

III. Modélisation physico-chimique du grossissement de grains des solutions solides

Le système d'équations issues du mécanisme physico-chimique de perte de surface de la cérite, dans l'hypothèse du modèle thermodynamique pseudo-ternaire, peut être résolu moyennant des approximations, ce qui nous conduit à des lois de vitesse théoriques. Afin de valider ce mécanisme, nous comparerons les lois de vitesse théoriques aux résultats expérimentaux du paragraphe II.

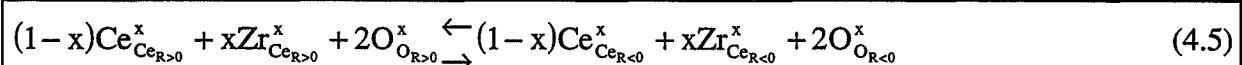
III.A. Mécanisme de chute de surface

Au chapitre 1, paragraphe II.A.1., la figure 1.6 présente l'évolution de deux grains d'un oxyde au cours d'une calcination : rapprochement de deux grains et grossissement, ce qui nous conduit à la perte de surface spécifique de l'oxyde.

Le mécanisme proposé pour expliquer la perte de surface spécifique dans les solutions solides est en fait celui de Prin et coll. [7-10], élaboré afin d'expliquer le grossissement de grains de la cérite, pure et dopée, entre autres par des ions zirconium. Il a déjà été présenté au chapitre 1, paragraphe II.B.2. La modification consiste à faire apparaître dans le mécanisme l'élément de structure propre aux solutions solides : Zr_{Ce}^x . Sur les six étapes élémentaires qui constituent le mécanisme, seule l'étape ⑤ se trouve en fait modifiée. Elle se transforme en :

⑤ Diffusion, indifféremment des ions cérium Ce_{Ce}^x et zirconium Zr_{Ce}^x des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif et des lacunes de cérium $V_{Ce}^{'''}$ en sens inverse.

Une combinaison linéaire des six étapes élémentaires conduit alors au bilan suivant :



qui traduit le transport d'une unité de construction des surfaces convexes des grains ($R > 0$) aux cols de croissance ($R < 0$) sans apparition de ségrégation de zirconium ou démixtion.

A partir de ce mécanisme, les lois de vitesse théoriques de transport de matière vont être établies en fonction de la pression partielle en oxygène et de la concentration en zirconium.

III.B. Détermination des lois de vitesse théoriques

Les phénomènes de transport de matière, dans le cadre du processus de grossissement de grains se déroulent à la surface des grains. Le modèle thermodynamique développé au chapitre 3 est donc tout à fait applicable. Les paramètres d'interaction λ_{ij} du modèle, indépendants de la température, vont apparaître dans les expressions des lois de vitesse théoriques qui vont être confrontées aux résultats expérimentaux (figures 4.7a et 4.8).

Nous allons d'abord calculer les lois de vitesse théoriques pour chaque étape supposée limitante du mécanisme de grossissement de grains.

Les vitesses sont calculées dans le cas des régimes purs, c'est-à-dire limités par une étape infiniment lente par rapport aux autres, toutes les autres étapes étant considérées comme étant toujours à l'équilibre. Chaque loi de vitesse ainsi obtenue définit un régime cinétique [63].

Deux types d'étapes limitantes sont à envisager : soit une étape d'interface gaz-solide, soit une étape de diffusion.

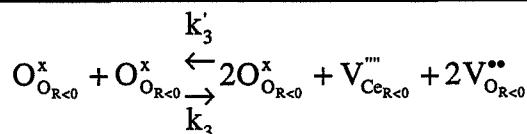
III.B.1. Cas où une étape d'interface gaz-solide est limitante

Les solutions solides se mettant très rapidement en équilibre avec l'oxygène gazeux (chapitre 3), les cas où les étapes d'absorption (étape ①) ou de désorption (étape ④) d'oxygène ne sont pas à l'équilibre ne sont pas envisagés.

Il reste donc deux étapes d'interface gaz-solide qui peuvent être limitantes : l'étape ③ ou l'étape ⑥.

III.B.1.a. Cas où l'étape de création des lacunes est limitante (étape ③)

Nous rappelons que l'étape ③ du mécanisme s'écrit :



k_i et k_i' étant respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses (nous avons la relation : $K_i = \frac{k_i}{k_i'}$, K_i étant la constante d'équilibre de la réaction i).

