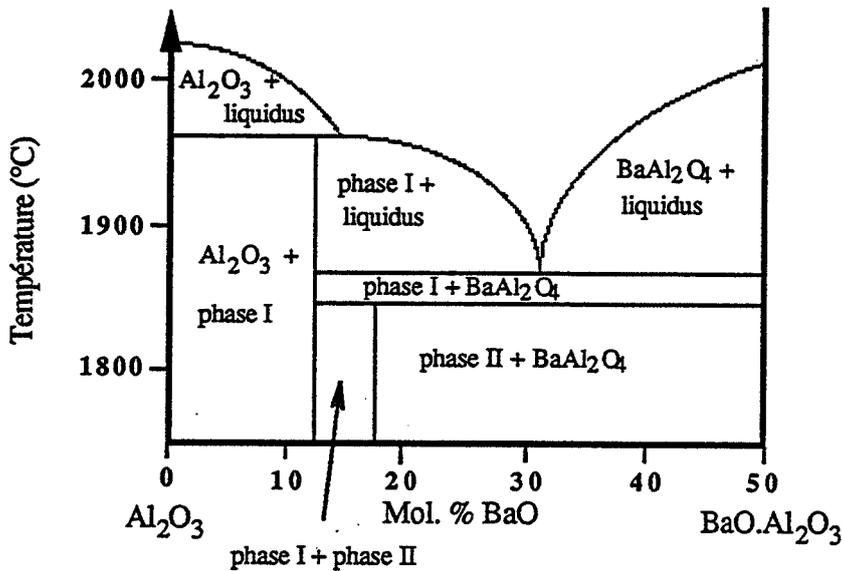


Figure 1b: Diagramme de phase du système alumine-aluminate BA d'après Kimura

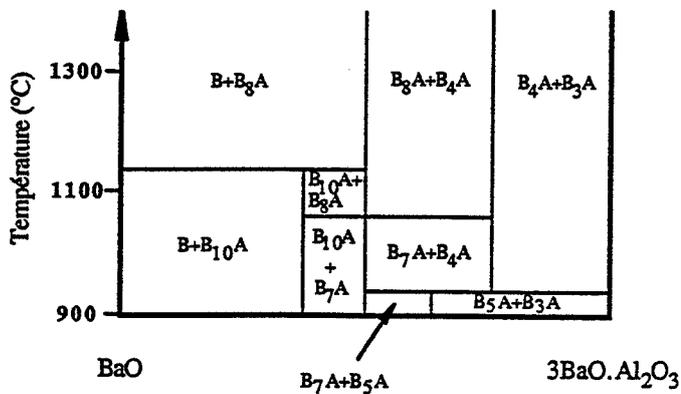


Figure 1c : Diagramme de phase du système aluminate B₃A-oxyde de baryum d'après Appendino.

La figure 2 reporte les variations des enthalpies molaires standard $\Delta_R H^\circ$ des réactions (1), (2), (3) et (4) en fonction de la température. Elles sont toutes positives, les réactions se manifestent donc par des phénomènes endothermiques.

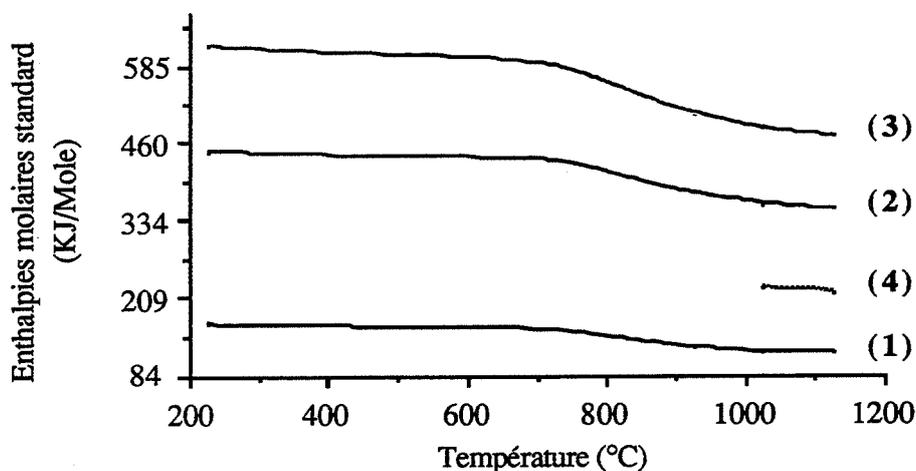


Figure 2 : variations de l'enthalpie molaire standard des réactions (1), (2), (3) et (4) en fonction de la température

La figure 3 reporte les variations des enthalpies libres molaires standard $\Delta_R G^\circ$ de ces mêmes réactions en fonction de la température. La réaction (1) s'effectue spontanément si $\Delta_R G^\circ < 0$, soit au-dessus de 580°C. De même, les réactions (2) et (3) produisent l'aluminate B₃A respectivement à partir de 1050°C et 900°C. Quant à la forme haute température du carbonate (forme alpha), elle est vraisemblablement stable dans les conditions standard (pression totale de dioxyde de carbone = 100 KPa) jusqu'à 1200°C, mais ses données thermodynamiques ne sont pas disponibles au-delà de cette température.

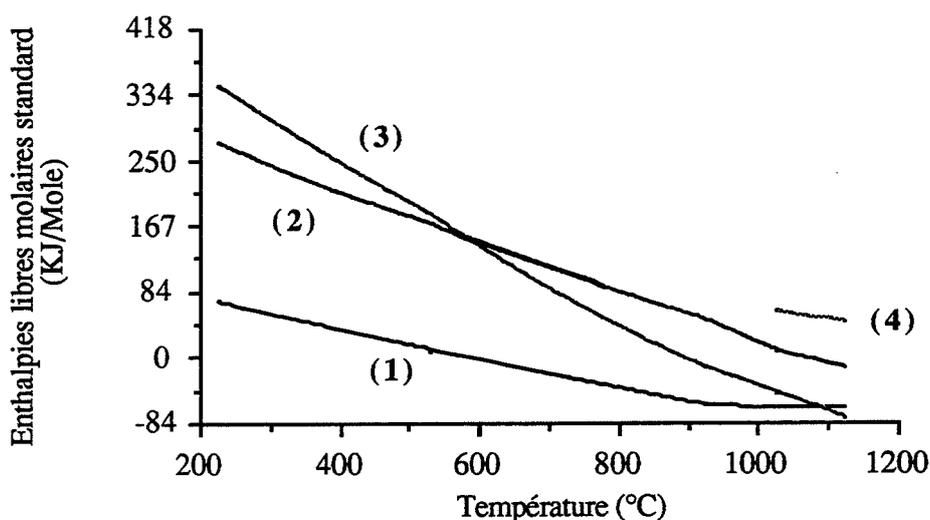


Figure 3 : variation de l'enthalpie libre molaire standard des réactions (1), (2), (3) fonction de la température

Dans les conditions standard, l'aluminate BA est donc le premier produit formé à partir de 580°C, il se forme par réaction entre l'alumine gamma et le carbonate de baryum. L'aluminate B₃A peut être observé à partir de 900°C si la réaction est contrôlée thermodynamiquement par la réaction (3). Dans le cas d'un contrôle cinétique, B₃A apparaîtrait à une température supérieure à 1080°C par la réaction (2). Dans les deux cas, le carbonate de baryum BaCO₃ est la première espèce réagissante et non l'oxyde.

En ce qui concerne la structure cristalline, l'aluminate de baryum BA cristallise dans une structure tridymite à canaux occupés similaire à celle déjà décrite pour l'aluminate de strontium SA au chapitre III. § D.1.1. L'aluminate BA est le composé type de cette structure [9] [10] [11] [12] [13].

La structure cristalline n'est pas déterminée pour tous les aluminates à forte teneur en baryum (B_xA, x>2). Seules les structures des aluminates B₄A et B₇A sont connues [14].

Les hexaaluminates "BA₆" phase I ou phase II possèdent des structures cristallines particulières dérivées de la structure alumine β. Ces structures n'ont été déterminées que récemment en raison de l'intérêt suscité actuellement par ces composés [15] [16] et sont décrites de façon plus approfondie en annexe 4.

B. Etude expérimentale : comportement thermique du carbonate de baryum et du mélange stoechiométrique alumine γ - carbonate de baryum

Le carbonate de baryum BaCO₃ est un produit Merck à 99 % minimum en masse. Il est formé de grains tous identiques qui ont la forme de cylindres de diamètre constant égal à 0,5 micromètre en moyenne et de longueur variant de 5 à 10 micromètres.

B.1. Analyse thermique différentielle

L'étude du carbonate seul dans la nacelle sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone pur permet d'obtenir les thermogrammes tracés sur la figure 4. Ceux-ci présentent quatre caractéristiques :

- Un pic endothermique à 807°C sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone pur, dû à la transformation polymorphique de la forme gamma rhomboédrique en forme bêta orthorhombique [17] [18] [19].
- Un pic faiblement endothermique à 956°C sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone pur, dû à la transformation polymorphique de la forme bêta orthorhombique en forme alpha cubique [17] [18] [19] [20].

- Un large pic endothermique à partir de 1150°C sous balayage d'air, attribué à la décomposition spontanée de la forme haute température du carbonate par la réaction (4). D'après la littérature, il se formerait un eutectique composé de 64 % de carbonate de baryum en moles [2], c'est-à-dire correspondant approximativement à la formule $2\text{BaCO}_3 \cdot \text{BaO}$ [18] [21]. Par souci de simplification, nous considérons et notons cet intermédiaire BaO.
- Une forte exothermicité à partir de 1215°C sous balayage d'air à partir de 1315°C sous balayage de dioxyde de carbone pur. Cet effet thermique est dû à l'attaque bien connue du platine de la nacelle par l'oxyde de baryum issu de la décomposition du carbonate [22] [23] [2]. Il y a formation au cours de cette attaque de composés tels que $4\text{BaO} \cdot \text{PtO}_2$.

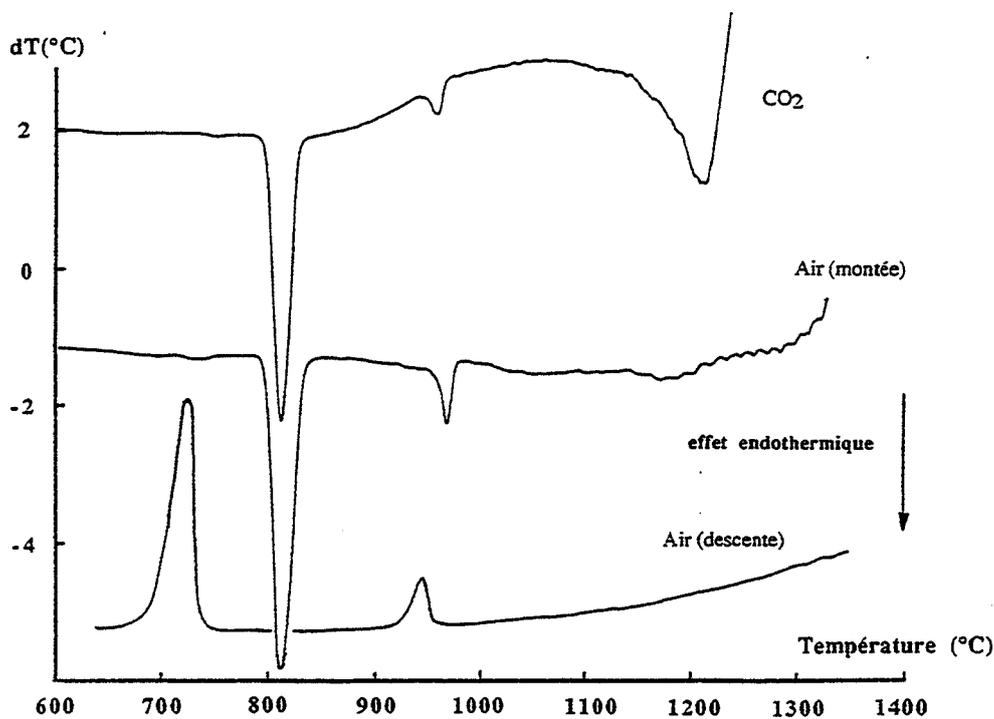


Figure 4 : Analyse thermique différentielle du carbonate de baryum seul sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur. Les thermogrammes sont tracés en montée, puis en descente de température

Remarque :

L'étude du refroidissement par analyse thermique différentielle permet de mettre en évidence l'inversabilité des transformations polymorphiques ainsi que le décalage des pics exothermiques vers les basses températures lors du refroidissement. Ces décalages s'expliquent classiquement par le retard au changement d'état.

L'étude par analyse thermique différentielle du mélange réactif sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur (Figure 5) met en évidence sur les thermogrammes un large épaulement du pic de transformation polymorphique $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate à 780°C. Cet épaulement ne figure pas sur le thermogramme tracé pour le carbonate seul et ne correspond à aucun effet thermique dû à l'alumine (Chapitre III § B). Il est donc lié à une réaction chimique débutant à 775°C.

Les pics dûs aux transformations polymorphiques du carbonate à 807°C ($\gamma \rightarrow \beta$) et 956°C ($\beta \rightarrow \alpha$) sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur attestent de la présence de carbonate qui n'a pas réagi. De même, le large pic endothermique de 1100°C à 1200°C sous balayage d'air (1320°C à 1350°C sous balayage de dioxyde de carbone) peut être attribué à la décomposition du carbonate et/ou à une réaction de synthèse.

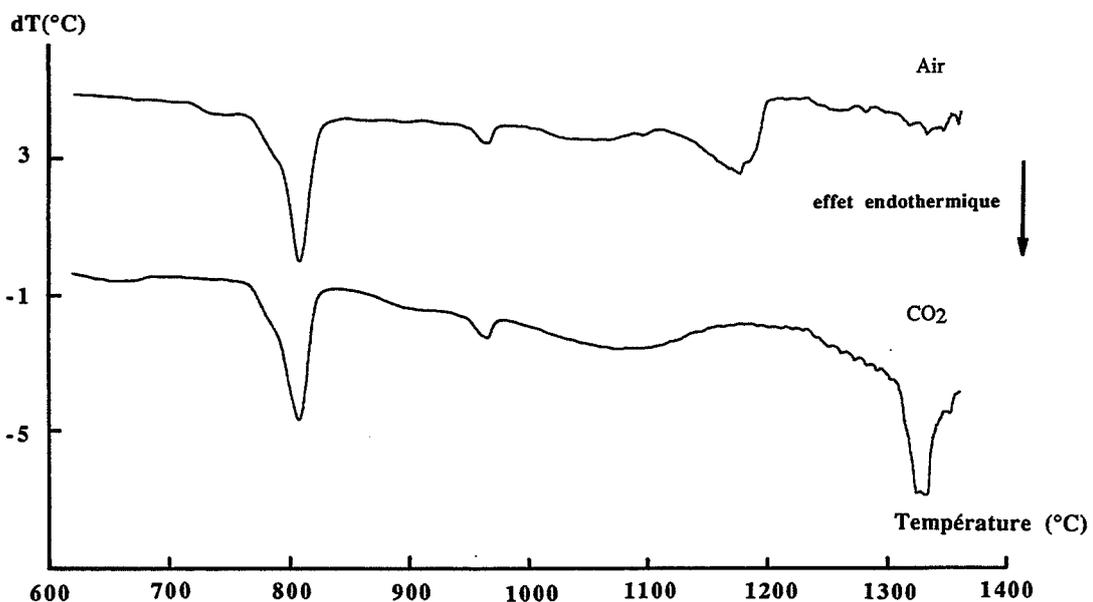


Figure 5 : Analyse thermique différentielle du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous balayage d'air ou de dioxyde de carbone pur.

La synthèse n'est donc pas achevée avant 1200°C sous balayage d'air, ou avant 1350°C sous balayage de dioxyde de carbone pur. Pour les deux gaz de balayage, la synthèse semble achevée à 1350°C pour deux raisons :

- Le pic exothermique de transformation de l'alumine γ en alumine α n'est pas observé, ce qui témoigne de la consommation de ce réactant.
- Le thermogramme d'un échantillon ayant déjà subi un cycle de chauffage ne révèle pas de phénomènes thermiques. Il n'y a donc plus de carbonate dans le milieu réactionnel comme cela est observé lors de l'étude du carbonate seul.

B.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse du carbonate seul sous air statique (Figure 6a) ne révèle pas de perte de masse significative de la décomposition avant 925°C. Dans les conditions expérimentales de l'A.T.G., la décarbonatation n'est pas achevée à 1000°C, température pour laquelle le carbonate a subi une perte de masse de 5,6 %. Une analyse similaire sous atmosphère statique de dioxyde de carbone pur jusqu'à 1000°C ne révèle aucune perte de masse (Figure 6b) tandis que sous pression d'air de un Pascal, toujours dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 6c), la décomposition débute vers 700°C d'après la courbe dérivée et est achevée pour 94% à la température de 980°C, ce qui correspond à une perte de masse de 21 %. Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique sous atmosphère statique d'air ou de dioxyde de carbone pur sont homogènes avec ceux obtenus par analyse thermique différentielle dans des conditions expérimentales voisines.

L'analyse thermogravimétrique du mélange réactif réalisée sous air ou sous dioxyde de carbone pur ou sous vide fournit respectivement les thermogrammes des figures 7a, 7b, 7c.

Sous air statique, la perte de masse débute aux alentours de 790°C (point anguleux sur la courbe dérivée) mais n'est que de 7,75 % de la masse initiale à 950°C. La transformation n'est donc pas achevée à cette température.

Sous dioxyde de carbone statique pur, un début de perte de masse est observé vers 845°C d'après la perturbation de la courbe dérivée du signal de perte de masse à cette température, et la perte de masse en fin d'expérience à 1000°C n'est que de 2,6 % de la masse initiale.

Sous une pression d'air de 1 Pascal, la perte de masse est beaucoup plus rapide, elle débute vers 700°C et s'achève à 950°C. La transformation est pratiquement achevée à cette température puisque la perte de masse atteint 13,7 %, ce qui correspond à un degré d'avancement de 93 %.

En confrontant les résultats des analyses thermogravimétriques du carbonate seul avec les résultats des analyses du mélange réactif, on constate que la perte de masse commence toujours plus bas en température dans le cas du chauffage du mélange réactif.

L'alumine réagit par conséquent avec le carbonate de baryum et non avec l'oxyde. Cette constatation peut également être faite à partir des thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle (§ B.1.), elle correspond aux résultats de la littérature [21] et est conforme aux prévisions de l'étude thermodynamique (§ A).

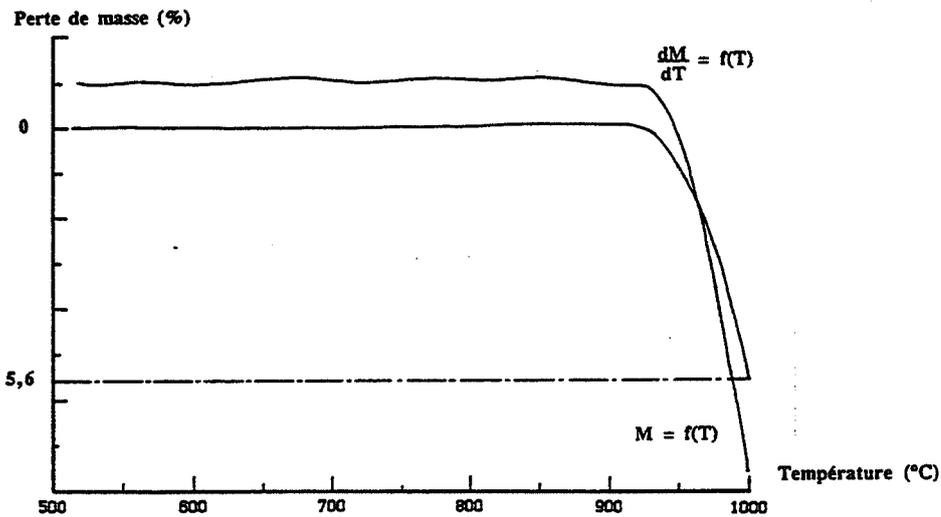


Figure 6a : Analyse thermogravimétrique du carbonate de baryum seul sous air statique.

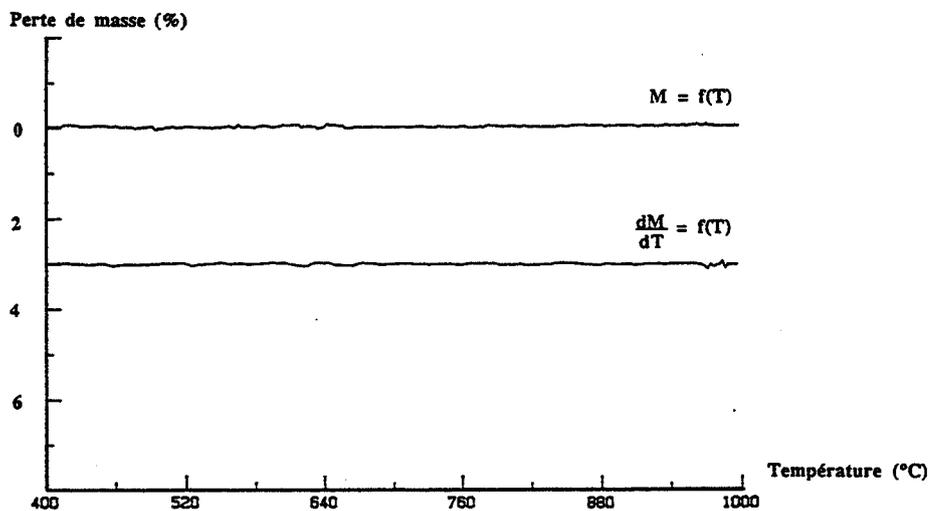


Figure 6b : Analyse thermogravimétrique du carbonate de baryum seul sous dioxyde de carbone statique pur.

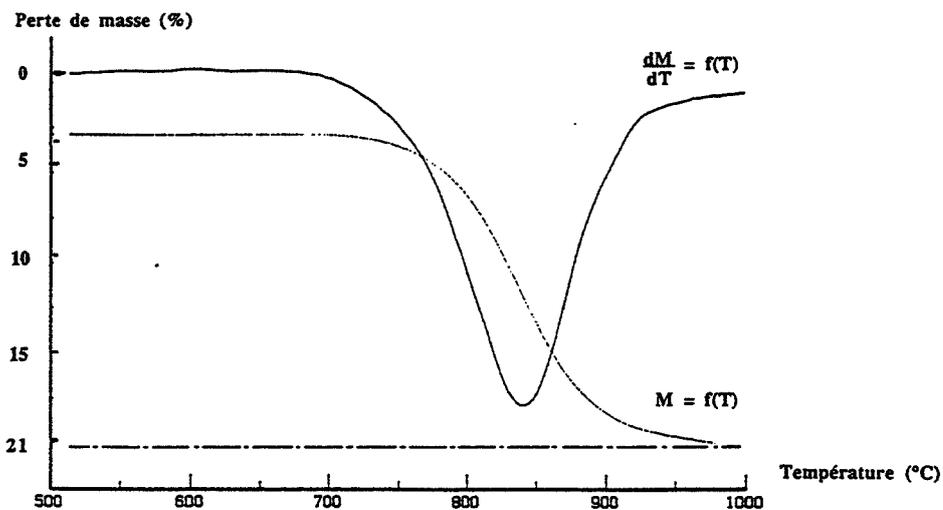


Figure 6c: Analyse thermogravimétrique du carbonate de baryum seul sous une pression d'air de un Pascal.

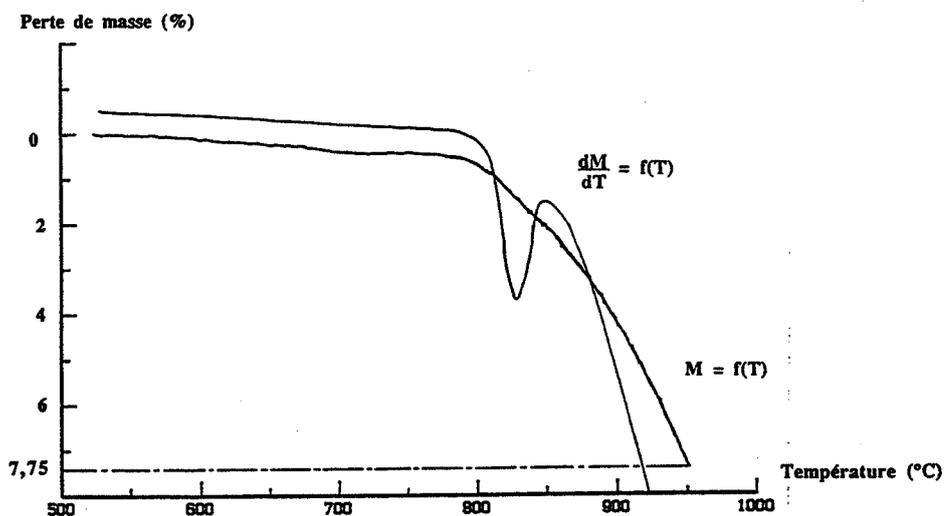


Figure 7a : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous air statique.

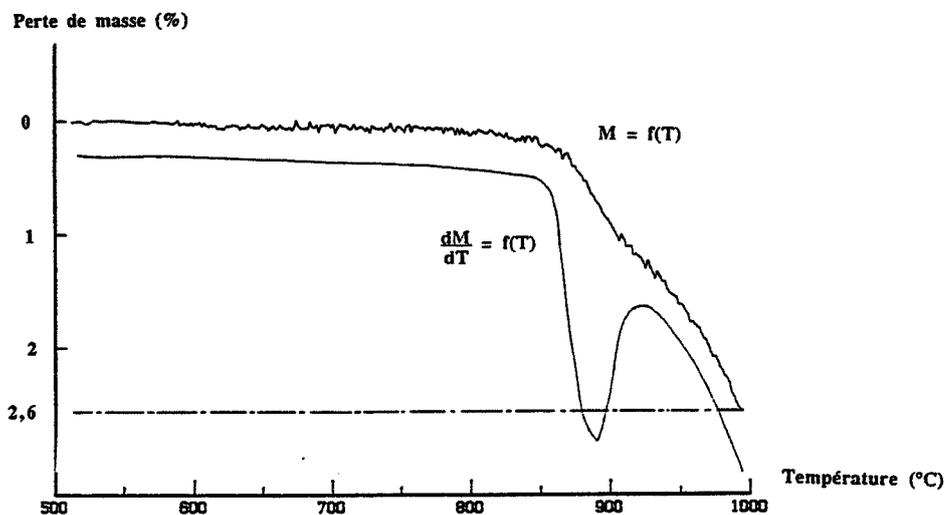


Figure 7b : Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous dioxyde de carbone statique pur.

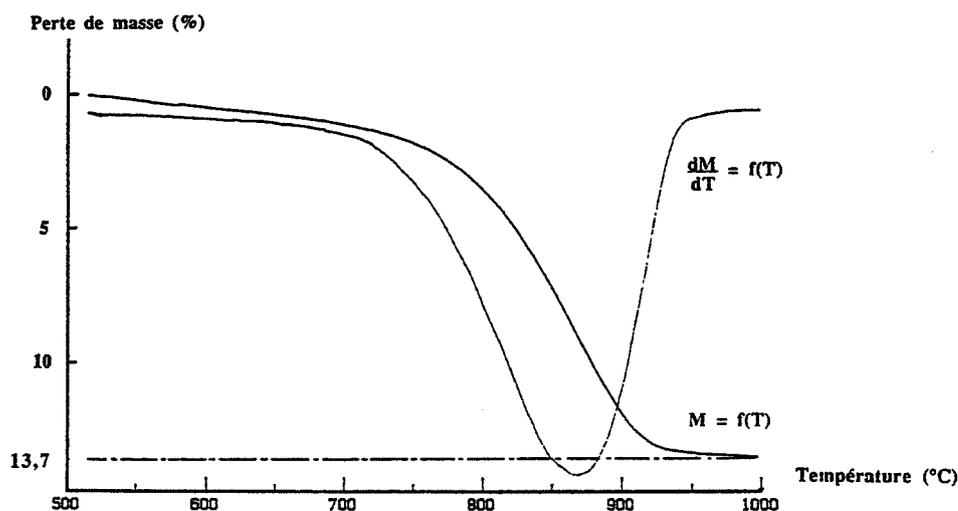


Figure 7c: Analyse thermogravimétrique du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous une pression d'air de un Pascal.

B.3. Etude par diffraction de rayons X à haute température

Le diagramme qui représente l'évolution des fractions massiques (hors alumine) des espèces cristallines en fonction de la température lors de l'analyse du carbonate seul sous balayage de dioxyde de carbone pur est reproduit sur la figure 8. La construction de ce type de diagramme d'après les intensités des pics de diffraction est détaillée en annexe 3.

La transformation polymorphique de la forme gamma (basse température) en forme bêta (haute température) est observée à partir de 800°C jusqu'à 1000°C. Ce large intervalle de température peut être expliqué par une germination lente de la forme haute température, ainsi que par une mauvaise homogénéité de la température dans la zone où l'échantillon est analysé.

La transition entre la forme bêta et la forme alpha (très haute température) qui devrait être observée à 956°C est mal détectée en raison de la similitude entre les raies de ces deux formes polymorphiques du carbonate : les clichés de diffraction sont pratiquement identiques sur le secteur angulaire balayé pendant les mesures. Une observation sur un secteur angulaire plus large permettrait de faire la différence entre ces deux formes polymorphiques, mais des contraintes liées aux conditions expérimentales l'interdisent. Ces deux variétés polymorphiques α et β sont donc désignées par ($\beta + \alpha$).

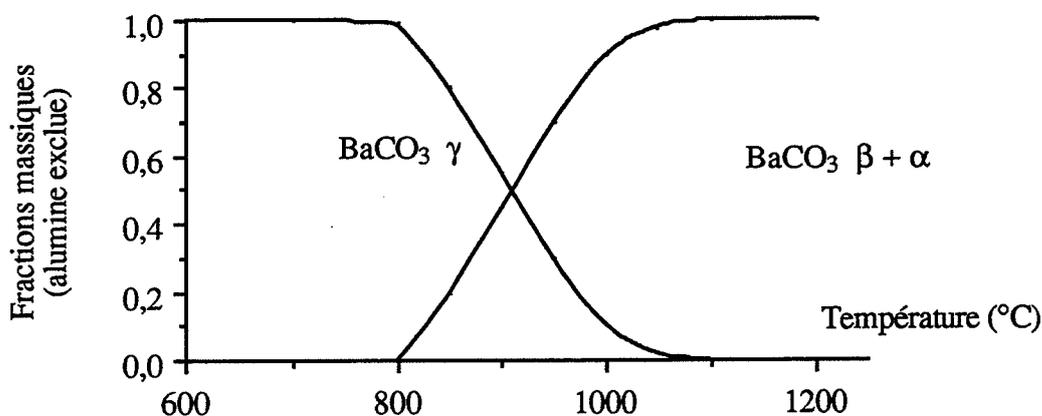


Figure 8 : Analyse du carbonate de baryum seul sous balayage de dioxyde de carbone pur par diffraction de rayons X à haute température

La répétition de cette analyse sous balayage d'air n'apporte aucune autre information, et révèle l'attaque du thermocouple en platine par l'oxyde de baryum comme lors des analyses thermiques différentielles du carbonate seul (§ B.1).

Les diagrammes qui représentent les variations de la fraction massique de chaque espèce cristalline en fonction de la température pour l'analyse du mélange réactif sont reproduits sur les figures 9a, 9b 9c. Ils correspondent respectivement à un balayage d'air, de dioxyde de carbone pur ou à une pression d'air de l'ordre du Pascal.

Sous balayage d'air (Figure 9a), les diffractogrammes révèlent la présence de l'aluminate BA à 900°C, mais aucune température précise de début de réaction ne peut être déduite par cette technique car la teneur limite de détection d'une espèce dans un mélange de poudre est de l'ordre de 5 % en fraction massique. La littérature [26] signale de plus au début de la réaction la formation de très petits cristallites d'aluminate BA dont la détection est difficile. On peut donc penser que la réaction de formation de l'aluminate BA débute un peu plus bas en température comme l'indique par ailleurs la littérature [27].

De 900°C à 1000°C, la formation de l'aluminate BA est rapide, la fraction massique de BA dans le mélange passe de 5 % à 95 % entre ces deux températures. Cette forte réactivité du mélange à ces températures correspond au pic obtenu par analyse thermique différentielle avant 1100°C dans des conditions expérimentales voisines.

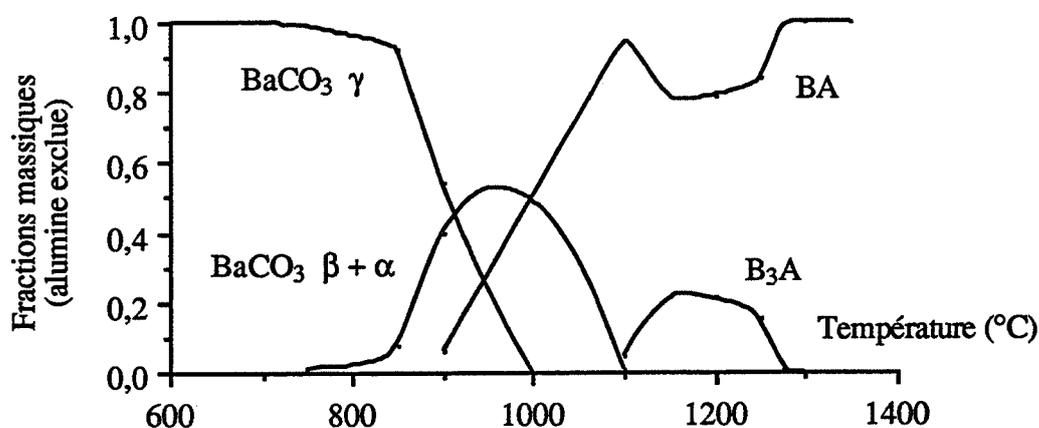


Figure 9a : Analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous balayage d'air par diffraction de rayons X à haute température.

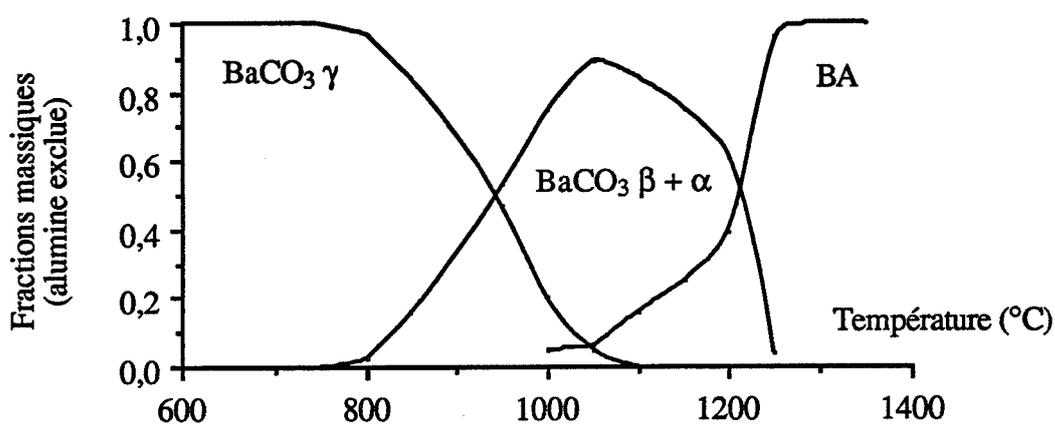


Figure 9b : Analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous balayage de dioxyde de carbone pur par diffraction de rayons X à haute température.

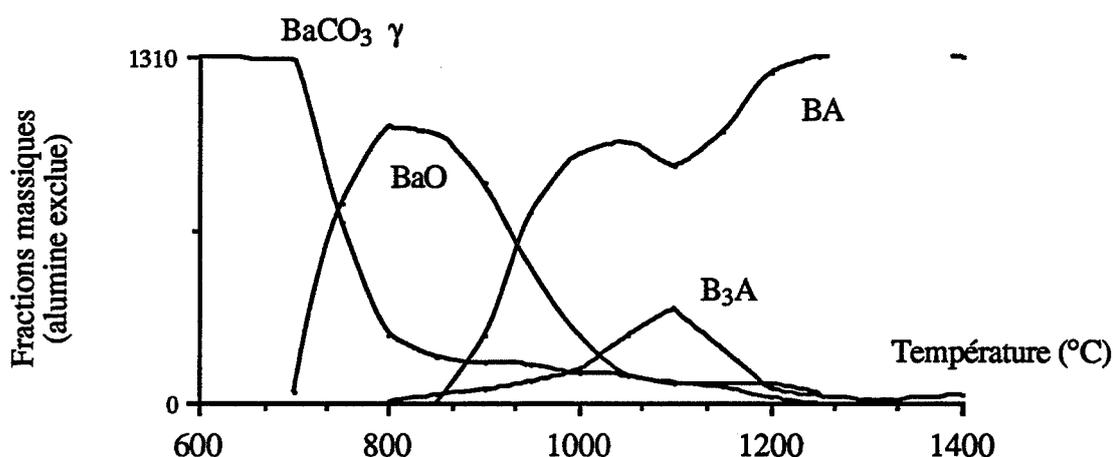


Figure 9c : Analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum sous une pression de un Pascal par diffraction de rayons X à haute température.

De 1100°C à 1175°C, le diagramme révèle une diminution de la fraction massique de l'aluminat BA ainsi que la formation d'un nouvel aluminat noté B₃A, plus riche en baryum. Lorsqu'à 1200°C, tout le baryum se trouve combiné dans B₃A ou BA, alors B₃A peut se décomposer par réaction avec l'alumine en excès pour former l'aluminat BA, produit de réaction thermodynamiquement le plus stable et qui correspond à la stoechiométrie du mélange de départ.

L'aluminat BA est le premier produit de réaction qui se forme dans le mélange en accord avec la littérature [26] [28] [29] [30].

Un problème se pose lorsque l'aluminat B₃A se forme, car aucune raie de diffraction de carbonate de baryum ni d'oxyde de baryum n'est détectée lors de la transformation du mélange. D'où provient le baryum nécessaire à l'élaboration de B₃A ? Il faut accepter le fait que la décomposition thermique du carbonate conduit à de très fines particules d'oxyde de baryum qui produisent un élargissement très important des raies de diffraction X. L'oxyde de baryum BaO échappe ainsi à l'analyse.

Dans ces conditions expérimentales, le produit de réaction est constitué uniquement d'aluminat BA après décomposition totale de l'aluminat intermédiaire B₃A.

Lorsque l'analyse est reproduite sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figure 9b), l'aluminat BA n'est pas détecté avant une température de 1000°C. Sa fraction massique (hors alumine) croît faiblement jusqu'à 20 % à 1150°C. Au-delà de cette température, la synthèse s'accélère considérablement et est achevée à 1250°C. Il n'y a pas formation de l'aluminat intermédiaire B₃A dans ces conditions expérimentales, le produit de réaction est l'aluminat BA obtenu directement par réaction entre l'alumine gamma et le carbonate de baryum.

Si la réaction est mise en oeuvre sous une pression d'air de l'ordre de 1 Pascal, les diffractogrammes obtenus permettent d'établir le diagramme des fractions massiques en fonction de la température représenté sur la figure 9c. La très faible pression au voisinage des grains de carbonate provoque leur décomposition à basse température, comme cela a déjà été mis en évidence par thermogravimétrie (§ B.2.). L'oxyde de baryum se forme entre 700°C et 800°C, et les aluminates BA et B₃A sont détectés ensemble dès 900°C. La fraction massique (hors alumine) de l'aluminate B₃A atteint un maximum de 27 % à 1150°C avant de diminuer, conséquence de la décomposition de cet aluminate en aluminate BA. En fin d'expérience, le produit de réaction contient des impuretés d'aluminate B₃A non décomposé et n'est donc pas constitué d'aluminate BA pur comme c'est le cas sous air ou sous dioxyde de carbone.

B.4. Premières conclusions sur le système carbonate de baryum - alumine gamma

Sous atmosphère d'air comme sous dioxyde de carbone pur, le produit final est constitué uniquement d'aluminate BA, mais obtenu de deux manières différentes.

Sous atmosphère d'air, la synthèse de BA débute vers 800°C et est achevée à 1350°C, après décomposition d'un aluminate intermédiaire B₃A formé à partir de 1100°C. Cet intermédiaire atteint une fraction massique de 20 % (hors alumine) à 1200°C.

Sous atmosphère de dioxyde de carbone pur, la synthèse de BA ne se produit en masse qu'après 1150°C et est achevée à 1250°C sans formation d'aluminate intermédiaire, par réaction directe entre le carbonate de baryum et l'alumine.

Sous une pression d'air de l'ordre de 1 Pascal, l'oxyde de baryum est formé dès 700°C et les deux aluminates BA et B₃A se forment ensemble. B₃A se décompose partiellement à partir de 1100°C, le produit final contient encore des impuretés de ce composé secondaire.

Il semble donc que la formation de l'oxyde de baryum dans le mélange réactif soit un facteur déterminant dans la formation de l'aluminate intermédiaire B₃A au cours du processus réactionnel, bien que sa formation puisse aussi avoir lieu par réaction entre l'aluminate BA et le carbonate (§ A.). La composition de l'atmosphère gazeuse, en modifiant la température de décomposition thermique du carbonate, retarde la formation de l'oxyde de baryum et joue donc un rôle très important dans la formation de l'intermédiaire B₃A.

C. Etude d'une activation par broyage du mélange réactionnel ou d'un réactant

C.1. Le mélange réactif subit le broyage

Un mélange identique à celui utilisé lors des études précédentes est activé par cobroyage dans un broyeur de type Aurec ou dans un broyeur de type Dangoumau. Deux lots d'échantillons sont obtenus pour des durées de cobroyage comprises entre 0,5 et 60 minutes, sous atmosphère d'air statique et à la température ambiante (20°C). Les modifications de la réactivité du mélange de poudre cobroyé sont étudiées par analyse thermique différentielle ou thermogravimétrique ou encore par diffraction des rayons X à haute température, sous atmosphère gazeuse contrôlée.

C.1.1. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes sont tracés sous balayage d'air ou sous balayage de dioxyde de carbone pur pour tous les échantillons obtenus avec chaque type de broyeur (Figures 10a, 10b et 11a, 11b).

Pour chaque série d'échantillons, on constate que les phénomènes thermiques liés à la réaction chimique ou à la nature des réactants sont modifiés par le cobroyage. Ainsi, pour les échantillons issus des deux broyeurs analysés sous balayage d'air (Figures 10a et 11a), un pic endothermique à 850°C attribué à une réaction chimique grandit lorsque la durée du cobroyage augmente, alors que le pic endothermique à 1180°C attribué à la réaction de synthèse est réduit. L'atténuation de ce pic endothermique s'accompagne de son déplacement vers les basses températures : 1140°C pour 0,5 mn de cobroyage, 1100°C pour 1 mn, 1050°C pour 10 mn.

Enfin, la hauteur du pic endothermique attribué au changement de variété polymorphique $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate est divisée par cinq pour l'échantillon broyé 60 mn au Dangoumau par rapport à l'échantillon non broyé.

Cette diminution de l'effet thermique qui accompagne le polymorphisme s'explique par l'amorphisation partielle du carbonate lors du broyage. L'accroissement de la réactivité à basse température s'explique par la comminution de la poudre qui augmente le nombre des points de contacts entre particules de réactants de natures différentes. L'écrasement des particules améliore également la réactivité en transformant les points de contacts en surfaces de contacts.

La réaction de synthèse après cobroyage de la poudre réactive se produit donc en majeure partie vers 850°C lorsque la durée du cobroyage augmente. Cette réaction est de moins en moins étalée sur le domaine de température 790°C-1300°C comme dans le cas du mélange non broyé.

Lorsque l'analyse d'échantillons identiques est reproduite dans les mêmes conditions expérimentales, mais sous balayage de dioxyde de carbone pur (Figures 10b et 11b), les températures qui correspondent aux pics qui grandissent ou qui sont réduits en fonction de la durée du cobroyage sont modifiés (respectivement 890°C ou 1310°C). Ce résultat est conforme à la loi de déplacement des équilibres, l'interprétation du phénomène est inchangée.

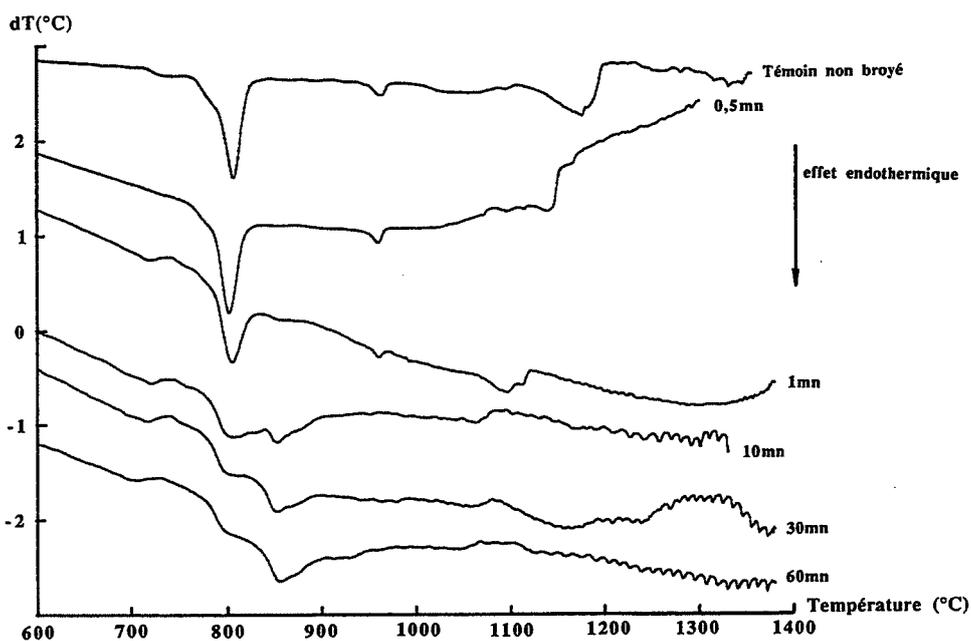


Figure 10a : Analyse thermique différentielle sous balayage d'air des mélanges alumine gamma - carbonate de baryum broyés au broyeur Dangoumau.

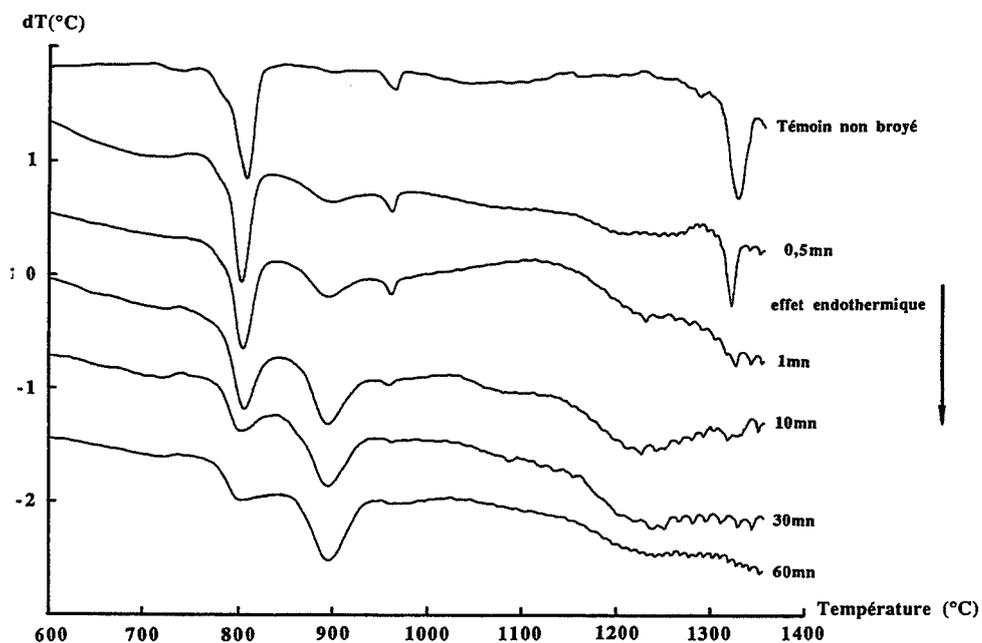


Figure 10b : Analyse thermique différentielle sous balayage de dioxyde de carbone pur des mélanges alumine gamma - carbonate de baryum broyés au broyeur Dangoumau.