Si nous supposons que cette étape est limitante, la vitesse du processus de chute de surface, V , sachant que les coefficients d'activité des défauts lacunes de cérium et d'oxygène sont égaux à l'unité, est alors :

$$V = V_3 = k_3 - k_3' [V_{Ce}^{''''}]_{R<0} [V_{O}^{''''}]_{R<0}^2 \quad (4.6)$$

Les autres étapes étant à l'équilibre, nous avons en particulier pour l'étape ⑥ :

$$K_6 = [V_{Ce}^{''''}]_{R>0}^{-1} [V_{O}^{''''}]_{R>0}^{-2} \quad (4.7)$$

K_6 étant la constante d'équilibre de cette étape. De plus, il n'y a pas de gradient de concentration pour les étapes de diffusion ② et ⑤, d'où :

$$[V_{Ce}^{''''}]_{R>0} = [V_{Ce}^{''''}]_{R<0} \quad \text{et} \quad [V_{O}^{''''}]_{R>0} = [V_{O}^{''''}]_{R<0} \quad (4.8)$$

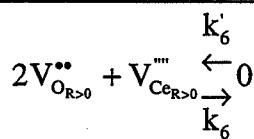
Nous pouvons alors réécrire, à partir de (4.7) et (4.8), la vitesse (4.6) sous la forme :

$$V = V_3 = k_3 - \frac{k'_3}{K_6} \quad (4.9)$$

Dans le cas où l'étape de création des lacunes (étape ③) est limitante, la vitesse du processus est indépendante de la concentration en zirconium. Ce cas ne peut donc pas être retenu.

III.B.1.b. Cas où l'étape d'annihilation des lacunes est limitante (étape ⑥)

L'étape ⑥ du mécanisme s'écrit :



Si nous supposons que cette étape est limitante, la vitesse du processus de chute de surface est alors :

$$V = V_6 = k_6 [V_{Ce}^{...}]_{R>0} [V_O^{..}]_{R>0}^2 \quad (4.10)$$

L'étape ③ étant à l'équilibre, nous avons :

$$K_S = [V_{Ce}^{...}]_{R<0} [V_O^{..}]_{R<0}^2 \quad (4.11)$$

où K_S est la constante d'équilibre de la réaction de l'étape ③. Comme il n'y a pas de gradient de concentration pour les étapes de diffusion ② et ⑤, nous obtenons :

$$V = V_6 = k_6 K_S \quad (4.12)$$

Dans le cas où l'étape d'annihilation des lacunes est limitante, nous trouvons également que la vitesse ne dépend pas de la concentration en zirconium. Comme précédemment, ce cas ne peut donc pas être retenu.

III.B.2. Cas où une étape de diffusion est limitante

Deux étapes de diffusion peuvent être limitantes : l'étape ❷ de diffusion des lacunes d'oxygène et l'étape ❸ de diffusion des lacunes de cérium. Dans ces deux cas, la vitesse du processus de chute de surface est alors égale au flux de diffusion de l'espèce considérée selon l'étape retenue.

Après présentation de l'expression générale des flux, nous calculons les flux de lacunes de cérium et de lacunes d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène.

Remarque : *Les espèces diffusantes envisagées (lacunes de cérium, lacunes d'oxygène et ions cérium trivalents) ont toutes un comportement idéal (coefficient d'activité égal à l'unité) dans notre modèle de solution. Nous pouvons donc leur appliquer la loi de Fick correspondante.*

III.B.2.a. Flux de diffusion des lacunes de cérium

D'après l'étape ❸ du mécanisme de chute de surface des solutions solides, les ions cérium et zirconium diffusent à contre-courant des lacunes de cérium. Nous pouvons donc écrire l'égalité suivante entre les flux de ces espèces :

$$\bar{J}_{V_{Ce}^{***}} = \bar{J}_{Ce_{Ce}^x} + \bar{J}_{Zr_{Ce}^x} \quad (4.13)$$

Lorsque nous calculons la vitesse théorique de chute de surface dans le cas pur de diffusion des lacunes de cérium, la vitesse du processus est égale au flux de diffusion des lacunes de cérium, qui d'après la relation (4.13) est bien représentatif de la diffusion des cations Ce_{Ce}^x et Zr_{Ce}^x . Ceci est en accord avec le fait qu'aucune démixtion n'a été observée à la suite des

calcinations à 950°C. Nous pouvons donc supposer qu'il ne se produit pas d'enrichissement en zirconium dans les solutions solides.

Le flux de diffusion des lacunes de cérium est alors calculé à partir de la première loi de Fick, dans l'approximation de Wagner de l'état stationnaire (qui conduit à un gradient de concentration constant) [63]. Il est de la forme :

$$\bar{J}_{V_{Ce}^{'''}} = \frac{D_{V_{Ce}^{'''}}}{l(r)} \left([V_{Ce}^{'''}]_{R<0} - [V_{Ce}^{'''}]_{R>0} \right) \quad (4.14)$$

avec : $D_{V_{Ce}^{'''}}$: coefficient de diffusion des lacunes de cérium,

$l(r)$: longueur moyenne du parcours de diffusion des espèces.

Pour un avancement donné (c'est-à-dire à géométrie fixée), la grandeur $l(r)$ est fixée.

En considérant que l'étape de diffusion des lacunes de cérium est très lente, il est possible de négliger dans cette étape la concentration en lacunes dans les zones à rayon de courbure positif devant celle des zones à rayon de courbure négatif. Le flux de diffusion des lacunes de cérium devient :

$$\bar{J}_{V_{Ce}^{'''}} = \frac{D_{V_{Ce}^{'''}}}{l(r)} [V_{Ce}^{'''}]_{R<0} \quad (4.15)$$

III.B.2.b. Flux de diffusion des lacunes d'oxygène

D'après l'étape ② du mécanisme de grossissement de grains, la diffusion des lacunes d'oxygène se produit en même temps que celle des électrons, comme cela avait déjà été mis en évidence au cours de l'étude cinétique sur la cérite [7-10].

Dans ce cas, les flux de diffusion des lacunes d'oxygène, J_O , et des électrons, J_e , sont formés de deux composants, l'un provenant d'un gradient de concentration et l'autre du champ

électrique de couplage, E_c , qui apparaît dans la zone de diffusion et est dû au déplacement simultané des deux espèces chargées. Nous nous trouvons dans le cas d'une diffusion ambipolaire, qui a déjà été étudiée pour un champ électrique supposé constant [76], et qui conduit aux expressions (4.16) et (4.17) pour les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons respectivement [7] :

$$J_o = \frac{D_o}{l(r)} [V_o^{..}]_{R<0} \frac{3D_e [Ce_{Ce}]_{R<0}}{D_e [Ce_{Ce}]_{R<0} + 4D_o [V_o^{..}]_{R<0}} \quad (4.16)$$

$$J_e = 2J_o \quad (4.17)$$

où : D_o, D_e : sont les coefficients de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons respectivement.

Si nous appelons j_o° et j_e° , les flux de diffusion des lacunes d'oxygène et des électrons, en l'absence de champ électrique, E_c , de couplage (c'est-à-dire dus uniquement à un gradient de concentration), l'expression (4.16) se simplifie en :

$$J_o = \frac{3j_o^\circ j_e^\circ}{j_e^\circ + 4j_o^\circ} \quad (4.18)$$

avec :

$$j_o^\circ = \frac{D_o}{l(r)} [V_o^{..}]_{R<0} \quad (4.19)$$

et :

$$j_e^\circ = \frac{D_e}{l(r)} [Ce_{Ce}]_{R<0} \quad (4.20)$$

L'équation (4.18) montre que le flux de diffusion des lacunes d'oxygène est gouverné par le flux le plus faible en l'absence de champ électrique, j_e^* ou j_o^* .

Comme dans l'étude cinétique sur la cérite pure ou faiblement dopée [7-10], aucune hypothèse n'est faite a priori sur la valeur respective des flux de lacunes d'oxygène ou d'électrons en l'absence de champ électrique.

Ainsi, dans le cas où la diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, la vitesse du processus de chute de surface est donc obtenu par la relation (4.18).

Afin d'obtenir les expressions des flux de diffusion des lacunes de cérit (4.15) ou des lacunes d'oxygène (4.18), en fonction de la pression en oxygène, P_{O_2} et de la concentration en zirconium, x , il faut donc calculer les concentrations en lacunes de cérit, lacunes d'oxygène et électrons, dans la zone du col de croissance ($R < 0$), respectivement.