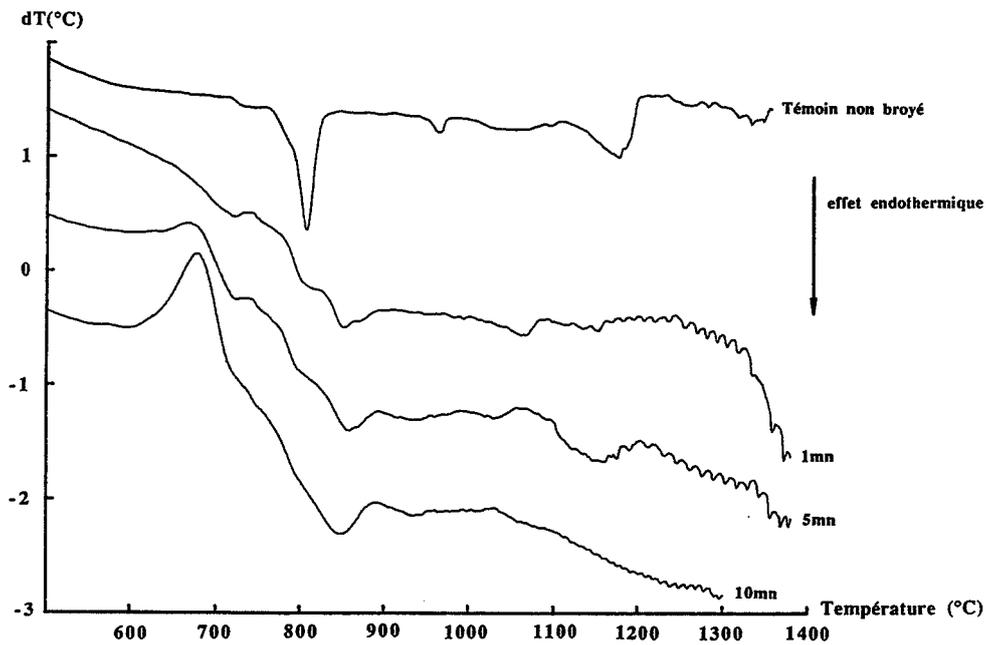


Figure 11a : Analyse thermique différentielle sous balayage d'air des mélanges alumine gamma - carbonate de baryum broyés au broyeur Aurec.

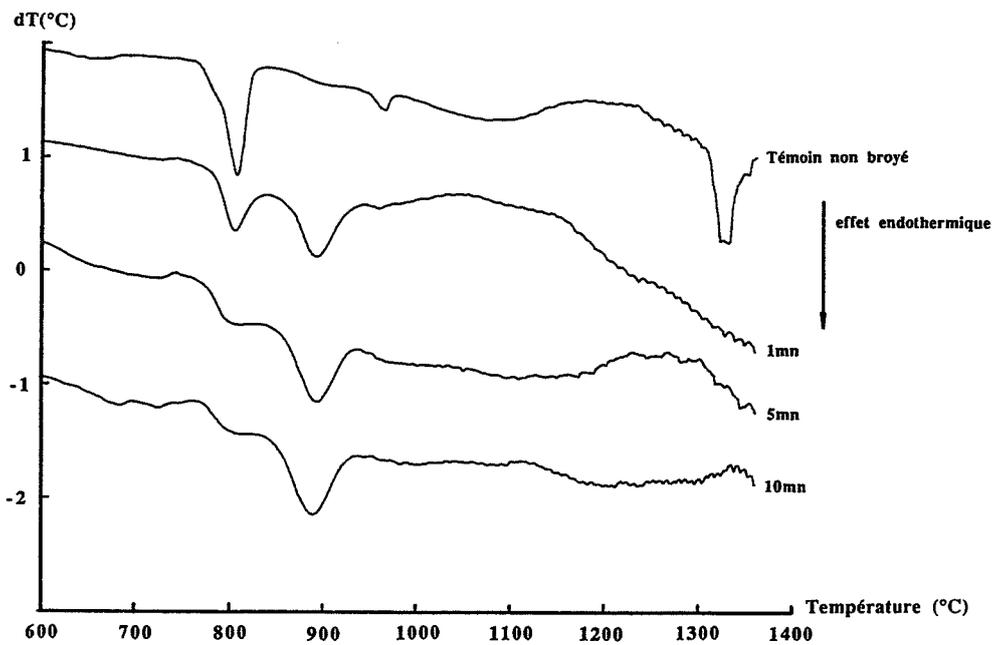


Figure 11b : Analyse thermique différentielle sous balayage de dioxyde de carbone pur des mélanges alumine gamma - carbonate de baryum broyés au broyeur Aurec.

C.1.2. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes sont tracés jusqu'à 900°C sous atmosphère d'air statique pour les échantillons préparés avec le broyeur de type Aurec car son efficacité est quatre fois à cinq fois plus importante à durée de broyage égale que celle du broyeur de type Dangoumau.

Pour chacune des analyses (Figure 12), la température qui correspond au début de la perte de masse est identique : le décrochement de la courbe dérivée se produit vers 790°C. Le cobroyage ne modifie donc pas la température de début de réaction. Par contre, toutes choses égales par ailleurs, la perte de masse du milieu réactionnel en fin d'expérience à 900°C croît en fonction de la durée du broyage : 8,5 % pour 10 mn de cobroyage, 4,6 % pour 1 mn, 4 % pour le mélange non cobroyé, et correspondent à des degrés d'avancement respectifs de 58,1%, 44,8 % ou 27,2 %.

Ces constatations confirment l'augmentation de la vitesse de début de réaction en fonction de la durée de cobroyage.

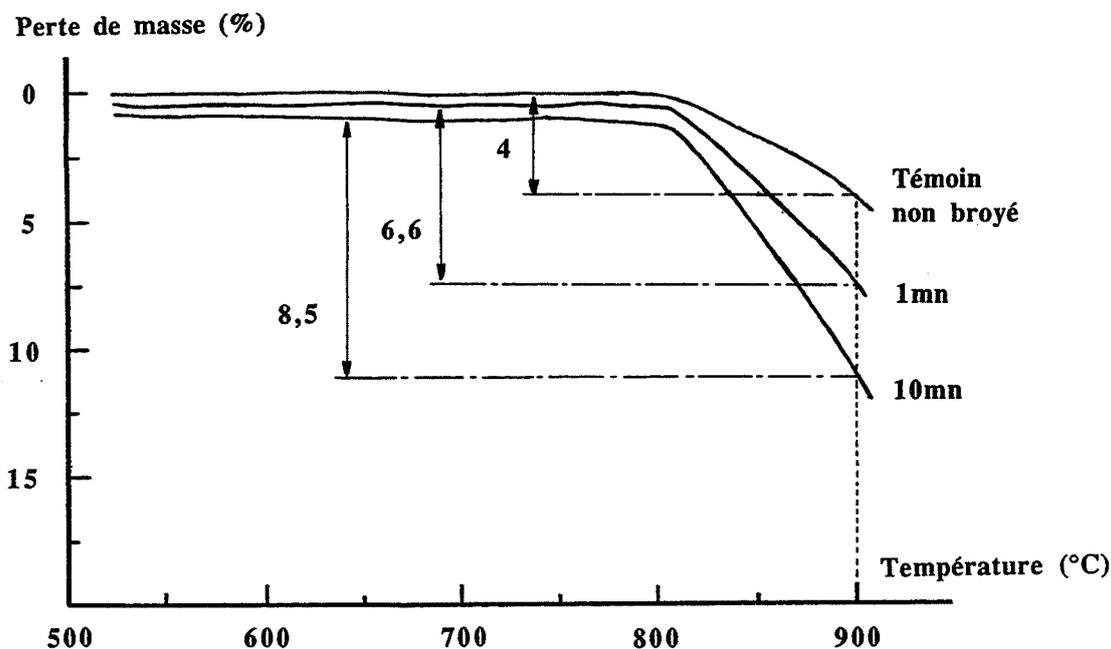


Figure 12: Analyse thermogravimétrique des mélanges alumine gamma-carbonate de baryum broyés au broyeur Aurec

C.1.3. Etude par diffraction de rayons X à haute température

Les diffractogrammes tracés pour des échantillons de mélange stoechiométrique broyés 10 mn ou 60 mn au broyeur Dangoumau sont reproduits sur les figures 13a ou 13b respectivement.

L'aluminate BA est détecté sur les diffractogrammes à 950° pour 10 mn de broyage ou à 800°C pour 60 mn de broyage. Sa fraction massique dans le mélange atteint 100 % à 1200°C pour les deux échantillons étudiés. La température de détection de cet aluminate décroît donc en fonction de la durée du cobroyage. Cette constatation est en accord avec les résultats de l'analyse thermique différentielle ou thermogravimétrie.

Lorsque la réaction de synthèse est mise en oeuvre à partir d'un mélange même faiblement cobroyé, l'aluminate BA est le seul produit de réaction. Il est obtenu directement par réaction entre le carbonate et l'alumine, sans formation d'un composé intermédiaire comme cela est observé lors du traitement thermique d'un mélange alumine gamma - carbonate de baryum qui ne subit pas le broyage.

C.2. Un réactant isolé subit seul le broyage

Le broyage individuel de l'alumine ou du carbonate de baryum est réalisé dans le broyeur de type Dangoumau pendant 10 mn. Le mélange est alors réalisé comme décrit au chapitre III. § A.2.4. La synthèse est suivie par D.R.X.H.T. sous balayage d'air.

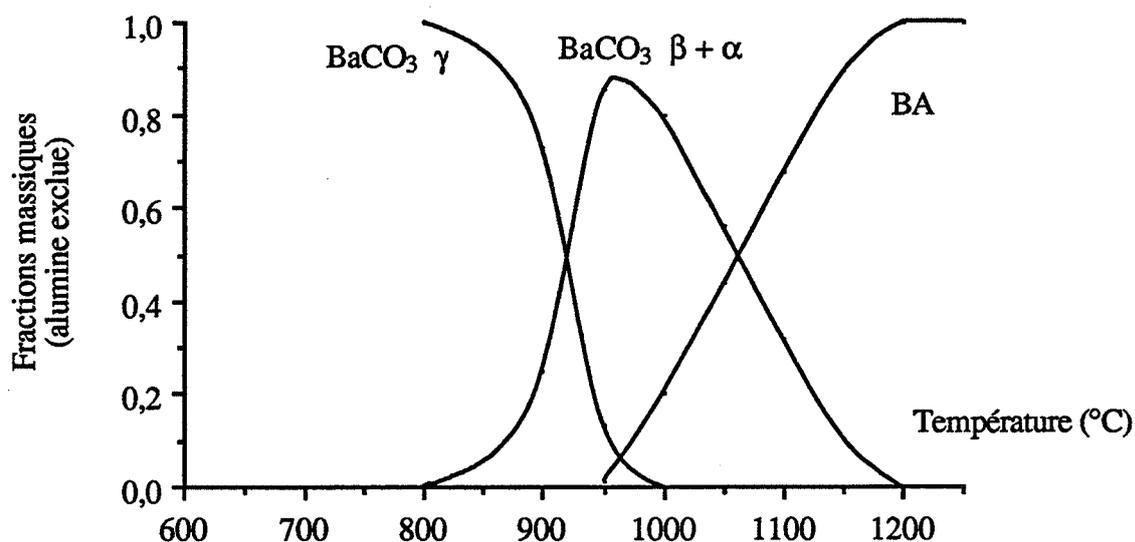


Figure 13a : Analyse par diffraction de rayons X à haute température du mélange alumine gamma - carbonate de baryum broyé au broyeur Dangoumau durant 10 minutes. Fractions massiques des constituants en fonction de la température

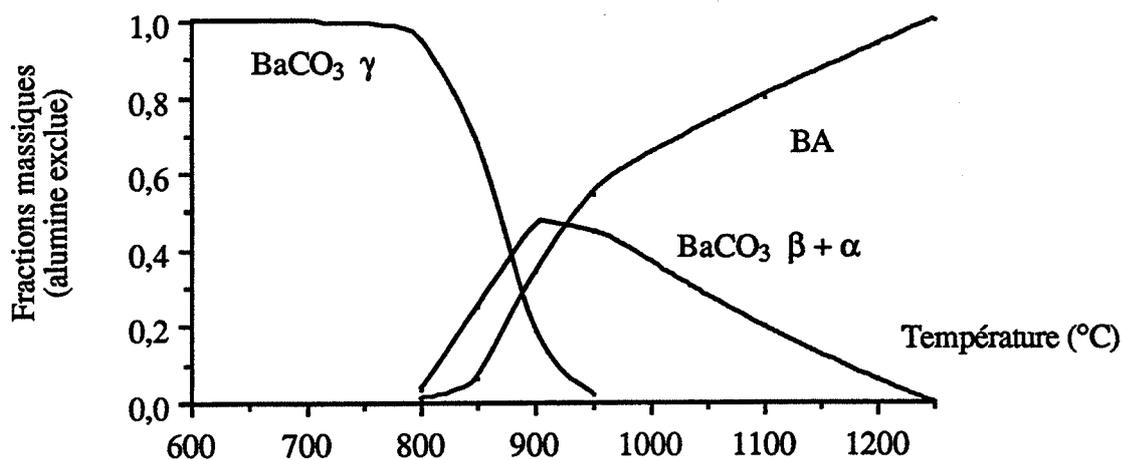


Figure 13b : Analyse par diffraction de rayons X à haute température du mélange alumine gamma - carbonate de baryum broyé au broyeur Dangoumau durant 60 minutes. Fractions massiques des constituants en fonction de la température

C.2.1. Broyage du carbonate seul

La figure 14 représente les diffractogrammes obtenus durant le traitement d'un mélange alumine gamma - carbonate de baryum. Le carbonate de baryum a subi le broyage avant le mélange. Les changements d'espèces polymorphiques du carbonate ne sont pas affectés par le broyage. Les intensités des pics de diffraction du carbonate sont plus faibles que dans le cas du carbonate non broyé. Cette conséquence classique de la diminution de taille des particules constituant une poudre s'explique par l'élargissement important des raies de diffraction.

La température la plus basse pour laquelle l'aluminate BA est détecté n'est pas modifiée par rapport au mélange non broyé et vaut 900°C. L'aluminate B₃A se forme puis disparaît sur une plage de température identique qui s'étend jusqu'à 1100°C. Le broyage du carbonate ne modifie donc pas le déroulement de la réaction dans ces conditions expérimentales.

C.2.2. Broyage de l'alumine seule

Sur la figure 15 sont reproduits les diffractogrammes obtenus lors de l'analyse d'un mélange stoechiométrique carbonate de baryum - alumine gamma. L'alumine subit le broyage avant le mélange. La température de détection de l'aluminate BA n'est pas modifiée (900°C), mais l'aluminate intermédiaire B₃A détecté entre 1100°C et 1300°C lors de l'analyse du mélange non broyé dans les mêmes conditions expérimentales ne se forme pas. **Le broyage de l'alumine évite donc la formation de l'intermédiaire B₃A**, et a en ce sens le même effet que le cobroyage. Les intensités des pics de diffraction de l'aluminate BA sont faibles sur tout le domaine de température de 940°C à 1550°C sur lequel cette phase est détectée. Cela n'est pas le cas lors de l'analyse du mélange brut dans les mêmes conditions expérimentales, et s'explique encore une fois par la très faible taille des cristallites d'aluminate BA formés.

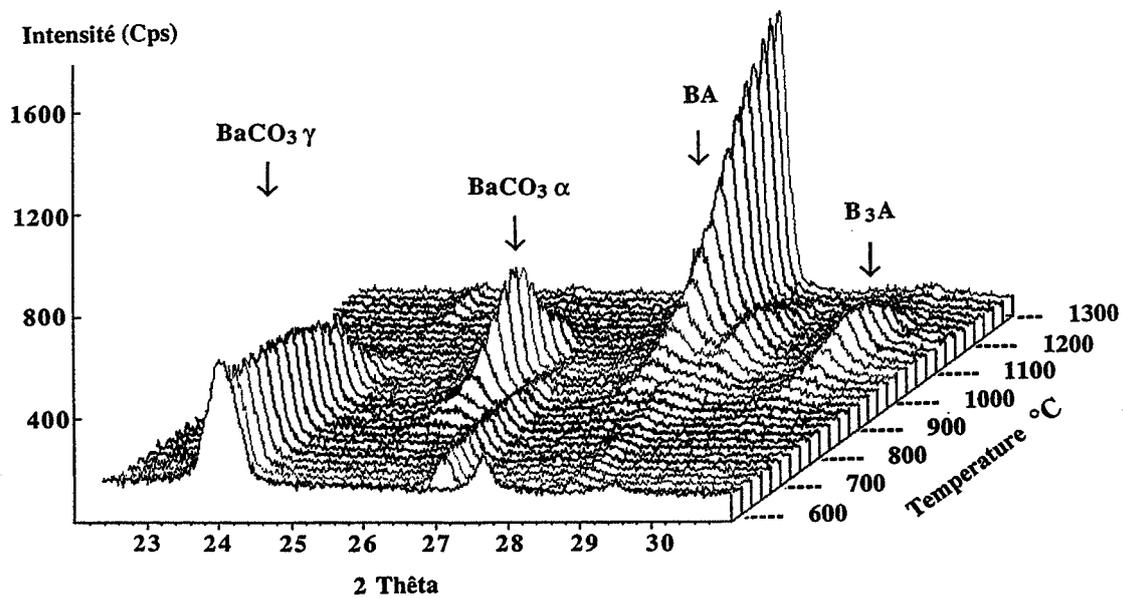


Figure 14 : Analyse par diffraction de rayons X à haute température d'un mélange stoechiométrique d'alumine gamma et de carbonate de baryum. Le carbonate subit avant le mélange un broyage durant 10 minutes au broyeur Dangoumau.

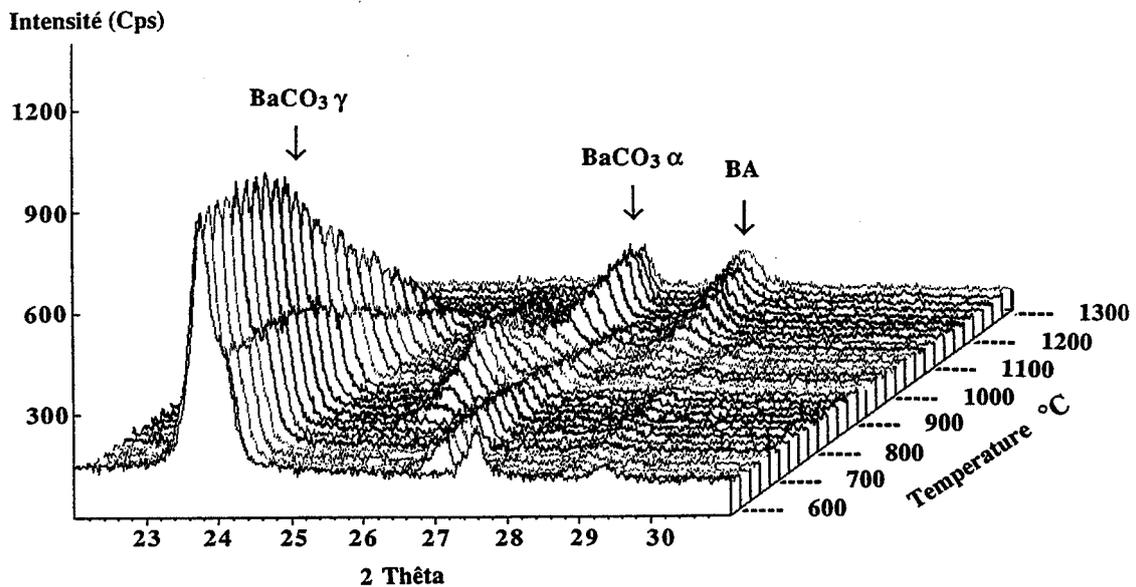


Figure 15 : Analyse par diffraction de rayons X à haute température d'un mélange stoechiométrique de carbonate de baryum et d'alumine gamma. L'alumine subit avant le mélange un broyage durant 10 minutes au broyeur Dangoumau.

C.3. Conclusion sur l'action du broyage ou du cobroyage

Le broyage du mélange réactif préalablement au traitement thermique active la réaction de synthèse de l'aluminate BA en augmentant la vitesse de début de réaction aux basses températures, bien que cela soit mal vérifié par les expériences de diffraction de rayons X à haute température. Ce phénomène a déjà été constaté lors de la formation du titanate de baryum à partir d'un mélange carbonate de baryum - oxyde de titane [17].

En réduisant les tailles des particules de réactants et en augmentant le nombre de contacts par unité de volume, le cobroyage permet une réaction plus rapide en réduisant les distances maximales de diffusion.

L'aluminate B₃A qui se forme lorsque la synthèse est réalisée sous balayage d'air à partir d'un mélange non broyé n'intervient pas au cours de la réaction à partir d'un mélange broyé. Cet effet est sensible dès la plus petite durée de cobroyage au broyeur Dangoumau.

Lorsque le carbonate est broyé seul avant l'élaboration du mélange, l'aluminate B₃A se forme au cours de la réaction de synthèse comme cela se produit à partir d'un mélange non broyé, par contre, si l'alumine est broyée avant l'élaboration du mélange, l'aluminate B₃A ne se forme pas.

Tout comme la composition de l'atmosphère gazeuse, la taille des particules d'alumine constitue donc un deuxième paramètre qui joue un rôle important dans la formation de l'aluminate intermédiaire B₃A au cours de la transformation du mélange alumine gamma - carbonate de baryum.

D. Etude cinétique de l'action de pressions partielles de dioxyde de carbone ou de pressions partielles d'oxygène

D.1. Pressions partielles de dioxyde de carbone

Afin d'illustrer l'action du dioxyde de carbone sur la cinétique de la réaction de synthèse de l'aluminate BA, la perte de masse du milieu réactionnel en fonction du temps a été mesurée par thermogravimétrie dans des conditions isothermes ou dans des conditions dynamiques (programmation de température).

D.1.1. Conditions dynamiques

Plusieurs analyses sont effectuées pour des pressions partielles de dioxyde de carbone dans l'azote variant de 0 à 80 kPa, en suivant une vitesse de montée en température de 5°C/mn.

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la figure 16a tandis que les courbes dérivées du signal de perte de masse par rapport à la température sont tracées en fonction du temps sur la figure 16b. Les températures de début de réaction identifiées d'après les courbes

dérivées prennent des valeurs importantes lorsque la pression partielle du dioxyde de carbone est forte. Ces températures de début de réaction ainsi mesurées sont consignées dans le tableau de la figure 17.

Pression partielle de dioxyde de carbone (KPa)	0	5	10	50	60	70	80
Température de début de réaction (°C)	790	805	823	827	831	834	837

Figure 17 : Tableau des températures de début de réaction pour différentes pressions partielles de dioxyde de carbone.

Chacune de ces courbes présente un accident entre 800°C et 900°C. Les raisons de ces perturbations sont analysées au § E.

D.1.2. Conditions statiques

Des expériences ont été réalisées à 900°C suivant un protocole expérimental identique, en modifiant d'une expérience à l'autre la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'atmosphère statique réactionnelle.

Pour pouvoir comparer la vitesse de réaction (1) en fonction de la composition de l'atmosphère gazeuse dans des conditions satisfaisantes, le four tubulaire est préchauffé à 900°C et le gaz adéquat est introduit alors que la nacelle qui contient le mélange réactif n'est pas chauffée à une température supérieure à 600°C.

La nacelle est alors placée instantanément dans la zone de traitement à 900°C. Ce qui provoque le départ immédiat de la réaction chimique et permet de mesurer à haute température des valeurs de perte de masse correspondant à de faibles degrés d'avancement dans des conditions thermiques voisines des conditions isothermes.

Les résultats exprimés par les variations du degré d'avancement en fonction du temps pour des pressions partielles de dioxyde de carbone qui varient de 0 à 80 kPa dans de l'azote pur sont représentés sur la figure 18. L'allure des courbes est classique, le degré d'avancement à temps constant est d'autant plus élevé que la pression partielle de dioxyde de carbone est faible.

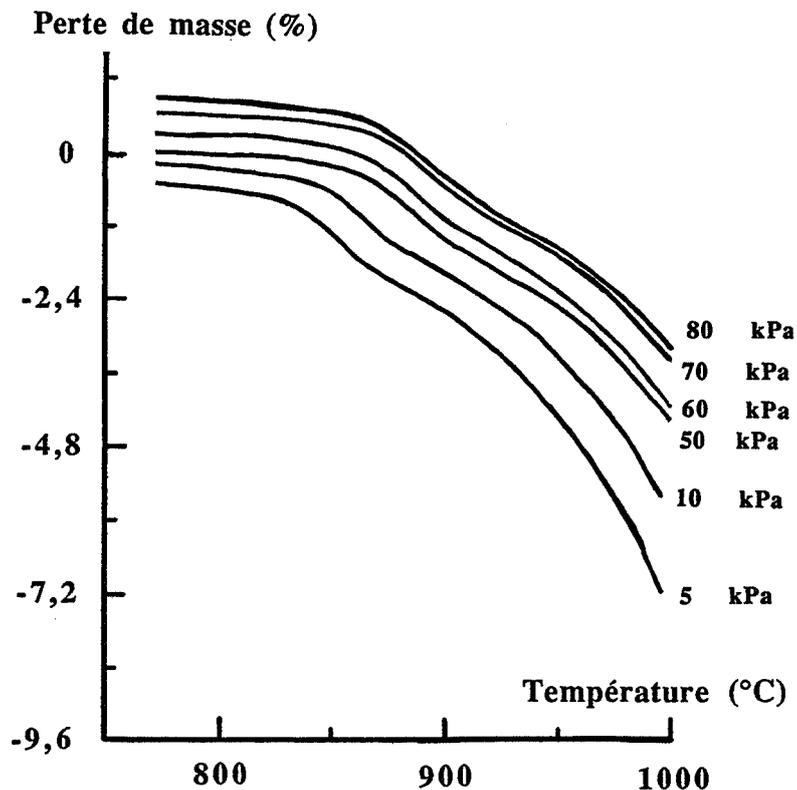


Figure 16a : Analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum par thermogravimétrie en programmation de température pour différentes valeurs de la pression partielle de dioxyde de carbone. Courbes de perte de masse en fonction de la température.

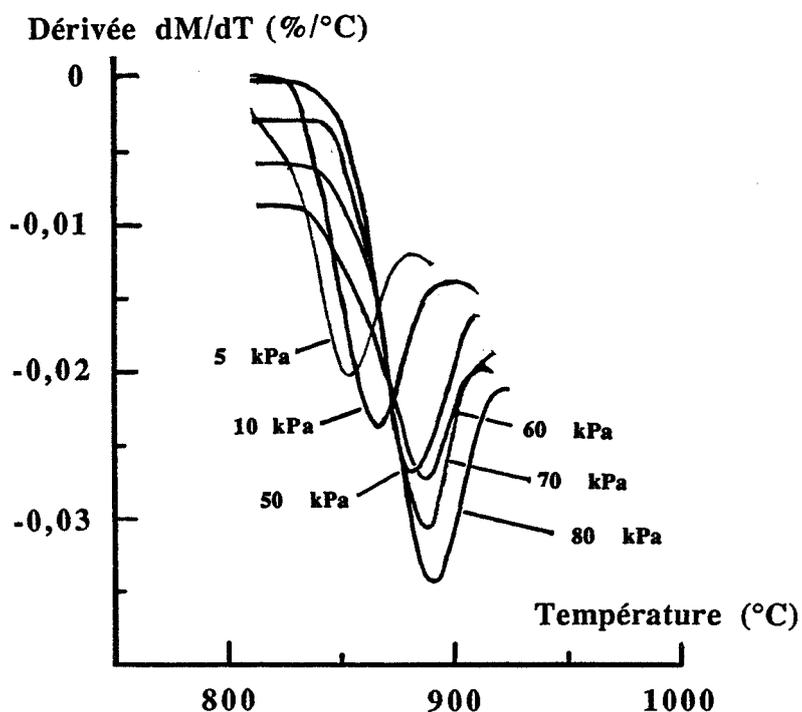


Figure 16b : Analyse du mélange alumine gamma - carbonate de baryum par thermogravimétrie en programmation de température pour différentes valeurs de la pression partielle de dioxyde de carbone. Courbes dérivées du signal de perte de masse en fonction de la température.

Cependant, une comparaison valable de la vitesse de transformation pour deux atmosphères réactionnelles différentes doit être effectuée toutes choses égales par ailleurs, et en particulier à avancement ou degré d'avancement constant.

La vitesse spécifique de la transformation s'obtient, à un facteur près qui dépend des conditions expérimentales, par la dérivée du degré d'avancement en fonction du temps. Celle-ci est déterminée graphiquement en fonction de l'avancement par la pente de la tangente aux courbes d'avancement en fonction du temps de la figure 18.

Les variations de la vitesse spécifique de transformation du mélange de poudre en fonction du degré d'avancement sont représentées sur la figure 19, on remarque que la vitesse spécifique est d'autant plus faible à avancement constant que la pression partielle de dioxyde de carbone dans le milieu réactionnel est forte.

D.2. Pressions partielles d'oxygène

L'étude de l'action de l'oxygène est particulière car ce gaz n'émane pas du milieu réactionnel comme le dioxyde de carbone libéré par la réaction (1). La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel peut avoir une action sur la concentration des réactants et/ou des produits de réaction en défauts de structure, comme nous le verrons plus en détail au chapitre V.

L'étude de ce paramètre est composée de deux parties qui concernent l'action aux basses températures ($T < 1000^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles une approche thermogravimétrique est possible avec notre appareillage, ou l'action aux hautes températures.

D.2.1. Influence des pressions partielles d'oxygène sur la cinétique de la réaction (1) à basse température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$)

Tout comme lors de l'étude du paramètre pression partielle de dioxyde de carbone, deux types d'expériences thermogravimétriques sont envisageables, en isotherme à 900°C ou en programmation de température.

Etude en programmation de température :

Le mode opératoire suivi est analogue à celui adopté lors de l'étude du paramètre pression partielle de dioxyde de carbone (§D.1.1.). Plusieurs analyses du comportement thermique du mélange carbonate de baryum - alumine gamma ont été réalisées par thermogravimétrie pour diverses valeurs de la pression partielle d'oxygène entre 0 et 80 KPa dans une atmosphère statique d'azote.

Les thermogrammes ainsi que les courbes dérivées du signal de perte de masse qui correspondent à six de ces expériences sont représentés sur la figure 20.

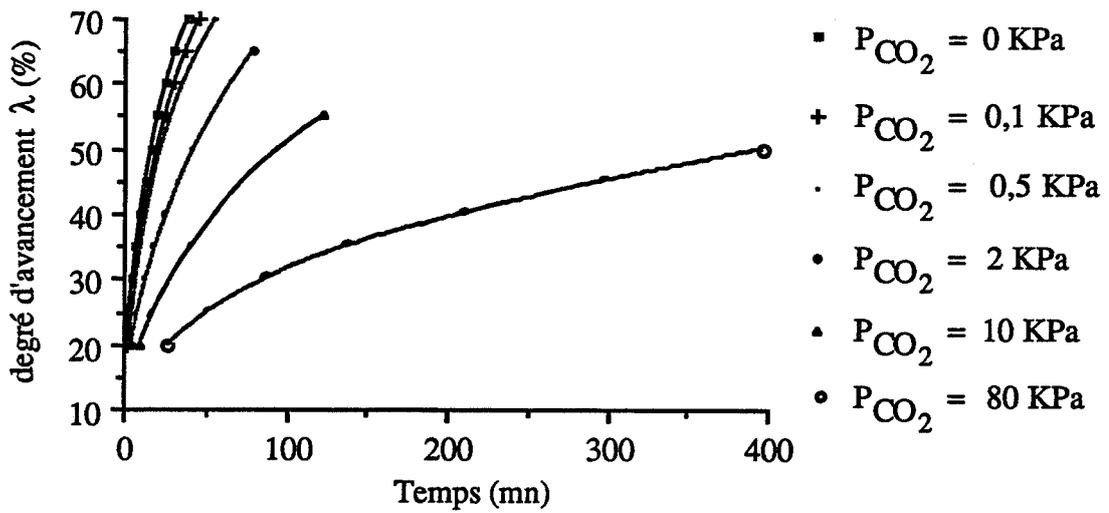


Figure 18 : Variations du degré d'avancement de la réaction de synthèse de l'aluminat de baryum BA en fonction du temps pour des pressions partielles de dioxyde de carbone variant tour à tour de 0 à 80KPa.

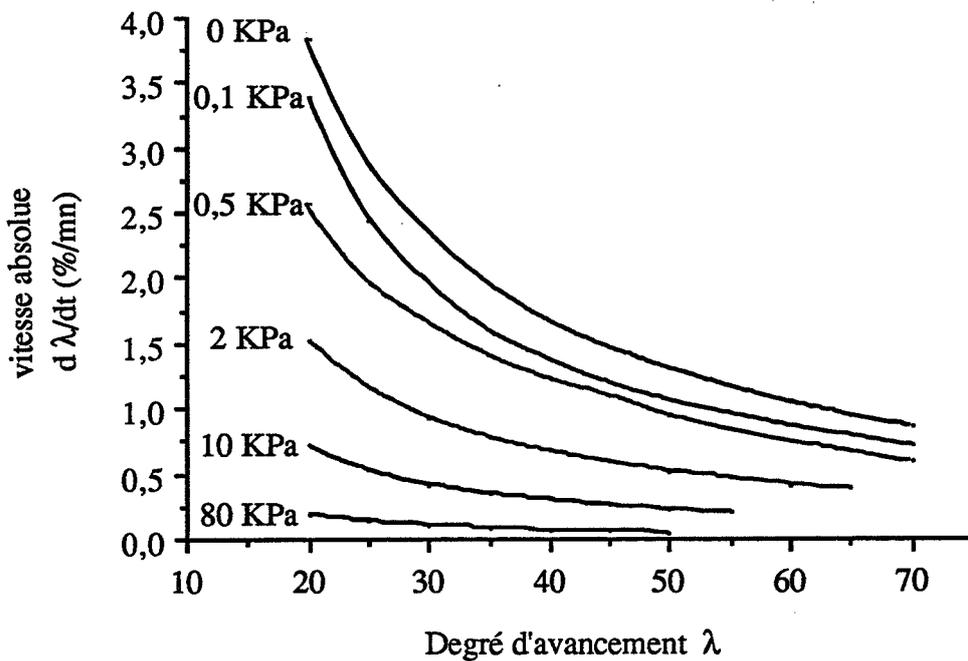


Figure 19 : Variations de la vitesse absolue de la réaction de synthèse de l'aluminat de baryum BA en fonction du degré d'avancement pour des pressions partielles de dioxyde de carbone variant tour à tour de 0 à 80KPa.

Tous ces thermogrammes sont confondus, et toutes les courbes dérivées du signal de perte de masse par rapport à la température coïncident. Le décrochement des courbes dérivées se produit vers 780°C et caractérise un départ de la réaction de synthèse. La valeur de la pression partielle d'oxygène n'est donc pas un paramètre qui détermine la température de début de réaction ni la vitesse de la réaction dans ces conditions expérimentales.

Etude en conditions statiques :

Le protocole expérimental est similaire à celui décrit lors de l'étude de l'action du paramètre pression partielle de dioxyde de carbone dans des conditions isothermes (§ D.1.2). Toutes les courbes représentatives du degré d'avancement en fonction du temps représentées sur la figure 21 sont confondues. Le paramètre pression partielle d'oxygène ne modifie donc pas la vitesse de la réaction de formation de l'aluminate BA (réaction 1).

D.2.2. Influence sur la cinétique de la réaction (1) à haute température (T > 1000°C)

L'analyse du comportement thermique du mélange réactionnel a été effectuée par diffraction de rayons X à haute température sous pression partielle d'oxygène contrôlée par balayage. Le gaz de balayage est un mélange d'azote et d'oxygène dans lequel la pression partielle d'oxygène est fixée à une valeur constante durant toute l'expérience.

Deux résultats sont illustrés par les diffractogrammes des figures 22 ou 23.

Les diffractogrammes représentés sur la figure 22 sont tracés pour l'analyse du mélange brut sous une pression partielle d'oxygène de 25 KPa dans l'azote. La température de formation de l'aluminate BA dans de telles conditions expérimentales demeure identique à celle constatée sous balayage d'air et vaut 900°C (§ B.3). La plage de température où l'aluminate B₃A est détecté dans le milieu réactionnel n'est elle-même pas modifiée et s'étend de 1050°C à 1275°C. Une pression d'oxygène de 25 KPa dans l'azote ne modifie donc pas la réactivité du mélange réactionnel quelle que soit la température de traitement.

La figure 23 représente les diffractogrammes tracés pour l'analyse du mélange brut sous une pression partielle d'oxygène de 40 KPa dans le gaz de balayage. Les raies de diffraction de l'aluminate B₃A ne sont pas détectées dans ces conditions expérimentales, l'aluminate BA est le seul produit de réaction. Une forte pression partielle d'oxygène évite donc la formation de l'aluminate B₃A au cours du traitement thermique du mélange alumine gamma - carbonate de baryum.

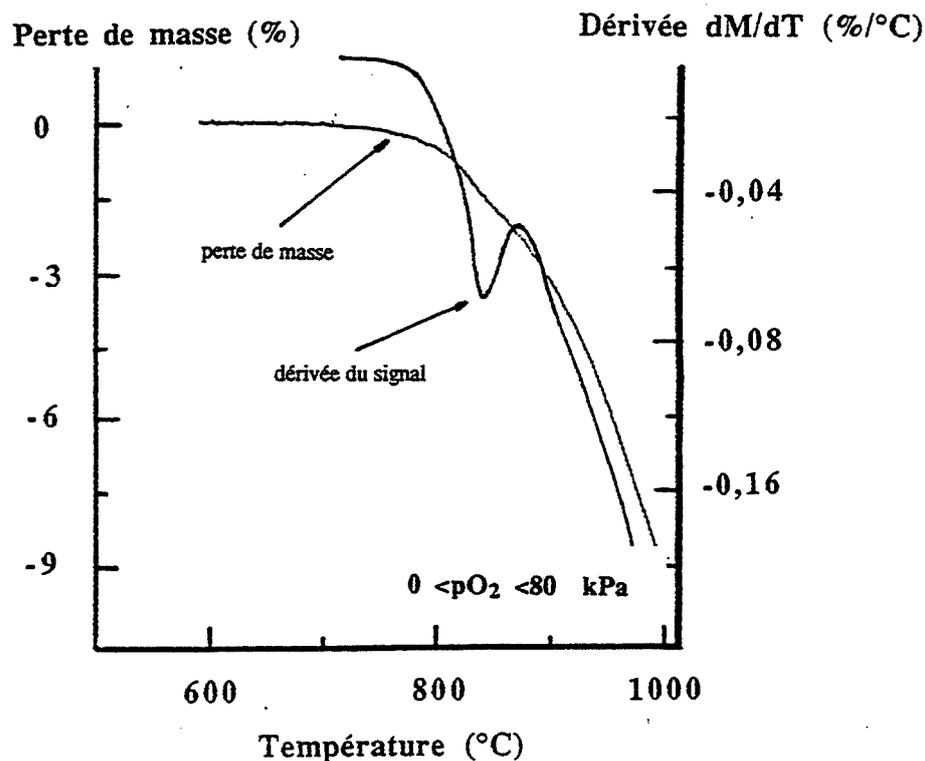


Figure 20 : Analyse du mélange stoechiométrique carbonate de baryum - alumine gamma par thermogravimétrie en programmation de température pour des pressions partielles d'oxygène variant tour à tour de 0 à 80KPa.

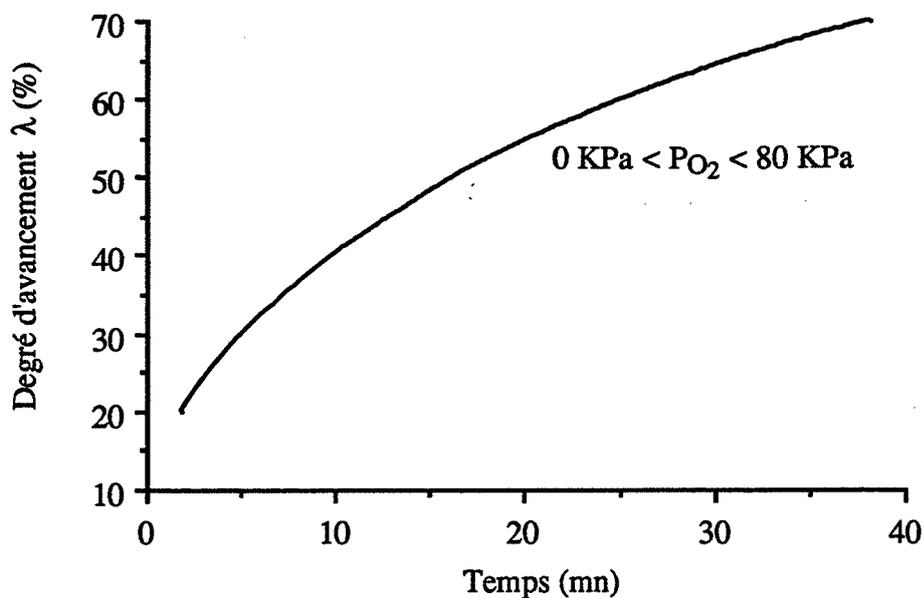


Figure 21 : Analyse du mélange stoechiométrique carbonate de baryum - alumine gamma par thermogravimétrie en isotherme à 900°C pour des pressions partielles d'oxygène variant de 0 à 80KPa.

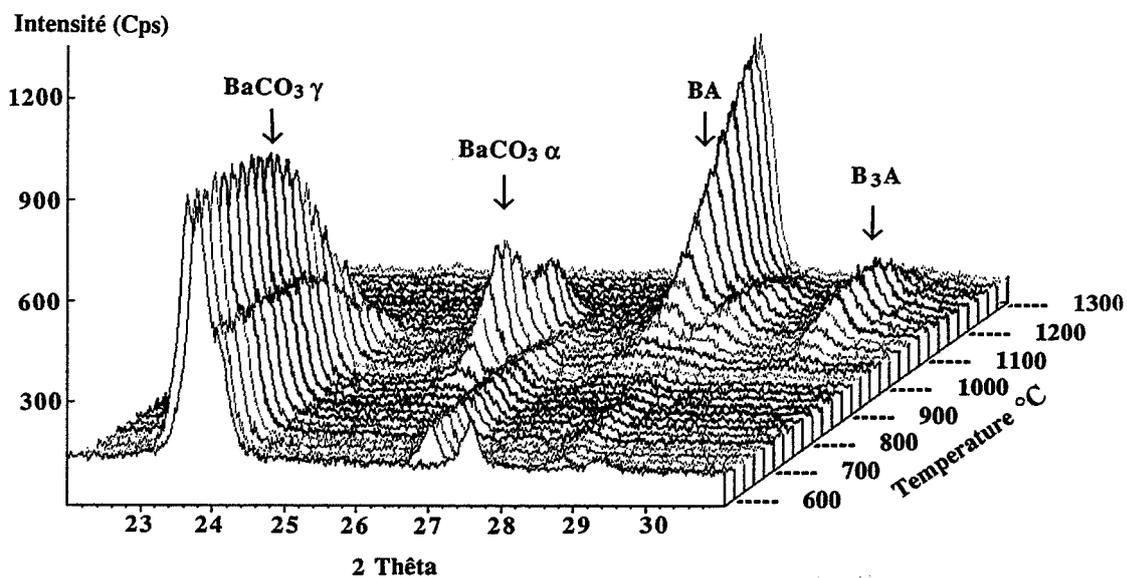


Figure 22 : Analyse du mélange stoechiométrique carbonate de baryum - alumine gamma sous une pression partielle d'oxygène de 25 KPa par diffraction de rayons X à haute température.

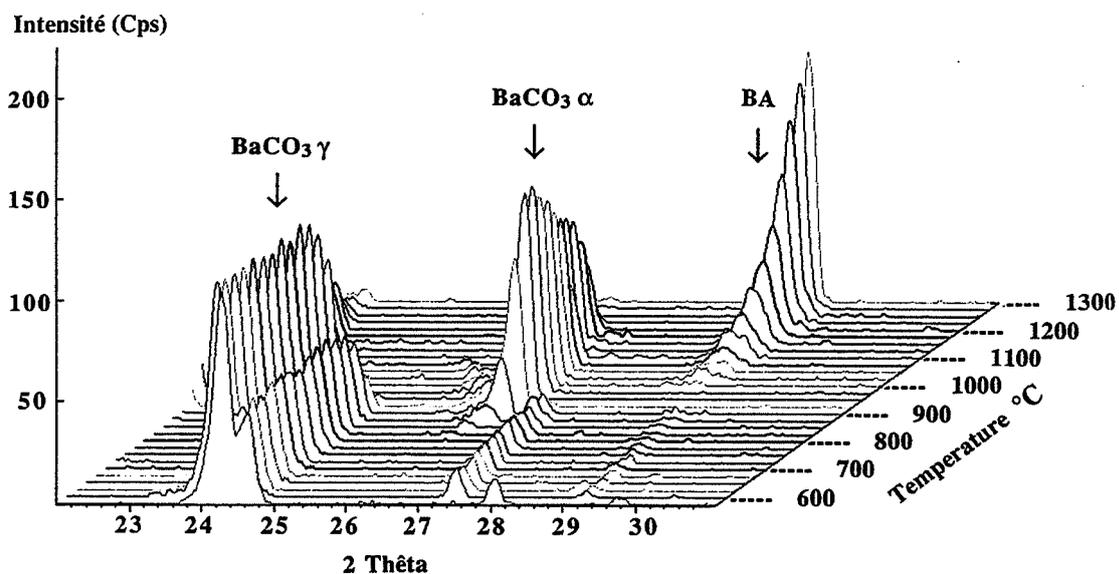


Figure 23 : Analyse du mélange stoechiométrique carbonate de baryum - alumine gamma sous une pression partielle d'oxygène de 40 KPa par diffraction de rayons X à haute température.

D.3. Conclusion sur les effets cinétiques de l'oxygène ou du dioxyde de carbone

Une augmentation de la pression partielle de dioxyde de carbone réduit la vitesse de la réaction de synthèse de l'aluminate BA mais permettent d'obtenir par cette réaction lente un produit final constitué uniquement d'aluminate BA.

Quelle que soit la valeur de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère réactionnelle, la vitesse de formation de l'aluminate BA par la réaction (1) n'est pas modifiée. Cependant, aux fortes pressions partielles, l'oxygène a le même effet que le dioxyde de carbone et permet d'éviter la formation de l'aluminate intermédiaire B₃A.

La pression partielle d'oxygène, comme la pression partielle de dioxyde de carbone ou comme la taille des particules d'alumine gamma est un paramètre influant sur la formation de l'intermédiaire B₃A en cours de synthèse.

E. Réactivité particulière du mélange alumine gamma - carbonate de baryum au point de transition entre les formes polymorphique gamma et bêta du carbonate de baryum

E.1. Faits expérimentaux

En comparant les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle lors de l'étude du carbonate seul et lors de l'étude du mélange réactif dans des conditions expérimentales semblables (§ B.1.), nous avons noté sur le thermogramme tracé pour le mélange alumine gamma - carbonate de baryum un épaulement du pic de transition polymorphique $\gamma \rightarrow \beta$ du carbonate à 807°C (Figures 7a, 7b, 7c). Cet épaulement attribué à un départ de la réaction de synthèse nous a permis de déterminer par analyse thermique différentielle une température de début de réaction qui vaut approximativement 790°C.

Lors de l'étude thermogravimétrique du comportement thermique du mélange réactif (§ B.2.) dans des conditions expérimentales voisines, un début de perte de masse est observé à une température voisine de 790°C et correspond donc à l'épaulement décrit par A.T.D. Or, comme on peut le constater sur la courbe dérivée du signal de perte de masse, ce début de transformation est bien dû à un accroissement de la vitesse de la réaction (1) sur cette plage de température.

Ce phénomène reproductible est également constaté lors de l'étude de l'action cinétique du dioxyde de carbone ou de l'oxygène sur la réaction (1) (§ D.1.1. ou D.2.1., figures 16a 16b ou figure 20). Afin de mieux préciser les circonstances de ce départ de la réaction, une série de calcinations isothermes de durées constantes a été réalisée pour diverses températures entre 790°C à 840°C, sous atmosphère statique d'air.