III.B.2.c. Expression des flux en fonction de P_{O_2} et x

Dans le cas où la diffusion des lacunes de cérit ou d'oxygène est limitante, les étapes ③ et ⑥ du mécanisme sont à l'équilibre, en plus des étapes ① et ④ d'adsorption et de désorption d'oxygène. Nous nous retrouvons donc avec le même système à résoudre en cinétique, pour calculer les concentrations en lacunes d'oxygène et électrons dans les zones à rayon de courbure négatif, que lors de l'étude des équilibres dioxygène-solutions solides. Nous rappelons que ce système est composé des équation (3.20) à (3.26) et nous adoptons, pour le résoudre, les approximations de conservation du zirconium et d'électroneutralité du modèle thermodynamique pseudo-ternaire des constituants Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et (Zr, Ce_{Ce}) (chapitre 3, paragraphe III.D.2.d.). La concentration en lacunes de cérit dans les zones à rayon de courbure négatif est obtenue quant à elle, connaissant la concentration en lacunes d'oxygène, par la relation :

$$K_s = [V_{Ce}^{'''}]_{R<0} [V_{O}^{**}]^2_{R<0} \quad (4.11)$$

qui traduit l'équilibre de l'étape ③ du mécanisme. Les concentrations des autres constituants des solutions sont immédiates.

Les expressions des concentrations des éléments de structure obtenues dans les zones à rayon de courbure négatif sont données par les relations (4.21) à (4.26) en fonction des constantes d'équilibre K_{A_e} , K_e et K_S , de la concentration en zirconium x , de la pression en oxygène P_{O_2} et des paramètres q_1 , q_2 et q_3 :

$$[Zr_{Ce}^x]_{R<0} = x \quad (4.21)$$

$$[Ce_{Ce}^x]_{R<0} = 1 - x \quad (4.22)$$

$$[V_o^{**}]_{R<0} = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6} \quad (4.23)$$

$$[(Zr, Ce_{Ce}^x)]_{R<0} = 2[V_o^{**}] \quad (4.24)$$

$$[Ce_{Ce}^x]_{R<0} = 2^{1/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{-1/3} (1-x)^{2/3} x^{-1/3} \exp[q_2 x^2 - \frac{1}{2} q_1 x - \frac{1}{2} q_3] P_{O_2}^{-1/6} \quad (4.25)$$

$$[V_{Ce}^{***}]_{R<0} = 2^{4/3} K_S K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.26)$$

Nous rappelons que les paramètres q_1 , q_2 et q_3 sont des fonctions linéaires des paramètres d'interaction λ_{ij} du modèle thermodynamique, définis par les relations (3.53), (3.54) et (3.58). Les concentrations des constituants des solutions étant calculées dans les zones à rayon de courbure négatif, les constantes K_{A_e} , K_e et K_S traduisent des équilibres également dans les zones à rayon de courbure négatif.

A partir des relations (4.23), (4.25) et (4.26), il est aisément d'obtenir les flux de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène en fonction de la concentration en zirconium et de la pression

en oxygène. Pour plus de simplicité dans l'écriture, nous adoptons pour ces flux, les formes paramétrées suivantes :

$$J_{V_{Ce}^{'''}} = m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.27)$$

$$J_O = \frac{m_3 (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]} \quad (4.28)$$

avec :

$$m_2 = 2^{4/3} K_S K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} \frac{D_{V_{Ce}^{'''}}}{l(r)} \quad (4.29)$$

$$m_3 = \frac{3}{2^{-2/3}} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \frac{D_O}{l(r)} \quad (4.30)$$

$$m_4 = 2 \frac{D_O}{D_e} K_{A_e} \quad (4.31)$$

Ainsi, la vitesse du processus de perte de surface apparaît comme une fonction complexe de la concentration en zirconium et d'une fonction de la pression en oxygène, en $P_{O_2}^{1/3}$ dans le cas limite de diffusion des lacunes de cérium et en $P_{O_2}^{-1/6}$ dans le cas limite de diffusion des lacunes d'oxygène. Devant ces résultats en fonction de la pression en oxygène, nous avons choisi de développer un cas de cinétique mixte de diffusion.

III.B.3. Cas d'une cinétique mixte

Au cas où aucune étape élémentaire ne convient comme étape limitante, il est possible d'envisager un cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et des lacunes d'oxygène. La

vitesse du processus de chute de surface s'exprime alors par le flux mixte de diffusion, J_{mixte} , tel que :

$$J_{\text{mixte}} = \frac{J_O J_{V_{Ce}}}{J_O + J_{V_{Ce}}} \quad (4.32)$$

qui, sous forme paramétrée, à partir des relations (4.27) et (4.28), s'écrit :

$$J_{\text{mixte}} = \frac{m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3}}{1 + m_5 (1-x)^{-2} x^{-2} \left(1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2}q_1 x + \frac{3}{2}q_3\right] \right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3] P_{O_2}^{1/2}} \quad (4.33)$$

avec :

$$m_5 = \frac{2^2}{3} K_e^{-1} K_{A_e}^{-2} K_s \frac{D_{V_{Ce}}}{D_O} \quad (4.34)$$

Prin et coll. [7-10] ont montré que l'étape limitante du processus de chute de surface dans la cérite était l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène couplée à la diffusion des électrons. Dans le cas de la cérite dopée par les ions zirconium, l'étape de diffusion des lacunes de cérium s'est révélée être limitante. Lorsque la cérite était dopée par des ions divalents (l'association entre ces ions et les lacunes d'oxygène est possible), une cinétique mixte de diffusion a été retenue pour calculer la vitesse de grossissement de grains [7].

Ainsi, nous allons examiner les différentes lois possibles de vitesse théoriques données par les équations (4.27), (4.28) et (4.33) et voir si l'une de ces lois permet de rendre compte des résultats expérimentaux. Le tableau 4.4 rassemble l'expression des lois de vitesse théoriques dans chaque cas d'étape limitante envisagée : ③, ⑥, ②, ⑤ ainsi que le cas mixte ② et ⑤.

Il s'agit à présent de comparer ces expressions théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus à l'issue des calcinations sous atmosphère contrôlée.

Etape limitante	Lois de vitesse théoriques	Expressions des paramètres
Etape ④	$V = k_3 - \frac{k_3}{K_6}$ (4.9)	$m_2 = 2^{4/3} K_s K_e^{-2/3} K_{A_e}^{-4/3} \frac{D_{v_{ce}'''}}{l(r)}$ (4.29)
Etape ⑥	$V = k_6 K_s$ (4.12)	$m_3 = \frac{3}{2^{-2/3}} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \frac{D_o}{l(r)}$ (4.30)
Etape ②	$V = \frac{m_3 (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]}$ (4.28)	$m_4 = 2 \frac{D_o}{D_e} K_{A_e}$ (4.31)
Etape ⑤	$V = m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3}$ (4.27)	$m_5 = \frac{2^2}{3} K_e^{-1} K_{A_e}^{-2} K_s \frac{D_{v_{ce}'''}}{D_o}$ (4.34)
Cinétique mixte Etapes ② et ⑤	$V = \frac{m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3}}{1 + m_5 (1-x)^{-2} x^{-2} \left(1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]\right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3] P_{O_2}^{1/2}}$ (4.33)	$q_1 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e})$ (3.54) $q_2 = \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr}$ (3.53) $q_3 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e})$ (3.58)

Tableau 4.4 : lois de vitesse théoriques de transport de matière selon le cas limite choisi.

III.C. Comparaison entre les vitesses théoriques et expérimentales

Nous rappelons qu'expérimentalement nous n'observons pas d'influence visible de la pression partielle en oxygène sur la vitesse de chute de surface spécifique. Par contre, la concentration en zirconium a un effet complexe, avec la présence de deux extrêma (un minimum puis un maximum) sur la vitesse expérimentale de chute de surface en fonction de la concentration en zirconium.

La confrontation entre les lois de vitesse théoriques et l'expérience peut se faire par l'ajustement des variations de la vitesse théorique en fonction de la concentration en zirconium aux points expérimentaux (figures 4.9 à 4.11). Lors de ces ajustements, le point expérimental de vitesse correspondant à la cérine n'est pas pris en compte à cause des différences de morphologie des poudres de solutions solides et de dioxyde de cérium. Mais, sachant devoir trouver pour les faibles concentrations en zirconium un minimum de vitesse [7], nous avons introduit une contrainte lors des ajustements, imposant que la fonction testée possède, pour x compris entre 0,00 et 0,09, un minimum.

III.C.1. Cas où une étape de diffusion est limitante

Les points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides, obtenus sous une pression partielle en oxygène de 17332 Pa, les pressions partielles en vapeur d'eau et dioxyde de carbone étant respectivement fixées à 266 Pa et 1333 Pa, en fonction de la concentration en zirconium, sont ajustés à la loi de vitesse (4.28) dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante (figure 4.9) puis à la loi de vitesse (4.27) dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante (figure 4.10). Dans les deux cas, nous nous sommes placés à un avancement de $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sans prendre en compte le point de vitesse expérimentale de la cérine, nous disposons de six points expérimentaux pour les ajustements ainsi que d'une contrainte, concernant le minimum pour x compris entre 0,00 et 0,09 tandis que les lois théoriques contiennent cinq paramètres dans le cas de la relation (4.28) et quatre dans le cas de la relation (4.27).