Les échantillons de cette série sont portés directement de la température ambiante à la température de traitement choisie, et retirés de la même manière par trempe à la température ambiante. La fraction massique de l'aluminate BA est déterminée par diffraction des rayons X dans chaque échantillon traité. Les résultats sont portés sur le diagramme de la figure 24.

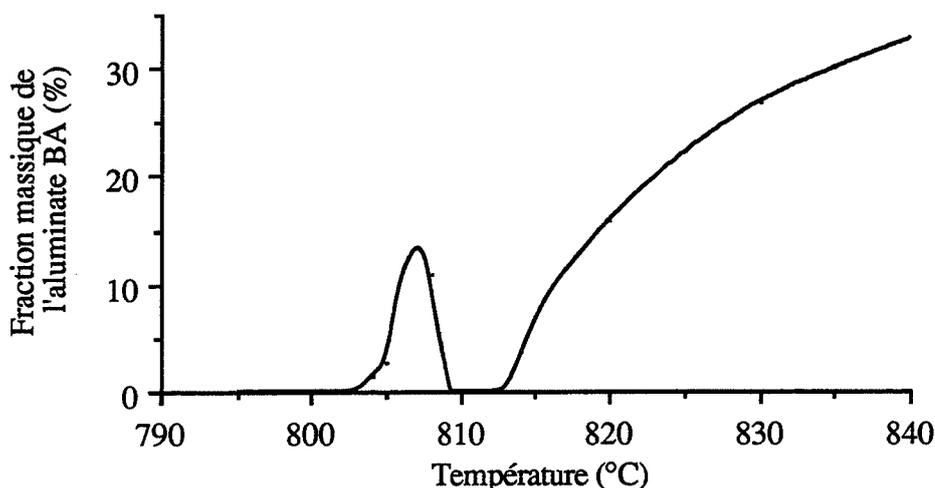


Figure 24 : Avancement de la réaction de formation de l'aluminate BA en fonction de la température sous atmosphère statique d'air. Echantillons portés directement à la température de traitement et retirés par trempe à la température ambiante.

On constate que l'avancement de la réaction représenté par la fraction massique de l'aluminate BA dans le mélange présente un pic centré sur la température de 807°C, s'annule entre 809°C et 813°C, puis croît en fonction de la température au-delà de 813°C.

L'anomalie thermique observée par analyse thermique différentielle est donc bien due à un départ de la réaction de synthèse de l'aluminate BA. Cette activation de la réactivité du mélange réactif a déjà été notée dans la littérature [26].

E.2. Interprétation

L'accroissement de la réactivité d'une espèce chimique au voisinage d'une transition polymorphique est connue dans la littérature sous le nom "règle d'Hedvall" [31]. A priori, deux interprétations différentes peuvent être proposées :

- La réactivité supérieure de la forme basse température par rapport à la forme haute température provoque un départ de la réaction aux faibles températures. Dans ce cas, le changement de variété polymorphique au point de transition entraîne logiquement une diminution de la vitesse de réaction (voire un arrêt) sur un certain domaine de température qui suit la transformation.

- L'accroissement de la réactivité à proximité du point de transition s'explique par une activation particulière du carbonate au voisinage de cette température, c'est la "règle d'Hedvall".

La transition polymorphique à 806°C de la forme gamma du carbonate de baryum en la forme bêta s'accompagne d'une discontinuité au point de transition des dérivées premières enthalpie et entropie de l'enthalpie libre molaire par rapport à la température. Il s'agit d'une transition du premier ordre.

Le graphe de la figure 25 représente les variations d'enthalpie libre molaire standard des formes gamma ou bêta du carbonate de baryum en fonction de la température. On constate que l'enthalpie libre molaire standard du carbonate décroît en fonction de la température sur 400°C à 1150°C. Par conséquent, lorsque la température augmente, l'enthalpie libre molaire standard du carbonate de baryum contribue toujours à faire diminuer la variation d'enthalpie libre molaire standard $\Delta_R G^\circ$ de la réaction (1). On rappelle que :

$$\Delta_R G^\circ = \Sigma G^\circ_{\text{produits}} - \Sigma G^\circ_{\text{réactants}}$$

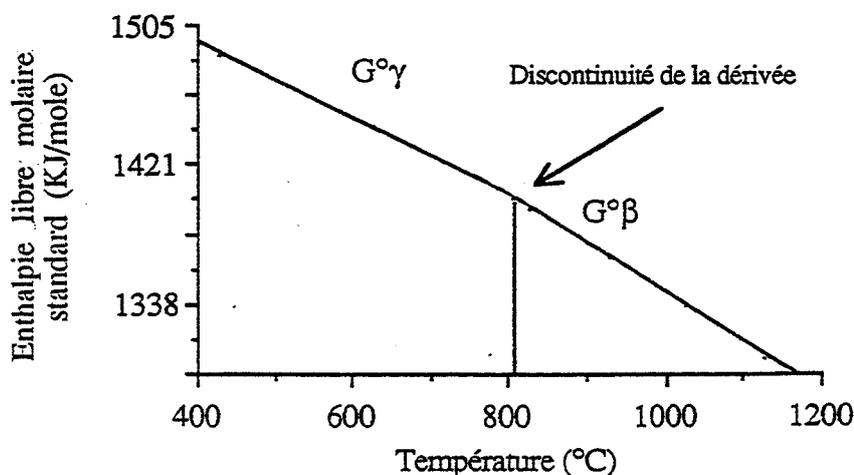


Figure 25 : Variations des enthalpies libres molaires standards des formes polymorphiques gamma ou bêta du carbonate de baryum en fonction de la température autour du point de transition polymorphique à 806°C

L'accroissement de la réactivité au voisinage du point de transition n'est donc pas expliqué par la thermodynamique, ce qui nous entraîne à considérer une interprétation cinétique.

La transition polymorphique entre la forme gamma du carbonate de baryum isomorphe à l'aragonite [32] et la forme bêta est une transformation reconstructive au cours de laquelle des groupements CO_3 subissent un réarrangement par rotation dans le plan des atomes d'oxygène. La figure 27 représente la disposition des atomes dans la maille de la forme gamma basse température.

Lorsque le carbonate est chauffé jusqu'à la température de transition, ces groupements CO_3 subissent des vibrations de plus en plus importantes autour de leur position d'équilibre. Ces oscillations absorbent de l'énergie calorifique : la transformation est endothermique. A la température de transition, les groupements CO_3 adoptent une disposition aléatoire dans le plan des atomes d'oxygène [32].

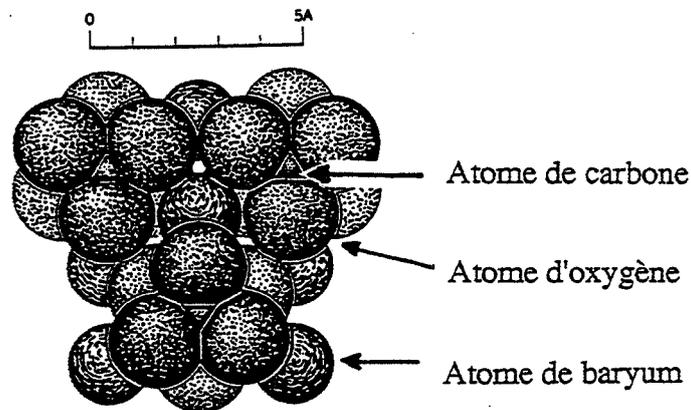
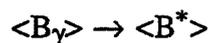


Figure 26 : Disposition des atomes d'oxygène, de baryum, de carbone dans la maille de la forme gamma (basse température) du carbonate de baryum

Avant que la modification de structure n'intervienne par relâchement des liaisons baryum-oxygène, le carbonate passe par un état intermédiaire particulièrement instable et hautement réactif. La forme basse ou haute température du carbonate est notée respectivement B_γ ou B_β , A et BA désignent respectivement l'alumine gamma et l'aluminate BA. En notant B^* la forme intermédiaire activée du carbonate de baryum, on décrit la formation de l'intermédiaire activé comme suit:

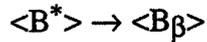


A proximité du point de transition polymorphique, le système constitué par une unité de carbonate et une unité d'alumine suffisamment rapprochés pour réagir ensemble peut évoluer de deux manières différentes.

- Soit le système réagit pour former l'aluminat BA, et la réaction s'écrit :



- Soit la forme activée B* subit la transformation polymorphique notée :



Lorsque cette transformation a lieu, il faut alors accroître la température du mélange $\langle A \rangle + \langle B_\beta \rangle$ pour obtenir un nouveau départ de la réaction de synthèse :



L'évolution du mélange de poudre carbonate de baryum - alumine gamma est décrite par le graphe de la figure 27 qui représente les variations de l'énergie potentielle du système en fonction du chemin de la réaction.

En termes d'énergie potentielle, cette évolution se traduit comme suit : l'énergie d'activation E_1 nécessaire pour pouvoir former l'aluminat BA à partir du mélange $\langle A \rangle + \langle B^* \rangle$ par la réaction (5) est inférieure à l'énergie d'activation E_2 nécessaire pour former l'aluminat BA à partir du mélange $\langle A \rangle + \langle B_\beta \rangle$ par la réaction (6). Ainsi, lorsque la transition polymorphique du carbonate a eu lieu, il faut fournir de l'énergie supplémentaire au système sous forme de chaleur, c'est à dire élever la température pour provoquer un nouveau départ de la réaction.

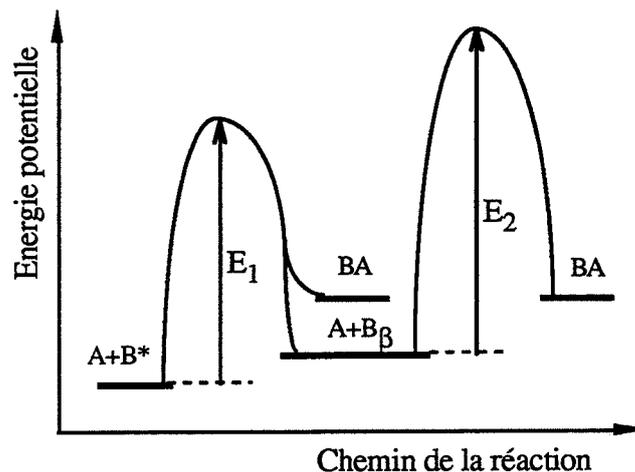


Figure 27 : Energie potentielle du système en fonction du chemin de la réaction.

Cette description permet d'interpréter l'effet endothermique détecté par analyse thermique différentielle dû à la réaction solide-solide avant le point de transition ainsi que les pics sur les courbes dérivées du signal de perte de masse mesuré par thermogravimétrie.

En ce qui concerne l'arrêt de la réaction de synthèse de l'aluminate BA observé sur la figure 24 entre 809°C et 813°C, le passage très rapide du carbonate par le point de transition explique que l'aluminate BA soit produit en quantité suffisamment faible dans le mélange de poudre pour ne pas être détecté lors de l'analyse par diffraction de rayons X.

Remarque :

La perte de masse due la réaction entre l'alumine et la forme intermédiaire activée du carbonate subit un déplacement vers les hautes températures lorsque la pression partielle de dioxyde de carbone est élevée (Figure 16a ou 16b). La réaction (5) respecte donc la loi de déplacement des équilibres

F. Conclusions

Cette étude expérimentale du comportement thermique du mélange réactif permet de faire des constatations très intéressantes en vue de l'écriture d'un mécanisme de réaction.

L'effet de la pression partielle de dioxyde de carbone dans l'atmosphère réactionnelle est double :

- La vitesse de transformation du mélange carbonate - alumine diminue lorsque la pression partielle de dioxyde de carbone augmente.
- L'aluminate intermédiaire B₃A ne se forme pas pour les fortes pressions partielles de dioxyde de carbone.

En ce qui concerne l'oxygène, gaz qui ne participe pas au bilan global de la réaction (1):

- La vitesse de transformation du mélange n'est pas modifiée quelle que soit la valeur de la pression partielle d'oxygène.
- L'aluminate intermédiaire B₃A ne se forme pas pour les fortes pressions partielles d'oxygène.

Le cobroyage ou le broyage d'un seul des réactants a permis de préciser les points suivants :

- La réduction de la taille de toutes les particules par cobroyage déplace la réaction de synthèse vers les basses températures et l'aluminate intermédiaire B_3A ne se forme pas dans le mélange en cours de traitement.
- La réduction de taille des particules d'alumine par broyage avant mélange permet d'éviter la formation de l'aluminate B_3A , ce qui n'est pas le cas lorsque les particules de carbonate sont broyées avant mélange.

La formation de l'aluminate intermédiaire B_3A dépend donc à la fois de la composition de l'atmosphère gazeuse et de la taille des particules d'alumine. La diffusion d'espèces mobiles dans l'alumine ainsi que les réactions d'équilibre des phases avec l'atmosphère gazeuse réactionnelle sont par conséquent des éléments d'importance majeure dans la formulation d'un mécanisme de réaction.

G. Bibliographie

- [1] G. Purt
Radex Rundschau, 4 (1960), 198
- [2] P. Appendino
Ann. Chim. (Rome), 61 (1971), 822
- [3] S. Kimura, E. Bannai, I. Shindo
Mat. Res. Bull., 17 (1982), 209
- [4] F. Haberey, G. Oehlschlegel, K. Sahl
Ber. Deut. Keram. Ges., 54 (1977), 373
- [5] D. Mateika, H. Laudan
Journal of Crystal Growth, 46 (1979), 85
- [6] Fichier J.C.P.D.S.
- [7] D.R. Stull, H. Prophet
Janaf thermochemical tables, National bureau of standards, 2nd Ed (1971)
- [8] I. Barin, O. Knacke
Thermochemical tables of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin, (1973)
- [9] O. Müller, R. Roy
The major ternary structural families, Springer-Verlag, Berlin, (1974)
- [10] V.A. Kolesova
Optik. U. Spektroskopie (UdSSR), 10 (1961), 414
- [11] R.A. Schroeder, L.L. Lyons
J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966), 1153
- [12] O. Henning, K. Volke
Wiss. Z. Hochsch. Architektur. U. Bauw. Weimar, 5 (1966), 557

- [13] O. Henning
Wiss. Z. Hochsch. Architektur. U. Bauw. Weimar, 3 (1968), 315
- [14] L.M. Kovba, L.N. Lykova, E.V. Antipov
Russian Journal of Inorganic Chemistry, 32 (1987), 301
- [15] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai
J. of Catalys, 120 (1989), 377
- [16] M. Machida, T. Teshima, K. Eguchi, H. Arai
Chemistry Letters, (1991), 231
- [17] J.P. Lecompte, B. Guilhot, O. Olivo, J.C. Mutin, A. Beauger
A.F.C.A.T., (1986)
- [18] P. Pascal
Nouveau traité de chimie minérale, Tome IV p 747, Masson, (1958)
- [19] R.M. Gruver
J. Am. Ceram. Soc., 33 (1950),96
- [20] M.I. Zaki, G.A.M. Hussien, R.B. Fahim
J. Mater. Sci. Lett., 4, (1985), 517
- [21] R. Scarlat, E. Segal, G. Tomus, M. Constantin
Thermochemica Acta, 61 (1983), 375
- [22] M. Levin, H. Mac Murdie
J. Am. Ceram. Soc., 32 (1949), 99
- [23] W.J. Smoothers, Y. Chiang
Handbook of differential thermal analysis, Chemical publishing Co. New-York (1966)
- [24] S.J. Schneider, C.L. Mac Daniel
J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969), 518
- [25] J. Beretka, M.J. Ridge
Inorg. Phys. Theor., (1969), 2463
- [26] J. Beretka, T. Brown
Aust. J. Chem., 26 (1973), 2527
- [27] S. Chandra
Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (1985), 1120
- [28] I. Toreanu, N. Ciocea
Mater. Constr. Bucharest, 61 (1976), 17
- [29] J.E. Planz, H. Muller-Hesse
Ber. Deut. Keram. Ges, 38 (1961), 440
- [30] M. Machida, K. Eguchi, H. Arai
J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988), 1142
- [31] J.A. Hedvall
Solid state chemistry, Elsevier publishing company (1966)
- [32] R.W.G. Wyckov
Crystal structures, Vol 2 chap. VII, Interscience publishers (1967)

CHAPITRE V :

Propositions de mécanismes pour la germination et la croissance de l'aluminate BA ou de l'aluminate B₃A

A. Introduction

L'évolution des systèmes solide-solide est fréquemment discutée dans la littérature en considérant divers critères empiriques. D'après certains auteurs, il est possible de prévoir les températures de début de réaction ainsi que les espèces diffusantes par de simples considérations de température de fusion, de tension de vapeur ou de taille des ions.

Si ces règles sont souvent vérifiées, elles ne sont pas toujours respectées. En réalité, il n'existe pas de théorie unitaire des réactions à l'état solide, il n'existe même pas de mécanisme commun aux réactions qui comportent un réactant commun [1].

Il semble donc que ce soient les propriétés des produits de réaction et non pas les propriétés des réactants qui déterminent les caractéristiques du mécanisme réactionnel.

A.1. Hypothèses

Les hypothèses nécessaires à l'écriture des mécanismes qui suivent sont classiques en cinétique hétérogène, et posées lors de nombreux travaux antérieurs [1], [2], [3].

- Les couches de produits de réaction comme l'aluminate BA sont homogènes et continues.
- Les espèces diffusantes sont les défauts prédominants de l'aluminate associés à des électrons ou trous d'électrons (défauts associés de charge électrique neutre).
- Les solides ont une faible tension de vapeur saturante et ne donnent jamais lieu à un phénomène de sublimation-condensation.
- Les flux de diffusion sont écrits dans l'approximation de l'état quasi stationnaire de la loi de Fick ou approximation de Wagner (annexe1). Cela sous entend l'hypothèse des défauts dilués.
- Chaque étape est considérée comme élémentaire.
- L'adsorption ou la désorption des gaz aux interfaces obéissent aux isothermes de Langmuir et aux lois cinétiques qui y conduisent.

A.2. Notations

Les notations adoptées sont celles introduites par Kröger [4].

La localisation des défauts ponctuels dans les composés et aux diverses interfaces est précisée par des indices.

Ainsi :

V_{Ba}'' représente une lacune de baryum.

V_{Ba}^x représente une lacune de baryum ayant piégé deux trous d'électrons $h\cdot$.

$V_O\ddot{\cdot}$ représente une lacune d'oxygène.

V_O représente une lacune d'oxygène associée à deux électrons e' .

$Ba_i\dot{\cdot}$ représente un ion baryum Ba^{2+} en position interstitielle.

Ba_i^x représente un atome de baryum en position interstitielle.

Notons A un défaut de structure ponctuel.

$(A)_{BA_i}$ représente un défaut ponctuel A dans l'aluminate BA à l'interface i.

A.3. Formulation des mécanismes

Le transfert de l'oxygène entre les différentes phases est envisagé par diffusion en phase solide ou, comme cela est souvent envisagé pour cette espèce chimique, par diffusion en phase gazeuse [1] [5]. Dans ce deuxième cas, l'expression de l'équilibre des phases avec l'atmosphère gazeuse est écrite à chaque interface, puis discutée en tenant compte de la formation des couches de produit de réaction.

B. Détermination des espèces diffusantes ou espèces mobiles

B.1. Couples de diffusion

Un couple de diffusion est obtenu par accolement d'une pastille de carbonate et d'une pastille d'alumine. Le diamètre des pastilles est 13 mm, la pression de compaction est 600 MPa.

Une face de la pastille d'alumine est revêtue d'un dépôt d'or par procédé "Sputtering" (bombardement d'ions or accélérés par un champ électrique) avant d'être accolée à la pastille de carbonate. L'épaisseur de la couche mince d'or est dix nanomètres.

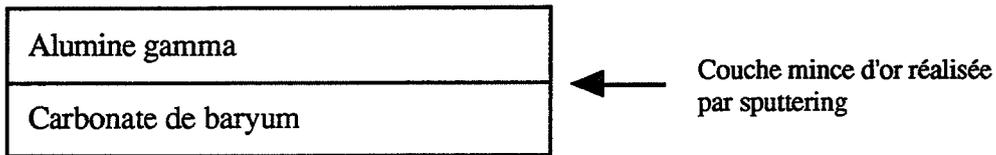


Figure 1 : représentation schématique de la coupe transversale d'un couple de diffusion alumine - carbonate de baryum avec marquage avant traitement thermique.

L'assemblage ainsi réalisé représenté sur la figure 1 est chauffé jusqu'à 900°C sous atmosphère d'air statique, puis maintenu en isotherme à cette température durant 24 heures.

Au cours du chauffage, la tension superficielle du film d'or atteint une valeur telle que le métal se rassemble en sphéroïdes. On obtient ainsi une multitude de marqueurs très fins répartis sur toute la surface recouverte initialement par le film continu.

Ce phénomène, connu sous le nom de globulisation, permet aux réactants d'entrer en contact au cours du chauffage et de donner lieu à une réaction chimique [6].

A la fin du traitement thermique isotherme, le système est rapidement refroidi jusqu'à la température ambiante en évitant un choc thermique qui briserait les pastilles. Le couple de diffusion est alors enrobé d'une résine synthétique durcissable et tronçonné perpendiculairement à l'interface initiale (coupe transversale). Les surfaces obtenues subissent un polissage complet puis sont observées par microscopie optique ou électronique. Les produits de réaction sont identifiés par microsonde électronique (E.P.M.A.).

B.1.1. Réaction entre le carbonate de baryum et l'alumine gamma

La figure 2a représente une photographie obtenue par microscopie optique au grossissement 625x de la coupe transversale d'un couple de diffusion alumine gamma - carbonate de baryum après traitement.

On distingue quatre zones :

- Une zone gris clair continue depuis un bord de la coupe, il s'agit de la pastille d'alumine gamma.
- Une zone blanche, d'épaisseur moyenne 5 μm , composée de nombreux cristallites donc certains atteignent l'épaisseur de la couche. La composition centésimale de ces cristallites est déterminée par microsonde électronique. Elle permet de déduire une formule brute voisine de " BaAl_2O_4 ".
- Une zone sombre, constituée de résine infiltrée entre les deux constituants du couple lors de l'inclusion.
- Une zone brun clair continue depuis l'autre bord de la coupe, il s'agit de la pastille de carbonate de baryum.

On note la présence de nombreux petits points jaunes qui séparent l'aluminate BA de la résine, ce sont les marqueurs d'or formés par globulisation qui repèrent la position de l'interface initiale entre la pastille de carbonate et la pastille d'alumine.

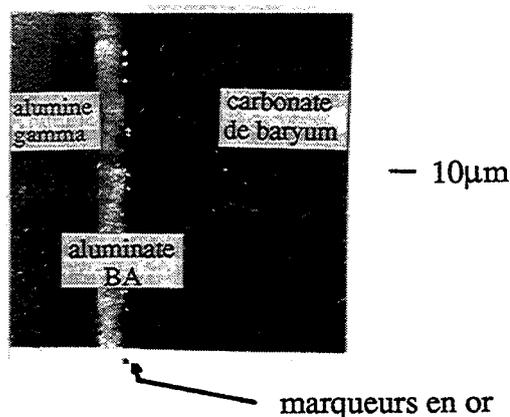


Figure 2a : photographie de la coupe transversale d'un couple alumine gamma - carbonate de baryum obtenue en microscopie optique au grossissement 625X après traitement durant vingt-quatre heures à 900°C.

L'aluminate BA se forme donc au détriment de l'alumine, à l'interface mobile alumine/aluminate BA, par diffusion de baryum et d'oxygène au travers de sa structure. Aucun autre produit de réaction n'est détecté du côté du carbonate par rapport à l'interface positionnée par les marqueurs, l'aluminium n'est donc pas une espèce mobile lors de cette réaction de synthèse.

La figure 2b est une micrographie de la même coupe obtenue par microscopie électronique à balayage au grossissement 500x.

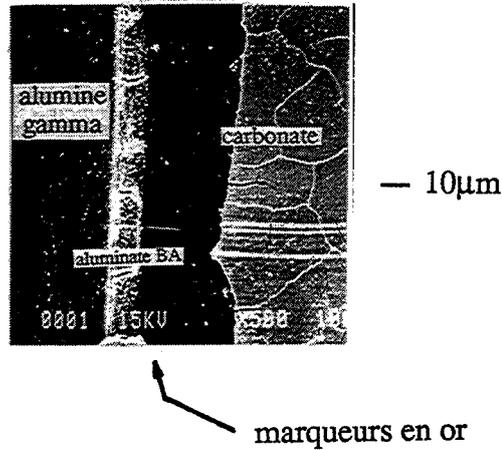


Figure 2b : photographie de la coupe transversale d'un couple alumine gamma - carbonate de baryum obtenue en microscopie électronique au grossissement 500X après traitement durant vingt-quatre heures à 900°C.

La meilleure profondeur de champ obtenue ainsi que la résolution supérieure atteinte par cette technique permettent de mieux détailler les cristaux et de déterminer plus précisément l'épaisseur de la couche d'aluminat.

B.1.2. Réaction entre le carbonate de baryum et l'aluminat BA

La figure 3 représente une photographie obtenue par microscopie optique au grossissement 625X de la coupe transversale d'un couple de diffusion carbonate de baryum-aluminat BA après traitement.

On distingue :

- Le reste de la pastille de carbonate qui n'a pas participé à la réaction.
- La résine infiltrée entre les deux pastilles lors de l'imprégnation.
- Une série de marqueurs d'or repérant l'interface initiale entre les deux composants du couple.
- Un produit de réaction qui correspond à la formule brute moyenne " $Ba_3Al_2O_6$ " déduite des analyses centésimales en baryum et aluminium par microsonde électronique.

- Le reste de la pastille d'aluminate BA qui n'a pas réagi.

L'aluminate B_3A se forme donc au détriment de l'aluminate BA à l'interface mobile aluminate BA/aluminate B_3A après diffusion de baryum et d'oxygène au travers de sa propre structure.

Aucun produit de réaction ne se forme au détriment du carbonate, le baryum et l'oxygène sont par conséquent les seules espèces mobiles lors de cette réaction.

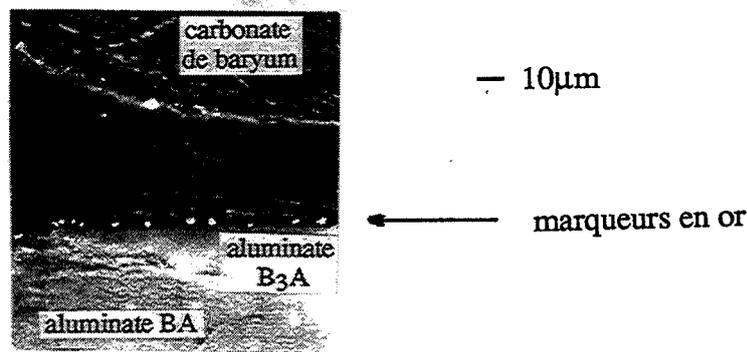


Figure 3 : photographie de la coupe transversale d'un couple aluminate BA - carbonate de baryum obtenue en microscopie optique au grossissement 625X après traitement durant vingt-quatre heures à 900°C.

La figure 3b représente une micrographie de la même coupe transversale obtenue par microscopie électronique à balayage. Les mêmes zones que sur la figure 3a sont observées avec une meilleure résolution.

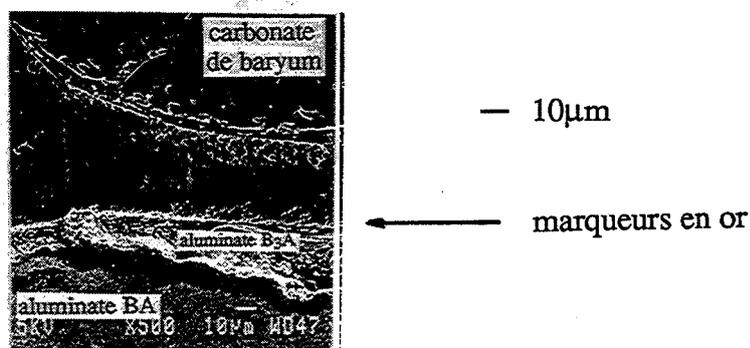


Figure 4 : photographie de la coupe transversale d'un couple aluminate BA - carbonate de baryum obtenue en microscopie électronique au grossissement 500X après traitement durant vingt-quatre heures à 900°C.

Ces résultats sont conformes avec les informations de la littérature. Au cours d'une expérience de diffusion similaire entre un monocristal d'alumine alpha et une poudre d'oxyde de baryum BaO, en utilisant des marqueurs constitués par des fils de platine, Iseki [7] a montré que l'aluminate B₃A se forme au détriment de l'alumine, par diffusion d'espèces mobiles à travers sa structure. Par ailleurs, au cours de la synthèse par voie solide de supraconducteurs contenant de l'alumine, Itoh [8] a montré que l'aluminate de baryum BA se forme par diffusion de baryum et d'oxygène dans l'alumine.

B.2. Nature des espèces mobiles

Les expériences décrites aux § B.1. permettent d'identifier les espèces mobiles comme le baryum et l'oxygène, mais ne permettent pas de déterminer la nature de ces espèces : interstitiels ou lacunes.

En termes de bilan, cette imprécision n'a pas d'importance, car la diffusion se réduit à un transfert de matière entre deux interfaces et il est donc possible de raisonner dans l'une ou l'autre hypothèse en décrivant le même phénomène. Cependant, en termes de mécanisme de réaction, la connaissance de la nature des défauts de structure est importante. Le sens de diffusion n'est pas le même d'une part, et l'écriture de l'équilibre de certains défauts avec l'atmosphère gazeuse est différente d'autre part.

La conductivité électrique d'un matériau est une méthode qui permet dans certains cas favorables d'identifier les porteurs de charges dans un réseau ionique et par conséquent d'en déduire le type de défaut prédominant.

On décrit l'aluminate de baryum BA stoechiométrique par les éléments de structure :



Il n'est pas possible d'étudier l'équilibre de chaque site avec l'atmosphère gazeuse, il faudrait être capable pour cela d'imposer au système des pressions partielles de vapeur de baryum ou des pressions partielles de vapeur d'aluminium.

L'équilibre des sites oxygène est le seul à pouvoir être étudié de façon simple. L'équilibre du solide avec la pression partielle d'oxygène se traduit par les réactions quasi-chimiques suivantes :

Si les défauts prédominants du sous-réseau oxygène sont des ions d'oxygène en positions interstitielles, on a



Si les défauts prédominants du sous-réseau oxygène sont des lacunes d'oxygène, on a



On peut généraliser la méthode du défaut prédominant du solide [9] à ce système et envisager la présence soit de lacunes d'oxygène, soit d'atomes d'oxygène interstitiels, ce qui sous entend le choix d'une des réactions (1) ou (2).

- Dans l'hypothèse d'atomes de baryum interstitiels comme défauts prédominants, on considère la réaction (1) et la constante d'équilibre $K_{(1)}$ qui vaut :

$$K_{(1)} = \frac{P_{O_2}}{|O_i''|^2 \cdot |h'|^4}$$

En remplaçant $|O_i''|$ par sa valeur dans l'équation d'électroneutralité qui s'écrit : $|h'| = 2|O_i''|$, on obtient

$$|h'| = (4K_{(1)})^{1/6} \cdot P_{O_2}^{1/6}$$

La conductivité S est proportionnelle à la concentration des porteurs de charge, qui sont dans ce cas les trous d'électrons. On écrit donc :

$$S = K \cdot P_{O_2}^{1/6} \quad \text{soit} \quad \ln S = \ln K + \frac{1}{6} \ln P_{O_2} \quad K \text{ étant une constante.}$$

- Dans l'hypothèse de lacunes de baryum comme défauts prédominants, on considère la réaction (2) et la constante d'équilibre $K_{(2)}$ qui vaut :

$$K_{(2)} = |V_{\ddot{O}}|^2 \cdot |e'|^4 \cdot P_{O_2}$$

L'équation d'électroneutralité s'écrit : $2|V_{\ddot{O}}| = |e'|$, d'où la concentration des porteurs de charge :

$$|e'| = (4K_{(2)})^{1/6} \cdot P_{O_2}^{-1/6}$$

et l'expression de la conductivité :

$$S = K' \cdot P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{soit} \quad \ln S = \ln K' - \frac{1}{6} \ln P_{O_2} \quad K' \text{ est une constante.}$$

La mesure à 500°C de la conductivité d'une pastille d'aluminate BA frittée en fonction de la pression partielle d'oxygène permet de tracer le graphe des variations de la conductivité en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène à la puissance -1/6.

Ce graphe reproduit figure 5 montre que la corrélation entre les valeurs de conductivité mesurées et la pression partielle d'oxygène à la puissance -1/6 est bonne.

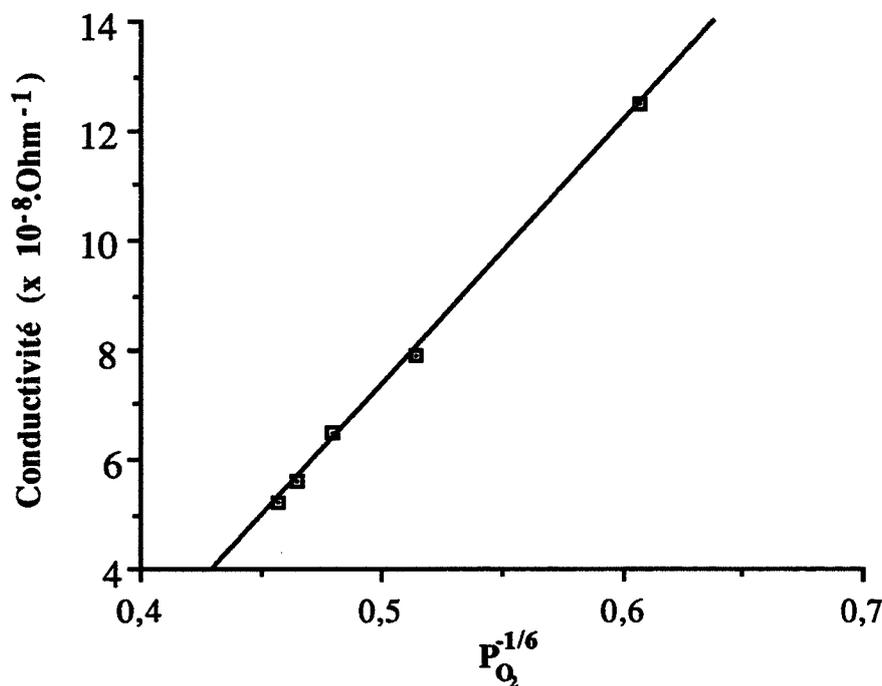


Figure 5 : variation à 500°C du logarithme de la conductivité d'une pastille d'aluminate BA en fonction de la pression partielle d'oxygène à la puissance -1/6.

L'aluminate BA comporte donc des lacunes d'oxygène comme défauts prédominants du sous-réseau oxygène.

En ce qui concerne le défaut prédominant du sous-réseau baryum, cette étude de conductivité ne permet pas de tirer une conclusion.

Nous adopterons par la suite l'hypothèse d'un transfert par des lacunes de baryum, comme cela a été envisagé avec succès au cours de travaux antérieurs analogues [1] [10] [11], [12]. Cette hypothèse se justifie par l'importance des rayons ioniques du baryum (0,149 nm

d'après Shannon [13]) comparé aux dimensions de la maille élémentaire de l'aluminate de baryum BA (Chapitre IV, § A).

C. Germination de l'aluminate BA

C.1. Présentation du modèle

Lorsqu'un point de contact est assuré entre le réseau atomique du carbonate de baryum et le réseau atomique de l'alumine gamma et que les conditions thermodynamiques nécessaires à l'existence d'une réaction chimique sont satisfaites, l'espèce chimique source de particules diffusantes (le carbonate de baryum) est dissoute dans le réseau de la phase hôte (l'alumine) au niveau des points de contact. Nous assimilons par la suite ces points de contact à des surfaces de contact, ce qui permet de raisonner dans un cas simple de symétrie plane.

Définissons par a l'interface interne qui sépare le carbonate de l'alumine et par g ou g' les interfaces externes qui séparent respectivement le carbonate ou l'alumine de l'atmosphère gazeuse. A désigne l'alumine, B désigne le carbonate. Ces conventions sont résumées par le schéma de la figure 6.

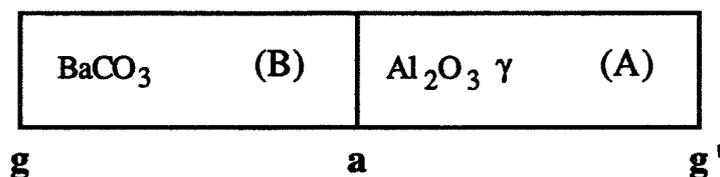
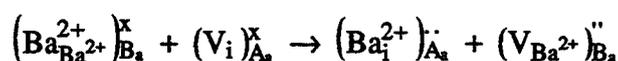
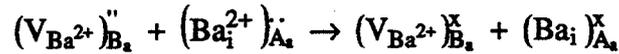


Figure 6 : disposition des interfaces dans le système alumine gamma - carbonate de baryum

Aux tous premiers instants de la réaction se produisent des sauts d'ions baryum appartenant au carbonate sur des positions interstitielles vides de l'alumine. La réaction quasi-chimique qui traduit ces sauts s'écrit :



Les défauts interstitiels $\left(\text{Ba}_i^{2+}\right)_{\text{A}_a}^{\cdot}$ créés dans l'alumine sont très instables car il existe un déséquilibre de charges électriques entre les réseaux du carbonate et de l'alumine : le cristal d'alumine où sont créés les interstitiels se charge positivement, tandis que le cristal du carbonate qui contient les lacunes se charge négativement. Afin de respecter l'hypothèse communément admise de la neutralité électrique, nous écrivons la réaction suivante, où deux électrons sont transférés du carbonate de baryum vers l'alumine par échange entre la lacune (dans le carbonate) et l'interstitiel (dans l'alumine) :



Tout se passe donc comme si se produisait le saut dans l'alumine d'un atome de baryum et non pas dans un ion baryum Ba^{2+} .



La présence de nombreuses lacunes dans le réseau du carbonate crée des tensions, les groupements CO_3^{2-} subissent des mouvements dûs à ces tensions et au champ électrique local au niveau de l'interface. Les déformations et les contraintes ainsi induites provoquent la dissociation des groupements CO_3^{2-} à l'interface a : il y a fixation d'un groupement CO_2 sur un site d'adsorption σ et formation d'un défaut ponctuel d'encombrement stérique plus faible constitué par un ion oxygène sur un site carbonate $(O_{CO_3}^{2-})_x'$:



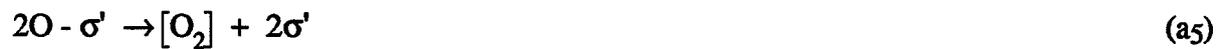
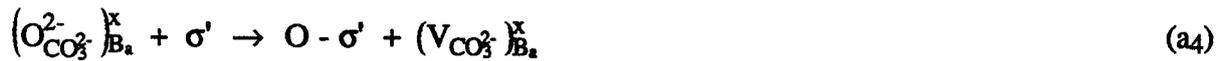
La désorption du dioxyde de carbone qui s'ensuit libère le site σ :



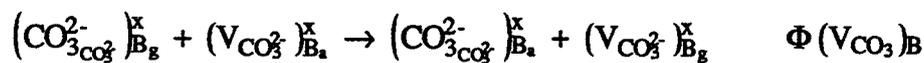
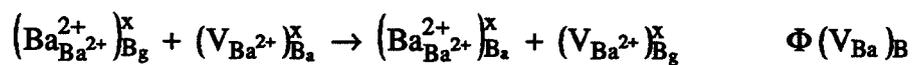
Par la réaction (a1), on décrit dans l'alumine une augmentation de la concentration des atomes de baryum interstitiels, et dans le carbonate une augmentation de la concentration des lacunes de baryum.

Si la concentration des interstitiels dans l'alumine atteint une valeur assez élevée pour provoquer la précipitation de l'aluminate BA, il n'est pas nécessaire de définir les réactions d'équilibre du carbonate qui suivent. Mais si le carbonate ne cède pas suffisamment de baryum parce qu'il ne peut s'écarter trop de la stoechiométrie, alors il est nécessaire d'éliminer des lacunes de baryum en consommant des unités de construction du carbonate.

Le défaut $(O_{CO_3}^{2-})_x'$ produit par la réaction (a2) participe à l'équilibre du carbonate avec l'atmosphère gazeuse. Il y a libération d'oxygène après adsorption sur un site σ' et formation d'une lacune du groupement CO_3^{2-} .



La séquence des réactions (a₁) à (a₅) produit donc une lacune (V_{CO₃})^x et une lacune (V_{Ba²⁺})^x dans le carbonate à l'interface a. Pour ne pas séparer les réactants carbonate de baryum et alumine gamma, la réaction d'annihilation de ces lacunes a nécessairement lieu à l'interface externe g après leur diffusion dans le réseau du carbonate. Le bilan des réactions élémentaires de diffusion s'écrit :



et la réaction de coeur s'exprime par :



Dans de nombreux cas expérimentaux, les lacunes produites par la réaction chimique diffusent mal de l'interface interne vers l'interface externe. Cela se traduit par leur annihilation à l'interface interne et entraîne un ralentissement très net de la réaction chimique [14] [15].

La somme de toutes les réactions quasi-chimiques (a₁) à (g₁) décrit donc la dissolution d'atomes de baryum dans l'alumine. Pour chaque étape élémentaire, le tableau 1 recense la réaction quasi-chimique associée, l'expression de la constante d'équilibre ainsi que l'expression de vitesse. Le schéma de la figure 7 résume la séquence réactionnelle.

Par une telle séquence, il est possible de faire croître sans limite la concentration de l'alumine en atomes de baryum interstitiels en détruisant des unités de construction du carbonate à l'interface g. Durant cette période de dissolution du baryum, nous supposons que la vitesse de diffusion des interstitiels formés dans l'alumine est infiniment lente devant la vitesse de leur formation, en raison principalement de leur forte taille. Leur propagation dans le cristal d'alumine se limite donc à quelques rangées atomiques dans lesquelles leur concentration croît rapidement jusqu'à une valeur critique, suivie par la précipitation d'une nouvelle phase.

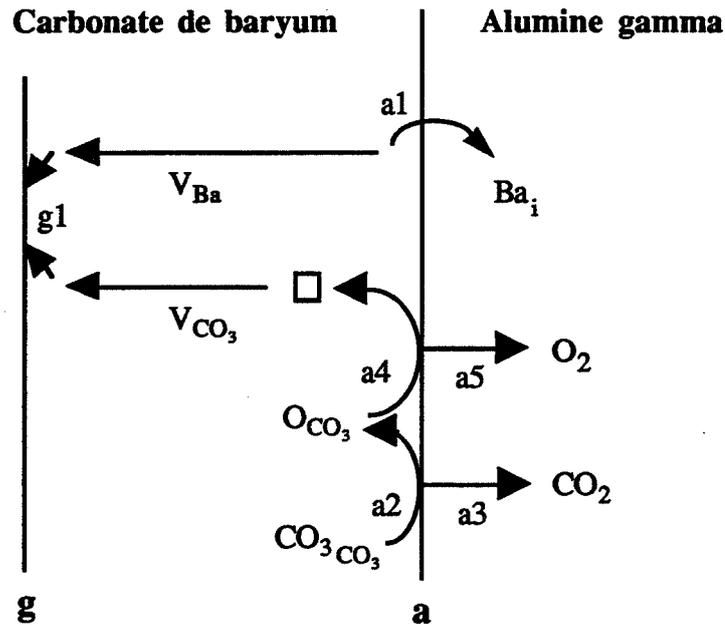


Figure 7 : séquence réactionnelle décrivant la dissolution d'atomes de baryum depuis le carbonate sur des positions interstitielles de l'alumine

D'un point de vue thermodynamique, en supposant le carbonate et l'alumine comme des cristaux imparfaits, la variance du système se calcule par la formule de Gibbs :

$$v = c - r + \rho - \phi$$

- avec :
- $c = 12$ Les constituants du système sont : A, B, O_2 , CO_2 , $(Ba_i)_A$, $(V_{Ba})_B$, $(V_{CO_3})_B$, $(O_{CO_3})_B$, σ_B , σ'_B , $CO_2 - \sigma$ et $O - \sigma$.
 - $r = 8$ Les réactions d'équilibre sont : (a₁), (a₂), (a₃), (a₄), (a₅), (a₆), (g₁) et les relations de conservation du nombre de sites σ_B et σ'_B .
 - $\rho = 2$ Les paramètres intensifs sont la pression totale et la température.
 - $\phi = 3$ Les phases sont l'alumine, le carbonate, la phase gazeuse.

On obtient ainsi une variance égale à trois. A température constante, le système tend vers un état d'équilibre complètement défini en fixant la pression partielle de dioxyde de carbone et la pression partielle d'oxygène.

La condition d'équilibre s'obtient par le produit des constantes d'équilibre des réactions et permet d'obtenir une relation qui relie les trois variables à l'équilibre :

$$([Ba]_{Al})_{\text{équilibre}} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5}^{1/2} K_{g1}}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}$$

La concentration des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine à l'interface a est donc déterminée pour P_{O_2} , P_{CO_2} et T fixés.

Etape	Réaction associée	Constante d'équilibre	Expressions des vitesses
a1	$Ba_{Ba}^{2+*} + V_i^* \rightarrow Ba_i^* + V_{Ba}^*$	$K_{a1} = \frac{ Ba _{Al}}{ V_{Ba} }$	$V_{a1} = k_{a1} - k'_{a1} \frac{ Ba _{Al}}{ V_{Ba} }$
a2	$CO_3^{2-} + \sigma \rightarrow CO_2 - \sigma + O_{CO_3}^{2-}$	$K_{a2} = \frac{ O_{CO_3}^{2-} }{1 - \theta}$	$V_{a2} = k_{a2} (1 - \theta) - k'_{a2} \theta O_{CO_3}^{2-} $
a3	$CO_2 - \sigma \rightarrow [CO_2] + \sigma$	$K_{a3} = \frac{1 - \theta}{\theta} P_{CO_2}$	$V_{a3} = k_{a3} \theta - k'_{a3} (1 - \theta) P_{CO_2}$
a4	$O_{CO_3}^{2-} + \sigma \rightarrow O - \sigma + V_{CO_3}$	$K_{a4} = \frac{\theta}{1 - \theta} \frac{ V_{CO_3} }{ O_{CO_3}^{2-} }$	$V_{a4} = k_{a4} (1 - \theta) O_{CO_3}^{2-} - k'_{a4} \theta V_{CO_3} $
a5	$2 O - \sigma \rightarrow [O_2] + 2 \sigma$	$K_{a5} = \left(\frac{1 - \theta}{\theta} \right)^2 P_{O_2}$	$V_{a5} = k_{a5} \theta^2 - k'_{a5} (1 - \theta)^2 P_{O_2}$
g1	$V_{Ba} + V_{CO_3} \rightarrow 0$	$K_{g1} = \frac{1}{ V_{CO_3} V_{Ba}^{2+} }$	$V_{a7} = k_{a7} V_{Ba} V_{CO_3} - k'_{a7}$

Tableau 1 : Réactions quasi-chimiques, constantes d'équilibre et expressions de vitesses définies pour le mécanisme décrivant la dissolution du baryum dans l'alumine à l'interface a.

C.2. Calculs de vitesses

Comme nous supposons que les atomes de baryum interstitiels diffusent dans l'alumine à une vitesse infiniment faible, la vitesse de formation de ces interstitiels s'obtient par la dérivée de leur concentration par rapport au temps dans les premières rangées atomiques de l'alumine à l'interface a. On considère deux cas.

C.2.1. Formation d'interstitiels sans consommation d'unités de construction du carbonate

Cette hypothèse se justifie si, en s'écartant simplement de la composition stoechiométrique, le carbonate peut céder du baryum en quantité suffisante pour que la précipitation se produise.

Les atomes de baryum interstitiels dans l'alumine et les lacunes de baryum dans le carbonate sont produits à la même vitesse V_{a_1} . Au temps zéro, leur concentration est nulle. Si la vitesse de la réaction a_1 est infiniment rapide devant la diffusion des lacunes de baryum dans le carbonate, alors on écrit un cas pur de réaction a_1 .

La vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels qui correspond à ce cas pur est :

$$\frac{d[Ba_i]_{A_a}}{dt} = k_{a_1} - k'_{a_1} [Ba_i]_{A_a}^2$$

d'où :

$$\frac{d[Ba_i]_{A_a}}{k_{a_1}^{1/2} - (k'_{a_1})^{1/2} [Ba_i]_{A_a}} = dt$$

Cette expression se met sous la forme :

$$\frac{1}{2k_{a_1}^{1/2}} \left(\frac{d[Ba_i]_{A_a}}{k_{a_1} + k'_{a_1} [Ba_i]_{A_a}} + \frac{d[Ba_i]_{A_a}}{k_{a_1} - k'_{a_1} [Ba_i]_{A_a}} \right) = dt$$

Après intégration, on obtient :

$$\ln(k_{a_1}^{1/2} + (k'_{a_1})^{1/2} [Ba_i]_{A_a}) - \ln(k_{a_1}^{1/2} - (k'_{a_1})^{1/2} [Ba_i]_{A_a}) = 2(k_{a_1} k'_{a_1})^{1/2} t$$

Tant que le carbonate peut libérer des atomes de baryum en s'écartant de la stoechiométrie, la concentration des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine en fonction du temps est donnée dans l'hypothèse d'un cas pur de réaction (a₁) par l'expression ci-dessus.

A l'équilibre, on a :

$$\frac{d[Ba_i]_{A_2}}{dt} = 0$$

d'où la concentration maximum des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine:

$$[Ba_i]_{A_2} = \sqrt{K_{a_1}}$$

Si la vitesse de la réaction a₁ est du même ordre de grandeur que la diffusion des lacunes dans le carbonate, on est dans le cas d'une cinétique mixte dont la solution est beaucoup moins évidente.

C.2.2. Formation d'interstitiels avec décomposition du carbonate

Plusieurs expressions de vitesses sont calculées en considérant tour à tour comme étape limitante du processus chaque étape élémentaire de a₁ à g₁. Cela revient à résoudre successivement huit cas purs. Les expressions de vitesses calculées pour ces huit cas purs sont regroupées dans le tableau 2. Le calcul est développé ci-après lorsque l'étape limitante envisagée est la réaction d'interface a₁.

Dans ce cas, la vitesse globale du processus est par définition la vitesse de la réaction a₁ qui s'écrit :

$$\frac{d[Ba_i]_{A_2}}{dt} = k_{a_1} \left(1 - \frac{1}{K_{a_1}} [Ba_i]_{A_2} [V_{Ba}]_{B_1} \right)$$

Etape limitante	Vitesse de la réaction de formation des interstitiels d $ Ba_i /dt$ dans l'alumine
Diffusion des lacunes de baryum dans le carbonate $\Phi (V_{Ba})_B$	$\frac{D}{y_B} \frac{K_{a_1}}{ Ba_i _{A_2}} \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Diffusion des lacunes de groupements CO_3 dans le carbonate $\Phi (V_{CO_3})_B$	$\frac{D}{y_B} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} \left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}} - \frac{ Ba_i _{A_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}} \right)$
Saut des atomes de baryum du carbonate de baryum vers l'alumine a_1	$k_{a_1} \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Réaction a_2	$k_{a_2} \frac{K_{a_3}}{K_{a_3} + P_{CO_2}} \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Désorption de CO_2 a_3	$k_{a_3} \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_4} K_{a_5} K_{g_1}}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_4} K_{a_5} K_{g_1} + P_{O_2}^{1/2} Ba_i } \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Réaction a_4	$k_{a_4} \frac{K_{a_2} K_{a_3} K_{a_5}}{K_{a_5} + P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Désorption de l'oxygène a_5	$k_{a_5} \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{g_1}}{ Ba_i P_{CO_2} + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{g_1}} \left(\frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}}{1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}}} \right)$
Annihilation des lacunes g_1	$K_{g_1} K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} \left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} Ba_i _{A_2}} - \frac{1}{(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2})^0 Ba_i _{A_2}} \right)$

Tableau 2 : Vitesses de formation des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine lorsque le carbonate subit une décomposition.

Toutes les réactions d'étape autres que la réaction d'étape limitante peuvent être considérées comme très proches de l'équilibre. On obtient donc la concentration des lacunes $|V_{Ba}|_{B_s}$ dans le carbonate par le produit des constantes d'équilibre :

$$K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5}^{1/2} K_{g1} = \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{|V_{Ba}|_{B_s}}$$

soit :

$$|V_{Ba}|_{B_s} = \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5}^{1/2} K_{g1}}$$

En reportant cette valeur de concentration dans l'expression de vitesse, on obtient :

$$\frac{d|Ba_i|_{A_s}}{dt} = k_{a1} \left(1 - \frac{|Ba_i|_{A_s} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}}{K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4} K_{a5}^{1/2} K_{g1}} \right)$$

ou :

$$\frac{d|Ba_i|_{A_s}}{dt} = k_{a1} \left(1 - \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2} |Ba_i|_{A_s}}{(P_{O_2}^{1/2})^0 P_{CO_2}^0 |Ba_i|_{A_s}} \right)$$

Le produit $(P_{O_2}^{1/2})^0 P_{CO_2}^0 |Ba_i|_{A_s}$ constituant une solution particulière de l'équilibre pour lequel on a :

$$\frac{d|Ba_i|_{A_s}}{dt} = 0$$

L'expression de la vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine pour chaque cas pur est donc une fonction décroissante à la fois de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène (tableau 2).

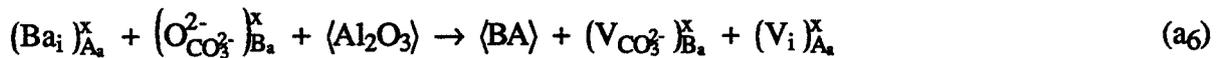
C.3. Conditions de précipitation

La réaction de précipitation de l'aluminate BA consomme de l'oxygène qui provient nécessairement du carbonate, mais qui peut être transféré sous différentes formes.

Plusieurs réactions de précipitation peuvent en effet être envisagées et correspondent à trois modes de transfert différents. Pour chaque hypothèse, on définit une concentration limite des interstitiels dans l'alumine. La précipitation a lieu lorsque la courbe représentative des variations de la concentration des atomes de baryum interstitiels en fonction du temps obtenue par intégration d'une expression de vitesse écrite au § C.2. coupe l'horizontale qui correspond à la concentration limite de ces interstitiels dans l'alumine. La valeur de cette concentration limite se déduit de l'expression du produit de solubilité des défauts que constitue l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction de précipitation.

C.3.1. Le carbonate n'est pas en équilibre avec l'oxygène

La seule réaction de précipitation envisageable consomme de l'oxygène en position CO_3^{2-} dans le carbonate :



Cette précipitation a lieu lorsque le produit de solubilité de défauts défini par :

$$\frac{1}{K_{\text{a}_6}} = \frac{|\text{Ba}_i|_{\text{A}_a} | \text{O}_{\text{CO}_3^{2-}} |_{\text{B}_a}}{|\text{V}_{\text{CO}_3}|_{\text{B}_a}}$$

est atteint ou dépassé.

Si on admet que l'étape limitante de la germination est la réaction de précipitation (a₆), alors les réactions (a₂) et (a₃) peuvent être considérées comme très proches de l'équilibre, on écrit donc :

$$K_{\text{a}_2} K_{\text{a}_3} = | \text{O}_{\text{CO}_3^{2-}} | P_{\text{CO}_2}$$

d'où l'expression de la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine :

$$(|\text{Ba}_i|_{\text{A}_a})_l = \frac{|\text{V}_{\text{CO}_3}|_{\text{B}_a} P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{a}_2} K_{\text{a}_3} K_{\text{a}_6}}$$

C.3.2. Le carbonate est en équilibre avec l'oxygène

Plusieurs réactions de précipitation peuvent être définies, en accord avec la nature du site d'où provient l'oxygène.

- La précipitation consomme de l'oxygène sur des sites CO₃ du carbonate :

La réaction (a₆) a déjà été écrite, ainsi que le produit de solubilité des défauts qui lui correspond. Si cette la réaction est l'étape limitante aux premiers instants de la précipitation, on écrit :

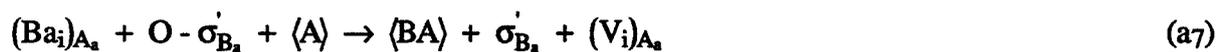
$$K_{a4} K_{a5}^{1/2} = \frac{[V_{CO_3}]_{B_a} P_{O_2}^{1/2}}{[O_{CO_3}^{2-}]_{B_a}}$$

d'où l'expression de la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine :

$$([Ba_i]_{A_a})_l = \frac{K_{a4} K_{a5}^{1/2}}{K_{a6} P_{O_2}^{1/2}}$$

- La précipitation consomme de l'oxygène adsorbé sur le carbonate :

La réaction qui correspond à cette hypothèse s'écrit :



Le produit de solubilité des défauts dans ce cas est donné par :

$$\frac{1}{K_{a7}} = [Ba_i]_{A_a} \frac{\theta_{B_a}}{1 - \theta_{B_a}}$$

Si l'étape limitante de la germination est la réaction de précipitation (a₇), on peut écrire :

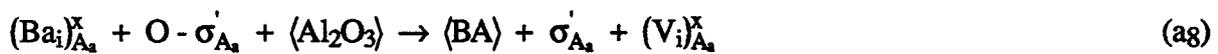
$$K_{a5} = \frac{(1 - \theta_{B_a})^2}{\theta_{B_a}^2} P_{O_2}$$

D'où la valeur de la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine :

$$(\text{Ba}_i)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{K_{a5}^{1/2} K_{a7}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

- La précipitation consomme de l'oxygène adsorbé sur l'alumine :

La réaction de précipitation (ag) est précédée par une réaction (a9) d'adsorption de l'oxygène sur l'alumine :



Le produit de solubilité des défauts qui correspond à cette hypothèse s'écrit :

$$\frac{1}{K_{a8}} = (\text{Ba}_i)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1 - \theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

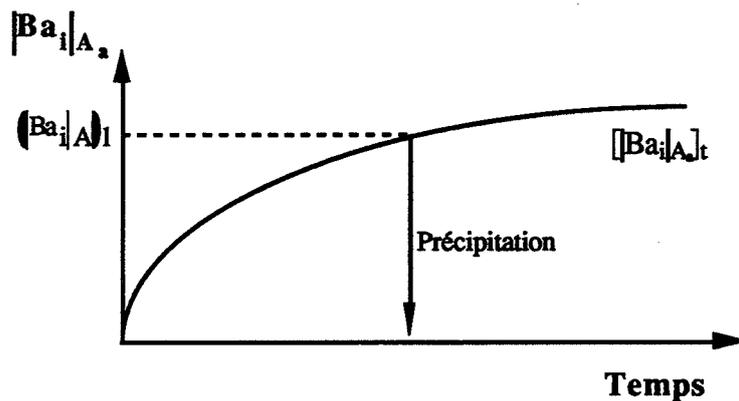
Toutes les réactions autres que (ag) sont à l'équilibre, en particulier, on écrit :

$$K_{a9} = \frac{\theta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2}{(1 - \theta_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2} \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

d'où l'expression de la concentration limite :

$$(\text{Ba}_i)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{K_{a8} K_{a9}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Le schéma de la figure 8 précise les conditions de précipitation correspondant à chacun des quatre cas envisagés.



$$[Ba_i|A]_l = \frac{V_{CO_2} \cdot B_s \cdot P_{CO_2}}{K_{a_2} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_6}} \quad \text{pour la réaction a6 si le carbonate n'est pas en équilibre avec l'oxygène}$$

$$[Ba_i|A]_l = \frac{K_{a_4} \cdot K_{a_5}^{1/2}}{K_{a_6} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{pour la réaction a6 si le carbonate est en équilibre avec l'oxygène}$$

$$[Ba_i|A]_l = \frac{K_{a_7} \cdot K_{a_5}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{pour la réaction a7}$$

$$[Ba_i|A]_l = \frac{1}{K_{a_8} \cdot K_{a_9}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{pour la réaction a8}$$

Figure 8 : Conditions de précipitation de l'aluminate BA à l'interface carbonate de baryum - alumine. La précipitation a lieu lorsque la courbe représentative des variations de la concentration des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine en fonction du temps coupe l'horizontale qui correspond à la concentration limite de ces interstitiels

Si le carbonate n'est pas à l'équilibre avec l'oxygène gazeux, la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine est une fonction croissante de la pression partielle de dioxyde de carbone (§ C.3.1.). La vitesse de formation de ces interstitiels étant dans ce cas indépendante des pressions partielles des gaz (§ C.2.1.), le temps nécessaire depuis le premier saut d'atomes de baryum jusqu'à la précipitation est donc d'autant plus long que la pression partielle de dioxyde de carbone est élevée.

Si le carbonate de baryum et l'aluminate BA ou l'un de ces deux composés seulement est à l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène, la concentration limite de l'alumine en atomes de baryum interstitiels est une fonction décroissante de la pression partielle d'oxygène. Dans ce cas, la vitesse de formation des interstitiels est une fonction décroissante à la fois de la pression partielle d'oxygène et de la pression partielle de dioxyde de carbone (tableau 2). Le temps nécessaire pour atteindre la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine depuis le début de la dissolution est donc une fonction croissante de la pression partielle de dioxyde de carbone. L'action de la pression partielle d'oxygène sur cette vitesse reste indéterminée car ce paramètre diminue la vitesse de formation des interstitiels d'une part, et diminue la solubilité limite de ces interstitiels dans l'alumine d'autre part.

Durant la période de formation des atomes de baryum interstitiels, aucune mesure ne permet de contrôler l'état d'évolution du système. La composition des réactants et plus particulièrement la concentration des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine n'est pas accessible à l'expérience. Il n'existe de plus aucun moyen de déterminer le temps qui s'écoule entre le premier saut d'atomes de baryum et la précipitation de la phase aluminatée BA. L'évolution du système durant la période de formation des interstitiels demeure par conséquent à l'état d'hypothèses.

D. Croissance de l'aluminatée BA

La germination de l'aluminatée BA n'a qu'une existence très brève qui correspond au temps nécessaire pour former une couche extrêmement fine d'aluminatée à la surface des particules d'alumine. La croissance de la couche d'aluminatée BA débute en fait dès qu'il est nécessaire d'envisager un transport d'espèces mobiles à travers une zone constituée d'aluminatée séparant les réactants, si réduite soit-elle, c'est-à-dire dès que le contact carbonate-alumine n'est plus assuré.

D.1. Présentation du modèle

Lorsque la surface de l'alumine est totalement masquée par l'aluminatée BA formé, il est nécessaire de définir de nouvelles interfaces (Figure 9) :

- j sépare l'alumine de l'aluminatée BA
- i sépare l'aluminatée BA du carbonate
- g sépare le carbonate de l'atmosphère gazeuse

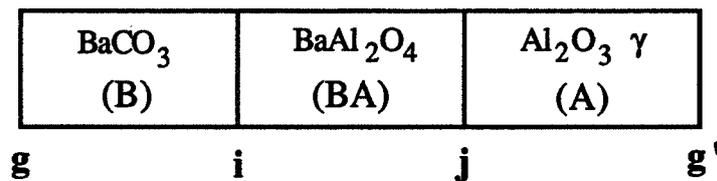


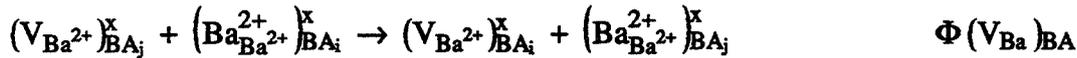
Figure 9 : disposition des interfaces dans le système après germination de l'aluminatée BA

D.1.1. Transport du baryum

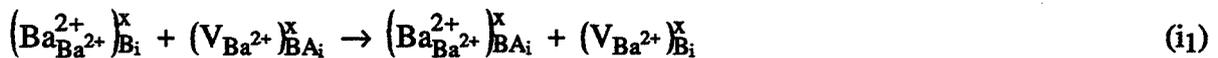
Pendant toute la durée de la croissance de l'aluminatée BA, des sauts d'atomes de baryum à l'interface j se produisent depuis les positions normales du réseau BaAl_2O_4 vers des sites interstitiels vides de l'alumine, on écrit la réaction :



Il y a dans le même temps création dans l'aluminate BA d'un nombre équivalent de lacunes de baryum. Ces lacunes de baryum doivent nécessairement être évacuées pour assurer la poursuite de la synthèse. Elles migrent de l'interface j vers l'interface i par une succession de réactions élémentaires de diffusion dont le bilan peut s'écrire :



Elles sont alors comblées à l'interface i par des sauts d'atomes de baryum depuis des sites normaux du carbonate :



Un deuxième mode de transfert des lacunes de baryum peut être défini à l'interface i. Il a en effet été montré au § B.1.2. qu'un aluminate B_3A se forme à 900°C par réaction entre le carbone de baryum et l'aluminate BA, B_3A étant formé aux dépens de l'aluminate BA. L'affinité chimique de l'aluminate BA pour les atomes de baryum se traduit par des sauts de ces atomes depuis des positions normales du carbonate vers des positions interstitielles vides de l'aluminate BA par la réaction :



La concentration des interstitiels ainsi formés pourrait croître et atteindre une valeur critique suivie de la précipitation de l'aluminate B_3A si dans le même temps des lacunes de baryum produites par la réaction de formation de BA à l'interface j n'arrivaient par diffusion et ne provoquaient la réaction de libération des défauts de Frenkel :



La somme des réactions (i₃) et (i₄) décrit le transfert d'une lacune de baryum de l'aluminate vers le carbonate avec un intermédiaire interstitiel. Cette somme constitue donc une branche parallèle à la réaction (i₁), comme cela est illustré par le schéma de la figure 10.

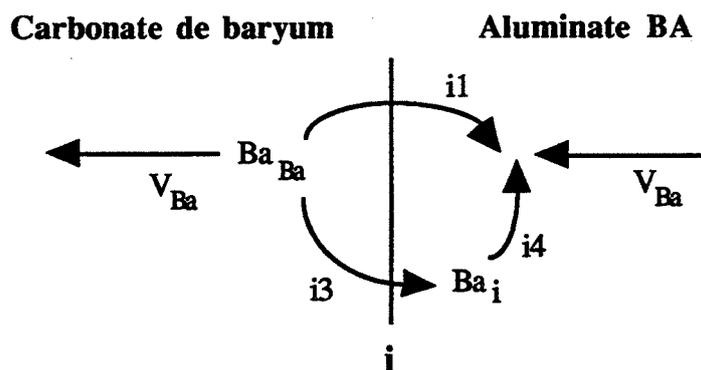


Figure 10 : transfert du baryum à l'interface par deux branches parallèles. La réaction (i_1) assure le transfert direct d'une lacune de baryum de l'aluminate BA vers le carbonate de baryum. La somme des réactions (i_3) et (i_4) assure le transfert d'une lacune de baryum de l'aluminate BA vers le carbonate de baryum avec un intermédiaire interstitiel

Aux premiers instants de la croissance de la couche d'aluminate BA, la vitesse de formation de cet aluminate à l'interface j est élevée car la faible épaisseur de la couche de produit autorise une diffusion rapide des espèces mobiles à travers l'aluminate. Pour la même raison, la concentration de la couche d'aluminate BA en lacunes de baryum est élevée sur toute l'épaisseur. Il s'ensuit que la réaction de consommation (i_4) des interstitiels formés par la réaction (i_3) à l'interface i est très rapide.

Tout se passe donc comme si les atomes de baryum sautaient des positions normales du carbonate vers les lacunes de l'aluminate : la concentration des premières rangées atomiques de l'aluminate BA en atomes de baryum interstitiels est quasi nulle.

Il n'est pas possible de savoir si le transfert des lacunes de baryum s'effectue majoritairement par l'une ou l'autre branche parallèle, mais tant que l'épaisseur de la couche d'aluminate formée entre carbonate et alumine est fine, donc que la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate est forte, nous considérons que la vitesse de la branche i_1 est infiniment plus élevée que la vitesse de la branche parallèle (i_3+i_4) avec intermédiaire interstitiel. Le transfert des lacunes à l'interface i emprunte donc exclusivement cette branche, comme cela est illustré par le schéma de la figure 11.

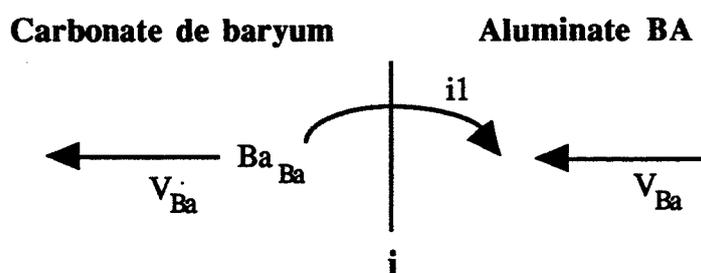


Figure 11 : transfert du baryum à l'interface i par la seule branche i_1

D.1.2. Transport de l'oxygène

L'oxygène consommé par la réaction de formation de l'aluminate BA à l'interface j provient de la décomposition du carbonate de baryum.

Cette décomposition débute par une réaction analogue à la réaction (a₂) aux indices près :



La désorption du dioxyde de carbone qui s'ensuit est identique à la réaction (a₃) aux indices près :



Le transfert de cet oxygène depuis les positions CO_3^{2-} dans le carbonate à l'interface i vers les positions normales de l'aluminate BA à l'interface j peut alors être défini de plusieurs façons différentes. L'alternative diffusion en phase solide / diffusion en phase gazeuse est souvent discutée lors de l'étude des systèmes solides-solides qui envisagent un transfert d'oxygène. La prédominance d'un type de transfert par rapport à l'autre est fonction des vitesses relatives des étapes élémentaires qui le constituent : le processus comportant l'étape la plus lente est défavorisé.

D.1.2.1. Par la phase solide

Ce mode de transfert se produit lorsque les sauts des atomes d'oxygène entre phases et la diffusion des lacunes d'oxygène dans l'aluminate BA de l'interface i vers l'interface j sont plus rapides que les réactions d'équilibre des phases avec l'atmosphère gazeuse et que la diffusion de l'oxygène en phase gazeuse. La séquence réactionnelle correspondante est représentée sur la figure 12.

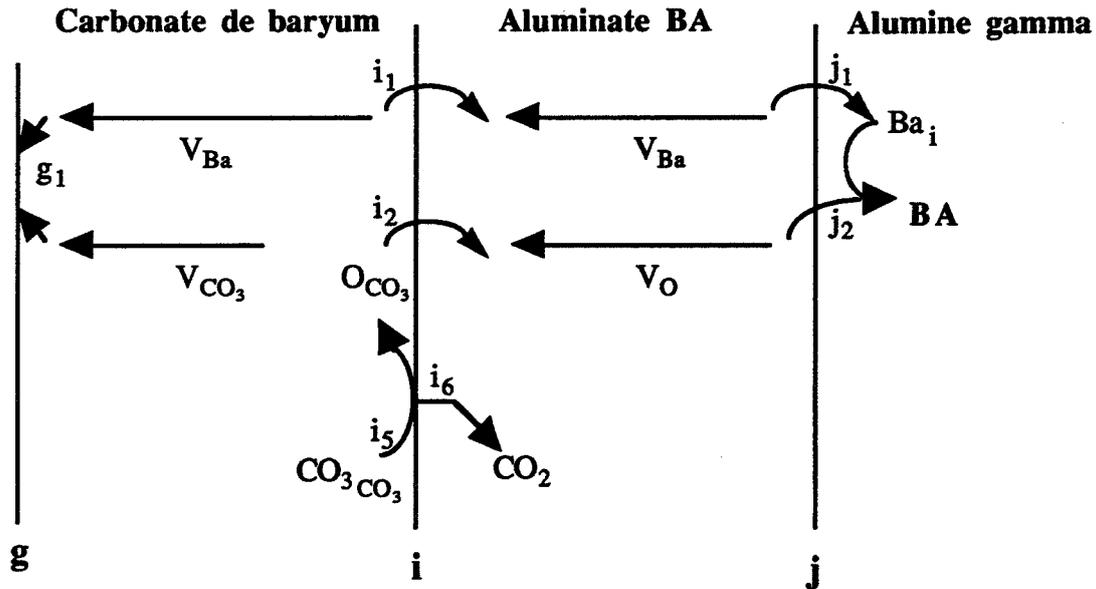
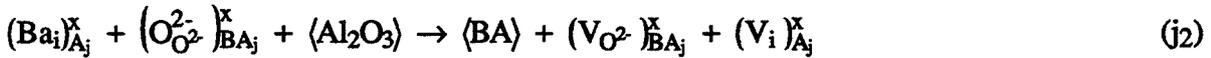


Figure 12 : séquence réactionnelle décrivant la croissance de l'aluminate BA avec transfert de l'oxygène par la phase solide

La réaction de précipitation de BA (j_2) crée dans l'aluminate des lacunes d'oxygène $(V_O)_{BA_j}$:

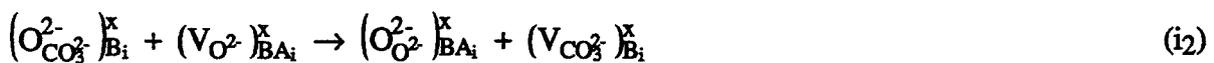


Les lacunes d'oxygène formées dans l'aluminate diffusent dans celui-ci de l'interface j vers l'interface i par une succession d'étapes élémentaires de diffusion dont le bilan peut s'écrire :



Le passage de ces lacunes dans le carbonate s'effectue alors par plusieurs voies parallèles :

- L'oxygène saute directement depuis une position $(O_{CO_3^{2-}}^x)_{B_i}$ du carbonate



Et une lacune $(V_{CO_3})^x$ est créée dans le carbonate.

- L'oxygène transite par un site d'adsorption σ_{B_i} du carbonate

On écrit la réaction d'adsorption analogue aux indices près à l'équation (a3) :



puis le transfert :



- L'oxygène transite par la phase gazeuse entre carbonate et aluminate BA

Une réaction supplémentaire de désorption de l'oxygène analogue aux indices près à la réaction (a4) est écrite :



suivie d'une étape d'adsorption sur l'aluminate BA :



La lacune se remplit ensuite par la réaction :



Cette possibilité de transfert est discutable si on considère que les sites d'adsorption de l'oxygène de l'aluminate BA à l'interface i sont les mêmes que les sites d'adsorption de l'oxygène du carbonate à cette interface.

D.1.2.2. Par la phase gazeuse (court-circuit)

L'oxygène est transféré directement du carbonate à l'interface i vers l'alumine à l'interface g' si on admet que celle-ci est à l'équilibre avec la phase gazeuse ou vers l'aluminate BA à l'interface j. Les schémas qui reproduisent les séquences réactionnelles dans chaque cas sont représentés respectivement par les figures 13 ou 14.

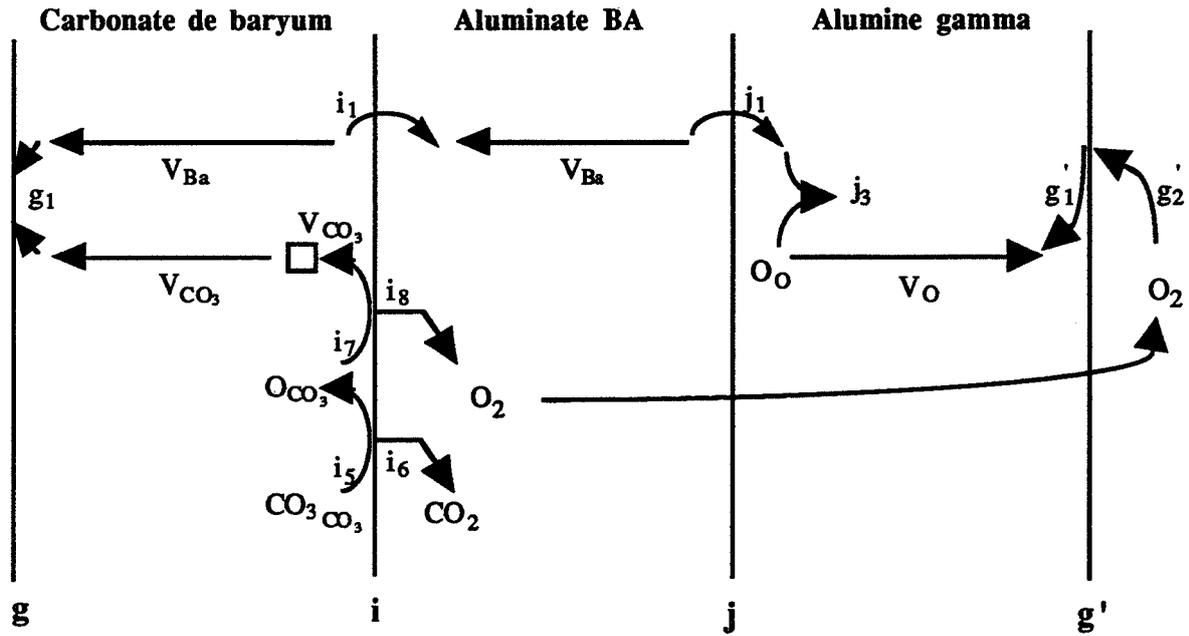


Figure 13 : séquence réactionnelle décrivant la croissance de l'aluminate BA avec transfert de l'oxygène par la phase gazeuse de l'interface i vers l'interface g'

- De l'interface i vers l'interface g' :

L'équilibre des défauts $(O_{CO_3}^{2-})_{Bi}$ du carbonate avec l'oxygène à l'interface i est défini par les réactions (i7) et (i8).

Un atome d'oxygène est libéré dans la phase gazeuse et une lacune $(V_{CO_3})_{Bi}$ est formée dans le carbonate. Cet oxygène gazeux diffuse de l'interface i vers l'interface g' où intervient une étape d'adsorption :

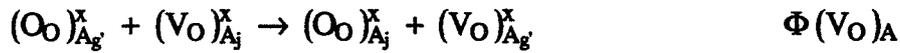


L'oxygène adsorbé est alors consommé par une lacune d'oxygène présente dans l'alumine :



La lacune d'oxygène est produite par la réaction de précipitation de l'aluminate BA à l'interface j par la réaction (j4) et provient à l'interface g' par diffusion :

. Bilan de diffusion :



. Réaction de précipitation :

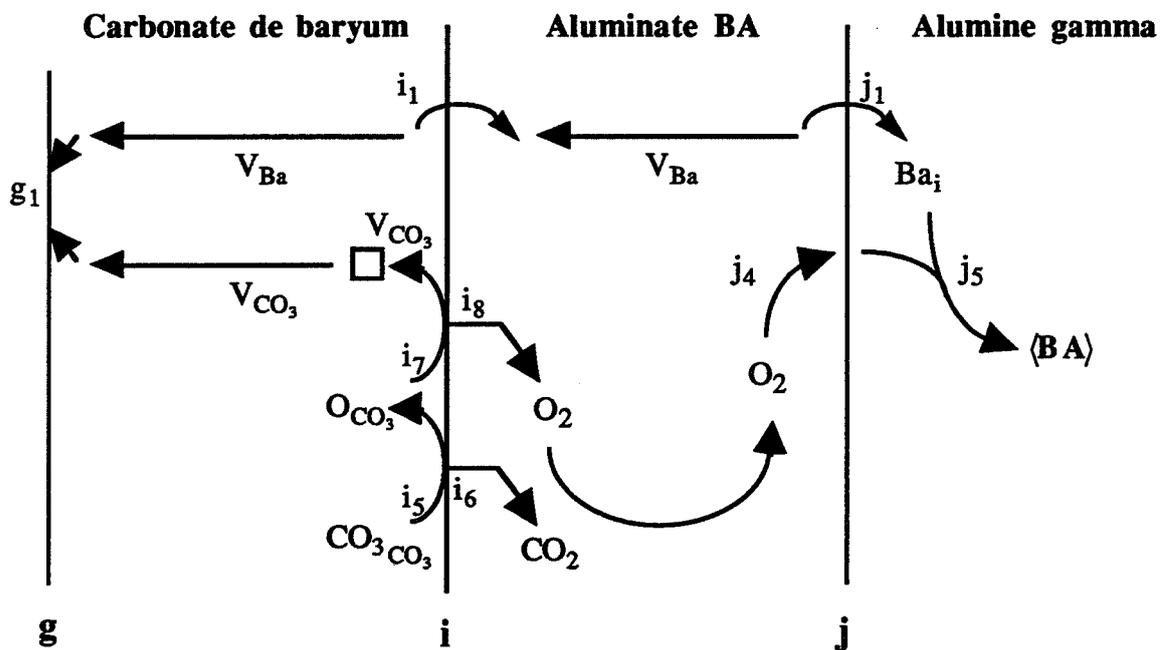
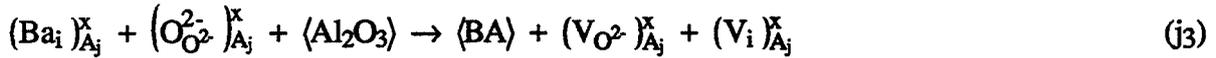


Figure 14 : séquence réactionnelle décrivant la croissance de l'aluminate BA avec transfert de l'oxygène par la phase gazeuse de l'interface i vers l'interface j

- De l'interface i vers l'interface j :

L'oxygène libéré par désorption à l'interface i (réaction ig) est adsorbé sur l'alumine à l'interface j après diffusion dans l'atmosphère gazeuse. On écrit :



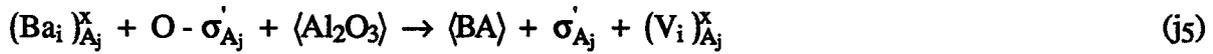
Etape	Réaction associée	Constante d'équilibre	Vitesse de la réaction
g1	$(V_{Ba}B_g + (V_{CO_3})_{B_g} \rightarrow 0$	$K_{g_1} = \frac{1}{ V_{Ba}B_g V_{CO_3}B_g }$	$V_{g_1} = k_{g_1} V_{Ba}B_g V_{CO_3}B_g - k'_{g_1}$
i1	$(V_{Ba})_{BA_1} + (Ba_{Ba})_{BA_1} \rightarrow (V_{Ba})_{B_1} + (Ba_{Ba})_{BA_1}$	$K_{i_1} = \frac{ V_{Ba}B_1 }{ V_{Ba}BA_1 }$	$V_{i_1} = k_{i_1} V_{Ba}BA_1 - k'_{i_1} V_{Ba}B_1 $
i2	$(V_O)_{BA_1} + (O_{CO_3})_{B_1} \rightarrow (V_{CO_3})_{B_1} + (O_O)_{BA_1}$	$K_{i_2} = \frac{ V_{CO_3}B_1 }{ O_{CO_3}B_1 V_OBA_1 }$	$V_{i_2} = k_{i_2} O_{CO_3}B_1 V_OBA_1 - k'_{i_2} V_{CO_3}B_1 $
i3	$(Ba_{Ba}B_1) + (V_i)_{BA_1} \rightarrow (Ba_1)_{BA_1} + (V_{Ba}B_1)$	$K_{i_3} = \frac{ Ba_1BA_1 V_{Ba}B_1 }{ Ba_{Ba}BA_1 V_iBA_1 }$	$V_{i_3} = k_{i_3} Ba_1BA_1 V_{Ba}B_1 - k'_{i_3} Ba_{Ba}BA_1 V_iBA_1 $
i4	$(Ba_1)_{BA_1} + (V_{Ba}BA_1) \rightarrow (Ba_{Ba})_{BA_1} + (V_i)_{BA_1}$	$K_{i_4} = \frac{1}{ Ba_1BA_1 V_{Ba}BA_1 }$	$V_{i_4} = k_{i_4} Ba_1BA_1 V_{Ba}BA_1 - k'_{i_4}$
i5	$(CO_3CO_3)_{B_1} + \sigma \rightarrow CO_2 - \sigma + (O_{CO_3})_{B_1}$	$K_{i_5} = \frac{\theta_{B_1}}{1 - \theta_{B_1}} O_{CO_3}B_1 $	$V_{i_5} = k_{i_5} (1 - \theta_{B_1}) - k'_{i_5} \theta_{B_1} O_{CO_3}B_1 $
i6	$CO_2 - \sigma \rightarrow [CO_2] + \sigma$	$K_{i_6} = \frac{1 - \theta_{B_1}}{\theta_{B_1}} P_{CO_2}$	$V_{i_6} = k_{i_6} \theta_{B_1} - k'_{i_6} (1 - \theta_{B_1}) P_{CO_2}$
i7	$(O_{CO_3})_{B_1} + \sigma_{B_1} \rightarrow O - \sigma_{B_1} + (V_{CO_3})_{B_1}$	$K_{i_7} = \frac{\theta_{B_1}}{1 - \theta_{B_1}} \frac{ V_{CO_3}B_1 }{ O_{CO_3}B_1 }$	$V_{i_7} = k_{i_7} (1 - \theta_{B_1}) O_{CO_3}B_1 - k'_{i_7} \theta_{B_1} V_{CO_3}B_1 $
i8	$2O - \sigma_{B_1} \rightarrow O_2 + 2\sigma_{B_1}$	$K_{i_8} = \left(\frac{1 - \theta_{B_1}}{\theta_{B_1}} \right)^2 P_{O_2}$	$V_{i_8} = k_{i_8} \theta_{B_1}^2 - k'_{i_8} (1 - \theta_{B_1})^2 P_{O_2}$
i9	$(V_O)_{BA_1}^x + O - \sigma_{B_1} \rightarrow \sigma_{B_1} + (O_O)_{BA_1}$	$K_{i_9} = \frac{1 - \theta_{B_1}}{\theta_{B_1}} \frac{1}{ V_OBA_1 }$	$V_{i_9} = k_{i_9} V_OBA_1 \theta_{B_1} - k'_{i_9} (1 - \theta_{B_1})$
i10	$[O_2] + \sigma_{BA_1} \rightarrow O - \sigma_{BA_1}$	$K_{i_{10}} = \left(\frac{\theta_{BA_1}}{1 - \theta_{BA_1}} \right)^2 \frac{1}{P_{O_2}}$	$V_{i_{10}} = k_{i_{10}} (1 - \theta_{BA_1})^2 P_{O_2} - k'_{i_{10}} \theta_{BA_1}^2$
i11	$(V_O)_{BA_1} + O - \sigma_{BA_1} \rightarrow (O_O)_{BA_1} + \sigma_{BA_1}$	$K_{i_{11}} = \frac{1 - \theta_{BA_1}}{\theta_{BA_1}} \frac{1}{ V_OBA_1 }$	$V_{i_{11}} = k_{i_{11}} V_OBA_1 \theta_{BA_1} - k'_{i_{11}} (1 - \theta_{BA_1})$

Tableau 3 : Réactions quasi-chimiques utilisées dans la description des mécanismes de croissance de la couche d'aluminate BA.

Etape	Réaction associée	Constante d'équilibre	Vitesse de la réaction
j1	$(Ba)_{Ba} + (V_i)_{A_j} \rightarrow (Ba)_{A_j} + (V_{Ba})_{Ba}$	$K_{j_1} = \frac{ Ba _{A_j} V_{Ba} _{Ba}}{ Ba _{Ba} V_i _{A_j}}$	$V_{j_1} = k_{j_1} Ba _{Ba} V_i _{A_j} - k'_{j_1} Ba _{A_j} V_{Ba} _{Ba}$
j2	$(Ba)_{Ba} + (O)_{Ba} + \langle A \rangle \rightarrow \langle BA \rangle + (V_{O})_{Ba} + (V_i)_{A_j}$	$K_{j_2} = \frac{ V_{O} _{Ba}}{ Ba _{Ba}}$	$V_{j_2} = k_{j_2} Ba _{Ba} V_i _{A_j} - k'_{j_2} V_{O} _{Ba}$
j3	$(Ba)_{A_j} + (O)_{A_j} + \langle A \rangle \rightarrow \langle BA \rangle + (V_i)_{A_j} + (V_{O})_{A_j}$	$K_{j_3} = \frac{ V_{O} _{A_j}}{ Ba _{A_j}}$	$V_{j_3} = k_{j_3} Ba _{A_j} V_i _{A_j} - k'_{j_3} V_{O} _{A_j}$
j4	$O_2 - 2\sigma_{A_j} \rightarrow 2O - \sigma_{A_j}$	$K_{j_4} = \left(\frac{\theta_{A_j}}{1 - \theta_{A_j}} \right)^2 \frac{1}{P_{O_2}}$	$V_{j_4} = k_{j_4} (1 - \theta_{A_j})^2 P_{O_2} - k'_{j_4} \theta_{A_j}^2$
j5	$ Ba _{A_j} + O - \sigma_{A_j} + \langle A \rangle \rightarrow \langle BA \rangle + \sigma_{A_j} + (V_i)_{A_j}$	$K_{j_5} = \frac{1 - \theta_{A_j}}{\theta_{A_j}} \frac{1}{ Ba _{A_j}}$	$V_{j_5} = k_{j_5} \theta_{A_j} Ba _{A_j} - k'_{j_5} (1 - \theta_{A_j})$
g1	$[O_2] - 2\sigma_{A_g} \rightarrow O - \sigma_{A_g}$	$K_{g_1} = \left(\frac{\theta_{A_g}}{1 - \theta_{A_g}} \right)^2 \frac{1}{P_{O_2}}$	$V_{g_1} = k_{g_1} (1 - \theta_{A_g})^2 P_{O_2} - k'_{g_1} \theta_{A_g}^2$
g2	$ V_{O} _{A_g} + O - \sigma_{A_g} \rightarrow (O)_{A_g} + \sigma_{A_g}$	$K_{g_2} = \frac{1 - \theta_{A_g}}{1 - \theta_{A_g}} \frac{1}{ V_{O} _{A_g}}$	$V_{g_2} = k_{g_2} \theta_{A_g} V_{O} _{A_g} - k'_{g_2} (1 - \theta_{A_g})$

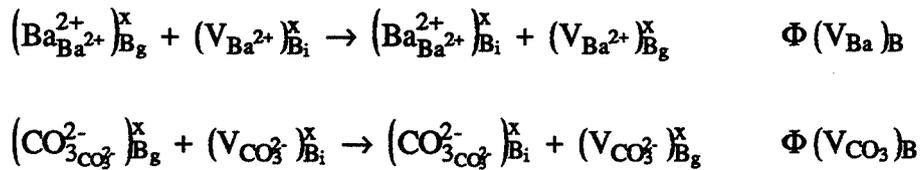
Suite du tableau 3.

Cet oxygène adsorbé est alors consommé par la réaction de précipitation de l'aluminate BA :



Les deux mécanismes décrits font appel à un transfert d'oxygène dans la phase gazeuse de l'interface i vers l'interface j ou de l'interface i vers l'interface g' : l'hypothèse d'équilibre des interfaces avec l'atmosphère gazeuse est donc implicitement admise.

Des lacunes de baryum $V_{Ba^{2+}}$ et des lacunes de groupement carbonate $V_{CO_3^{2-}}$ sont donc formées dans le carbonate par ces deux chaînes de réactions en parallèle. L'annihilation de ces lacunes par la réaction (g1) se produit nécessairement à l'interface g après leur diffusion dans le réseau du carbonate. Le bilan des étapes élémentaires de diffusion s'écrit comme lors du processus de germination de l'aluminate BA, aux indices près :



Chacune de ces chaînes de réaction en parallèle permet donc d'interpréter la croissance d'une couche d'aluminate BA entre le carbonate de baryum et l'alumine. Toutes les étapes définies pour chaque branche sont recensées dans le tableau 3 avec la réaction correspondante, l'expression de la constante d'équilibre et l'expression de vitesse pour chaque étape.

D.2. Discussion de l'équilibre des interfaces avec l'atmosphère gazeuse

Avant le départ de la réaction, l'atmosphère gazeuse a accès à toutes les interfaces : les interfaces externes g et g' séparant les phases solides de la phase gazeuse comme l'interface a qui est en fait une multitude de points de contact dispersés entre les réactants et entre lesquels peut librement circuler l'atmosphère gazeuse.

Dès que la germination provoque la formation des interfaces i et j, l'accès des gaz à certaines interfaces devient discutable. S'il est raisonnable de considérer l'interface i comme toujours en contact avec l'atmosphère gazeuse, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'interface mobile j qui progresse dans l'alumine au fur et à mesure que la réaction de synthèse se poursuit (§ B.2.). Il faut pour cela admettre soit une fissuration du produit de réaction dans une direction non parallèle à l'interface j, soit que l'interface j n'est pas totalement jointive, mais perméable aux gaz.

En ce qui concerne les interfaces g et g', la question de leur contact avec l'atmosphère gazeuse est plus complexe et dépend de la dimension relative des particules de chaque réactant. Deux situations classiques qui correspondent à l'enrobage des plus grosses particules par les plus petites peuvent en effet être envisagées

Si le mélange réactif comporte de grosses particules de carbonate en contact avec une multitude de petits grains d'alumine, la configuration du système peut être représentée par le schéma de la figure 15a.

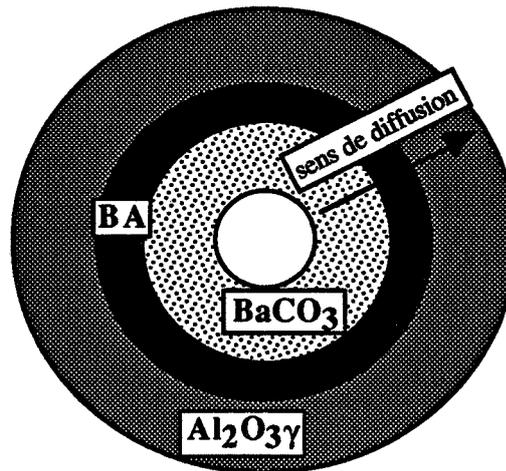


Figure 15a : configuration du système dans le cas où les particules d'alumine entourent les particules de carbonate. La diffusion est centrifuge, la réaction d'annihilation (g_1) provoque la formation d'une cavité au centre de chaque particule d'alumine

La diffusion des espèces mobiles depuis le carbonate vers l'alumine est centrifuge. Au cours de la synthèse, la réaction de cœur (g_1) provoque la formation d'une cavité au centre de chaque particule de carbonate. Dans une telle configuration, l'évolution du degré d'avancement λ en fonction du temps a été modélisée par Ingrain et Thomas [2] qui obtiennent la loi suivante :

$$\frac{1}{3}\lambda - \frac{1}{2}(1 + \lambda)^{2/3} + \frac{1}{2} = \frac{kt}{r_0^2}$$

avec : $k = D V_B C_B$

D : coefficient de diffusion de B dans AB

V_B : volume molaire de B

C_B : concentration de B à l'interface B/BA.

L'application de cette loi aux données de degré d'avancement en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie au chapitre IV § D.2 pour différentes pressions partielles de dioxyde de carbone permet de tracer les courbes de la figure 15b. Il ne s'agit pas de droites, cette loi cinétique ne s'applique pas et l'hypothèse d'enrobage des grains de carbonate par les grains d'alumine n'est donc pas vérifiée.

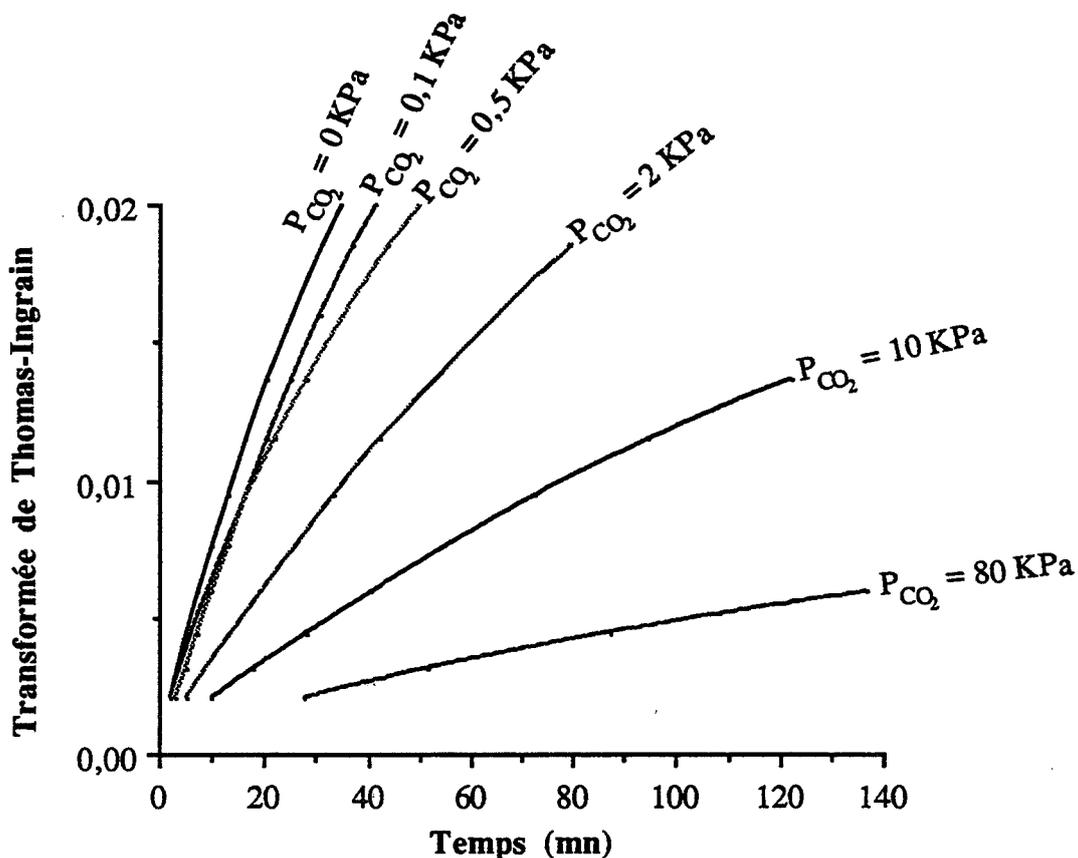


Figure 15b : degré d'avancement de la réaction en fonction du temps pour diverses valeurs de la pression partielle d'oxygène. Représentation de Thomas - Ingrain.

Si le carbonate est constitué de petits grains qui forment un continuum de matière autour des grains d'alumine plus gros, on obtient la configuration inverse. La diffusion des espèces mobiles est centripète et la réaction d'annihilation des lacunes (g_1) a lieu à l'interface externe. Il n'y a pas formation d'une cavité. Le système est schématisé dans cette configuration sur la figure 16a.

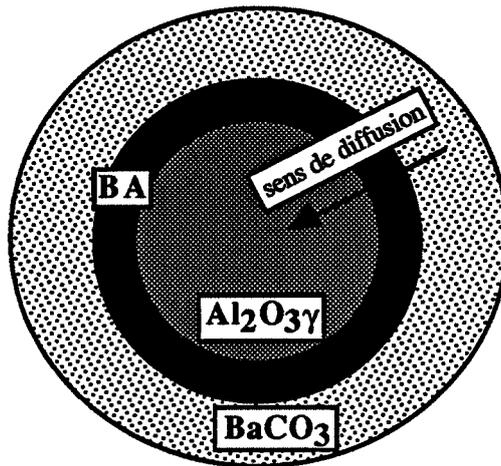


Figure 16a : configuration du système dans le cas où les particules de carbonate entourent les particules d'alumine. La diffusion est centripète, il n'y a pas formation d'une cavité

La loi d'évolution du degré d'avancement λ en fonction du temps pour une telle situation a été déterminée par Ginstling et Brounshtein[16], elle est donnée par l'expression :

$$1 - \frac{2}{3}\lambda - (1 - \lambda)^{2/3} = \frac{2kt}{r_0^2}$$

L'application de cette loi dans les mêmes conditions que pour l'hypothèse précédente permet de tracer les droites de la figure 16b. Cette loi est bien vérifiée, le système est donc constitué de petites particules de carbonate qui entourent des grosses particules d'alumine, et la réaction se produit en accord avec le schéma de la figure 16a.

Ce résultat était prévisible d'après les mesures des tailles des particules d'alumine (chapitre III, §B) ou de carbonate (chapitre IV, §B).

L'interface g' qui sépare l'alumine de l'atmosphère gazeuse n'existe pas dans une telle configuration ou du moins disparaît-elle très vite après le recouvrement de l'alumine par une couche d'aluminate BA, dès le début de la transformation. Le mécanisme de transfert de l'oxygène gazeux de l'interface i vers l'interface g' est donc très improbable. Son existence ne peut que se limiter qu'aux premiers instants de la croissance de l'aluminate BA.

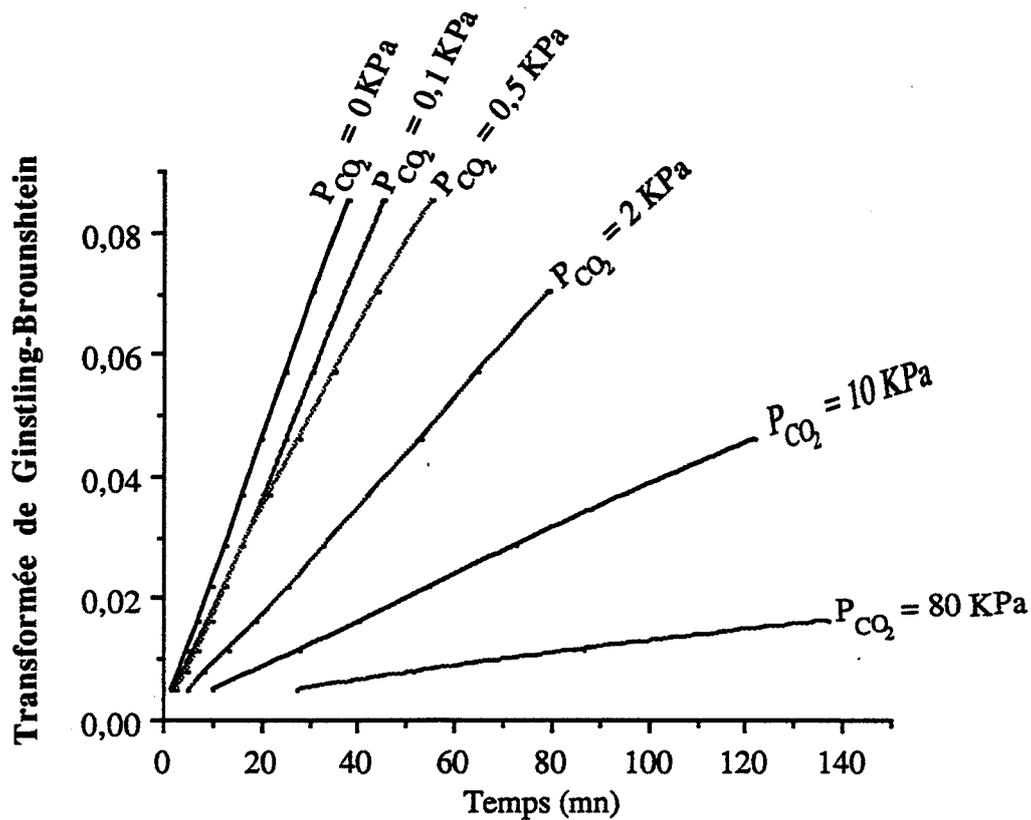


Figure 16b : degré d'avancement de la réaction en fonction du temps. Représentation de Ginstling et Brounstein.

D.3. Calculs de vitesses

L'expression de la vitesse de formation de l'aluminate BA à l'interface j est déterminée dans l'hypothèse du processus limitant [17]. Autant de cas purs que d'étapes limitantes envisageables ont été résolus, ceci pour chaque mécanisme.

D.3.1. *L'oxygène diffuse en phase solide dans l'aluminate BA de l'interface i (carbonate-aluminate BA) vers l'interface j (aluminate BA-alumine)*

Il a été vu au § D.1.2. que plusieurs modes de transfert de l'oxygène à l'interface i depuis le carbonate vers l'aluminate sont possibles.

D.3.1.1. Le transfert de l'oxygène entre carbonate et aluminate à l'interface i est infiniment plus rapide en phase solide qu'en phase gazeuse

La séquence réactionnelle est reproduite sur le schéma de la figure 12, le tableau 4 regroupe les expressions de vitesse de croissance déterminées pour chaque étape envisagée tour à tour comme étape limitante.

Ci-après, le calcul de vitesse est développé si la diffusion des lacunes de baryum constitue l'étape limitante du processus de croissance (cas pur de diffusion).

Dans ce cas, la vitesse globale du processus est :

$$\frac{d \langle BA \rangle}{dt} = \frac{D}{y_{BA}} (|V_{Ba|BA_j} - |V_{Ba|BA_i})$$

Toutes les étapes autres que la diffusion peuvent être considérées comme très proches de l'équilibre. Le produit des constantes d'équilibre permet de déterminer :

$$|V_{Ba|BA_j} = \frac{K_{j1} K_{j2}}{|V_{O|BA_j}}$$

et :

$$|V_{Ba|BA_i} = \frac{P_{CO_2}}{K_{i1} K_{i2} K_{i5} K_{i6} K_{g1} |V_{O|BA_i}}$$

d'où :

$$\frac{d \langle BA \rangle}{dt} = \frac{D}{y_{BA}} \frac{K_{j1} K_{j2}}{|V_{O|BA_j}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}^0} \right)$$

avec $P_{CO_2}^0 = K_{j1} K_{j2} K_{i1} K_{i2} K_{i5} K_{i6} K_{g1}$

Les réactions d'équilibre du carbonate avec l'oxygène gazeux i_3 et i_4 étant très lentes devant la réaction de saut i_2 , il existe une indétermination en ce qui concerne la concentration des lacunes d'oxygène dans l'aluminate BA.

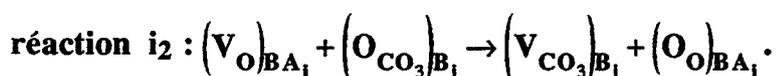
Toutes les vitesses calculées sont des fonctions décroissantes de la pression partielle de dioxyde de carbone.

Remarque :

Le transfert de l'oxygène entre carbonate et aluminate peut s'effectuer avec passage par un intermédiaire adsorbé $O-\sigma_B'$ comme cela est envisagé § D.1.2.1.

Etape limitante	Vitesse de formation de l'aluminate BA $d \langle BA \rangle / dt$
$\Phi(V_{Ba}BA)$	$\frac{D}{y_{BA}} \frac{K_{j_1} K_{j_2}}{ V_{OBA_j} } \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{O}BA)$	$\frac{D}{y_{BA}} (V_{OBA_j} - V_{OBA_i})$
$\Phi(V_{Ba}B)$	$\frac{D}{y_B} \frac{K_{i_1} K_{j_1} K_{j_2}}{ V_{OBA_j} } \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{CO_3}B)$	$\frac{D}{y_B} V_{OBA_j} K_{j_2} K_{i_5} K_{i_6} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
j1	$k_{j_1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
j2	$k_{j_2} V_{OBA_j} K_{j_1} K_{i_1} K_{i_2} K_{g_1} K_{i_6} K_{i_5} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right) = k_{j_2} V_{OBA_j} \frac{1}{K_{j_2}} \left(\frac{P'_{CO_2}}{P_{CO_2}} - 1 \right)$
i1	$k_{i_1} \frac{K_{i_1} K_{j_2}}{ V_{OBA_j} } \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i2	$k_{i_2} V_{OBA_j} K_{i_5} K_{i_6} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
i5	$k_{i_5} \frac{K_{i_6}}{P_{CO_2} + K_{i_6}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i6	$k_{i_6} \frac{K_{i_5} K_{g_1} K_{i_1} K_{i_2} K_{j_1} K_{j_2}}{K_{i_6} K_{i_5} K_{g_1} K_{i_1} K_{i_2} K_{j_1} K_{j_2} + 1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right) = k_{i_6} \frac{1}{P_{CO_2} + K_{i_6}} (P'_{CO_2} - P_{CO_2})$
g1	$k_{g_1} K_{i_1} K_{i_2} K_{i_5} K_{i_6} K_{j_1} K_{j_2} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right) = k_{g_1} \left(\frac{P'_{CO_2}}{P_{CO_2}} - 1 \right)$

Tableau 4 : Vitesses de formation de l'aluminate BA calculées pour le mécanisme de diffusion de l'oxygène en phase solide à travers l'aluminate BA, et pour le cas où l'oxygène est transférée entre carbonate et aluminate par la



D.3.1.2. Le transfert de l'oxygène entre carbonate et aluminat à l'interface i est infiniment plus rapide en phase gazeuse qu'en phase solide

Ce mécanisme comporte trois étapes élémentaires de plus par rapport au mécanisme précédent, l'oxygène est transféré par la réaction (i₈) suivie de la réaction (i₁₀) puis de la réaction (i₁₁).

Les vitesses sont calculées comme précédemment en envisageant tour à tour chaque étape élémentaire comme étape limitante, toutes sont des fonctions décroissantes de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène ou de l'une des deux seulement. Les expressions obtenues sont consignées dans le tableau 5. L'expression $P_{CO_2}^0$ de la pression d'équilibre du système vaut dans ce cas :

$$P_{CO_2}^0 = K_{j_1} K_{j_2} K_{i_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} K_{g_1}$$

D.3.2. L'oxygène diffuse en phase gazeuse du carbonate vers l'alumine

D.3.2.1. De l'interface i (carbonate-aluminat BA) vers l'interface j (aluminat BA-alumine)

Les vitesses calculées dans cette hypothèse qui correspond à la séquence réactionnelle de la figure 14 sont rassemblées dans le tableau 6. Dans ce cas, la pression d'équilibre $P_{CO_2}^0$ vaut :

$$P_{CO_2}^0 = K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{i_1} K_{j_7} K_{i_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{g_1}$$

Toutes les vitesses calculées sont des fonctions décroissantes de la pression partielle de dioxyde de carbone, mais certaines sont indépendantes de la pression partielle d'oxygène. C'est le cas lorsque les réactions (g₁), (i₆), (i₅) ou (j₁) sont considérées comme étapes limitantes de la croissance.

Etape limitante	Vitesse de formation de l'aluminat BA $d \langle BA \rangle / dt$
$\Phi(V_{BaBA})$	$\frac{D}{y_{BA}} K_{j_1} K_{j_2} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{OBA})$	$\frac{D}{y_{BA}} \frac{K_{j_1} K_{j_2} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{BaB})$	$\frac{D}{y_B} K_{i_1} K_{j_1} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{CO_3B})$	$\frac{D}{y_B} \frac{K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
i_1	$k_{i_1} K_{j_1} K_{j_2} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_5	$k_{i_5} \frac{K_{i_6}}{K_{i_6} + P_{CO_2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_6	$k_{i_6} \frac{K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} K_{j_2} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1}}{K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} K_{j_2} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} - 1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_7	$k_{i_7} \frac{K_{i_5} K_{i_6} K_{i_8}^{1/2}}{K_{i_8}^{1/2} + P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
i_8	$k_{i_8} \frac{K_{i_1} K_{g_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} K_{j_1} K_{j_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2} + K_{i_1} K_{g_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_{10}}^{1/2} K_{i_{11}} K_{j_1} K_{j_2} P_{O_2}^{1/2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_{10}	$k_{i_{10}} \frac{K_{j_1} K_{j_2} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} K_{i_{11}} P_{O_2}^{1/2}}{K_{j_1} K_{j_2} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} K_{i_{11}} + P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_{11}	$k_{i_{11}} \frac{K_{i_{10}}^{1/2} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_2} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5}}{P_{CO_2} (K_{i_{10}}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + 1)} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
j_1	$k_{j_1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
j_2	$k_{j_2} \frac{K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$

Tableau 5 : Vitesses de formation de l'aluminat BA calculées pour le mécanisme de diffusion de l'oxygène en phase solide à travers l'aluminat BA, et pour le cas où l'oxygène est transféré par la phase gazeuse entre le carbonate à l'interface i et BA à l'interface i.

Etape limitante	Vitesse de formation de l'aluminate BA $d \langle BA \rangle / dt$
$\Phi(V_{BaBA})$	$\frac{D}{y_{BA}} K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{j_7} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{BaB})$	$\frac{D}{y_B} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{j_7} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{CO_3B})$	$\frac{D}{y_B} \frac{K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
j1	$k_{j_1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
j6	$k_{j_6} \frac{K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5}}{K_{j_6}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + 1} \left(\frac{1}{P_{CO_2}^2} - \frac{1}{P'_{CO_2}^2} \right)$
i1	$k_{i_1} K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{j_7} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i5	$k_{i_5} \frac{1}{K_{i_6} + P_{CO_2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i6	$k_{i_6} \frac{K_{i_5} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_1} K_{g_1} K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{j_7}}{1 + K_{i_5} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_1} K_{g_1} K_{j_1} K_{j_6}^{1/2} K_{j_7}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i7	$k_{i_7} \frac{K_{i_5} K_{i_6} K_{i_8}^{1/2}}{K_{i_8}^{1/2} + P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
i8	$k_{i_8} \frac{P_{O_2}^{1/2} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_7} K_{j_6}^{1/2}}{P_{CO_2} + P_{O_2}^{1/2} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_7} K_{j_6}^{1/2}} \left[\left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)^2 \right]$
g1	$k_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_7} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} \left(\frac{1}{P_{CO_2}^2} - \frac{1}{P'_{CO_2}^2} \right)$

Tableau 6 : Vitesses de formation de l'aluminate BA calculées pour le mécanisme de diffusion de l'oxygène en phase gazeuse du carbonate à l'interface i vers l'alumine à l'interface j.

D.3.2.2. De l'interface i (carbonate-aluminate BA) vers l'interface externe g' de l'alumine

Les vitesses calculées dans cette hypothèse qui correspond à la séquence réactionnelle de la figure 13 sont rassemblées dans le tableau 7. Dans ce cas, la pression d'équilibre du système vaut :

$$P_{\text{CO}_2}^0 = K_{g_1}^{1/2} K_{g_2} K_{j_1} K_{j_4} K_{i_1} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{g_1}$$

Toutes les vitesses calculées sont des fonctions décroissantes de la pression partielle de dioxyde de carbone, mais certaines sont indépendantes de la pression partielle d'oxygène. C'est le cas lorsque les réactions (i5), (i6), (g1) ou (j1) sont considérées comme étapes limitantes de la croissance.

D.4. Choix du mécanisme le plus probable

Les expériences de thermogravimétrie (Chapitre IV, § D.) ont montré que la vitesse de croissance de l'aluminate BA est indépendante de la pression partielle d'oxygène.

D'après les vitesses calculées au § D.3., tous les mécanismes envisagés permettent d'interpréter ce résultat à condition de respecter certains choix d'étape limitante. Les mécanismes qui ne comportent aucune réaction d'équilibre avec l'oxygène gazeux sont adaptés quelle que soit l'étape limitante envisagée. Les mécanismes qui comportent un équilibre avec la pression partielle d'oxygène sont adaptés à condition que certaines étapes ne soient pas considérées comme limitantes.

D.5. Recherche de l'étape limitante du processus de croissance

La vérification du modèle cinétique de Ginstling-Brounshtein (§ D.2.) apporte un élément de preuve d'une limitation de la vitesse du processus de croissance par une étape de diffusion.

Ce résultat obtenu en symétrie sphérique à partir d'expériences sur des mélanges de poudres est complété par l'expérience suivante, en symétrie plane à partir d'un couple de diffusion.

L'analyse thermogravimétrique d'un couple de pastilles alumine-carbonate est réalisée sous atmosphère d'air statique, dans des conditions isothermes à 900°C. Les variations du carré

Etape limitante	Vitesse de formation de l'aluminate BA $d \langle BA \rangle / dt$
$\Phi(V_{Ba}BA)$	$\frac{D}{y_{BA}} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_1}^{1/2} K_{g_2} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{BaB})$	$\frac{D}{y_B} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_2} K_{g_1}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{CO_3}B)$	$\frac{D}{y_B} K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
$\Phi(V_{O}A)$	$\frac{D}{y_A} K_{j_4} K_{j_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_6} K_{i_5} \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
g_1	$k_{g_1} \frac{K_{g_2} K_{j_4} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} P_{O_2}^{1/2}}{K_{g_2} K_{j_4} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} + P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
g_2	$k_{g_2} \frac{K_{g_1}^{1/2} K_{j_4} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K_{g_1}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
j_4	$k_{j_4} K_{j_1} K_{i_1} K_{g_1} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
j_1	$k_{j_1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_1	$k_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_1}^{1/2} K_{g_2} P_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
g_1	$k_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_1}^{1/2} K_{g_2} K_{i_8}^{1/2} K_{i_7} K_{i_6} K_{i_5} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_8	$k_{i_8} \frac{K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_2} K_{g_1}^{1/2}}{P_{CO_2} + K_{i_5} K_{i_6} K_{i_7} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_2} K_{g_1}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_7	$k_{i_7} \frac{K_{i_8}^{1/2} K_{i_5} K_{i_6}}{K_{i_8}^{1/2} + P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{1}{P'_{CO_2}} \right)$
i_6	$k_{i_6} \frac{K_{i_5} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_2} K_{g_1}^{1/2}}{K_{i_5} K_{i_7} K_{i_8}^{1/2} K_{g_1} K_{i_1} K_{j_1} K_{j_4} K_{g_2} K_{g_1}^{1/2} + 1} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$
i_5	$k_{i_5} \frac{K_{i_6}}{K_{i_5} + P_{CO_2}} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P'_{CO_2}} \right)$

Tableau 7 : Vitesses de formation de l'aluminate BA calculées pour le mécanisme de diffusion de l'oxygène en phase gazeuse du carbonate à l'interface i vers l'alumine à l'interface g'.

de la perte de masse en fonction du temps sont représentées par le graphe de la figure 17. Il s'agit d'une droite dont la pente α déterminée par simple régression linéaire vaut :

$$\alpha = 2,33 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

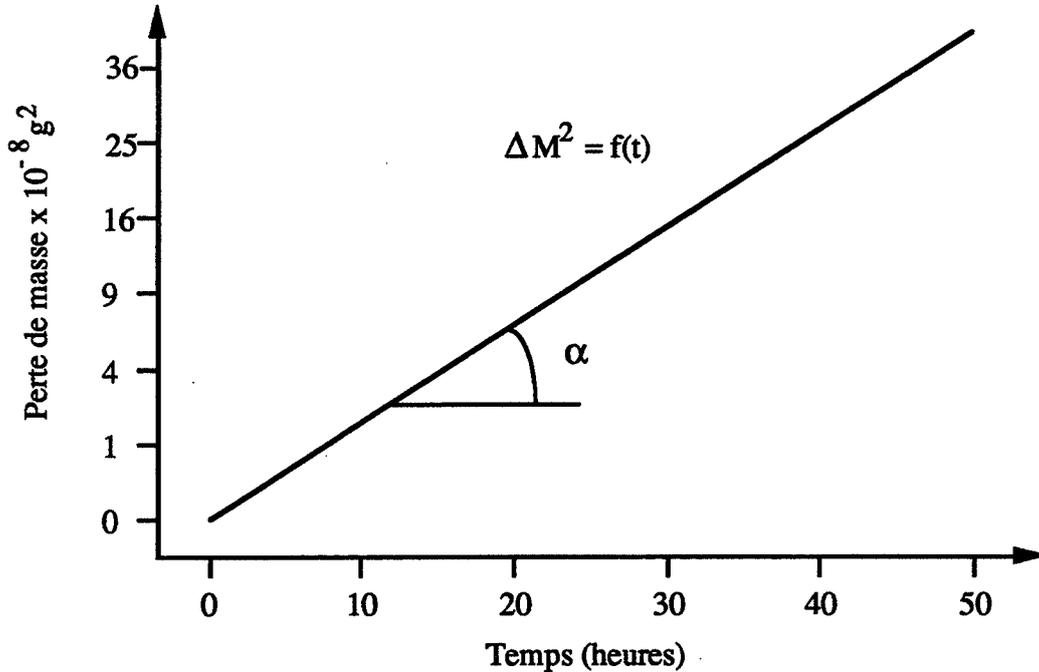


Figure 17 : variation du carré de la perte de masse d'un couple de pastilles alumine gamma - carbonate de baryum en fonction du temps sous air statique en isotherme à 900°C

L'épaisseur supposée compacte de la couche d'aluminate formée Δy qui correspond à une perte de masse Δm vaut :

$$\Delta y = \Delta m \cdot \frac{M_{BA}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{BA} S}$$

- avec :
- M_{BA} : masse molaire de l'aluminate BA ($M \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - M_{CO_2} : masse molaire du dioxyde de carbone ($M \cdot \text{mol}^{-1}$)
 - ρ_{BA} : masse volumique de l'aluminate BA ($M \cdot L^{-3}$)
 - S : section du couple (L^2).

La loi de croissance de l'épaisseur de la couche d'aluminate BA en régime diffusionnel a pour expression (chapitre II, § A.2.) : $(\Delta y)^2 = 2k_d \Delta t$.

On peut donc calculer la valeur de k_d en fonction de la pente α de la droite représentative des variations du carré de la perte de masse en fonction du temps :

$$k_d = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{M_{BA}}{M_{CO_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{BA} S} \right)^2$$

connaissant : $M_{BA} = 255 \text{ g.mol}^{-1}$
 $M_{CO_2} = 44 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\rho_{BA} = 4,08 \text{ g.cm}^{-3}$
 $S = 1,33 \text{ cm}^2$.

D'où $k_d = 1,33 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Cette bonne vérification de la loi parabolique classique démontre une limitation de la vitesse de croissance par une étape de diffusion à travers la couche de produit formée et met en évidence l'absence de barrières anormales de diffusion, qui se traduirait par une variation d'épaisseur en fonction du temps de la forme [1]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} e^{-ay} \quad k \text{ et } a \text{ sont des constantes}$$

L'étape limitante de la croissance de l'aluminate BA étant une étape de diffusion d'espèce mobile dans la couche de produit formé, le mécanisme avec transport de l'oxygène en phase solide est le seul qui permette d'interpréter les résultats expérimentaux.

E. Germination de l'aluminate B₃A

La formation d'un aluminate B₃A a été mise en évidence par réaction entre l'aluminate BA et le carbonate de baryum dans des conditions isothermes à 900°C. Cet aluminate B₃A croît au détriment de l'aluminate BA, sa formation durant le traitement thermique du mélange réactif dépend de la composition de l'atmosphère gazeuse. Il ne se forme pas pour les fortes pressions partielles de dioxyde de carbone, ni pour les fortes pressions partielles d'oxygène, ni lorsque la poudre d'alumine est broyée avant la réalisation du mélange (chapitre IV). Le mécanisme adopté qui décrit la croissance de l'aluminate BA ne permet pas d'interpréter seul la formation de ce second aluminate, il est nécessaire de le modifier.

E.1. Modifications induites par l'épaississement de la couche d'aluminate BA

Les deux modes de transfert des lacunes de baryum depuis l'aluminate BA vers le carbonate ont été présentés au § D.1.1. et sont résumés par le schéma de la figure 10 où sont mises en évidence les deux branches parallèles. Au début de la période de croissance, le transfert exclusif par la branche (i_1) a été adopté. L'évolution progressive de la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA remet en cause cette hypothèse simplificatrice.

Lorsque le temps et l'épaisseur de la couche d'aluminate BA croissent, le flux de diffusion des lacunes de baryum de l'interface j (aluminate BA - alumine) à l'interface i (carbonate de baryum - aluminate BA) diminue.

A l'interface j, la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA est fixée par les paramètres expérimentaux. Si on se place dans l'hypothèse du mécanisme avec équilibre du système à l'interface i avec la pression partielle d'oxygène (mécanisme décrit au § D.1.2.1.), on peut écrire :

$$|V_{Ba}|_{BA_j} = K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \cdot P_{O_2}^{1/2}$$

Pour ce mécanisme, la concentration des lacunes de baryum dans BA est donc constante à pression partielle d'oxygène fixée.

A l'interface i, les expressions de vitesse des réactions qui se produisent ne dépendent pas de l'épaisseur de la couche de produit de réaction. On peut écrire :

pour la réaction i_1 :

$$V_{i_1} = k_{i_1} |V_{Ba}|_{BA_i} - k'_{i_1} |V_{Ba}|_{B_i}$$

pour la réaction i_3 :

$$V_{i_3} = k_{i_3} k_{i_3} |Ba_i|_{BA_i} |V_{Ba}|_{B_i}$$

pour la réaction i_4 :

$$V_{i_4} = k_{i_4} |Ba_i|_{BA_i} |V_{Ba}|_{BA_i} - k'_{i_4}$$

Pour le mécanisme envisagé, lorsque l'étape limitante est la diffusion des lacunes de baryum dans l'aluminate BA, la concentration de ces lacunes dans le carbonate à l'interface i $|V_{Ba}|_{B_i}$ est fixée par les conditions expérimentales et vaut :

$$|V_{Ba}|_{B_i} = \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}}$$

On a alors :

$$V_{i1} = k_{i1} |V_{Ba}|_{BA_i} - k'_{i1} \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}}$$

Et :

$$V_{i3} = k_{i3} - k'_{i3} \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} |Ba_i|_{BA_i}$$

Comme le flux des lacunes de baryum qui diffusent à travers la couche de produit de réaction se réduit constamment alors que les réactions d'élimination de ces lacunes à l'interface i ont des vitesses indépendantes de l'épaisseur du produit y_{BA} , la concentration des lacunes $|V_{Ba}|_{BA_i}$ dans BA à l'interface i est modifiée.

La variation de la concentration de ces lacunes en fonction du temps à l'interface i est obtenue en écrivant l'égalité entre leur arrivée par diffusion (terme de flux) et leur transfert par l'une ou l'autre des branches parallèles (terme de vitesse).

Remarque :

Si on décrit une diminution de la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA à l'interface i au cours du temps, cela signifie que l'état quasi-stationnaire de la loi de Fick ne peut être appliqué (annexe 1) puisque :

$$\frac{\partial |V_{Ba}|_{BA}}{\partial t} \neq 0$$

En toute rigueur, la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA en fonction de l'abscisse x et du temps est solution de la deuxième loi de Fick qui s'écrit en considérant le coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans l'aluminate BA $D_{(V_{Ba})_{BA}}$ indépendant de l'abscisse x :

$$\frac{\partial |V_{Ba}|_{BA}(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 |V_{Ba}|_{BA}(x, t)}{\partial x^2} D_{(V_{Ba})_{BA}}$$

A l'interface j , la concentration des lacunes de baryum est constante et vaut $|V_{Ba}|_{BA_j}$, d'où la solution :

$$|V_{Ba}|_{BA}(x, t) = |V_{Ba}|_{BAj} - Z \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_{(V_{Ba})_{BA}} t}}$$

Z étant une constante qui a la dimension d'une concentration.

Toutefois, par mesure de simplification, nous considérons que la concentration des lacunes de baryum dans BA à l'interface i varie très faiblement, de sorte que le profil de concentration de ces lacunes sur l'épaisseur de la couche s'écarte très peu de la linéarité. Dans ces conditions, l'approximation de Wagner peut être admise. Le flux des lacunes de baryum dans l'aluminate BA s'écrit donc toujours :

$$J_{(V_{Ba})_{BA}} = D_{(V_{Ba})_{BA}} \left[|V_{Ba}|_{BAj} - |V_{Ba}|_{BAi} \right] / y_{BA}$$

Deux cas sont à considérer selon l'étape qui limite la vitesse de la branche $i_3 + i_4$.

* La réaction (i_3) limite la vitesse de la branche ($i_3 + i_4$) :

On a :

$$\frac{d|V_{Ba}|_{BAi}}{dt} = J_{(V_{Ba})_{BA}} - (v_{i1} + v_{i3})$$

où :

$$\begin{aligned} \frac{d|V_{Ba}|_{BAi}}{dt} = & \frac{D}{y_{BA}} \left(K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} P_{O_2}^{1/2} - |V_{Ba}|_{BAi} \right) \\ & - \left[k_{i1} |V_{Ba}|_{BAi} - k'_{i1} \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} + k_{i3} - k'_{i3} \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} |Ba|_{BAi} \right] \end{aligned}$$

Comme (i_3) limite la vitesse de la branche ($i_3 + i_4$), on considère la réaction (i_4) comme très proche de l'équilibre, d'où :

$$|Ba|_{BAi} = \frac{1}{K_{i4} |V_{Ba}|_{BAi}}$$

On obtient donc :

$$\begin{aligned} \frac{d|V_{Ba}|_{BAi}}{dt} = & \frac{D}{y_{BA}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{O_2}^{1/2} - \frac{|V_{Ba}|_{BAi}}{K_{j1} K_{j2} K_{i10} K_{i11}} \right) \\ & - \left[k_{i1} \left[|V_{Ba}|_{BAi} - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i1} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} \right] + k_{i3} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{g1} K_{i3} K_{i4} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} |V_{Ba}|_{BAi}} \right) \right] \end{aligned}$$

En posant :

$$K_1 = D K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11}$$

$$K_2 = \frac{1}{K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11}}$$

$$K_3 = \frac{1}{K_{i1} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}}$$

$$K_4 = K_{i3} K_{i4} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} K_{g1}$$

On a :

$$\frac{d|V_{Ba}BA_i}{dt} = \frac{K_1}{Y_{BA}} (P_{O_2}^{1/2} - K_2 |V_{Ba}BA_i) - \left[k_{i1} (|V_{Ba}BA_i - K_3 P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}) + k_{i3} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_4 |V_{Ba}BA_i} \right) \right]$$

* La réaction (i4) limite la vitesse de la branche (i3 + i4) :

On a :

$$\frac{d|V_{Ba}BA_i}{dt} = J(V_{Ba})_{BA} - (v_{i1} + v_{i4})$$

D'où comme précédemment, mais en considérant cette fois (i3) comme très proche de l'équilibre :

$$\begin{aligned} \frac{d|V_{Ba}BA_i}{dt} = & \frac{D}{Y_{BA}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{O_2}^{1/2} - \frac{|V_{Ba}BA_i}{K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2}} \right) \\ & - \left[k_{i1} \left(|V_{Ba}BA_i - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i1} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} \right) + k_{i4} \left(\frac{K_{g1} K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i4} K_{i8}^{1/2}}{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}} |V_{Ba}BA_i - 1 \right) \right] \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{d|V_{Ba}BA_i}{dt} = \frac{K_1}{Y_{BA}} (P_{O_2}^{1/2} - K_2 |V_{Ba}BA_i) - \left[k_{i1} (|V_{Ba}BA_i - K_3 P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}) + k_{i4} \left(\frac{K_4 |V_{Ba}BA_i}{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}} - 1 \right) \right]$$

Chacune de ces deux expressions calculées comporte un terme de formation des lacunes de baryum fonction croissante à la fois de la pression d'oxygène et de l'épaisseur y_{BA} d'aluminate formé. Elle comporte également un terme de consommation qui est une fonction inverse à la fois de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène, mais indépendant de l'épaisseur y_{BA} .

Pour des conditions expérimentales fixées constantes, l'épaisseur y_{BA} de la couche d'aluminate formée est donc le seul paramètre dont dépend la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA à l'interface i . Cette épaisseur ne peut que croître et entraîner ainsi la diminution de la concentration de ces lacunes en fonction du temps.

Comme les vitesses des réactions (i_1) et (i_4) diminuent lorsque la concentration des lacunes décroît, mais que la vitesse de la réaction i_3 est indépendante de cette concentration, la vitesse de transfert des lacunes par la branche ($i_3 + i_4$) devient plus rapide que le transfert par la branche parallèle (i_1). Il est alors légitime de ne raisonner par la suite que sur un transfert exclusif des lacunes par la branche ($i_3 + i_4$), situation résumée par le schéma de la figure 18.

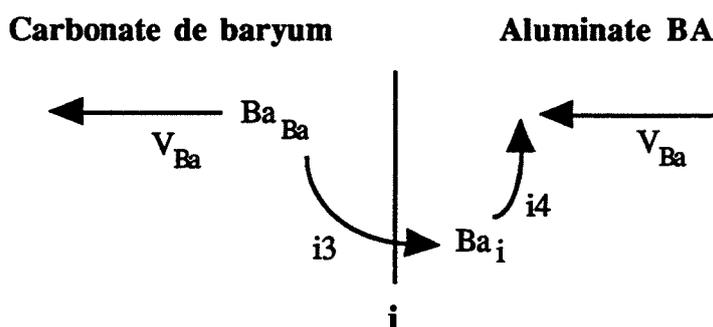


Figure 18 : transfert du baryum à l'interface i par la seule branche (i_3+i_4)

E.2. Dissolution d'atomes de baryum

Le transfert des lacunes de baryum à l'interface i depuis l'aluminate BA vers le carbonate s'effectue dorénavant par la succession des réactions (i_3) et (i_4), avec passage par un intermédiaire interstitiel. Comme l'épaisseur y_{BA} de la couche d'aluminate formée continue de croître, le flux des lacunes de baryum qui parvient à l'interface i diminue toujours. Le déséquilibre entre la formation des interstitiels par la réaction (i_3) et le flux de lacunes de l'interface j vers l'interface i va conduire à l'augmentation de la concentration des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate BA à l'interface i .

E.2.1. Mécanisme avec équilibre de l'aluminate BA et du carbonate avec l'atmosphère gazeuse

La séquence réactionnelle est représentée par le schéma de la figure 19. Ce système cinétique comporte un intermédiaire dont la concentration n'est pas stationnaire. Il peut être résolu en considérant par exemple des cinétiques mixtes à deux étapes.

Nous avons montré au paragraphe D.5. qu'une étape de diffusion limite la croissance de la couche d'aluminate BA.

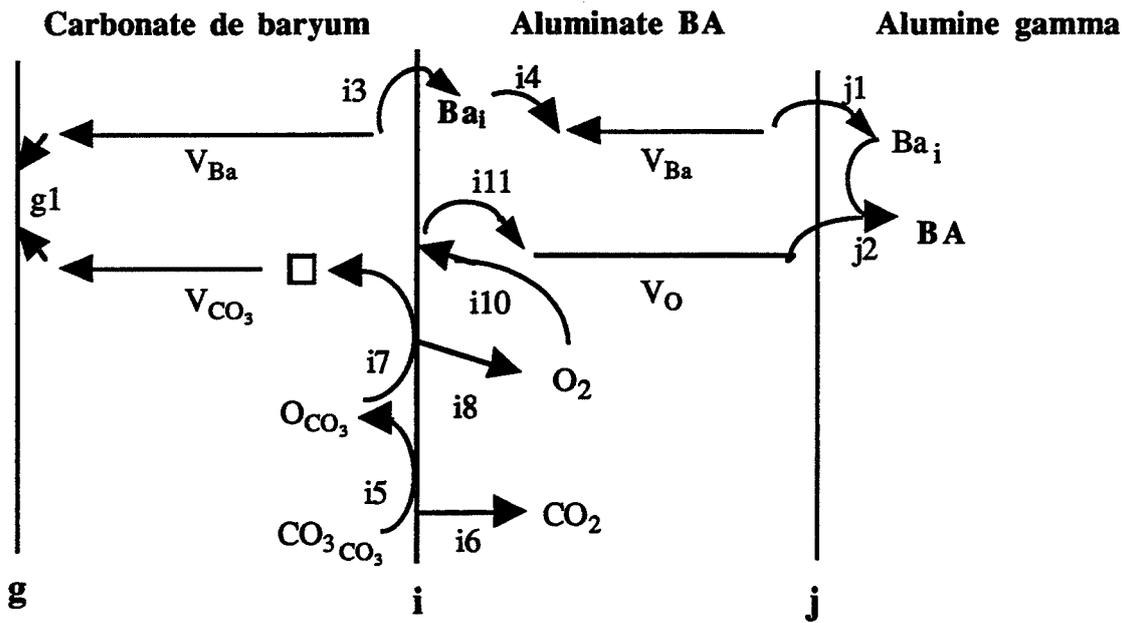


Figure 19 : séquence réactionnelle décrivant la dissolution d'atomes de baryum dans l'aluminate à l'interface i parallèlement à la formation de BA à l'interface j. Le carbonate et l'aluminate sont à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse

La première étape limitante à considérer est donc la diffusion des lacunes de baryum dans la couche de produit formé, responsable de la diminution de la concentration des lacunes de baryum dans l'aluminate BA à l'interface i.

La deuxième étape limitante est choisie parmi certaines autres étapes élémentaires du système. Il n'est pas envisageable de choisir cette étape limitante parmi des étapes élémentaires définies dans l'alumine ou dans l'aluminate, cela reviendrait à éliminer le paramètre pression partielle d'oxygène de l'expression de vitesse alors que d'après nos observations expérimentales, la formation des interstitiels en dépend nécessairement. Comme le carbonate libère au cours de la période de dissolution du baryum un nombre d'atomes d'oxygène égal au nombre de mole d'interstitiels formés, l'étape qui limite la vitesse de dissolution est donc obligatoirement une des étapes élémentaires définies dans le carbonate.

La loi de vitesse qui résume l'écriture des six cas mixtes envisageables est :

$$\frac{d[Ba_i]_{BA_i}}{dt} = V_{[\text{étape limitante de la formation des interstitiels}]} - J(V_{Ba})_{BA}$$

La résolution de ces cas mixtes à deux étapes conduit aux expressions de vitesse du tableau 8. Le calcul est développé ci-dessous pour le cas mixte particulier diffusion des lacunes dans l'aluminate-réaction d'interface (i3).

On a :

$$\begin{aligned} \frac{d|Ba|_{BA_i}}{dt} &= V_{i3} - J(V_{Ba})_{BA} \\ &= k_{i3} - k'_{i3}|Ba|_{BA_i}|V_{Ba}|_{B_i} - \frac{D}{y_{BA}} (|V_{Ba}|_{BA_j} - |V_{Ba}|_{BA_i}) \end{aligned}$$

En considérant toutes les étapes élémentaires autres que $(\Phi(V_{Ba})_{BA})$ et (i_3) à l'équilibre, on écrit :

$$K_{g1} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} = \frac{1}{|V_{Ba}|_{B_i}} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}$$

$$K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} = |V_{Ba}|_{BA_j} \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$K_{i4} = \frac{1}{|V_{Ba}|_{B_i} |Ba|_{BA_i}}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{d|Ba|_{BA_i}}{dt} &= k_{i3} \left(1 - \frac{|Ba|_{BA_i} P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} K_{g1}} \right) \\ &\quad - \frac{D}{y_{AB}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{|Ba|_{BA_i} K_{j1} K_{j2} K_{i4} K_{i9} K_{i10}^{1/2}} \right) \end{aligned}$$

En notant Π_A le produit des constantes d'équilibre des réactions élémentaires dans l'alumine ou l'aluminate et Π_C le produit des constantes d'équilibre des réactions élémentaires dans le carbonate, on a :

$$\Pi_A = K_{j1} K_{j2} K_{i4} K_{i10}^{1/2} K_{i11}$$

$$\Pi_C = K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} K_{g1}$$

Deuxième étape limitante	Vitesse de formation des interstitiels dans l'aluminate à l'interface i
i3	$k_{i3} \left(1 - \frac{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$
i5	$k_{i5} \frac{K_{i6}}{P_{\text{CO}_2} - K_{i6}} \left(1 - \frac{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$
i6	$k_{i6} \frac{\Pi_C}{\Pi_C + P_{\text{O}_2}^{1/2} K_{i6} \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \left(1 - \frac{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$
i7	$k_{i7} \frac{K_{i5} K_{i6} K_{i8}^{1/2}}{K_{i8} + P_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{\text{CO}_2}} - \frac{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$
i8	$k_{i8} \frac{\Pi_C}{\Pi_C + \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} K_{i8}^{1/2}} \left(1 - \frac{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$
g1	$k_{g1} K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2} \left(\frac{1}{ \text{Ba} _{\text{BA}_i} P_{\text{CO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} - \frac{1}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{\text{BA}}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} - \frac{1}{\Pi_A \text{Ba} _{\text{BA}_i}} \right)$

Tableau 8 : Vitesses de formation des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate BA à l'interface i. Cas pour lequel le carbonate et l'aluminate BA sont à l'équilibre avec l'oxygène.

et :

$$\frac{d[Ba]_{BA_i}}{dt} = k_{i3} \left(1 - \frac{[Ba]_{BA_i} P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{AB}} K_{j1} K_{j2} K_{i10}^{1/2} K_{i11} \left(P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{[Ba]_{BA_i} \Pi_A} \right)$$

Toutes les expressions de vitesses obtenues par la résolution de cas mixtes à deux étapes comportent un terme de formation des interstitiels ainsi qu'un terme de consommation.

Dans chaque cas, le terme de formation est une fonction décroissante à la fois de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène.

Le terme de consommation est identique dans tous les cas, la consommation est une fonction croissante de la pression partielle d'oxygène, et une fonction décroissante de l'épaisseur de la couche d'aluminate formée.

E.2.2. Mécanisme avec équilibre du carbonate avec l'atmosphère gazeuse

Cette hypothèse correspond à la séquence réactionnelle représentée par le schéma de la figure 20. Comme pour le mécanisme précédent, la résolution cinétique est effectuée par l'étude de cas mixtes à deux étapes dont l'une est obligatoirement la diffusion à travers l'aluminate BA, l'autre étant une étape élémentaire définie dans le carbonate.

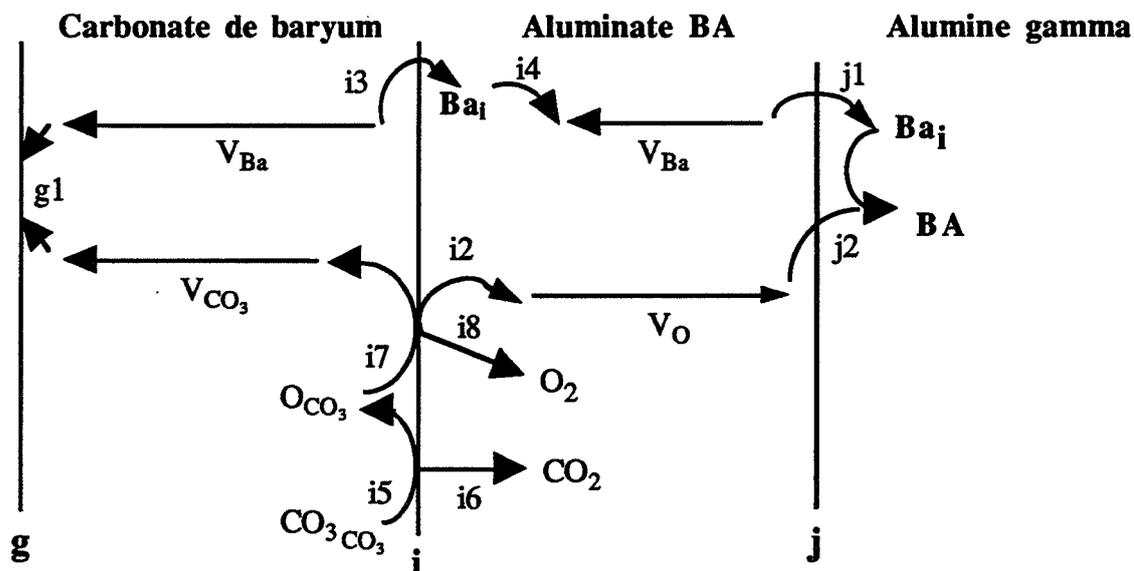


Figure 20 : séquence réactionnelle décrivant la dissolution d'atomes de baryum dans l'aluminate à l'interface i parallèlement à la formation de BA à l'interface j. Le carbonate seul est à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse.

Les réactions (i5) et (i6) ne peuvent pas être choisies comme étapes limitantes de la formation des interstitiels, car elles sont en série avec la diffusion qui est elle-même étape limitante : il ne peut y avoir plusieurs étapes limitantes autres que la diffusion dans cette branche pour un cas mixte à deux étapes tels que nous l'écrivons.

L'étude cinétique se réduit donc à la résolution de quatre cas mixtes.

Les expressions de vitesse obtenues sont réunies sur le tableau 9. Elles comportent comme celles obtenues pour le mécanisme précédent un terme de formation ainsi qu'un terme de consommation.

La formation est une fonction décroissante à la fois de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène.

La consommation est une fonction croissante de la pression partielle d'oxygène et une fonction décroissante de l'épaisseur de la couche d'aluminate formé.

E.3. Conditions de précipitation

La précipitation de l'aluminate B₃A a lieu lorsque la concentration des atomes de baryum interstitiels dans les premières rangées atomiques de l'aluminate BA atteint ou dépasse une valeur critique.

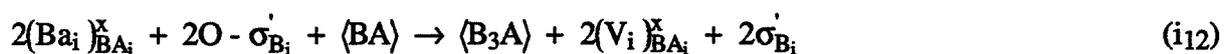
Cette valeur critique est calculée à partir de l'expression du produit de solubilité de défauts ponctuels, et varie selon la réaction de précipitation envisagée. La germination de l'aluminate B₃A peut en effet intervenir a priori selon trois réactions qui correspondent à différentes hypothèses.

E.3.1. *Le carbonate seul est en équilibre avec l'atmosphère gazeuse à l'interface i*

Deux réactions de précipitation sont envisageables :

* Avec consommation d'oxygène adsorbé sur le carbonate :

Cette réaction s'écrit globalement :



Elle se produit lorsque le produit de solubilité des défauts $(\text{Ba}_i)_{\text{BA}_i}^{\times}$ et $\text{O} - \sigma_{\text{B}_i}'$ donné par :

Deuxième étape limitante	Vitesse de formation des interstitiels dans l'aluminate à l'interface i
i3	$k_{i3} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2} Ba _{BA_i}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{BA}} \left(\frac{K_{j1} K_{j2} K_{i2}}{K_{i7} K_{i8}^{1/2}} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{K_{i4} Ba _{BA_i}} \right)$
i7	$k_{i7} \frac{K_{i5} K_{i6} K_{i8}}{K_{i8} + P_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2}} - \frac{P_{O_2}^{1/2} Ba _{BA_i}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{BA}} \left(\frac{K_{j1} K_{j2} K_{i2}}{K_{i7} K_{i8}^{1/2}} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{K_{i4} Ba _{BA_i}} \right)$
i8	$k_{i8} \frac{K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{g1}}{P_{CO_2} Ba _{BA_i} + K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{g1}} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2} Ba _{BA_i}}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{BA}} \left(\frac{K_{j1} K_{j2} K_{i2}}{K_{i7} K_{i8}^{1/2}} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{K_{i4} Ba _{BA_i}} \right)$
g1	$k_{g1} \frac{K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}}{K_{g1} K_{i3} K_{i5} K_{i6} K_{i7} K_{i8}^{1/2}} \left(\frac{1}{P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2} Ba _{BA_i}} - \frac{1}{\Pi_C} \right) - \frac{D}{y_{BA}} \left(\frac{K_{j1} K_{j2} K_{i2}}{K_{i7} K_{i8}^{1/2}} P_{O_2}^{1/2} - \frac{1}{K_{i4} Ba _{BA_i}} \right)$

Tableau 9 : Vitesses de formation des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate BA à l'interface i. Cas pour lequel le carbonate est le seul à l'équilibre avec l'oxygène.

$$\frac{1}{K_{i12}} = \frac{|Ba|_{BA_i}^2 \theta_{Bi}^2}{(1 - \theta_{Bi})^2}$$

est atteint ou dépassé.

Si on considère que la vitesse de formation des interstitiels dans BA n'est pas solution d'un cas mixte diffusion-réaction (ig), alors on écrit :

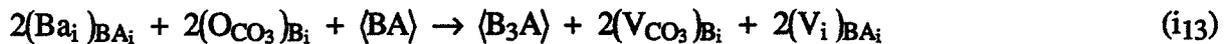
$$K_{i8} = \frac{(1 - \theta_{Bi})^2}{\theta_{Bi}^2} P_{O_2}$$

On en déduit la concentration limite des atomes de baryum interstitiels avant précipitation :

$$(\text{Ba}_i)_{\text{BA}_i} = \left(\frac{K_{i8}}{K_{i12} P_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}$$

* Avec consommation d'oxygène sur site CO_3 du carbonate :

La réaction de précipitation s'écrit globalement :



Le produit de solubilité des défauts s'écrit :

$$\frac{1}{K_{i13}} = \frac{(\text{Ba}_i)_{\text{BA}_i}^2 (\text{O}_{\text{CO}_3})_{\text{B}_i}^2}{(\text{V}_{\text{CO}_3})_{\text{B}_i}^2}$$

Si ni (i7), ni (i8) ne sont limitantes, on a :

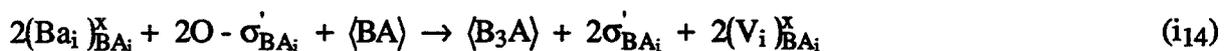
$$K_{i7} K_{i8}^{1/2} = \frac{(\text{V}_{\text{CO}_3})_{\text{B}_i} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{(\text{O}_{\text{CO}_3})_{\text{B}_i}}$$

On en déduit la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminat BA avant précipitation :

$$(\text{Ba}_i)_{\text{BA}_i} = \frac{K_{i7} K_{i8}^{1/2}}{K_{i13}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

E.3.2. Le carbonate et l'aluminat BA sont à l'équilibre avec l'atmosphère gazeuse à l'interface i

Trois réactions sont à prendre en compte dans cette hypothèse, mais deux figurent parmi les cas précédents. Il reste à traiter le cas pour lequel la réaction consomme de l'oxygène adsorbé sur l'aluminat BA à l'interface i. On l'écrit globalement :



Le produit de solubilité des défauts $(\text{Ba}_i)_{\text{BA}_i}$ et $\text{O} - \sigma_{\text{BA}_i}$ s'écrit :

$$\frac{1}{K_{i14}} = \frac{[\text{Ba}_i]_{\text{BA}_i}^2 \theta_{\text{BA}_i}^2}{(1 - \theta_{\text{BA}_i})^2}$$

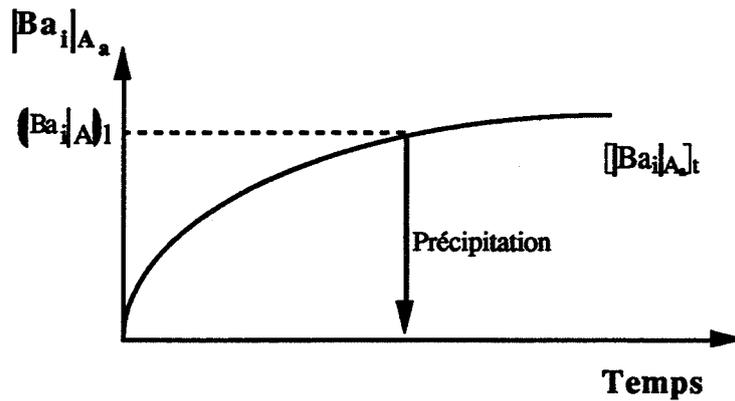
Nous avons vu au § E.2.1. pourquoi la réaction i_{10} ne pouvait pas être envisagée comme une étape limitante, on écrit donc :

$$K_{i10} = \left[\frac{\theta_{\text{BA}_i}}{1 - \theta_{\text{BA}_i}} \right]^2 \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

L'expression de la concentration limite s'en déduit :

$$([\text{Ba}_i]_{\text{BA}_i})_l = \frac{1}{K_{i10}^{1/2} K_{i14}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

On constate donc quelle que soit la réaction de précipitation envisagée que la concentration limite des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate BA est une fonction décroissante de la pression d'oxygène. La précipitation de l'aluminate B_3A intervient lorsque la courbe représentative des variations de la concentration en atomes de baryum interstitiels coupe la droite horizontale d'ordonnée à l'origine $([\text{Ba}_i]_{\text{BA}_i})_l$ dont la valeur dépend de la réaction de précipitation envisagée (Figure 21).



$$[Ba_i]_{[BA]_i} = \left[\frac{K_{i8}}{K_{i12} \cdot P_{O_2}} \right]^{1/2} \quad \text{pour la réaction i12}$$

$$[Ba_i]_{[BA]_i} = \frac{K_{i7} K_{i8}^{1/2}}{K_{i13}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{pour la réaction i13}$$

$$[Ba_i]_{[BA]_i} = \left[\frac{1}{K_{i10} \cdot K_{i14} \cdot P_{O_2}} \right]^{1/2} \quad \text{pour la réaction i14}$$

Figure 21 : conditions de précipitation de l'aluminate B_3A à l'interface i

F. Conclusion

Nous avons montré expérimentalement à partir de mélanges de poudres dans des conditions isothermes à 900°C que la vitesse de la réaction de synthèse de l'aluminate BA est une fonction décroissante de la pression partielle de dioxyde de carbone et une fonction indépendante de la pression partielle d'oxygène (Chapitre IV). Nous avons également montré que la vitesse de formation de l'aluminate BA est contrôlée par un processus diffusionnel (§ D.5.).

Plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés, avec transfert d'oxygène par la phase solide, ou avec transfert d'oxygène par la phase gazeuse (court-circuit). La résolution cinétique de ces systèmes a été effectuée par des cas purs, en considérant tour à tour chaque étape élémentaire comme l'étape limitante de la croissance. Il a ainsi été vérifié que le seul mécanisme expliquant valablement les résultats expérimentaux est un mécanisme sans court-circuit d'oxygène (§ D.).

Nous avons vu au § E.2.1. que la formation d'atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate BA nécessite une libération d'oxygène par le carbonate. Cela suppose un équilibre supplémentaire du carbonate avec l'atmosphère gazeuse et permet d'expliquer pourquoi la précipitation de l'aluminate B_3A n'est pas observée aux fortes pressions partielles d'oxygène. Cependant, si cet équilibre existe durant la période de dissolution du baryum, il doit exister

également durant la période de croissance de l'aluminate BA. Pourquoi la vitesse de cette dernière demeure-t-elle indépendante de la pression partielle d'oxygène ?

La réponse est simple, tant que l'épaisseur de la couche d'aluminate BA formé est faible, la vitesse de la réaction de transfert d'oxygène (i₂) ou (i₉) depuis le carbonate vers l'aluminate est élevée (cette vitesse est en effet égale au flux de diffusion à travers la couche d'aluminate). Même si une réaction d'équilibre du carbonate avec la pression partielle d'oxygène (i₈) peut être définie, celle-ci est toujours infiniment plus lente que la réaction (i₂) ou (i₉). L'action de l'oxygène sur l'évolution du système est donc parfaitement négligeable, le mécanisme se réduit à celui décrit au § D.1.2.1. et est représenté par le schéma de la figure 12.

Lorsque la diffusion limite suffisamment la vitesse de croissance de la couche de BA pour que la concentration de l'aluminate en atomes de baryum interstitiels augmente, le carbonate doit libérer de l'oxygène. Or, la formation de l'aluminate BA à l'interface j se poursuit et la vitesse de transfert (i₂) ou (i₉) est toujours infiniment plus élevée que la vitesse de la réaction d'équilibre (i₇) ou (i₈) du carbonate avec la pression partielle d'oxygène. Mais à la différence du mécanisme envisagé pour la croissance de BA, cette branche parallèle (i₇, i₈) ne peut pas être négligée car elle conditionne la formation des atomes de baryum interstitiels dans l'aluminate.

D'après l'interprétation ci-dessus, la vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels est une fonction décroissante à la fois de la pression partielle de dioxyde de carbone et de la pression partielle d'oxygène. Quant à la concentration limite des interstitiels dans l'aluminate, elle est fonction inverse de la pression partielle d'oxygène seulement. Si l'interprétation de l'action inhibitrice du dioxyde de carbone sur la formation de l'aluminate B₃A est donc évidente, il n'en est pas de même en ce qui concerne la même action inhibitrice due à l'oxygène, puisque ce gaz tend à ralentir la formation des interstitiels mais à diminuer aussi la concentration limite de ces interstitiels dans l'aluminate.

Quoiqu'il en soit, la vérification expérimentale de cette action inhibitrice de l'oxygène aux fortes pressions partielles suffit à affirmer que l'action de ce paramètre sur le terme de formation des interstitiels est plus forte que son influence sur l'expression de la concentration limite en interstitiels dans l'aluminate.

Il est donc possible d'éviter la formation de l'aluminate B₃A dans un mélange de poudres d'alumine et de carbonate de baryum sans modifier la vitesse de formation de l'aluminate BA en imposant au système une forte pression partielle d'oxygène.

L'action d'une pression partielle de dioxyde de carbone a le même effet inhibiteur, mais ralentit la formation de l'aluminate BA.

G. Vérification de la validité du modèle

D'après notre modèle, la formation de l'aluminate B_3A se produit à $900^\circ C$ quelles que soient les conditions expérimentales, à condition que la distance de diffusion soit suffisamment importante, c'est-à-dire que les particules d'alumine aient une taille suffisamment grande (et à condition évidemment que la formation de B_3A soit possible thermodynamiquement).

Lorsque la synthèse est mise en oeuvre à partir d'un mélange de poudres, cette condition n'est pas satisfaite, et la formation de B_3A n'est pas observée

Les expériences suivantes sont réalisées :

Un couple de diffusion alumine/carbonate de baryum est chauffé jusqu'à $900^\circ C$ et maintenu en isotherme à cette température sous balayage d'air, ce qui correspond à un mélange d'oxygène (20 KPa), de dioxyde de carbone (0,3 KPa) et d'azote (complément à 10^5 Pa).

Dans ces conditions expérimentales, une couche d'aluminate B_3A d'épaisseur $2 \mu m$ est observée après 72 heures (3 jours) de chauffage, l'épaisseur de la couche d'aluminate BA est alors $8 \mu m$. Cette expérience constitue l'expérience témoin.

Deux expériences similaires sont réalisées en modifiant tour à tour la pression partielle d'oxygène et la pression partielle de dioxyde de carbone. Les pressions partielles des gaz dans l'atmosphère réactionnelle sont précisées dans le tableau 10.

Atmosphère gazeuse réactionnelle	P_{O_2} (KPa)	P_{CO_2} (KPa)	Temps de latence de B_3A (heures)
"air" (témoin)	20	0,3	72 (3 jours)
"air" + O_2	40	0,3	288 (12 jours)
"air" + CO_2	20	20	480 (20 jours)

Tableau 10 : action des pressions partielles de dioxyde de carbone ou d'oxygène sur la formation de l'aluminate B_3A

Lorsque la pression partielle de dioxyde de carbone passe de 0,3 KPa à 20 KPa sans modifier la pression partielle d'oxygène ni la pression totale, il faut attendre 480 heures (20 jours) de chauffage pour observer une couche d'aluminate B_3A de l'ordre de $2 \mu m$ d'épaisseur. L'épaisseur de la couche d'aluminate BA est alors de $17 \mu m$.

Lorsque la pression partielle d'oxygène passe de 20 KPa à 40 KPa sans modifier la pression partielle de dioxyde de carbone ni la pression totale, il faut attendre 360 heures (15 jours) de chauffage pour observer une couche d'aluminate B₃A de l'ordre de 2 µm d'épaisseur. L'épaisseur de la couche d'aluminate BA atteint 21 µm dans ces conditions expérimentales. La germination de l'aluminate B₃A est donc bien contrôlée à pression et à température constante par la pression partielle de dioxyde de carbone, par la pression partielle d'oxygène, et par l'épaisseur de la couche d'aluminate BA formée comme le prévoit le modèle cinétique.

H. Bibliographie

- [1] M. Cournil
Thèse Saint-Etienne (1980)
- [2] D. Ingrain
Thèse Saint-Etienne (1983)
- [3] F. Ropital
Thèse Saint-Etienne (1984)
- [4] F.A. Kröger
The chemistry of imperfect crystals,
North Holland Publishing Company, Amsterdam (1964)
- [5] R.C. Ropp, B. Carrol
J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980), 416
- [6] P. Eveno
Thèse Orsay (1986)
- [7] T. Iseki, K. Yamaguchi, H. Tagai
J. of Am. Ceram. Soc, July 1970, 425
- [8] A.H.M. Ahmed, L.S.D. Glasser
J. Chem. Technol. Biotechnol., 45 (1989), 303
- [9] C. Brouwer
Philips research reports, 9 (1954), 366
- [10] J.C. Niepce, G. Thomas
Solid State Ionics, 43 (1990), 69
- [11] M. Cournil, M. Soustelle, G. Thomas
Oxydation of Metals, 13 (1979)
- [12] M. Cournil, M. Soustelle, G. Thomas
Oxydation of Metals, 13 (1979)
- [13] R.D. Shannon, C.T. Prewitt
Acta. Cryst., B25 (1969), 925
- [14] M. Onishi, H. Miura
Trans. Jap. Inst. Met., 18 (1977), 107

- [15] H. Rickert, C. Wagner
Z. Electrochem., 64 (1960), 793
- [16] A.M. Ginstling, B.I. Brounshtein
J. Appl. Chem. USSR, 23 (1950), 1327
- [17] J. Besson, M. Azzopardi, M. Caillet, P. Sarazin, M. Soustelle
J. Chem. Phys., 69 (1972), 375

CHAPITRE VI :

Etude du système polyphasé alumine gamma-carbonate de baryum

A. Introduction

Il n'existe pas de méthode d'analyse qui permette de suivre de façon continue l'évolution de l'épaisseur des couches de produit de réaction dans un couple de diffusion. Toutes les techniques expérimentales imposent un arrêt de la réaction avant le traitement de l'échantillon (tronçonnage, polissage) puis son analyse. Dans certains cas expérimentaux favorables, l'échantillon peut être replacé dans les conditions expérimentales de traitement après une première observation. Cette technique permet de suivre l'évolution d'un système en fonction du temps à partir d'un échantillon unique et de s'affranchir ainsi d'éventuels problèmes de reproductibilité. En pratique, ces cas sont peu fréquents, car une excellente tenue mécanique de l'échantillon est nécessaire, ce qui est rarement le cas lorsque plusieurs couches de produits de réaction sont formées.

Deux méthodes d'analyse sont couramment utilisées : diffraction et fluorescence X.

A.1. La diffraction de rayons X

Cette technique d'analyse nécessite la séparation des différentes parties du couple après traitement de sorte que les couches de produit de réaction dont on veut déterminer la composition soient dégagées. Après imprégnation par une résine époxy durcissable, l'épaisseur du couple est réduite par abrasion de l'une des faces au moyen d'un disque diamanté [1] [2] [3]. Cette usure mécanique est effectuée parallèlement aux interfaces jusqu'à élimination complète de la partie du couple masquant la couche à analyser.

La surface plane obtenue après abrasion est analysée classiquement par diffraction de rayons X en repérant l'abscisse de la section étudiée par rapport à l'extrémité intacte du couple de diffusion. Cette mesure d'épaisseur peut être réalisée par exemple au moyen d'un micromètre.

En répétant plusieurs fois ce cycle abrasion - mesure, l'identification des phases cristallines par leurs raies de diffraction caractéristiques permet d'établir un profil de composition en fonction de l'abscisse dans la zone de diffusion.

L'avantage de cette technique est l'identification formelle des phases par la mise en évidence de plans caractéristiques. Elle permet de plus la détection d'éventuelles orientations préférentielles des cristaux provoquées par une croissance épitaxiale [1].

Son principal inconvénient est une mauvaise sélectivité de l'analyse due à la profondeur de pénétration non négligeable du rayonnement X dans les zones analysées [3].

Ce phénomène est très gênant dans le cas de très fines couches de produit de réaction car l'épaisseur de la zone explorée fait que la mesure ne peut plus être considérée comme une analyse ponctuelle de surface.

En pratique, cet effet se manifeste par la présence sur les clichés de diffraction de pics caractéristiques de phases sous-jacentes. Il est amplifié lorsque le polissage n'est pas parfaitement parallèle aux interfaces [2].

A.2. La microanalyse par fluorescence

Plus connue sous l'abréviation E.P.M.A. (electron probe microanalysis), cette technique est nécessairement mise en oeuvre dans un microscope électronique dont elle constitue souvent un accessoire.

Sous l'effet du bombardement électronique, le réseau cristallin de l'échantillon subit des transformations accompagnées par une émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X de longueurs d'ondes caractéristiques. Un capteur détecte ces rayonnements caractéristiques et identifie ainsi les éléments.

Nous utilisons une microsonde de type E.D.S.(energy dispersive spectrometer) capable de détecter des éléments dont le numéro atomique est supérieur à dix. Cette limite est due à l'absorption par la fenêtre du capteur en beryllium des rayons X de faible énergie émis par les éléments légers.

Une technique plus récente, la microscopie électronique analytique connue sous l'abréviation A.E.M. (analytical electron microscopy) est un hybride entre la technique E.P.M.A. et la microscopie électronique en transmission (T.E.M.). Sa complexité en fait une technique beaucoup moins répandue, bien que beaucoup plus fine et de plus haute résolution que la technique E.P.M.A. que nous avons utilisé.

B. Formation du système

Plusieurs couples de diffusion alumine gamma - carbonate de baryum tels que celui utilisé pour la détermination des espèces diffusantes (Chapitre V, § B.) sont chauffés jusqu'à 900°C et maintenus à cette température sous atmosphère d'air statique.

Périodiquement, un couple de diffusion est retiré du four, refroidi rapidement pour éviter des transformations éventuelles au cours du refroidissement, et imprégné d'une résine époxy durcissable. L'analyse des couches de produit de réaction est effectuée par fluorescence X (E.P.M.A.) sur une coupe transversale de l'échantillon, après un polissage fin. L'expérience est poursuivie jusqu'à quarante jours de traitement.

B.1. Analyse qualitative des produits de réaction

Plusieurs couches de produits de réaction sont mises en évidence au cours du traitement thermique (Figure 1). La composition de chacune de ces couches déterminée par fluorescence correspond à la composition d'une phase stable présente sur la section isotherme à 900°C du diagramme d'équilibre oxyde de baryum - alumine (chapitre IV §A.1.).

Depuis le début du chauffage et jusqu'à trois jours de traitement, l'aluminate BA est le seul produit observé (Figure 1a).

De trois jours de traitement jusqu'à cinq jours de traitement, deux nouveaux produits de réaction sont formés. L'un, identifié par la formule brute moyenne B_3A , est situé entre le carbonate et l'aluminate BA. L'autre qui correspond à la formule brute moyenne " BA_6 ", est situé entre l'aluminate BA et l'alumine (Figure 1b).

Après cinq jours de traitement, l'aluminate BA n'est plus observé, le problème thermodynamique posé par son absence de la zone de diffusion est discuté au chapitre II. Les deux couches de composés BA et " BA_6 " continuent leur croissance et sont les seuls produits de réaction observés jusqu'à onze jours de traitement.

A onze jours de traitement, l'aluminate B_5A se forme par réaction entre le carbonate de baryum et l'aluminate B_3A (Figure 1c).

A quinze jours de traitement, l'aluminate B_7A est formé par réaction entre le carbonate de baryum et l'aluminate B_5A (Figure 1d).

De quinze jours de traitement jusqu'à quarante jours, l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction croît en fonction du temps, aucune nouvelle couche de produit ne se forme dans la zone de diffusion. Tous les aluminates stables prévus par le diagramme d'équilibre sont présents. L'aluminate BA n'est toutefois pas observé, consommé en totalité par la formation de l'aluminate B_3A (Figure 1c).

Pour chaque expérience, les marqueurs en or obtenus par globulisation du dépôt d'or initial sont détectés après tronçonnage du couple à l'interface qui sépare le carbonate de la couche de produits de réaction. L'aluminium n'est donc jamais mis en évidence en tant qu'espèce mobile.

Wilson [4] a réalisé une expérience de diffusion similaire entre un monocristal d'alumine alpha et un compact de carbonate de baryum. Après vingt quatre heures de traitement à 1300°C, les couches d'aluminates B_5A , B_3A , BA et deux couches distinctes d'hexaaluminates $BA_6 \Phi_1$ et $BA_6 \Phi_2$ (annexe 4) sont mises en évidence. L'aluminate B_7A n'est pas observé, il n'est pas stable au-dessus de 1050°C.

Figure 1 a : après deux jours de traitement

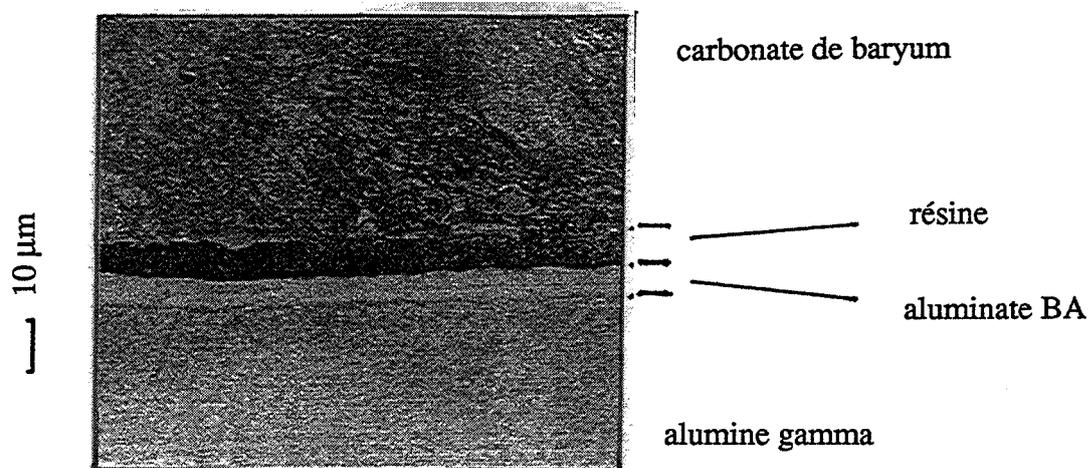


Figure 1 b : après quatre jours de traitement

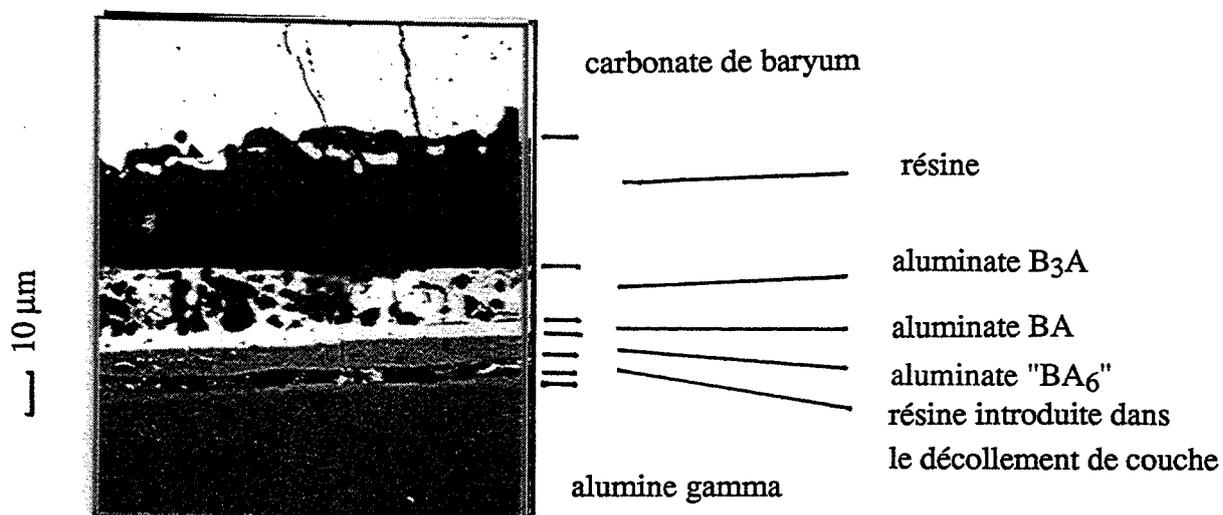


Figure 1 : Micrographies de la coupe transversale du couple alumine gamma - carbonate de baryum pour des durées de traitement à 900°C sous air statique jusqu'à quarante jours.

Figure 1 c : après onze jours de traitement

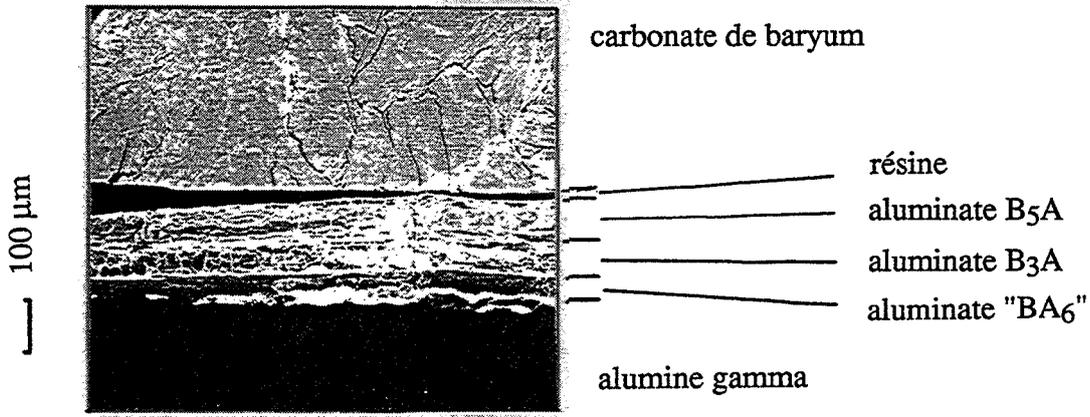


Figure 1 d : après vingt jours de traitement

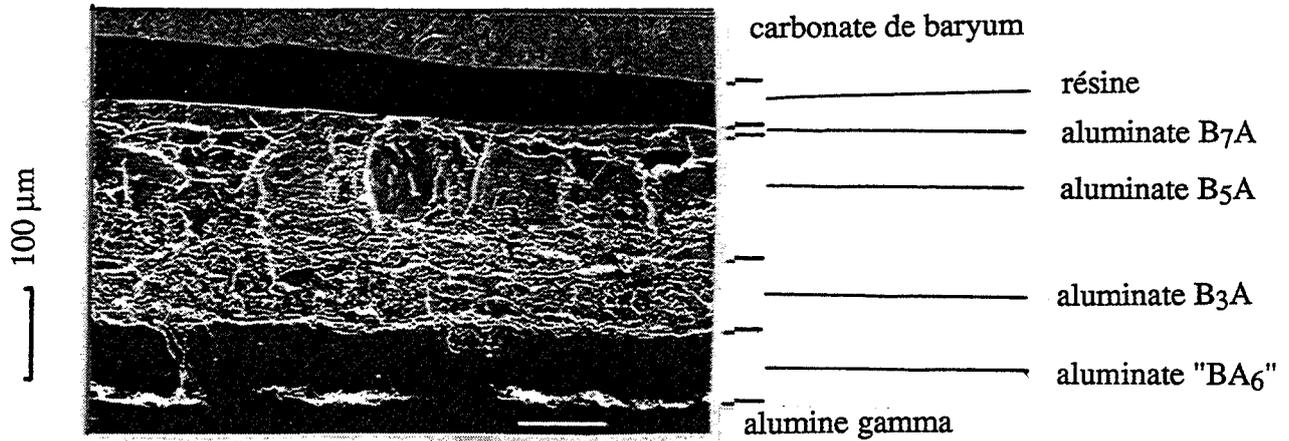


Figure 1 e : après quarante jours de traitement

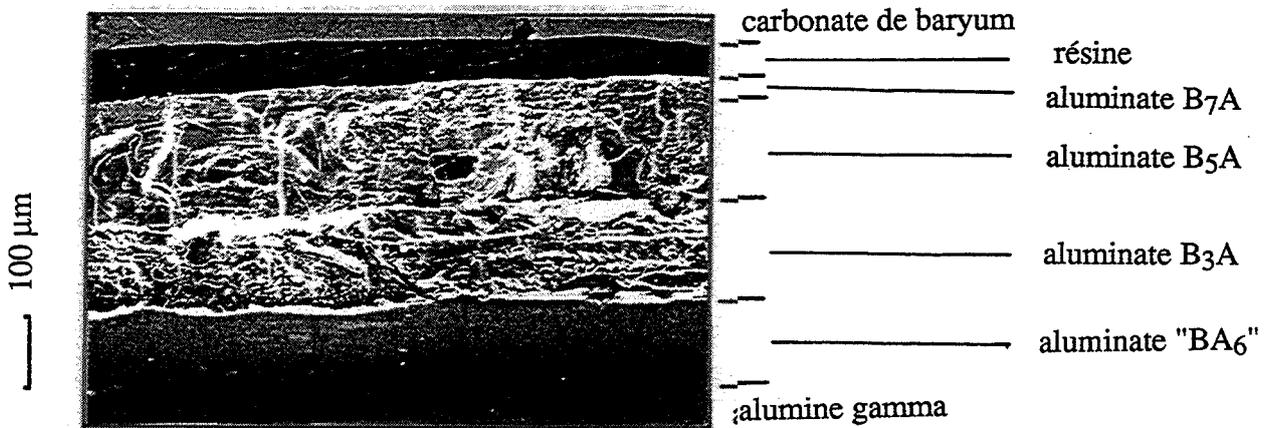


Figure 1 (suite)

Nos expériences de diffusion à 900°C ne permettent pas de former les deux hexaaluminates observées par Wilson et dont la structure est décrite en annexe 4 car cette température de traitement est trop faible.

Les diagrammes de phases publiés pour le système aluminate BA - alumine [5] [6], et reproduits au chapitre IV, § A., précisent les domaines de stabilité de ces composés pour des températures supérieures à 1550°C.

C'est pourquoi nous considérons que la couche de produit de réaction dont la composition correspond à la formule brute moyenne "BA₆" est en réalité une solution solide de baryum et d'oxygène dans l'alumine. Nous désignons cette solution solide par la notation "BA₆".

B.2. Mesure de l'épaisseur des couches de produits de réaction en fonction du temps

L'épaisseur de chaque couche de produit de réaction est évaluée par la moyenne d'une dizaine de mesures d'épaisseur en différents points de la couche à partir de la micrographie d'une coupe transversale du couple. L'épaisseur totale de la zone de diffusion est estimée de la même manière.

B.2.1. Variations de l'épaisseur totale de la zone de diffusion en fonction du temps

La courbe des variations de l'épaisseur totale en fonction du temps jusqu'à quarante jours de traitement est représentée sur la figure 2. La forme générale de cette courbe décrit un S. La vitesse de croissance de l'épaisseur totale de la zone de diffusion n'est donc pas constante, elle croît dans un premier temps avant de décroître et se stabiliser.

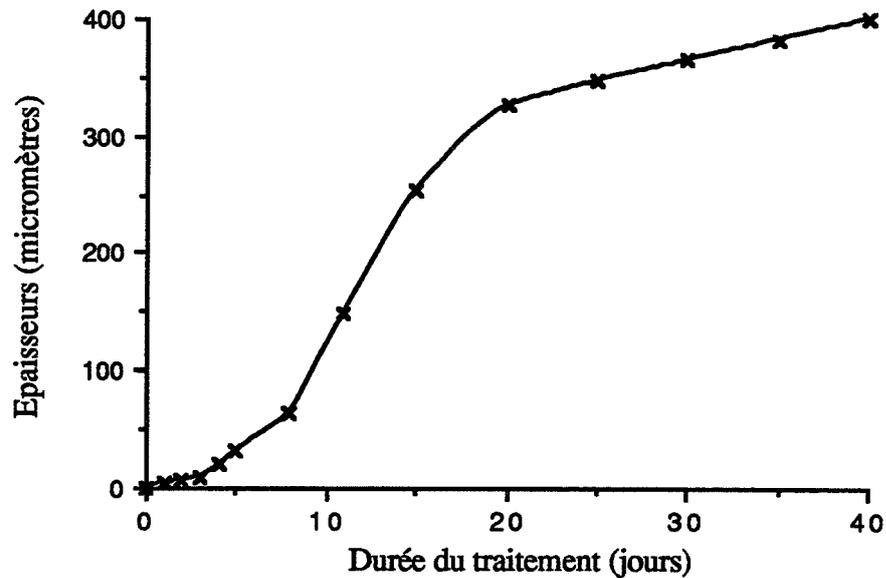


Figure 2 : variations de l'épaisseur totale de la zone de diffusion en fonction du temps jusqu'à quarante jours de traitement

Cette courbe se décompose en quatre intervalles :

- Avant trois jours de traitement, la variation de l'épaisseur totale est parabolique en fonction du temps. L'agrandissement de la courbe sur cette intervalle est reproduit sur la figure 3. Sur cet intervalle, l'aluminate BA est le seul produit de réaction, sa croissance est limitée par une étape de diffusion.
- De trois jours à huit jours de traitement, la variation de l'épaisseur totale en fonction du temps est très proche d'une droite, mais plusieurs couches de produits de réaction sont observées sur la coupe transversale des couples de diffusion. Aucune conclusion ne peut donc être tirée en ce qui concerne le régime de croissance de chacune de ces couches de produits.
- De huit jours de traitement jusqu'à quinze jours de traitement, la variation de l'épaisseur totale en fonction du temps est également très proche d'une droite, mais de pente plus forte.
- Après quinze jours de traitement, la vitesse de croissance de l'épaisseur totale se ralentit. La courbe de croissance est alors parabolique en fonction du temps.

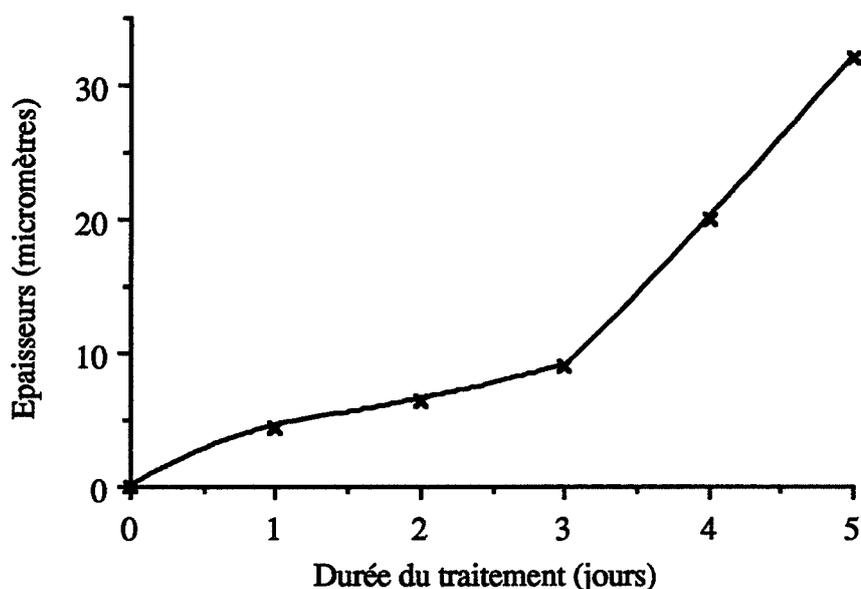


Figure 3 : Aggrandissement de la figure 2 sur l'intervalle de zéro à cinq jours de traitement

La succession de ces différentes périodes au cours de la croissance de la zone de diffusion reflète la complexité des transformations qui s'y déroulent au cours du traitement thermique jusqu'à quarante jours.

Comme les expériences de diffusion utilisant des marqueurs inertes pour fixer la position de l'interface initiale ont montré que le baryum et l'oxygène sont les seules espèces mobiles, la vitesse de croissance de l'épaisseur totale est donc fixée par la vitesse de formation du produit de réaction qui croît aux dépens de l'alumine.

La courbe de croissance devrait alors présenter la transition classique d'un régime réactionnel (réaction limitante d'interface) à un régime diffusionnel (étape limitante de diffusion).

Cela n'est pas le cas au cours de la réaction dans le couple alumine gamma-carbonate de baryum et s'explique par la formation d'un nouveau produit de réaction dans le couple entre l'aluminate BA et l'alumine après trois jours de traitement. La croissance du composé "BA₆" ainsi formé est plus rapide aux dépens de l'alumine que la croissance de l'aluminate BA avant trois jours de traitement et explique l'augmentation de la vitesse de croissance de l'épaisseur totale de la zone de diffusion entre trois jours et onze jours.

Au delà de onze jours, une deuxième raison de l'accélération de la croissance se trouve dans le volume molaire croissant des produits de réaction lorsque la teneur en baryum augmente. Ainsi, l'accroissement de l'épaisseur totale de la zone de diffusion n'est pas dû seulement à la formation de la solution solide "BA₆" mais également à la transformation de celle-ci en aluminates de teneurs en baryum plus élevées.

B.2.2. Variations de l'épaisseur de chaque couche de produits de réaction en fonction du temps

La variation d'épaisseur de chaque couche de produits de réaction en fonction du temps jusqu'à quarante jours de traitement est représentée sur la figure 4.

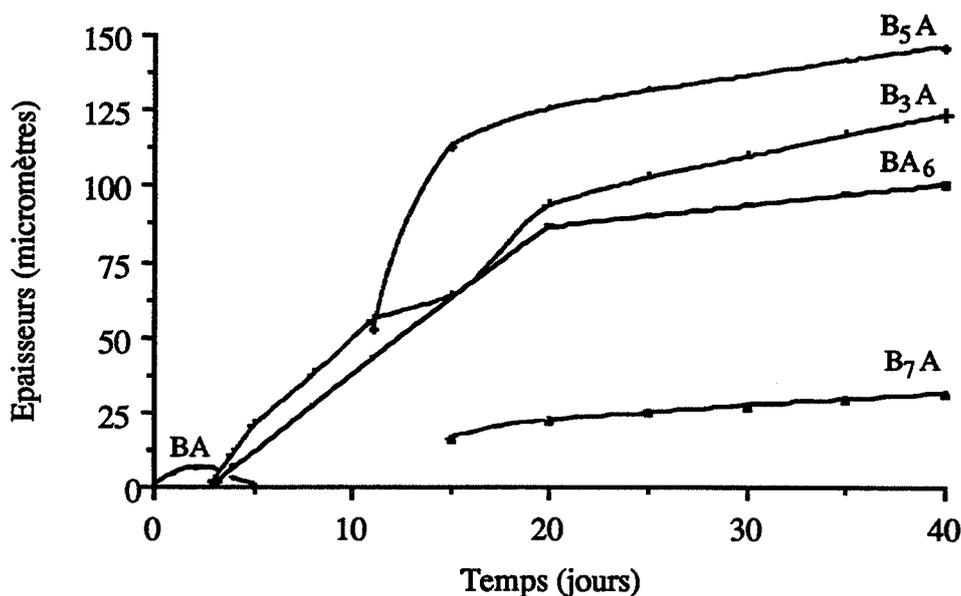


Figure 4 : variations de l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction en fonction du temps jusqu'à quarante jours de traitement

Ces courbes de croissance ne peuvent pas être interprétées globalement par les développements cinétiques de Kidson ou Dybkov (chapitre II, §B.2. et B.3.) : Kidson n'envisage pas une limitation de la vitesse de croissance d'une couche par une réaction d'interface, et ne prévoit pas plus que Dybkov la germination de nouveaux composés dans la zone de diffusion au cours du traitement. D'après ces deux auteurs, l'absence d'une couche de produit de réaction ne peut s'expliquer que par une épaisseur inférieure à la limite de détection, comme cela est précisé au chapitre II. On peut expliquer ainsi que la couche d'aluminate BA ne soit pas observée après trois jours de traitement, mais on ne saurait justifier l'absence au début de la réaction de l'aluminate B₇A par exemple.

Malgré cela, il est possible d'appliquer le modèle de Dybkov par intervalles de temps sur lesquels le nombre de couches ne varie pas, c'est-à-dire sur les intervalles :

- zéro à trois jours
- trois jours à cinq jours
- cinq jours à onze jours
- onze jours à vingt jours
- vingt jours à quarante jours

Pour une couche de produit i qui se développe entre une couche j et une couche k , l'épaisseur de couche, la constante d'avancement en régime réactionnel et la constante de diffusion sont désignées respectivement par y_i , $k_{r_i(j/k)}$, $k_{d(j/k)}$. L'épaisseur d'une telle couche au temps t est désignée par $(y_i)_t$.

* Intervalle de zéro à trois jours de traitement :

Les variations de l'épaisseur de chaque couche en fonction du temps sur cet intervalle sont reproduites sur la figure 5.

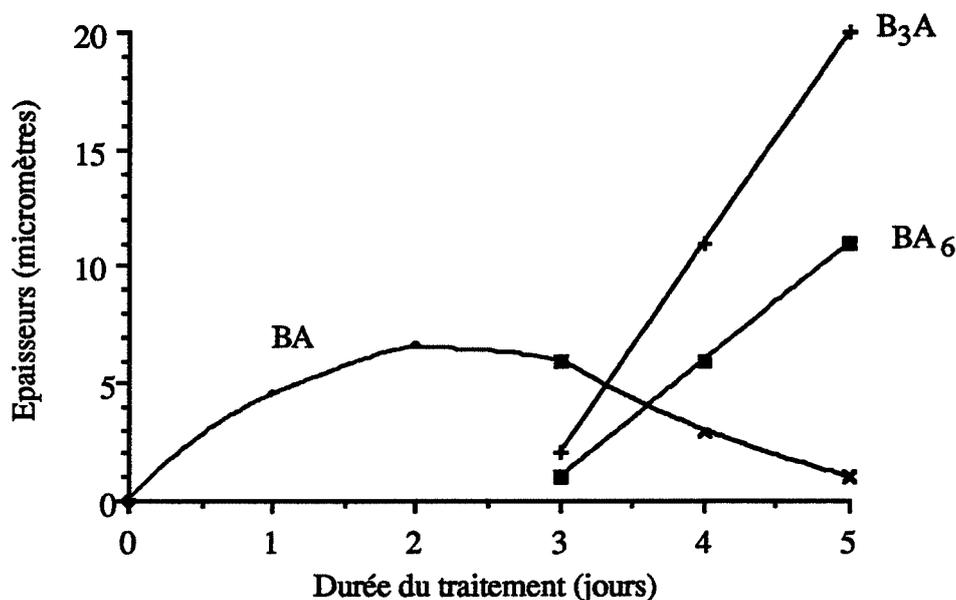


Figure 5 : variation de l'épaisseur de chaque couche de produit de réaction en fonction du temps sur l'intervalle de zéro à cinq jours de traitement

L'aluminate BA étant le seul produit de réaction, le système d'équation de Dybkov se réduit à l'équation différentielle classique :

$$\frac{dy_{BA}}{dt} = \frac{k_{d_{BA(B/A)}}}{y_{BA}}$$

L'intégration de cette équation différentielle sans second membre conduit à l'expression :

$$y_{BA}^2 - (y_{BA})_0^2 = 2k_{d_{BA(B/A)}} (t - t_0)$$

La limitation de la vitesse de croissance de la couche d'aluminate BA par une étape de réaction d'interface (régime réactionnel) n'a jamais pu être observée même par thermogravimétrie (Chapitre V, § D.). On estime alors légitimement que l'épaisseur critique de cette couche est très proche de zéro, c'est-à-dire qu'une étape de diffusion impose immédiatement sa vitesse à la croissance de cette couche dès les premiers instants de sa formation.

Comme $y_{BA} \neq 0$ à $t = 0$, on a :

$$y_{BA}^2 = 2k_{d_{BA(B/A)}} t$$

Après trois jours de chauffage, l'aluminate B_3A s'est formé pour des raisons déjà exposées, mais en raison des mesures d'épaisseur discrètes liées à la technique des couples de diffusion, le temps d'incubation de l'aluminate B_3A ne peut être déterminé que par interpolation. La droite des variations d'épaisseur de cet aluminate en fonction du temps sur l'intervalle trois à cinq jours de traitement est donc prolongée jusqu'à l'axe des abscisses et on obtient ainsi une durée d'incubation comprise entre deux et trois jours de traitement. Connaissant l'épaisseur de la couche d'aluminate BA formé à deux jours de traitement, on calcule une valeur approchée de la constante de diffusion $k_{d_{BA(B/A)}}$ à 900°C sous air statique qui vaut :

$$k_{d_{BA(B/A)}} = 1,22 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La précision des mesures est faible pour les petites épaisseurs, c'est pourquoi cette valeur reste une valeur approchée de la constante $k_{d_{BA(B/A)}}$. Une erreur de $1 \mu\text{m}$ sur la mesure d'épaisseur entraîne en effet une variation de l'ordre de 30 % sur la valeur de la constante $k_{d_{BA(B/A)}}$. Une valeur beaucoup plus précise de cette constante est calculée au chapitre V et vaut $1,33 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

* Intervalle de trois à cinq jours de traitement :

Les variations d'épaisseur des trois couches de produits de réaction présentes dans la zone de diffusion en fonction du temps sont représentées sur la figure 5.

- L'aluminate B_3A se forme au détriment de l'aluminate BA et n'est consommé par aucune réaction chimique. La vitesse de croissance de cette couche de produit ne comporte alors que le seul terme de formation, l'allure de sa courbe de croissance caractérise la nature diffusionnelle de son régime de croissance. L'alignement des points représentatifs de l'épaisseur de cette couche en fonction du temps sur cet intervalle caractérise un régime réactionnel.

- La vitesse de croissance de la couche d'aluminate BA est limitée par une étape de diffusion sur l'intervalle zéro à trois jours de traitement. Nous avons vérifié par analyse thermogravimétrique (Chapitre V, § D.) que son épaisseur critique était très proche de zéro. Sur l'intervalle de trois à cinq jours de traitement, l'épaisseur de la couche d'aluminate BA est toujours détectable, et est par conséquent encore supérieure à l'épaisseur critique. La vitesse de croissance de cette couche d'aluminate est donc toujours limitée par une étape de diffusion.
- La solution solide "BA₆" n'a jamais pu être observée seule dans la zone de diffusion. Comme cette couche de produit se développe entre l'aluminate BA et l'alumine, l'expression de sa vitesse de croissance comporte un terme de formation (avancement dans l'alumine) et un terme de consommation (formation de l'aluminate BA à ses dépens). L'allure de la courbe de croissance de ce produit de réaction n'apporte donc pas d'information directe quant à la nature réactionnelle ou diffusionnelle de son régime de croissance.

. Ecriture du système d'équation :

Ces constatations permettent d'écrire le système d'équations différentielles de Dybkov sur cet intervalle, en notant V_i le volume molaire du composé i .

Si la vitesse de croissance de la couche de solution solide "BA₆" est limitée par une réaction d'interface, on a le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{B_3A}}{dt} = k_{T_{B_3A}(B/BA)} > 0 \quad (1) \\ \frac{dy_{BA}}{dt} = \frac{k_{d_{BA}(B_3A/BA_6)}}{y_{BA}} - \frac{V_{BA}}{V_{B_3A}} k_{T_{B_3A}(B/BA)} < 0 \quad (2) \\ \frac{dy_{BA_6}}{dt} = k_{T_{BA_6}(BA/A)} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} \frac{k_{d_{BA}(B_3A/BA_6)}}{y_{BA}} > 0 \quad (3) \end{array} \right.$$

Si la vitesse de croissance de la couche de solution solide "BA₆" était limitée par une étape de diffusion du baryum à travers sa propre épaisseur, le système d'équation serait similaire au précédent en remplaçant l'équation (3) par l'équation (4) :

$$\frac{dy_{BA_6}}{dt} = \frac{k_{d_{BA_6}(BA/A)}}{y_{BA_6}} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} \frac{k_{d_{BA}(B_3A/BA_6)}}{y_{BA}} \quad (4)$$

et la courbe de croissance ne serait pas linéaire en fonction du temps comme cela est observé.

Résolution du système :

- L'intégration de l'équation (1) conduit à l'expression liant y_{B_3A} au temps t exprimé en jours :

$$y_{B_3A} - (y_{B_3A})_3 = k_{T_{B_3A(B/BA)}}(t - 3)$$

On détermine la pente de la couche de croissance de l'aluminate B_3A par régression linéaire.

$$k_{T_{B_3A(B/BA)}} = 1,04 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$$

- L'équation (2) se met sous la forme :

$$\frac{y_{BA} dy_{BA}}{k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}} - \frac{V_{BA}}{V_{B_3A}} k_{T_{B_3A(B/BA)}} dy_{BA}} = dt$$

et s'intègre en :

$$\frac{V_{B_3A}}{V_{BA} k_{T_{B_3A(B/BA)}}} \left[y_{BA} - (y_{BA})_3 + \frac{V_{B_3A}}{V_{BA}} \frac{k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}}}{k_{T_{B_3A(B/BA)}}} \ln \frac{V_{B_3A} k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}} - V_{BA} k_{T_{B_3A(B/BA)}} y_{BA}}{V_{B_3A} k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}} - V_{BA} k_{T_{B_3A(B/BA)}} (y_{BA})_3} \right] = t - 3$$

La résolution graphique de cette équation permet de calculer une valeur de la constante de diffusion.

$$k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}} = 5,63 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

On constate que $k_{d_{BA(B_3A/BA_6)}} < k_{d_{BA(B/A)}}$. Cela est dû à la diminution du gradient de concentration en baryum dans la couche d'aluminate BA après formation d'une couche de B_3A entre B et BA et d'une couche de BA_6 entre BA et B . Le gradient passe ainsi de $\Delta C_{B/A}$ à $\Delta C_{B_3A/BA_6}$.

En effet, le coefficient de diffusion D étant supposé constant dans la couche de BA , on a :

$$V_{BA} D \Delta C_{B/A} > D \Delta C_{B_3A/BA_6} V_{BA}$$

L'intégration de l'équation (3) ne présente pas d'intérêt particulier car la constante d'avancement $k_{T\text{BA}_6(\text{BA/A})}$ peut être déterminée plus facilement sur l'un des intervalles suivants.

* Intervalle de cinq à onze jours de traitement :

- L'aluminate BA n'est plus observé, mais il est nécessaire d'envisager sa présence pour des raisons thermodynamiques (Chapitre II, §A.1.) sous forme d'une couche d'épaisseur indétectable dont la vitesse de croissance aux dépens de la couche d'aluminate BA_6 ne peut donc être limitée que par une réaction d'interface.

- La variation de l'épaisseur de la couche d'aluminate B_3A sur cet intervalle est linéaire en fonction du temps, ce qui indique encore une limitation de la vitesse de croissance de cette couche par une réaction d'interface. Si l'aluminate BA existe entre l'aluminate B_3A et la solution solide " BA_6 ", alors la formation de B_3A se produit aux dépens de BA et non aux dépens de " BA_6 ". La vitesse de croissance apparente de B_3A ne peut donc en aucun cas être supérieure à la vitesse de croissance de BA dans " BA_6 " : la vitesse de croissance de la couche d'aluminate BA limite la vitesse de croissance de la couche d'aluminate " B_3A ".

- La courbe de croissance de la couche de solution solide BA_6 est linéaire en fonction du temps. L'expression de la vitesse de croissance s'écrit pour une réaction d'interface limitante :

$$\frac{dy_{\text{BA}_6}}{dt} = k_{T\text{BA}_6(\text{BA/A})} - \frac{V_{\text{BA}_6}}{V_{\text{BA}}} k_{T\text{BA}(\text{B}_3\text{A}/\text{BA}_6)}$$

Remarque :

Si la vitesse de croissance de BA_6 était limitée par une étape de diffusion, elle s'écrirait :

$$\frac{dy_{\text{BA}_6}}{dt} = k_{T\text{BA}_6(\text{BA/A})} - \frac{V_{\text{BA}_6}}{V_{\text{BA}}} \frac{k_d \text{BA}(\text{B}_3\text{A}/\text{BA}_6)}{y_{\text{BA}}}$$

Écriture du système d'équation :

Compte-tenu des remarques précédentes, on écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{B_3A}}{dt} = \frac{V_{B_3A}}{V_{BA}} k_{r_{BA(B_3A/BA_6)}} \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{BA}}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{BA_6}}{dt} = k_{r_{BA_6(BA/A)}} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} k_{r_{BA(B_3A/BA_6)}} \end{array} \right. \quad (3)$$

En intégrant (1), on a :

$$y_{B_3A} - (y_{B_3A})_5 = \frac{V_{B_3A}}{V_{BA}} k_{r_{BA(B_3A/BA_6)}} (t - 5)$$

Ce qui permet de calculer par régression linéaire la valeur de la constante :

$$\frac{V_{B_3A}}{V_{BA}} k_{r_{BA(B_3A/BA_6)}} = 6,75 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$$

Les données de la littérature [7] permettent de calculer le volume molaire de l'aluminate BA :

$$V_{BA} (20^\circ\text{C}) = 6,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

ainsi que le volume molaire de l'aluminate B₃A [7]:

$$V_{B_3A} (20^\circ\text{C}) = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

En considérant que ces deux aluminates possèdent un coefficient d'expansion thermique voisin, on calcule :

$$k_{r_{BA(B_3A/BA_6)}} = 3,46 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$$

à 900°C sous air statique.

L'équation (2) permet d'écrire $y_{BA} = \text{constante}$ (voisine de zéro).

L'équation (3) s'intègre en :

$$y_{BA_6} - (y_{BA_6})_5 = \left[k_{T BA_6 (BA/A)} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} k_{T BA (B_3A/BA_6)} \right] (t - 5)$$

et permet de déterminer par régression linéaire la valeur de la différence :

$$k_{T BA_6 (BA/A)} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} k_{T BA (B_3A/BA_6)} = 6,08 \cdot 10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$$

La littérature [8] propose une valeur de volume molaire pour la phase I de l'hexaaluminate qui vaut :

$$V_{(BA_6)} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

d'où :

$$k_{T BA_6 (BA/A)} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$$

*** Intervalle de onze à quinze jours de traitement :**

Une nouvelle couche d'aluminate, l'aluminate B₅A, s'est formée dans le système. La zone de diffusion comporte désormais quatre produits de réaction dont seulement trois sont détectés. La variation d'épaisseur de la couche d'aluminate B₅A sur cet intervalle est linéaire en fonction du temps, ce qui indique une limitation de la vitesse de croissance de cette couche d'aluminate par une réaction d'interface.

Au chapitre I, § D.2., nous avons envisagé la précipitation d'un nouveau produit de réaction lorsque la concentration des espèces mobiles au voisinage d'une interface atteint une valeur critique. Nous avons montré au chapitre V. §D. que l'accroissement de la concentration des espèces mobiles s'explique par leur diffusion lente. Ceci sous entend que la diffusion soit l'étape limitante du processus de transformation.

Ce mécanisme que nous avons décrit est bien vérifié lors de la germination de l'aluminate B₃A qui se produit alors qu'une étape de diffusion limite la vitesse de croissance de la couche d'aluminate BA.

Or, on constate que la variation d'épaisseur de la couche d'aluminate B₃A en fonction du temps est linéaire avant la germination de l'aluminate B₅A, la vitesse de croissance de l'aluminate B₃A n'est donc pas limitée par une étape de diffusion lorsque l'aluminate B₃A germe, et l'interprétation précédente ne peut s'appliquer.

Si la vitesse de croissance de la couche d'aluminate B_3A est limitée par une réaction d'interface, la concentration des espèces mobiles dans cette couche est constante à un instant donné quelle que soit l'abscisse. Elle croît lorsque l'épaisseur de la couche de B_3A augmente. Pour une valeur d'épaisseur y_{B_3A} suffisante, on atteint la concentration critique des espèces mobiles dans la couche au-delà de laquelle l'aluminate B_5A précipite.

Cette germination ne se produit pas en n'importe quel point de la couche, mais à l'interface carbonate de baryum/aluminate B_3A , surface considérée comme un défaut étendu constituant un site favorable à la germination et par ailleurs l'endroit où arrive le baryum.

Le schéma de la figure 6 résume cette interprétation de la formation d'un nouveau produit de réaction.

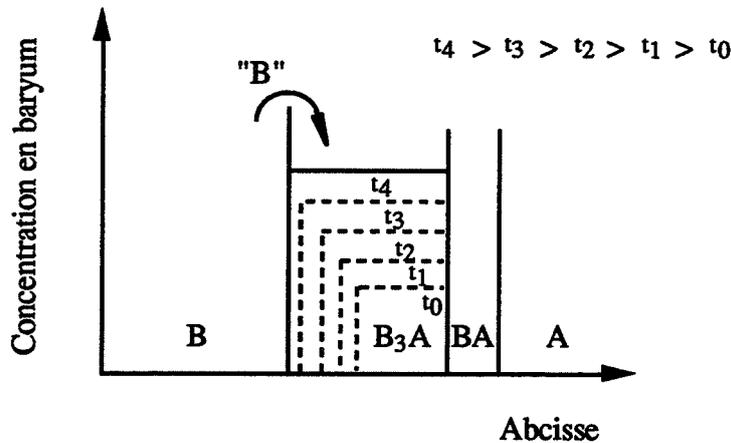


Figure 6 : interprétation de la formation d'un nouveau produit de réaction : la concentration des espèces mobiles est constante sur l'épaisseur de la couche et croît en fonction du temps lorsque l'épaisseur de la couche de B_3A augmente.

. Ecriture du système d'équation :

$$\frac{dy_{B_5A}}{dt} = k_{I_{B_5A}(B/B_3A)} \quad (1)$$

$$\frac{dy_{B_3A}}{dt} = k_{I_{BA}(B_3A/BA_6)} - \frac{V_{B_3A}}{V_{B_5A}} k_{I_{B_5A}(B/B_3A)} \quad (2)$$

$$\frac{dy_{BA}}{dt} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dy_{BA_6}}{dt} = k_{I_{BA_6}(BA/A)} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} k_{I_{BA}(B_3A/BA_6)} \quad (4)$$

Après intégration de (1), on déduit par régression linéaire la valeur de la constante d'avancement :

$$k_{r_{B_5A (B/B_3A)}} = 1,76.10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à l'expression :

$$y_{B_3A} - (y_{B_3A})_{i_1} = \left[k_{r_{BA (B_3A/B_5A)}} - \frac{V_{B_3A}}{V_{B_5A}} k_{r_{B_5A (B/B_3A)}} \right] (t - t_0)$$

Par régression linéaire, on déduit :

$$k_{r_{BA (B_3A/B_5A)}} - \frac{V_{B_3A}}{V_{B_5A}} k_{r_{B_5A (B/B_3A)}} = 2,17.10^{-11} \text{ m.s}^{-1} \quad (5)$$

La vérification de la validité de cette valeur expérimentale n'est pas possible tant que le volume molaire de l'aluminate B_5A n'est pas déterminé. La littérature ne propose pas de valeur numérique et nous allons l'estimer par extrapolation. La figure 7 représente la variation du volume molaire des aluminates en fonction de la teneur en baryum désignée par le paramètre x dans la formule brute des aluminates de baryum B_xA .

D'après cette figure, la valeur du volume molaire de l'aluminate B_5A vaut :

$$V_{B_5A} (20^\circ\text{C}) = 1,55.10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

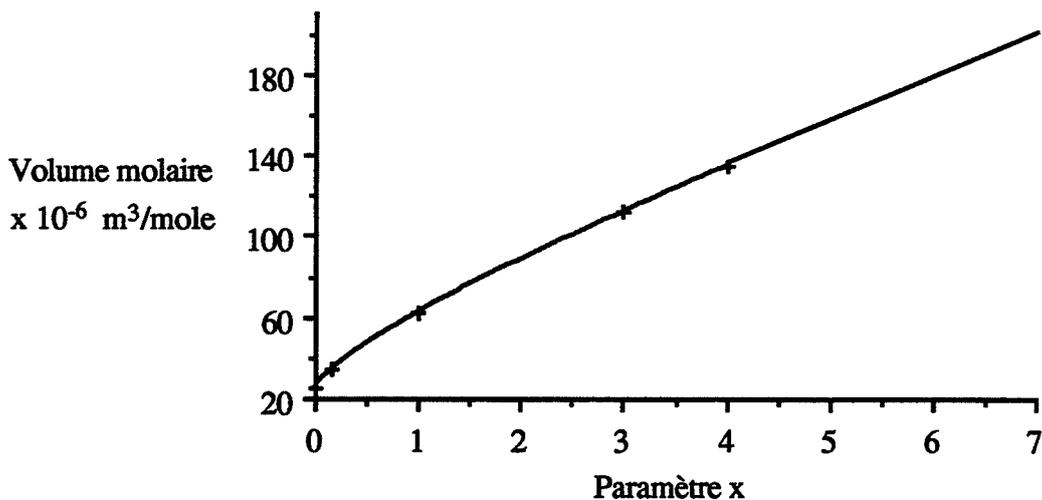


Figure 7 : variation du volume molaire des aluminates de baryum en fonction de la teneur en baryum représentée par le paramètre x dans la formule B_xA

Or, le calcul de ce même volume molaire d'après l'expression (5) donne la valeur $V_{B_5A}(20^\circ C) = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$, c'est-à-dire une valeur dix fois supérieure à la valeur extrapolée (Figure 7). Il faut donc admettre que l'aluminate B_5A occupe dans la zone de diffusion un volume dix fois supérieur au volume théorique.

L'écart important entre ces deux valeurs pourrait être dû à des modifications de structure de la couche d'aluminate B_5A au cours du refroidissement, comme la formation par exemple d'une porosité importante.

*** Intervalle de quinze à vingt jours de traitement :**

- Une couche d'aluminate B_7A s'est formée dans la zone de diffusion entre le carbonate de baryum et l'aluminate B_5A , comme le montre la figure 4.

La variation linéaire de l'épaisseur de cette couche de produit de réaction en fonction du temps caractérise une limitation de sa vitesse de croissance par une réaction d'interface. On écrit donc :

$$y_{B_7A} = k_{I_{B_7A(B/B_5A)}}$$

- La variation d'épaisseur de la couche d'aluminate B_5A est linéaire en fonction du temps avant la germination de l'aluminate B_7A . La diffusion ne limite donc pas la vitesse de croissance de B_5A avant la germination de B_7A . Par conséquent, on peut expliquer cette germination par un mécanisme analogue à celui décrit pour expliquer la germination de B_5A .

Tant que la vitesse de croissance de B₅A est limitée par une réaction d'interface, cela impose que la vitesse de croissance de la couche de B₃A sur cet intervalle soit la même que sur l'intervalle précédent de onze à quinze jours de traitement. Or on observe à quinze jours de traitement une modification nette de l'allure de la courbe des variations de l'épaisseur de la couche de B₃A en fonction du temps : la vitesse de formation de B₃A augmente après quinze jours de traitement.

Cette observation ne peut s'expliquer que par une diminution de la vitesse de croissance de la couche de B₅A aux dépens de B₃A. On écrit la vitesse de croissance de B₅A en régime diffusionnel :

$$\frac{dy_{B_5A}}{dt} = \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_3A)}}}{y_{B_5A}} - k_{I_{B_7A}}$$

On en déduit la vitesse de croissance de la couche d'aluminate B₃A :

$$\frac{dy_{B_3A}}{dt} = k_{I_{BA(B_3A/BA_6)}} - \frac{V_{B_3A}}{V_{B_5A}} \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_3A)}}}{y_{B_5A}}$$

La vitesse de croissance de la solution solide "BA₆" ne change pas sur cet intervalle. On écrit donc le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{B_7A}}{dt} = k_{I_{B_7A(B/B_5A)}} \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{B_5A}}{dt} = \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_3A)}}}{y_{B_5A}} - \frac{V_{B_5A}}{V_{B_7A}} k_{I_{B_7A(B/B_5A)}} \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{B_3A}}{dt} = k_{I_{BA(B_3A/BA_6)}} - \frac{V_{B_3A}}{V_{B_5A}} \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_3A)}}}{y_{B_5A}} \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{BA}}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{BA_6}}{dt} = k_{I_{BA_6(BA/A)}} - \frac{V_{BA_6}}{V_{BA}} k_{I_{BA(B_3A/BA_6)}} \end{array} \right. \quad (5)$$

Par régression linéaire, on détermine d'après l'équation (1) :

$$k_{I_{(B_7A)(B/B_5A)}} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à l'expression qui lie y_{B_5A} et le temps :

$$\frac{V_{B_7A}}{V_{B_5A} k_{T_{B_7A}}(B_{B_5A})} \left[y_{B_5A} - (y_{B_5A})_{15} + \frac{V_{B_7A} k_{d_{B_5A}}(B_{7A/B_5A})}{V_{B_5A} k_{T_{B_7A}}(B_{B_5A})} \right. \\ \left. \ln \frac{V_{B_7A} k_{d_{B_5A}}(B_{7A/B_5A}) - V_{B_5A} k_{T_{B_7A}}(B_{B_5A}) y_{B_5A}}{V_{B_7A} k_{d_{B_5A}}(B_{7A/B_5A}) - V_{B_5A} k_{T_{B_7A}}(B_{B_5A}) (y_{B_5A})_{15}} \right] = t - 15$$

Il est possible de déterminer graphiquement la constante de diffusion $k_{d_{B_5A}}(B_{7A/B_5A})$ connaissant les volumes molaires V_{B_7A} et V_{B_5A} . Nous utilisons pour ce calcul la valeur expérimentale du volume molaire de B_5A qui vaut :

$$V_{B_5A} = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

Le volume molaire de l'aluminate B_7A n'est pas disponible dans la littérature, nous utilisons une valeur déterminée par extrapolation d'après la figure 7 qui vaut :

$$V_{B_7A} \approx 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$$

Avec ces données, on calcule une valeur de $k_{d_{B_5A}}(B_{7A/B_5A})$ qui vaut $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

* Intervalle de vingt à quarante jours de traitement :

Après vingt jours de traitement, la courbe de croissance de la couche d'aluminate B_7A est parabolique en fonction du temps, la vitesse de croissance est donc limitée par une étape de diffusion, et on écrit :

$$\frac{dy_{B_7A}}{dt} = \frac{k_{d_{B_7A}}(B_{B_5A})}{y_{B_7A}}$$

La croissance de la couche d'aluminate B_5A suit toujours un régime diffusionnel, tandis que la vitesse de croissance de la couche d'aluminate B_3A est toujours limitée par la vitesse de formation de l'aluminate BA .

On constate qu'après vingt jours de traitement, la croissance de la solution solide BA₆ est fortement ralentie. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par un changement de régime de croissance de cette couche qui passe d'un régime réactionnel à un régime diffusionnel. On écrit donc le système suivant :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy_{B_7A}}{dt} &= \frac{k_{d_{B_7A(B/B_5A)}}}{y_{B_7A}} & (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy_{B_5A}}{dt} &= \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_5A)}}}{y_{B_5A}} - \frac{k_{d_{B_7A(B/B_5A)}}}{y_{B_7A}} & (2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy_{B_3A}}{dt} &= k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}} - \frac{k_{d_{B_5A(B_7A/B_5A)}}}{y_{B_5A}} & (3) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy_{BA}}{dt} &= 0 & (4) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dy_{BA_6}}{dt} &= \frac{k_{d_{BA_6(BA/A)}}}{y_{BA_6}} - k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}} & (5) \end{aligned} \right.$$

L'intégration de l'équation (1) permet de déterminer la constante de diffusion :

$$k_{d_{B_7A(B/B_5A)}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

L'intégration de l'équation (2) ne présente pas d'intérêt particulier, les constantes de diffusion $k_{d_{B_7A(B_7A/B_5A)}}$ et $k_{d_{B_7A(B/B_5A)}}$ sont déjà déterminées par ailleurs, il en est de même pour l'équation (3).

L'équation (5) s'intègre en :

$$\frac{V_{BA}}{V_{BA_6} k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}}} \left[y_{BA_6} - (y_{BA_6})_{20} + \frac{V_{BA}}{V_{BA_6}} \frac{k_{d_{BA_6(BA/A)}}}{k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}}} \right] \ln \frac{V_{BA} k_{d_{BA_6(BA/A)}} - V_{BA_6} k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}} y_{BA_6}}{V_{BA} k_{d_{BA_6(BA/A)}} - V_{BA_6} k_{T_{BA(B_3A/BA_6)}} (y_{BA_6})_{20}} = t - 20$$

et permet de déterminer graphiquement l'expression de la constante de diffusion connaissant les volumes molaires V_{BA} et V_{BA_6} . On obtient :

$$k_{d_{BA_6 (BA/A)}} = 2,56.10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le dépouillement des courbes de croissance de chaque produit de réaction en utilisant les équations de Dybkov permet donc de déterminer des valeurs des constantes de diffusion k_d en régime diffusionnel et des valeurs des constantes d'avancement k_r en régime réactionnel pour chaque couche de produit de réaction. Le régime diffusionnel de la croissance de l'aluminate B_3A n'a pas été observé, aucune constante de diffusion n'est donc déterminée.

Toutes les valeurs des constantes calculées sont groupées dans le tableau 1. Cette méthode de détermination de k_r et k_d à partir d'expériences de réaction solide - solide entre compacts est très intéressante par rapport aux méthodes de détermination de ces mêmes constantes basées sur des expériences de réaction entre des poudres (loi de Ginstling-Brounshtein et loi de Thomas-Ingrain). Lors de la réaction entre deux poudres réactantes, les facteurs géométriques (taille des grains, sphéricité) sont souvent mal contrôlés, et la cinétique des transformations du mélange est parfois complexe (effet de bord, germination homogène, comportement identique de chacun des grains au cours du temps). Les expériences de réaction entre compacts permettent d'éliminer ces incertitudes grâce à une disposition des réactants qui permet de raisonner dans un cas simple de symétrie plane.

Couche	BA_6	BA	B_3A	B_5A	B_7A
Constantes d'avancement en régime réactionnel k_r ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{r_{BA/A}} = 1,77.10^{-10}$	$k_{r_{B_3A/BA_6}} = 3,46.10^{-11}$	$k_{r_{BA/A}} = 1,04.10^{-10}$	$k_{r_{B/B_3A}} = 1,76.10^{-10}$	$k_{r_{B/B_5A}} = 1,39.10^{-11}$
Constantes de diffusion k_d ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$k_{d_{BA/A}} = 2,56.10^{-15}$	$k_{d_{B/A}} = 1,22.10^{-16}$ $k_{d_{B_3A/BA_6}} = 5,67.10^{-17}$		$k_{d_{B_7A/BA}} = 1,6.10^{-14}$	$k_{d_{B/B_5A}} = 1,38.10^{-16}$

Tableau 1 : Constantes d'avancement en régime réactionnel et constantes de diffusion déterminées par résolution des systèmes d'équation de Dybkov.

C. Etude de la composition des couches de produits de réaction

C.1. Construction d'un profil de diffusion

La composition de la zone de diffusion qui contient les couches de produits de réaction est déterminée en fonction de l'épaisseur par une série d'analyses par fluorescence X. Pour cela, on utilise un microscope électronique muni d'un dispositif de microanalyse à dispersion d'énergie (E.D.S.) TRACOR.

Sommairement, le principe de la mesure est le suivant : le faisceau d'électrons excite les atomes de l'échantillon qui reviennent à l'état initial en émettant un photon X de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Une diode photovoltaïque détecte les photons émis par chaque élément que contient l'échantillon et transmet un signal vers le calculateur qui détermine la composition élémentaire de l'échantillon après étalonnage avec des standards.

Les résultats sont exprimés en fraction massique ou en fraction molaire. L'incertitude est généralement de l'ordre du pourcent.

Lorsque les mesures sont effectuées sur des coupes d'échantillons, les résultats sont à prendre avec prudence, car on montre que le polissage provoque un étalement des résidus de polissage sur toute la surface traitée [9]. Ces pollutions sont particulièrement évidentes à proximité des interfaces et se superposent à un écrasement inévitable des couches de produits par la pression exercée lors du polissage. On montre en pratique que l'étalement peut être limité en choisissant une direction de polissage parallèle à l'interface [10].

En ce qui concerne le dosage proprement dit, la surface explorée lors de chaque analyse est de l'ordre du micromètre carré, mais la mesure ne se limite pas à cette surface d'impact. L'énergie du faisceau est en effet totalement dissipée dans le volume de l'échantillon, ce qui provoque un élargissement non contrôlé de la zone analysée. De plus, le rayonnement émis par un ou plusieurs éléments qui reviennent à l'état fondamental (fluorescence primaire) est dans certains cas suffisamment énergétique pour exciter d'autres éléments voisins. Une fluorescence dite secondaire est alors observée. On estime que le volume de production de ce type de fluorescence vaut jusqu'à deux fois le volume de production de fluorescence primaire.

A cause de ce phénomène, cette méthode d'analyse peut avoir tendance à surestimer l'abondance relative d'un ou de plusieurs éléments, c'est pourquoi des procédures de correction ont été mises au point, parmi lesquelles on trouve la procédure ZAF basée sur les travaux de Reed [11]. Mais si ces corrections sont efficaces pour des analyses dans une matrice homogène, il en est autrement lorsqu'une interface est proche de la zone analysée.

Bastin [12] analyse ce phénomène et propose une méthode de correction, délicate à appliquer, et qui n'apporte finalement qu'une atténuation du phénomène.

La mesure précise de la composition au voisinage des interfaces n'est donc pas un problème simple. Dans cette situation, de nombreux auteurs déterminent le profil de composition dans une zone suffisamment éloignée de l'interface et extrapolent ce profil jusqu'à l'interface [9] [10] [13] [14], ce qui ne permet évidemment pas de connaître avec précision les valeurs de concentration des phases ou des solutions solides au voisinage des interfaces.

On sait de plus que même dans une phase homogène en équilibre, la concentration des espèces dans la zone interfaciale est différente de celle qu'on peut mesurer dans le volume, à cause de l'énergie due à la tension interfaciale. La mesure de concentration comme l'extrapolation est donc très sujette à caution au voisinage des interfaces.

C.2. Profil de teneur en baryum sur l'épaisseur de la zone de diffusion après soixante-douze heures de traitement à 900°C sous air

La figure 8 représente le profil de la teneur en baryum sur l'épaisseur de la zone de diffusion après 72 heures de traitement d'un couple carbonate de baryum - alumine gamma à 900°C sous atmosphère statique d'air.

La teneur en baryum est définie par la fraction molaire des cations de la zone analysée :

$$F_B = \frac{\text{nombre d'ions baryum}}{\text{nombre d'ions baryum} + \text{nombre d'ions aluminium}}$$

L'épaisseur est mesurée en micromètres.

La courbe en pointillés joint les points expérimentaux, la courbe en trait continu est obtenue par extrapolation jusqu'aux interfaces du profil linéaire déterminé dans chaque couche de produit de réaction.

Les abscisses des interfaces sont déterminées par microscopie électronique, et leurs positions sont matérialisées par des droites verticales.

La composition stoechiométrique de chaque aluminate est repérée par des droites horizontales.

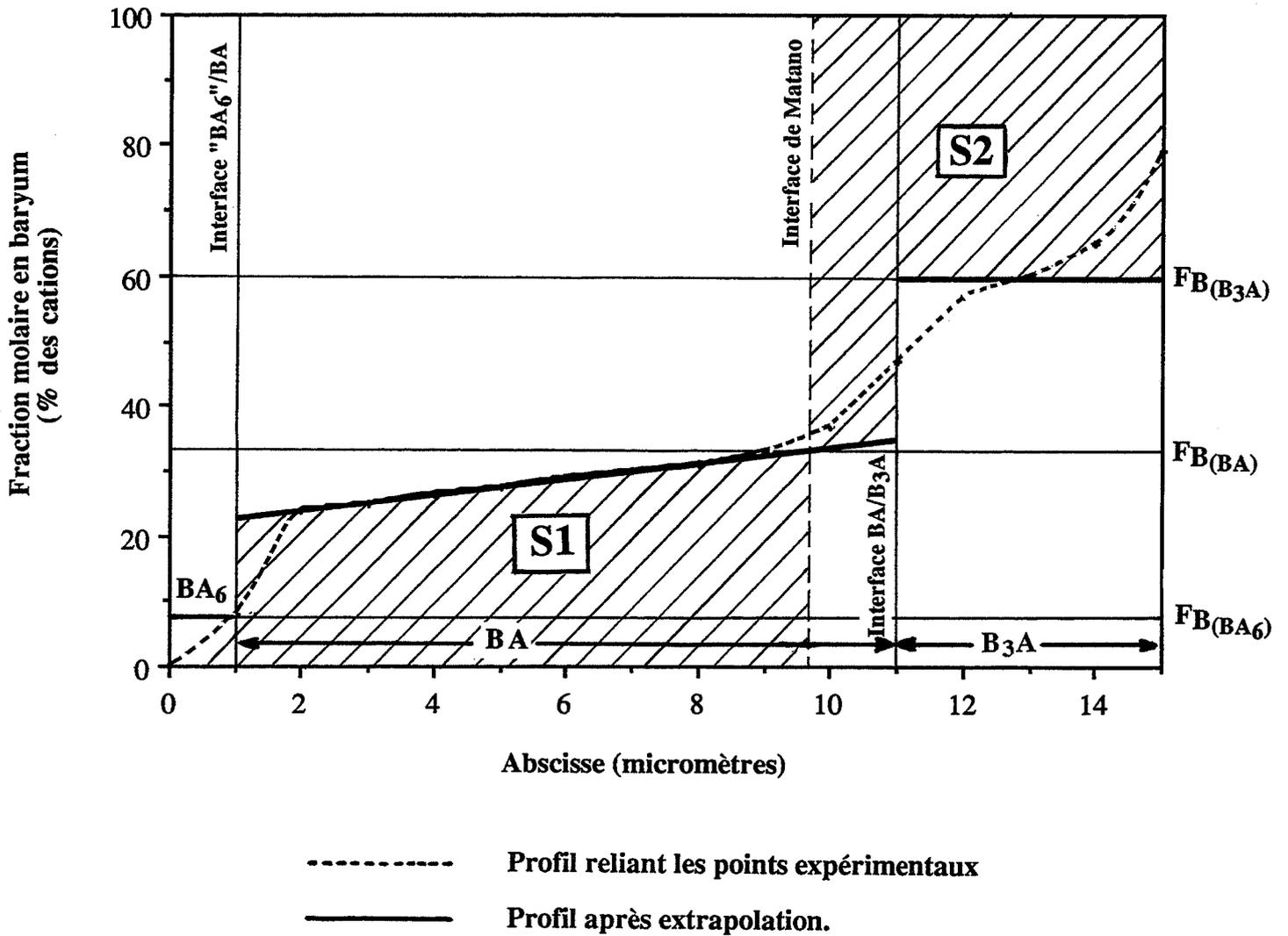


Figure 8 : profil de composition en baryum dans la zone de diffusion après soixante-douze heures de traitement

C.2.1. Remarques générales

On constate au voisinage des interfaces que les perturbations de la mesure de teneur en baryum dues aux effets de bord sont sensibles sur une plage de deux micromètres de part et d'autre de l'interface. Cette distance de deux micromètres représente une valeur normale de l'imprécision due à la technique de microanalyse EDS, Eifert [10] relève une valeur identique.

La teneur en baryum dans la couche d'aluminate BA est de plus en plus faible lorsque l'abscisse diminue, c'est-à-dire lorsqu'on se rapproche de l'alumine. Cette variation régulière ne peut pas être expliquée par un effet de bord ou une pollution de l'échantillon, mais caractérise une large sous-stoechiométrie de l'aluminate BA. Cette remarque est en accord avec une diffusion de baryum dans cet aluminate sous forme de lacunes.

La teneur en baryum de l'aluminate BA prend des valeurs supérieures à la composition stoechiométrique dans une zone proche de l'aluminate B₃A et d'épaisseur proche du micromètre. Cette sur-stoechiométrie est mise en évidence après extrapolation du profil jusqu'à l'interface, et ne peut donc être due à un artefact lié à la mesure de concentration par un effet de bord. On explique cette sur-stoechiométrie par une dissolution de baryum dans le réseau de l'aluminate BA depuis l'aluminate B₃A. L'écriture de la réaction de dissolution du baryum sur sites interstitiels au Chapitre V est donc justifiée.

Le profil de composition en ions baryum tracé dans la couche de composé B₃A ne représente pas la réalité car les perturbations de la mesure dues aux effets de bords sont beaucoup trop importantes en raison de la faible épaisseur de cette couche. L'étude des variations d'épaisseur des couches en fonction du temps présentée au paragraphe précédent a montré que la vitesse de croissance de l'aluminate B₃A sur l'intervalle de temps trois à cinq jours est limitée par une réaction d'interface. Si on accepte l'hypothèse d'une diffusion très rapide des lacunes de baryum dans cette couche de produit, alors on admet que la concentration des lacunes varie très peu sur l'épaisseur, de sorte que la composition de l'aluminate B₃A soit considérée comme constante. Nous supposons que cette composition est très proche de la stoechiométrie, ce qui se traduit par un tracé linéaire du profil sur la figure 8 pour une fraction molaire en baryum égale à 60% des cations.

C.2.2. Détermination du coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans la couche d'aluminate BA

Bien que le profil de teneur en baryum dans la couche d'aluminate BA soit discontinu après extrapolation (courbe en trait plein), il reste intégrable, et la méthode de calcul du coefficient de diffusion dite de Boltzmann - Matano s'applique (chapitre II, § C.).

Les calculs mis en oeuvre dans cette méthode n'exigent pas de dimension particulière pour la mesure de la concentration de l'espèce diffusante. Les résultats d'analyse par fluorescence sont exprimés en fraction molaire du nombre d'éléments détectés. L'appareillage

utilisé ne détectant pas les éléments légers tels que l'oxygène, les données dont nous disposons s'expriment par la grandeur sans dimension F_B .

Suffisamment proche de la composition stoechiométrique, cette valeur F_B est liée à la concentration C_B par la relation :

$$C_B = 3F_B \frac{\rho_{BA}}{M_{BA}} = 3F_B \frac{1}{V_{BA}} \quad [\text{Mol.L}^{-3}] \quad (1)$$

Le rapport $\frac{\int x dC_B}{dC_B/dx}$ dans la formule du coefficient de diffusion permet donc d'exploiter un profil de concentration défini en fraction molaire, la constante $3/V_{BA}$ n'a aucune influence sur le calcul car elle s'élimine en effectuant le rapport.

Il est plus rigoureux de parler de diffusion de lacunes de baryum que de simple diffusion de baryum, puisque nous avons montré au Chapitre V. que la diffusion a lieu sous forme de lacunes.

Il y a égalité au signe près entre une variation de concentration exprimée en ions baryum et une variation de concentration exprimée en lacunes de baryum. Ce changement de signe caractérise le sens opposé du déplacement des espèces diffusantes dans l'un ou l'autre cas.

$$\left| \text{Ba}_{\text{Ba}}^{2+} \right|_i - \left| \text{Ba}_{\text{Ba}}^{2+} \right|_j = - (|V_{\text{Ba}}|_i - |V_{\text{Ba}}|_j) \quad (2)$$

La position de l'interface de Matano est déterminée par itérations de sorte que les surfaces :

$$S_1 = \int_0^{F_{B_1}} x dF_B \quad \text{et} \quad S_2 = \int_{F_{B_1}}^1 x dF_B$$

soient égales. Cette interface virtuelle est le plan d'abscisse $x = 9,7 \mu\text{m}$ représenté sur le schéma de la figure 8.

La valeur du coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans l'aluminate BA est alors calculée par la formule de Boltzmann-Matano :

$$D = \frac{1}{2t} \frac{\int_0^{F_B} x \, dF_B}{dF_B/dx}$$

Ce calcul est valable seulement dans la zone de l'espace où l'aluminate BA contient des lacunes de baryum. Il est en effet difficilement acceptable d'envisager la diffusion du baryum par des lacunes entre les abscisses 10 μm et 11 μm où l'interprétation du profil révèle une surstoéchiométrie apparente de l'aluminate BA. Dans cette zone, la précision des mesures de composition limitée par les effets de bord et/ou par l'étalement lors du polissage n'a pas permis de tirer de conclusion. En raisonnant très qualitativement, il est possible que les interstitiels formés par la dissolution du baryum depuis le carbonate de baryum réagissent avec des lacunes qui diffusent depuis l'interface BA/alumine. Cette réaction, envisagée au Chapitre V, ne se produirait pas au voisinage immédiat de l'interface BA/carbonate, mais plus en avant dans le réseau de l'aluminate BA.

Il est donc raisonnable de calculer un coefficient de diffusion des lacunes de baryum entre les abscisses 2 μm et 9 μm . Ces résultats, rassemblés dans le tableau 2, montrent que la valeur du coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans l'aluminate BA varie faiblement en fonction de la composition en baryum.

Abscisse (μm)	Surface (% cations. μm)	Pente du profil (% cations. μm^{-1})	Coefficient de diffusion $\times 10^{-16}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	Fraction molaire en baryum (% des cations)
2	211,3	1,133	3,59	23,6
3	220,2		3,75	24,4
4	227,8		3,87	26,0
5	234,3		3,99	26,8
6	239,4		4,07	28,4
7	243,3		4,14	29,3
8	246,0		4,18	30,5
9	247,5		4,21	31,7

Tableau 2 : Valeur du coefficient de diffusion des lacunes de baryum dans l'aluminate BA calculées par la méthode de Boltzmann-Mataro. Durée du traitement.

L'écart entre la valeur maximum pour les faibles concentrations en lacunes et la valeur minimum pour les fortes concentrations s'élève à 17 % de la valeur minimum. Compte-tenu des imprécisions liées à la méthode graphique ajoutées aux imprécisions sur la mesure des abscisses des interfaces par microscopie, nous considérons que cette erreur est acceptable et qu'il est réaliste de calculer un coefficient de diffusion moyen qui vaut : $D_{V_{Ba}} = 3,9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

C.3. Profil de composition en baryum dans la couche de produit de réaction après quarante jours de traitement à 900°C sous air

Ce profil est représenté sur la figure 9. La teneur en baryum est déterminée par la fraction molaire des cations, l'épaisseur de la zone de diffusion est mesurée en micromètres.

Les positions des interfaces sont déterminées par micrographie et représentées sur la figure par des droites verticales, la composition stoechiométrique de chaque aluminat est représentée par une horizontale.

**** Calcul du coefficient de diffusion par la méthode de Boltzmann-Matano :***

La position de l'interface de Matano (cf. Chapitre II, § C.) est déterminée par itérations, les surfaces sont mesurées graphiquement, les pentes sont calculées par régression linéaire sur les parties linéarisables. Le coefficient de diffusion est alors calculé par la formule de Boltzmann-Matano, les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

**** Couche de produit de réaction "BA₆" :***

Dans cette couche, la valeur calculée du coefficient de diffusion du baryum varie fortement avec la concentration : de $5,84 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un rapport molaire en baryum de 9,8 % des cations à $17,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un rapport molaire en baryum de 41 %. Il est connu que les imprécisions liées à la méthode de Boltzmann-Matano sont importantes dans les zones de très fortes ou de très faibles concentrations en raison des imprécisions plus élevées sur la mesure des surfaces, mais la variation mise en évidence dépasse fortement les valeurs d'incertitude.

Le profil de composition en baryum varie sur l'épaisseur de cette couche de 2,7 % à 41 % des cations de façon continue. Cela confirme la remarque faite au paragraphe B.1. concernant la non stabilité d'un hexaaluminat à 900°C et l'hypothèse d'une solution solide de baryum dans l'alumine à cette température. Si une phase hexaaluminat était stable, une partie du profil proche de l'horizontale serait mise en évidence pour une composition voisine d'une fraction molaire en baryum de 7,7 % des cations.

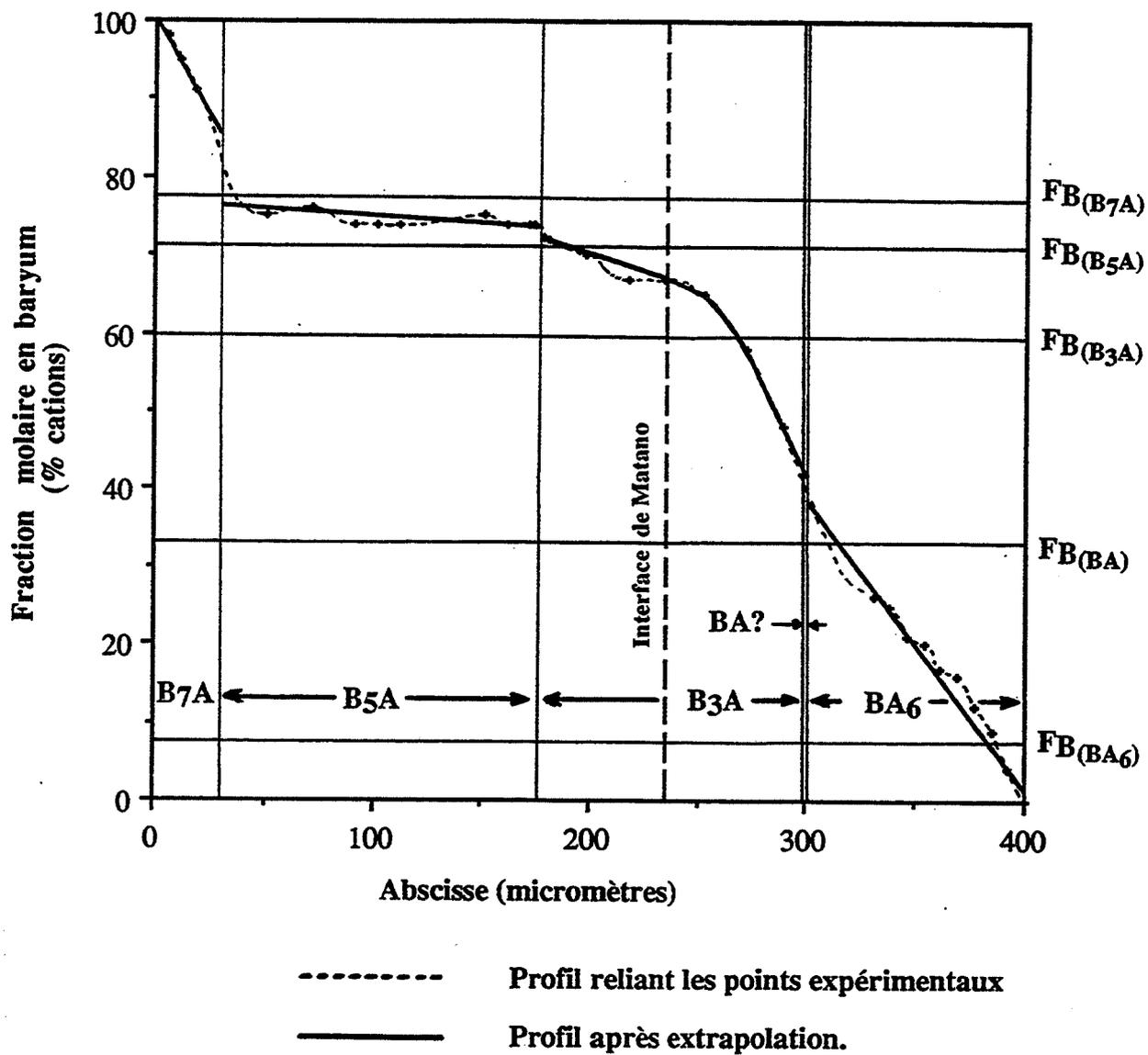


Figure 9 : Profil de composition en baryum dans la couche de produit de réaction après quarante jours de traitement

*** Couche de produit de réaction "B₃A" :**

Dans cette couche, deux zones sont mises en évidence.

Entre les abscisses 183 μm et 251 μm , le profil de composition en baryum est linéaire de pente 0,091 % cations. μm^{-1} , et le coefficient de diffusion du baryum varie faiblement. La composition en baryum dans cette zone de la couche est nettement supérieure à la composition stoechiométrique de B₃A qui correspond à un rapport molaire en baryum de 60 %. La diffusion du baryum dans cette zone de la couche peut donc difficilement être envisagée autrement que sous forme d'interstitiels.

Entre les abscisses 251 et 300 μm (rapports molaires en baryum respectifs 64,9 % et 41,1 % des cations), le profil n'est pas linéaire et le coefficient de diffusion varie fortement en fonction de la composition. De 270 à 300 μm , la teneur en baryum est inférieure à la composition stoechiométrique de l'aluminate B₃A donnée par le rapport molaire en baryum 60 % des cations, mais toujours nettement supérieure à la composition stoechiométrique de l'aluminate BA donnée par un rapport molaire en baryum qui vaut 33,3 % des cations.

Ces observations tendent à confirmer la présence de l'aluminate BA dans la zone de diffusion entre l'aluminate B₃A et la solution solide BA₆, comme cela a été envisagé lors du dépouillement des courbes de croissance des produits de réaction par la méthode de Dybkov au § A.

*** Couche de produit de réaction "B₅A" :**

Le coefficient de diffusion varie très peu sur l'épaisseur de cette couche, on détermine une valeur moyenne qui vaut $5,4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'écart entre la valeur maximum et la valeur minimum représente moins de 5 % de cette valeur moyenne.

Le profil de composition en baryum est linéaire, les valeurs du rapport molaire en baryum sont supérieures au rapport 71,4 % des cations qui correspond à la composition stoechiométrique de l'aluminate B₅A.

*** Couche de produit de réaction "B₇A" :**

Dans cette couche, le coefficient de diffusion varie fortement avec la concentration, et le gradient est très important (pente du profil de 0,583 %. μm^{-1}).

La composition en baryum est nettement supérieure à la composition stoechiométrique de l'aluminate B₇A donnée par le rapport molaire en baryum 77,8 % des cations, ce qui montre que cette couche de produit de réaction est en réalité une solution solide très riche en baryum. Les travaux de Appendino [15] montrent qu'à 900°C, la formation d'un aluminate B₁₀A serait possible.

Abscisse (μm)	Surface (%. μm)	Pente du profil (%. μm^{-1})	Coefficient de diffusion D $\times 10^{-12}$ ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Fraction molaire en baryum (% des cations)	Nom de la couche
400 380 360 340 320	393 1481 2360 3295 3956	0,367	1,55 5,84 9,3 13,0 15,6	2,7 9,8 16,6 24,3 31,4	BA ₆
300 280 260 235 200 180	4476 5492 5650 5823 5695 5661	0,543 0,224 0,091	17,6 14,6 36,5 92,6 90,5 90,0	41 53,4 64,1 68,8 70 71,8	B ₃ A
160 140 120 100 80 60 40	5568 5560 5506 5449 5405 5375 5299	1,45.10 ⁻²	555 555 549 546 539 536 529	73 73,6 73, 74,2 74,5 74,8 75,1	B ₅ A
30 25 20 15 10 5	3625 2824 2199 1546 1021 371	0,583	9,0 7,0 5,5 3,8 2,5 0,9	83,4 86,9 90,2 93,2 95,5 98,5	B ₇ A

**Tableau 3 : Valeur du coefficient de diffusion du baryum dans la couche de produits de réaction. Méthode de Boltzmann-Mataro.
Durée du traitement : quarante jours.**

D. Conclusion

L'évolution du nombre et de la composition des couches de produits de réaction dans la zone de diffusion d'un couple alumine gamma-carbonate de baryum peut être éclaircie par des considérations microscopiques.

La première couche de produit de réaction observée entre trois et quarante jours au contact de l'alumine est à 900°C une solution solide que nous désignons par la formule brute moyenne "BA₆".

Des expériences de diffusion conduites à partir d'un couple identique mais à 1300°C [4] révèlent la présence de deux phases hexaaluminates séparées par une interface à l'emplacement de cette solution solide.

La phase hexaaluminate I au contact de l'alumine est la moins riche en baryum. D'après l'étude des espèces mobiles et d'après sa structure cristalline détaillée en annexe 4, elle croît par diffusion d'atomes de baryum et d'atomes d'oxygène dans des plans particuliers qui séparent des blocs spinelles constitués par l'empilement compact d'atomes d'aluminium et d'atomes d'oxygène.

La phase hexaaluminate II, plus riche en baryum, comporte des atomes de baryum à l'intérieur de blocs spinelles dont la structure est largement modifiée. Il y a donc une désorganisation progressive des empilements d'atomes d'aluminium et d'atomes d'oxygène.

La structure de la phase hexaaluminate II n'étant pas capable de contenir un nombre supérieur d'ions baryum, il y a précipitation d'une nouvelle phase : l'aluminate BA. La structure de ce nouvel aluminate est radicalement différente de la structure des hexaaluminates : BA possède une structure de type tridymite à canaux occupés décrite au chapitre IV. Ce composé croît grâce à un mécanisme de diffusion de lacunes de baryum dans des canaux formés par l'empilement de tétraèdres AlO₄.

Si les aluminates plus riches en baryum comme B₃A, B₅A ou B₇A possédaient une structure similaire, on pourrait écrire la formation de ces nouveaux produits de réaction par un simple "remplissage" des canaux de l'aluminate BA. Cependant, la littérature ne le précise pas.

E. Bibliographie

- [1] I. Kohatsu, G.W. Brindley
Z. Phys. Chem. Neue Folge, 60 (1968), 79
- [2] N. Lengauer, P. Ettmayer
Mat. Sci. Forum, vols 79-82 (1991), 41
- [3] C.P. Heijwegen, G.D. Rieck
Metall. Trans, 4 (1973), 2159

- [4] C.M. Wilson
Proc. Int. Symp. 7th, (1972), 598
- [5] S. Kimura, E. Bannai, I. Shindo
Mat. Res. Bull, 17 (1982), 209
- [6] F. Haberey, G. Oehlschlegel, K. Sahl
Ber.Deut. Keram. Ges., 54 (1977), 373
- [7] Fichier A.S.T.M.
Fiches n° 17-0306 et 25-0075
- [8] N Iyi, S. Takekawa, Y. Bando, S. Kimura
Journal of Solid State Chemistry, 47 (1983), 34
- [9] A.D. Romig
Bull. Alloy. Phase Diagrams, 8 (1987), 308
- [10] J.R. Eifert, D.A. Chatfield, G.W. Powell, J.W. Spretmak
Trans. Met. Soc. AIME, 66 (1968), 242
- [11] S. Reed
Brit. J. Apply. Phys., 16 (1965), 913
- [12] G.F. Bastin, F.J.J. Van Loo, P.J.C. Vosters, J.W.G.A.Vrolijk
Scanning, 5 (1983), 172
- [13] F.J.J. Van Loo
Progress in Solid State Chemistry, 20 (1990), 47
- [14] L. Darken
Trans. AIME, 180 (1949), 430
- [15] P. Appendino
Ann. Chim. (Rome), 61 (1971), 822

Conclusion

L'étude cinétique de la synthèse du tétraoxodialuminate de strontium noté SA par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre de carbonate de strontium a révélé la formation au cours de la transformation du mélange d'un composé secondaire : l'hexaoxodialuminate de tristrontium noté S₃A.

De même, l'étude cinétique de la synthèse du tétraoxodialuminate de baryum noté BA par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre de carbonate de baryum a montré qu'un composé secondaire, l'hexaoxodialuminate de tribaryum, se forme dans le mélange au cours de la synthèse. Par contre, aucun composé secondaire ne se forme lors de la synthèse du tétraoxodialuminate de magnésium noté MA par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre d'hydromagnésite.

L'étude du mécanisme de la formation d'un composé secondaire a été réalisée seulement dans le cas de la synthèse de l'aluminate BA. Lors de la synthèse, le composé secondaire B₃A ne se forme pas sous de fortes pressions partielles de dioxyde de carbone, ni sous de fortes pressions partielles d'oxygène. Il ne se forme pas non plus lorsque les poudres réactantes alumine gamma et carbonate de baryum sont cobroyés, ou si la taille des particules d'alumine gamma seulement est réduite par broyage avant réalisation du mélange réactif.

De l'étude bibliographique sur la formation de composés secondaires au cours des réactions à l'état solide, il ressort que l'évolution des systèmes polyphasés est pratiquement toujours discutée alors que les produits de réaction sont déjà tous formés dans le système. Les conditions de germination ne sont qu'exceptionnellement abordées.

Pour tenir compte des phénomènes à l'origine de la germination des composés primaires ou secondaires, nous avons proposé plusieurs mécanismes réactionnels. Ils nous ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux recueillis au cours de l'étude de la synthèse de l'aluminate BA. Le transport de l'oxygène entre les réactants et les fronts réactionnels a été envisagé par diffusion en phase solide ou par diffusion en phase gazeuse.

Nous avons montré que la croissance de l'aluminate BA se fait au détriment de l'alumine, et que la précipitation du composé secondaire B₃A a lieu au détriment de BA. Pour chaque mécanisme de croissance de la couche d'aluminate BA, l'expression de la vitesse de chaque étape élémentaire est écrite. La résolution de chaque système d'équations par la méthode des cas purs a permis de déterminer l'action des paramètres pression partielle de dioxyde de carbone et pression partielle d'oxygène sur la vitesse de transformation du mélange de poudres. La confrontation entre les expressions de vitesse calculées et les résultats expérimentaux a permis de déduire le mécanisme de croissance le plus proche de la réalité. Ainsi, il est établi que l'aluminate BA croît au dépend de l'alumine après diffusion de baryum et d'oxygène sous forme de lacunes à travers la couche d'aluminate BA.

Afin d'interpréter la formation de l'aluminate B₃A au cours de la synthèse, il nous a été nécessaire d'écrire de nouvelles réactions d'interface créant des atomes de baryum en positions interstitielles dans l'aluminate BA. L'accroissement de la concentration de ces interstitiels jusqu'à une valeur critique provoque la précipitation de l'aluminate secondaire B₃A à l'interface carbonate de baryum-aluminate BA. Les nouveaux systèmes d'équation obtenus ont été résolus par la méthode des cas mixtes en considérant des cas mixtes de diffusion et d'une autre étape interfaciale. Les expressions de la variation de concentration des interstitiels en fonction du temps et des paramètres expérimentaux ont montré que la précipitation du composé secondaire peut ainsi être prévue et contrôlée par action sur ces paramètres.

A partir des expressions de vitesse, nous mettons en évidence l'influence de trois paramètres :

- Une forte taille des particules d'alumine gamma permet à la couche d'aluminate BA d'atteindre une épaisseur importante, supérieure à 10 μm . Cela augmente la vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels dans l'alumine et favorise donc la germination en cours de synthèse de l'aluminate secondaire B_3A .
- Une forte pression partielle de dioxyde de carbone diminue la vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels et inhibe la germination de l'aluminate B_3A . Cependant, la croissance de l'aluminate BA est ralentie.
- Une forte pression partielle d'oxygène diminue également la vitesse de formation des interstitiels et retarde donc aussi la germination de l'aluminate B_3A . Par contre, la vitesse de croissance de l'aluminate BA est inchangée dans ce cas.

Ces trois paramètres, pression partielle d'oxygène, pression partielle de dioxyde de carbone, taille des particules d'alumine gamma, figurent ensemble dans l'expression de la vitesse de formation des atomes de baryum interstitiels. Il est donc possible dans une certaine mesure de modifier les effets cinétiques provoqués par l'un d'entre eux en jouant sur la valeur soit de l'un des deux autres, soit des deux. Ainsi, lors d'expériences conduites pour des mélanges comportant des particules d'alumine gamma agglomérées, nous avons mis en évidence qu'il est possible d'éviter la formation du composé secondaire B_3A . Il suffit en effet d'imposer au système une plus forte pression partielle de dioxyde de carbone, la formation de BA est alors ralentie, ou une plus forte pression partielle d'oxygène, la vitesse de formation de BA est alors inchangée. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement.

Cette interprétation cinétique de la formation d'un composé secondaire peut être extrapolée à d'autres systèmes solide-solide. La synthèse de l'aluminate SA étudiée par exemple au chapitre III présente de nombreux points communs : on peut penser que la formation de l'aluminate secondaire S_3A dans le mélange au cours de la réaction solide-solide obéit à un mécanisme analogue.

L'étude à 900°C sous atmosphère statique d'air de la réaction entre deux compacts accolés d'alumine gamma et de carbonate de baryum montre l'évolution du système solide-solide lorsque les réactants peuvent être considérés comme inépuisables. Ce type d'expérience en symétrie plane permet d'observer la germination et la croissance d'aluminates dont l'existence est prévue dans le diagramme de phases, mais non observée lors d'expériences sur des mélanges de poudres. Il est possible d'expliquer la formation successive des différentes couches d'aluminates par des mécanismes voisins de celui envisagé pour interpréter la formation de l'aluminate B_3A .

Cette étude montre une fois de plus que la taille des particules réactives dans un mélange de poudre ainsi que la qualité du mélangeage des poudres réactantes jouent un rôle très important sur la cinétique de transformation du mélange.

La formation des composés secondaires a pu être maîtrisée en agissant sur les conditions expérimentales au cours de la synthèse, ce qui a permis l'élaboration de poudres d'aluminates de qualité satisfaisante pour la fabrication de parafoudres performants.

La connaissance et la compréhension des systèmes solide-solide avec composés secondaires ont pu progresser, et les problèmes posés par l'utilisation des aluminates

d'éléments alcalino-terreux dans les parafoudres trouver leur solution.

Cependant, tous les problèmes cinétiques soulevés par ce travail n'ont pas été résolus. En particulier, la décomposition du composé secondaire B_3A en fin d'expérience par réaction avec l'alumine en excès n'a pas été détaillée.

Plus généralement, la transformation de tous les produits intermédiaires en unique produit final stable prévu par la thermodynamique n'a pas été approfondie et pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire.

Liste des communications présentées sur le sujet

L. Perier-Camby, A.M. Vernay, G. Thomas.

Solid way synthesis of barium aluminate. High temperature X-ray diffraction study of intermediary compound.

Proceedings of the first European Powder Diffraction Conference EPDI 1.

Munich, 14-16 Mars 1991.

Material Science Forum, 1991 (79-82), 671-678.

L. Perier-Camby, A.M. Vernay, G. Thomas.

Synthèse par réaction solide-solide des aluminates de baryum, strontium, magnésium et potassium : caractérisation des composés intermédiaires.

Colloque Inter-Régional Européen sur les Céramiques CIEC 3.

Lyon, 28-29 Mai 1991.

L. Perier-Camby, G. Thomas.

Synthèse de l'aluminate de baryum par réaction solide-solide.

Mécanisme permettant d'interpréter la formation de composés intermédiaires.

XXIIIèmes Journées de Cinétique Hétérogène.

Saint-Malo, 7-8 Avril 1992.

L. Perier-Camby, G. Thomas

Solid way synthesis of barium aluminate. Kinetic study of the formation of intermediary compounds.

Proceedings of the XII International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS.

Madrid, 24-30 Septembre 1992.

Solid State Ionics (Sous presse).

ANNEXE 1

Les lois de Fick

L'hypothèse à la base de tout le traitement mathématique de la diffusion est due à A. Fick [1] qui énonça une loi similaire à la loi de conduction de la chaleur déterminée par Fourier. Cette loi s'énonce en ces termes : le flux de diffusion $J(B)$ d'une substance B à travers une section unitaire est proportionnelle au gradient de concentration de cette espèce diffusante à travers cette section. Le coefficient de proportionnalité est appelé le coefficient de diffusion D . On écrit:

$$J(B) = -D_B \overrightarrow{\text{grad}} C_B$$

Si le vecteur concentration ne comporte qu'une seule composante x , on écrit :

$$J(B) = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Cette loi est connue sous le nom de première loi de Fick.

Considérons maintenant une diffusion dans une seule direction à travers un élément de volume limité par deux interfaces perpendiculaires à la direction de diffusion et séparées par une distance dx , comme sur le schéma de la figure 1. La conservation de la matière appliquée à cet élément de volume s'écrit:

$$\begin{array}{lclclcl} \text{Flux entrant} & = & \text{Flux sortant} & + & \text{Accumulation} \\ J(x) \cdot dt & = & J(x + dx) \cdot dt & + & dC_B \cdot dx \end{array}$$

Le terme dC_B désigne la variation de concentration de l'espèce diffusante B dans le volume dV . On obtient ainsi l'équation dite de conservation:

$$-\frac{\partial J(B)}{\partial x} = \frac{\partial C_B}{\partial t}$$

En substituant dans cette équation l'expression du flux de diffusion J donné par la première loi de Fick, on obtient :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right]$$

Cette équation est connue sous le nom de deuxième équation de Fick.

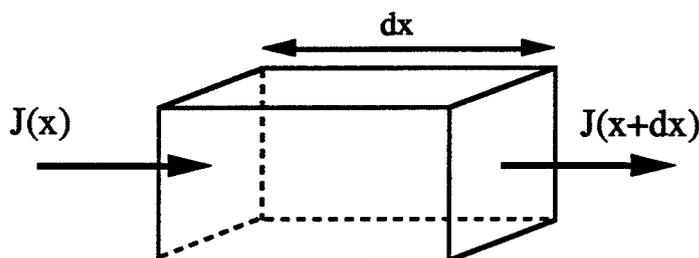


Figure 1 : Conservation de la matière sur un élément de volume.

L'application des lois de Fick à l'interprétation des phénomènes de diffusion dans les solides est très générale mais est à prendre avec prudence dans de nombreux cas. Un solide cristallin est par définition un milieu anisotrope dans lequel la diffusion ne procède pas avec la même vitesse dans toutes les directions. Cela s'explique par les valeurs différentes du coefficient de diffusion selon les trois axes X, Y, Z définis par la symétrie d'un cristal quelconque. Dans un tel cas, la deuxième loi de Fick s'écrit après projection du vecteur $\vec{\text{grad}}C$ sur chaque axe:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(D_B)_x \frac{\partial C_B}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[(D_B)_y \frac{\partial C_B}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[(D_B)_z \frac{\partial C_B}{\partial z} \right]$$

Lors de l'étude expérimentale de la diffusion dans un cristal, la direction de diffusion étudiée a une très faible probabilité de coïncider avec un axe particulier du cristal. Jost [2] propose d'étudier la diffusion dans les cristaux anisotropes en réalisant successivement plusieurs expériences de diffusion selon un axe particulier du cristal. Ceci est obtenu par exemple en tronçant un monocristal connu perpendiculairement à l'axe considéré avant l'expérience de diffusion. Ainsi, on détermine les valeurs des coefficients de diffusion $(D_B)_x, (D_B)_y, (D_B)_z$ qui correspondent aux trois axes principaux du cristal étudié. Jost cite des travaux de Seith qui mettent en évidence une variation du coefficient de diffusion d'un facteur

six entre deux directions d'un cristal. Cette méthodologie est lourde et n'est pas toujours réalisable expérimentalement, il est nécessaire pour cela de disposer de monocristaux de taille importante qui permettent des manipulations faciles et précises.

En pratique, lors de l'étude de la formation d'une couche de produit au cours d'une réaction à l'état solide, la limitation des lois de Fick par l'isotropie de la couche est due à une éventuelle croissance épitaxiale des cristaux à l'interface qui sépare les deux réactants. Lorsque la croissance est désordonnée et que la couche de produit formé est composée d'une multitude de petits cristaux, on peut considérer que l'orientation de chaque cristal est aléatoire, de sorte que la couche de produit de réaction puisse être considérée comme isotrope.

A. Indépendance du coefficient de diffusion et de la concentration

De nombreux traitements mathématiques des lois de Fick considèrent l'indépendance du coefficient de diffusion avec l'épaisseur de la zone de diffusion, ce qui permet d'écrire la deuxième loi de Fick sous la forme simplifiée:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \left[\frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \right]$$

L'emploi de la deuxième loi de Fick sous cette forme impose de faibles variations de la concentration en fonction de l'abscisse x car le coefficient de diffusion D_B n'est en fait pas indépendant de la concentration de B qui varie nécessairement en fonction de l'abscisse x pour que la diffusion ait lieu.

Lorsqu'il n'est pas possible de négliger les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration, aucune résolution analytique de la deuxième loi de Fick n'est possible, on fait appel à des méthodes graphiques telles que la méthode de Boltzmann-Matano décrite au chapitre II §C.

B. Approximation de l'état quasi stationnaire ou approximation de Wagner

Considérer un état quasi stationnaire implique que les variables du système soient indépendantes du temps. En ce qui concerne la concentration de l'espèce diffusante B, on écrit:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{d^2 C_B}{dx^2} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dC_B}{dx} = \text{constante.}$$

La variation de concentration de l'espèce diffusante B est donc linéaire en fonction de l'abscisse x. L'expression du flux vaut alors:

$$J(B) = \frac{\Delta C_B}{\Delta x}$$

Bibliographie de l'annexe 1

- [1] A. Fick
Pogg. Ann 94, (1855), 59
- [2] W. Jost
Diffusion in liquids, solids, gases Academic press New York, (1960)

ANNEXE 2

La transformée de Boltzmann ou transformée de similarité

Bien qu'aucune méthode analytique n'existe pour résoudre la deuxième équation de Fick écrite sous la forme :

$$\left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right]_x = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_B \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_t$$

L. Boltzmann[1] a montré que les solutions $C(x,t)$ s'écrivent toutes sous la forme :

$$C(x,t) = C(\lambda) \text{ avec } \lambda = x \cdot t^{-1/2}$$

D'où le changement de variable: $\lambda = x \cdot t^{-1/2}$. D'après cette expression de λ , on a :

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}}$$
$$\text{et } \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{x}{2} \cdot t^{-3/2} = -\frac{\lambda}{2t}$$

Pour toute expression $C(x,t) = C(\lambda)$, on a :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$
$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial C(x,t)}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial C(x,t)}{\partial \lambda} \cdot \frac{\lambda}{2t}$$

Reportées dans l'expression de la deuxième équation de Fick, ces relations permettent d'écrire :

$$\left[-\frac{\partial C(x,t)}{\partial \lambda} \cdot \frac{\lambda}{2t} \right]_x = \frac{\partial}{\sqrt{t} \cdot \partial \lambda} \left[D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\sqrt{t} \cdot \partial \lambda} \right]_t$$

La variable temps disparaît de l'équation de Fick, on obtient :

$$-\frac{\lambda}{2} dC(x,t) = D \cdot \left[\frac{d^2 C(x,t)}{d\lambda} \right]$$

Bibliographie de l'annexe 2

- [1] L. Boltzmann
Weid. Ann 53, (1894), 959

ANNEXE 3

Dosage des fractions massiques des constituants d'un mélange de poudres par diffraction de rayons X

Cette méthode de dosage due à Chung [1] est appliquée avec succès par Dehbi [2]. Le principe de l'analyse est la relation simple entre l'intensité I_i d'un pic de diffraction caractéristique d'une espèce cristalline i et la fraction massique X_i de cette espèce dans un mélange pulvérulent. Cette relation s'exprime par:

$$I_i = \frac{K_i}{\rho_i \cdot \mu} \cdot X_i = k_i \cdot X_i$$

avec : ρ_i la masse volumique de l'espèce i
 μ le coefficient d'absorption massique total de l'échantillon

On montre que pour de faibles valeurs de la fraction massique X_i , le coefficient k_i est constant.

$$k_i = \frac{K_i}{\rho_i \cdot \mu}$$

On montre également qu'en sélectionnant deux espèces quelconques i et j dans le mélange, on obtient :

$$\frac{k_i}{k_j} = \frac{I_i}{I_j} = \text{constante} \quad (1)$$

Pour un mélange à n constituants, on écrit donc le système suivant:

$$\begin{aligned} k_1 X_1 &= I_1 \\ k_2 X_2 &= I_2 \\ k_n X_n &= I_n \\ \sum_{i=1}^n X_i &= 1 \end{aligned}$$

Ou sous forme matricielle:

$$\begin{bmatrix} k_1 & 0 & & \\ & 0 & k_1 & \\ & & & k_n \\ 1 & 1 & & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_n \\ 1 \end{bmatrix}$$

La condition d'existence d'une solution unique de ce système s'écrit:

$$\sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{I_i} \cdot \frac{k_i}{k_j} \right]^{-1} = 1 \quad (2)$$

On en déduit:

$$X_i = \left[\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{I_i} \cdot \frac{k_i}{k_j} \right]^{-1} \quad (3)$$

En réalisant un mélange binaire de composition connue pour chaque couple d'espèces (i,j), on détermine connaissant X_i la valeur du rapport $\frac{k_i}{k_j}$ qui correspond à ce couple. Cette valeur est utilisée pour le dosage du mélange à n constituants par la relation (1). On vérifie alors la cohérence des différents rapports calculés par la relation (2), la fraction massique de chaque constituant est déterminée par la relation (3).

Un programme de calcul par micro-ordinateur permet de calculer la fraction massique de chacun des constituants du mélange en fonction des intensités mesurées expérimentalement.

Des échantillons témoins de compositions connues ont permis de montrer que la précision du dosage est de l'ordre de 5%. Cette limitation provient de la non linéarité des relations $I_i = f(X_i)$.

Bibliographie de l'annexe 3

- [1] F.H. Chung
J. A ppl. Cryst. 7, (1974), 526
- [2] H. Dehbi
Thèse Saint - Etienne (1986)

ANNEXE 4

Les hexaaluminates de baryum

A. La phase I de l'hexaaluminate

La forme brute définie par Haberey [1] est $\text{BaO} \cdot 6,6\text{Al}_2\text{O}_3$. Une étude plus récente basée sur des hypothèses de structure propose comme formule brute $\text{BaO} \cdot 7,5\text{Al}_2\text{O}_3$ [2]. La maille est composée de deux types de cellules. Les cellules du premier type (Figure 1a) comportent chacune deux blocs spinelles constitués par l'empilement compact d'atomes de baryum et d'oxygène. Ces blocs sont séparés par un plan de symétrie ou plan miroir qui contient un atome d'oxygène et un atome de baryum. La formule brute d'un tel arrangement est $(\text{BaAl}_{11}\text{O}_{17})^+$.

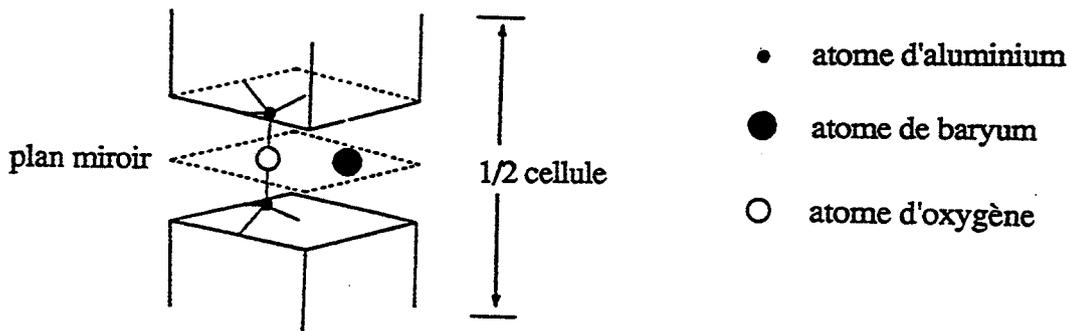


Figure 1a : Hexaaluminate phase I. Cellule de premier type

Les cellules du deuxième type (Figure 1b) comportent deux blocs spinelle de composition identique à ceux définis pour la cellule du premier type, mais le plan miroir est occupé par deux atomes d'oxygène dont un en position interstitielle. Ce dernier provoque le déplacement symétrique de deux atomes d'aluminium depuis des positions normales de chaque bloc spinelle vers des positions interstitielles proches du plan miroir. Iyi [2] nomme "défaut de Reidinger" cet ensemble constitué par l'association de trois atomes interstitiels (un atome d'oxygène et deux atomes d'aluminium). La formule brute qui correspond à ce type de cellule s'écrit $(\text{OAl}_{11}\text{O}_{17})^{3-}$.

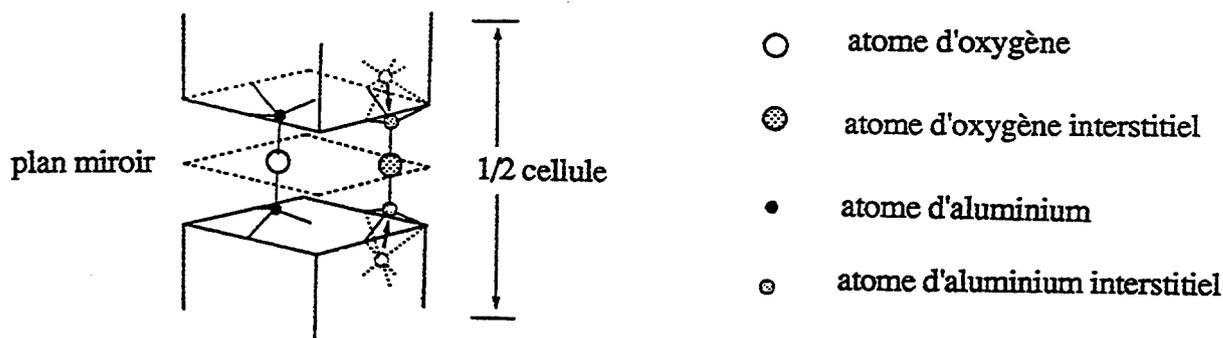


Figure 1b : Hexaaluminate phase I. Cellule de deuxième type.

Pour des raisons d'électroneutralité, il est nécessaire de réunir trois cellules du premier type pour une cellule du deuxième type, ce qui correspond bien à la formule brute globale $\text{BaO} \cdot 7,5\text{Al}_2\text{O}_3$ ou plus précisément $\text{BaO} \cdot 22/3\text{Al}_2\text{O}_3$.

B. La phase II de l'hexaaluminate

La phase II possède une teneur en baryum plus importante que la phase I. Haberey propose comme formule brute $\text{BaO} \cdot 4,6\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]. En considérant des hypothèses de structure, Iyi [3] conclut à une cellule voisine : $\text{BaO} \cdot 4,7\text{Al}_2\text{O}_3$ et propose une description de la maille. Celle-ci serait composée comme pour la phase I par l'association de deux types de cellules de compositions différentes.

Le premier type de deux cellules composé de blocs spinelles identiques à ceux définis précédemment pour l'hexaaluminate phase I (Figure 1a) séparés par des miroirs plans contenant un atome d'oxygène et un atome de baryum. Un cellule de ce type est représentée sur la figure 2a et correspond à la formule brute $(\text{Ba} \cdot \text{Al}_{11}\text{O}_{17})_2^{2+}$.

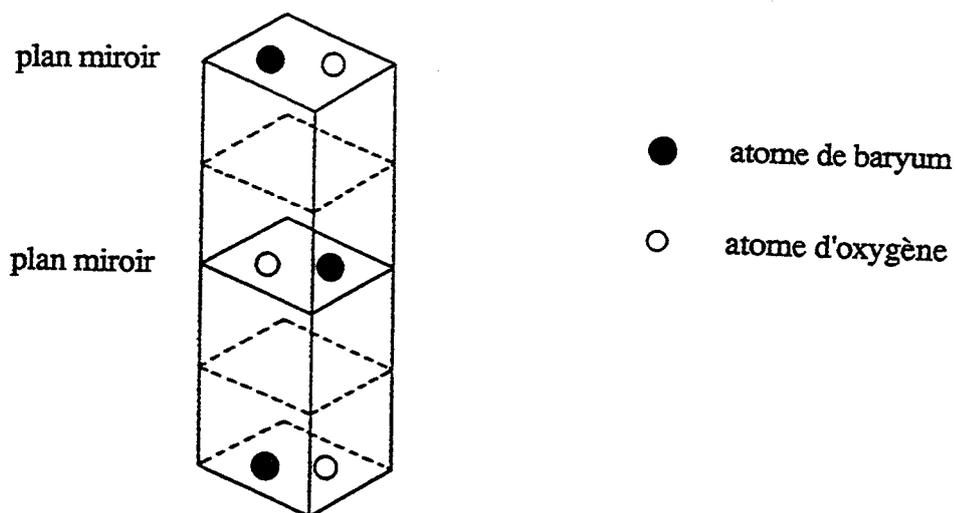


Figure 2a : Hexaaluminate phase II. Cellule de premier type

Le second type de cellule est plus complexe (Figure 2b) et comporte deux catégories de plans miroirs.

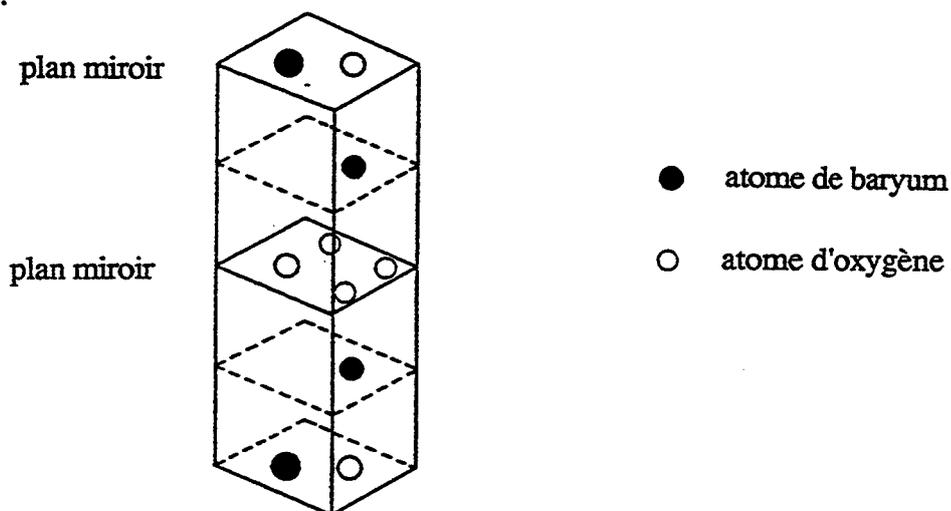


Figure 2b : Hexaaluminate phase II. Cellule de deuxième type.

Les miroirs de la première catégorie sont identiques à ceux décrits pour la première cellule, et contiennent donc un atome d'oxygène et un atome de baryum interstitiel (Figure 1a).

Les miroirs de la deuxième catégorie contiennent un atome d'oxygène et trois défauts de Reidinger (Figure 2c).

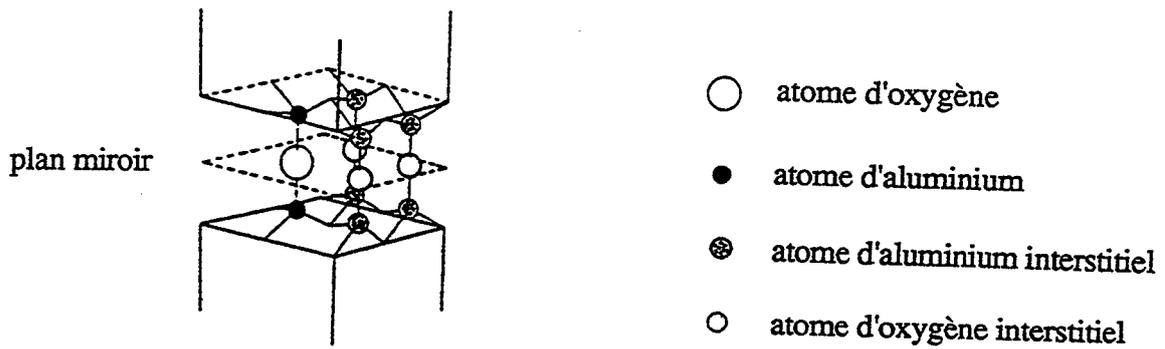


Figure 2c : Hexaaluminate phase II. Cellule du deuxième type, miroirs de deuxième catégorie.

Quatre atomes d'oxygène se trouvent ainsi dans ces plans miroirs, dont trois sont liés avec des atomes d'aluminium qui se sont déplacés depuis des positions normales du bloc spinelle vers des positions interstitielles proches du plan miroir. Ces déplacements d'atomes provoquent une relaxation du réseau constituant les blocs spinelles, et il est alors possible de définir dans chacun de ces blocs un site cationique interne.

L'occupation de tels sites par les ions baryum conduit au schéma de la figure 2d. La formule brute correspondant à ce type de cellule est alors $(\text{Ba}_3\text{Al}_{20}\text{O}_{35})^{4-}$.

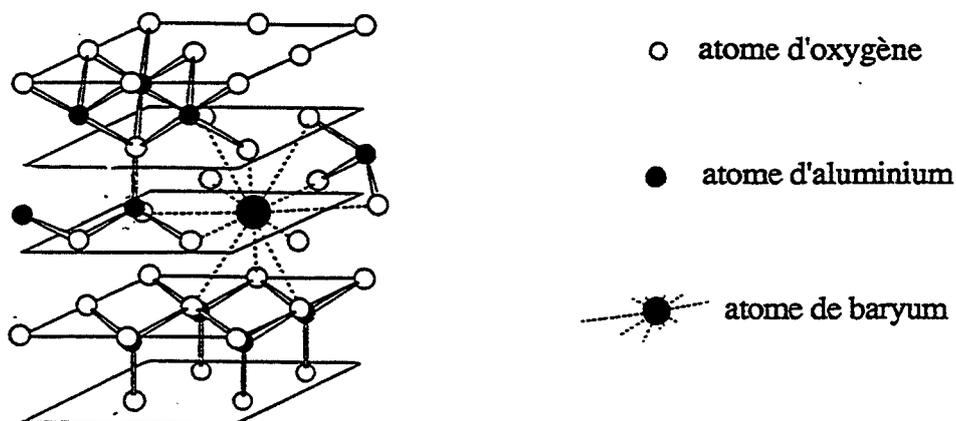


Figure 2d : Hexaaluminate phase II. Cellule du deuxième type, site cationique interne au bloc spinelle

Pour des raisons d'électroneutralité, il faut réunir deux cellules du 1er type pour une cellule du 2ème type, ce qui conduit à la formule brute globale $\text{BaO.32/7Al}_2\text{O}_3$.

Bibliographie de l'annexe 4

- [1] F. Haberey, G. Oehlschlegel, K. Sahl
Ber. Deut. Keram. Ges., 54 (1977), 372
- [2] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura
Journal of Solid State Chem., 52 (1984), 66
- [3] N. Iyi, Z. Inoue, S. Takekawa, S. Kimura
Journal of Solid State Chem., 60 (1985), 41

ANNEXE 5

La protection contre les surtensions

On connaît les perturbations spectaculaires occasionnées par la foudre : chaque année en France, des dizaines de personnes sont foudroyées, des centaines de bêtes sont tuées, des incendies entraînent des dommages se chiffrant en milliards de Francs.

Face à ce fléau, la protection s'organise, les dispositifs sont améliorés d'année en année, qu'il s'agisse de la protection par paratonnerres (inventés en 1753 par B. Franklin), par cages maillées (ou cages de Faraday).

On connaît moins les perturbations liées au transport d'énergie : couplage entre moyenne tension, basse tension, téléphonie, réseaux informatiques et vidéo. Les effets sont moins spectaculaires mais les dégâts matériels sont au moins aussi importants que ceux provoqués par la foudre.

Au-delà de l'effet direct du coup de foudre qui entraîne généralement la destruction immédiate des éléments au point de chute, des effets induits sont générés. En effet, les courants qui peuvent apparaître lors d'un coup de foudre peuvent atteindre 100 kA en crête, avec des fronts de montée de l'ordre de 10 μ s. Cela crée un rayonnement électromagnétique très intense qui va par couplage générer des signaux très énergétiques dans les conducteurs alentours.

Le transport d'énergie basse tension va être perturbé et les disjoncteurs vont être activés. L'informatique actuelle supporte mal ces micro-coupures. Les réseaux téléphoniques, vidéo et informatique vont subir des surtensions néfastes à leurs composants soit en les fragilisant, soit en les détruisant.

Les cablages des transports d'énergie moyenne tension et basse tension sont en général séparés des installations téléphoniques. Malgré ces précautions (que tous les pays ne pratiquent pas aussi sérieusement que la France), on ne peut empêcher des contacts accidentels entre ces réseaux, les conséquences sont souvent désastreuses pour les réseaux basse tension.

A. Dispositifs de protection

Les dispositifs de protection utilisent trois types de composants parallèles (qui se montent en dérivation entre ligne et masse) et deux types de composants série.

- Les composants série sont les fusibles et les résistances à coefficient de température positif (CTP). Une forte augmentation du courant traversant entraîne un échauffement qui augmente la résistance de la CTP et atténue la perturbation.

- Les composants parallèles sont :

- . *La varistance à oxyde de zinc.* Elle présente une caractéristique $V(I)$ où la tension varie très faiblement avec le courant. Ces composants peuvent supporter de fortes impulsions de courants (jusqu'à 50 kA en crête) mais leurs caractéristiques pour des tensions inférieures à 70 V sont assez médiocres, leur capacité parasite est souvent gênante et l'encombrement est important. Ce composant est bien adapté à la protection basse et moyenne tensions.
- . *Les semis-conducteurs (type Zener et Thyristor).* Ces composants présentent des capacités d'écoulement faibles (moins de 1000 A en crête) mais les autres performances électriques sont très bonnes.
- . *Les parafoudres à gaz.* Ils ont des capacités d'écoulement très supérieures aux varistances, des dimensions réduites, des capacités résiduelles très faibles (≈ 1 pF) mais leur aptitude à revenir à un état isolant après une perturbation en interdit l'emploi seul sur les lignes de transport d'énergie. Leur domaine d'application le mieux adapté est la téléphonie.

L'association judicieuse de l'ensemble de ces composants de protection permet d'apporter des solutions satisfaisantes dans pratiquement tous les cas.

L'objet des études présentées dans ce mémoire concerne l'amélioration des caractéristiques électriques des parafoudres à gaz.

B. Fonctionnement du parafoudre à gaz

Un parafoudre est constitué de deux électrodes métalliques en regard l'une de l'autre et séparées de 0,4 à 0,7 mm. Un mélange de gaz neutre (en général argon et néon) remplit l'enceinte. Sur les électrodes, on va disposer une "activation" qui a pour fonction principale de faciliter l'émission d'électrons lors de la décharge électrique quand le parafoudre "s'amorce".

B.1. Description

Le cycle typique de fonctionnement d'un parafoudre est reporté figure 1.

Quand une perturbation se présente, la tension aux bornes du parafoudre s'accroît jusqu'à la tension d'amorçage (1). Si le front de montée est rapide (1 kV/ μ s par exemple), la tension peut atteindre 500 à 700 Volts alors que sur un front lent (1000 V/s), la tension sera inférieure à 300 Volts.

Dès que le parafoudre est "passant", sa tension chute jusque vers 20 V quel que soit le courant (entre 1 A et 20 kA). Dès que la tension baisse suffisamment, le parafoudre va

s'éteindre (point (3) sur figure 1). Cette tension se situe vers 70 V ou 100 V avec des courants de quelques 30 mA. Il redevient alors isolant.

Le circuit électronique a été protégé de la perturbation et peut se remettre à fonctionner normalement.

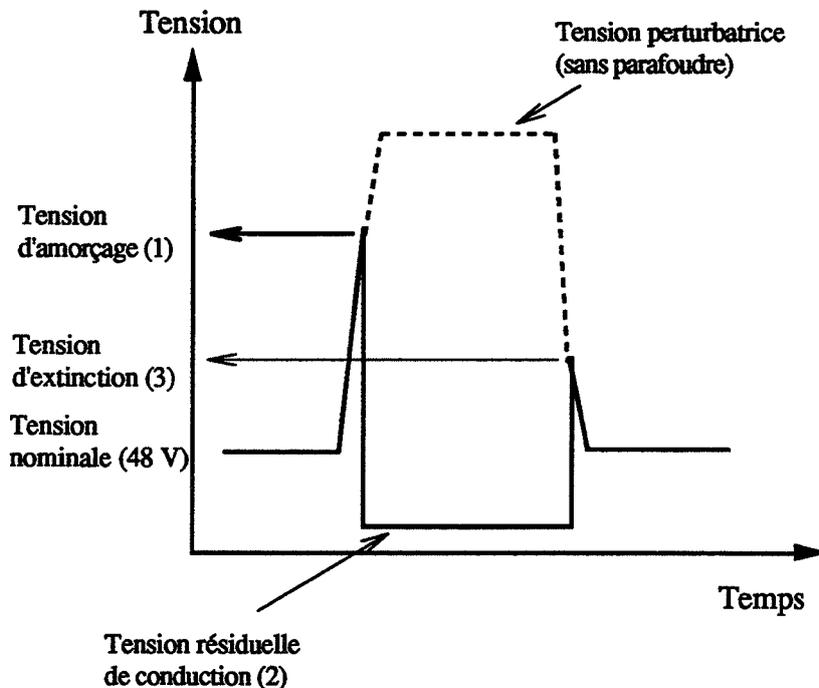


Figure 1 : fonctionnement d'un parafoudre. Remarque : Le parafoudre n'est pas polarisé \Rightarrow sa réponse est symétrique.

B.2. Paramètres

Le fonctionnement d'un éclateur à gaz est défini par les paramètres suivants :

- **la tension d'amorçage statique** : c'est la tension au-delà de laquelle le parafoudre devient passant,
- **la tension d'extinction** : c'est la tension en volts en deça de laquelle le parafoudre redevient isolant après avoir été sollicité.

Les caractéristiques d'extinction peuvent être déterminés en réalisant le montage de circuit de mesure de la figure 2.

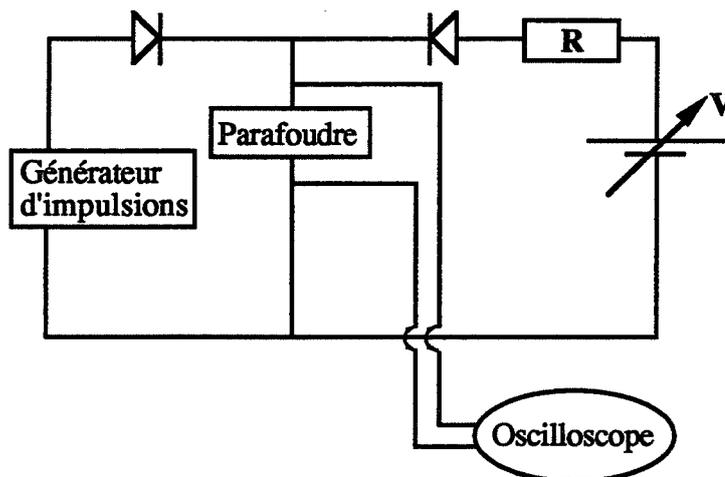


Figure 2 : circuit normalisé de mesure d'extinction de parafoudre

On impose au parafoudre une tension V constante, et un générateur d'impulsions permet de simuler des surtensions. Le montage d'un oscilloscope aux bornes du parafoudre permet de déterminer l'instant pour lequel le parafoudre devient passant (effondrement de la tension) puis l'instant auquel il redevient isolant (remontée de la tension).

Ce dispositif permet aussi de mesurer des paramètres qui caractérisent le comportement dynamique du parafoudre, en plus des paramètres tension d'amorçage et tension d'extinction :

- la **vitesse d'amorçage dynamique** en kilovolts par microseconde ($kV/\mu s$). Il s'agit de la vitesse de chute de la tension aux bornes du parafoudre.
- la **vitesse d'extinction** : il s'agit de la vitesse de remontée de la tension aux bornes du parafoudre.

Enfin, des essais supplémentaires permettent de caractériser l'ensemble des performances des parafoudres comme l'essai d'amorçage en obscurité, les essais en onde de courant de courte durée 5, 10, 20 kA et plus dans certains cas simulant la foudre et les essais en courant alternatif, 5, 10, 20 A qui simulent des contacts secteur-ligne téléphonique.

C. La protection pratique

La norme NFC 15100 rend obligatoire une protection contre la foudre pour les installations alimentées par des lignes aériennes et situées dans des régions où on entend le tonnerre plus de vingt cinq jour par an (figure 3).



Figure 3 : zones de protection obligatoire

- Les appareils électrotechniques (réfrigérateurs, chauffe-eau ...) doivent être protégés par un appareil de niveau 2,5 (tension résiduelle inférieure ou égale à 2500 V)
- Les appareils avec composants électroniques (certaines machines à laver, chaînes haute fidélité...) doivent être protégés par un appareil de niveau 1,5 (tension résiduelle inférieure ou égale à 1500 V)
- Pour les appareils très sensibles (télévision, caméra vidéo, ordinateur ...), l'appareil utilisé doit être de niveau 0,8 (tension résiduelle inférieure ou égale à 800 V) qui filtre et élimine, en plus, les parasites du réseau de distribution d'électricité.

Les parafoudres de niveau 1,5 ont un courant de décharge maximal de 10 kA. Les coups de foudre pouvant atteindre des valeurs supérieures, il ne faut pas installer une seule protection de niveau 1,5 dans les zones particulièrement exposées, mais une autre protection plus importante en amont. En milieu urbain, les liaisons souterraines atténuent les surtensions et permettent l'utilisation directe d'une protection de niveau 1,5.

Nom : Laurent PERIER-CAMBY

Titre : **ELABORATION D'ALUMINATES D'ELEMENTS ALCALINO-TERREUX.
ETUDE DE LA FORMATION DE COMPOSES SECONDAIRES.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Réaction solide-solide
Mécanismes
Cinétique
Composés secondaires
Système polyphasé
Diffusion
Aluminates
Carbonate de baryum

Résumé :

L'élaboration du tétraoxodialuminate de magnésium noté MA, de strontium noté SA, ou de baryum noté BA a été réalisée par réaction à l'état solide entre une poudre d'alumine gamma et une poudre d'hydromagnésite, de carbonate de strontium ou de carbonate de baryum respectivement.

Au cours de la synthèse de l'aluminate SA ou BA, la formation d'un composé secondaire, l'hexaoxodialuminate de tristrontium noté S₃A ou de tribaryum noté B₃A a été mise en évidence sous certaines conditions expérimentales.

Un mécanisme de formation de ces composés secondaires est proposé à partir des résultats obtenus sur le système modèle alumine gamma-carbonate de baryum. Des développements cinétiques ont permis de calculer des expressions de la vitesse de formation de l'aluminate BA et de discuter la formation d'un composé secondaire en fonction des paramètres expérimentaux : pression partielle de dioxyde de carbone ou d'oxygène ou taille des particules d'alumine gamma dans le mélange initial.

En réalisant la réaction entre deux compacts d'alumine gamma et de carbonate de baryum, des conditions favorables à la formation de nouveaux composés secondaires sont créées. L'étude de l'évolution du système jusqu'à quarante jours de traitement permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des composés secondaires.