Afin de voir si ces lois de vitesse théoriques permettent de rendre compte de la non influence de la pression partielle en oxygène, nous avons porté également sur les figure 4.9 et 4.10 :

- les points expérimentaux de vitesse de chute de surface obtenus sous une pression partielle d'oxygène de 1733 Pa, les pressions partielles des deux autres gaz étant identiques,
- l'allure de la loi théorique testé, (4.27) ou (4.28), sous la pression partielle en oxygène de 1733 Pa, recalculée à partir de la valeur des paramètres déterminés lors des ajustements des points sous 17332 Pa d'oxygène.

Enfin, nous avons reporté dans les tableaux 4.5 et 4.6, les valeurs que prennent les paramètres m_i et q_i qui composent les lois de vitesse théoriques testées, (4.27) et (4.28), dans ces ajustements où la concentration en zirconium, x , est la variable.

Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, la loi de vitesse (4.28) permet de rendre compte du maximum de vitesse observé ($x = 0,17$) (figure 4.9) mais pas du minimum. Cette loi prévoit une dépendance vis-à-vis de la pression en oxygène $P_{O_2}^{-1/6}$, qui, comme le montre la figure 4.9, devrait être visible sur les points de vitesse expérimentale sur les deux solutions solides ($x = 0,14$ et $0,19$) dont la surface chute le plus rapidement, ce qui n'est pas le cas.

Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante, la loi de vitesse (4.27) permet de rendre compte à la fois du minimum ($x \approx 0,02$) et du maximum ($x = 0,18$) de vitesse observés (figure 4.10). Mais la loi théorique (4.28) prévoit une dépendance vis-à-vis de la pression en oxygène en $P_{O_2}^{1/3}$ qui devrait être visible expérimentalement (figure 4.10), ce qui n'est pas le cas.

A partir des valeurs des paramètres d'ajustement q_i (tableaux 4.5 et 4.6) des relation (3.53), (3.54) et (3.58), il est possible de déterminer les paramètres d'interaction λ_{ij} du modèle thermodynamique, dans le cas où une étape de diffusion des lacunes d'oxygène (tableau 4.5) ou de cérium (tableau 4.6) est limitante. Ces paramètres ont déjà été déterminés à 600°C. Ils sont, par définition, indépendants de la température. Nous devrions donc retrouver, par l'étude cinétique à 950°C, des valeurs pour ces paramètres semblables à celles obtenues à 600°C, chapitre 3, c'est-à-dire :

- $\lambda_{Ce/Zr} = 180 \text{ kJ/mol}$,
- $\lambda_{Ce/A_e} = 168 \text{ kJ/mol}$,
- $\lambda_{Zr/A_e} = 88 \text{ kJ/mol}$.

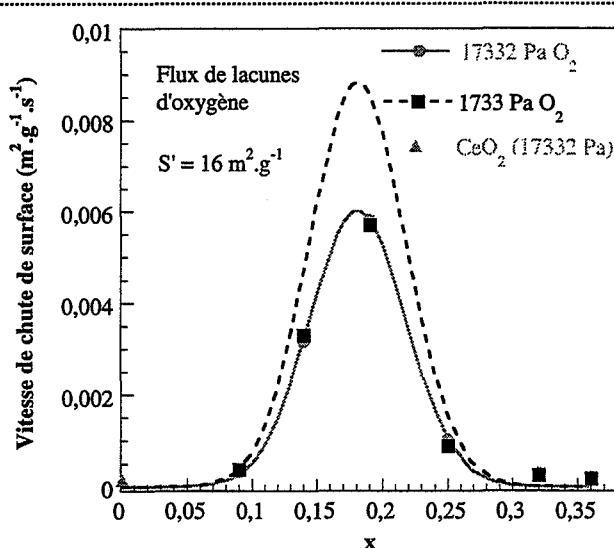


Figure 4.9 : ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.28) et allure de la loi recalculée pour 1733 Pa d'oxygène.

$$V = \frac{m_3 (1-x)^{2/3} x^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6}}{1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2} q_1 x + \frac{3}{2} q_3\right]} \quad (4.28)$$

m_3	$4,2.10^{-6}$
m_4	200,0
q_2	-361,0
q_1	127,8
q_3	-3,1
R	0,997
$\lambda_{Ce/Zr}$	-5510 kJ/mol
λ_{Ce/A_e}	-5463 kJ/mol
λ_{Zr/A_e}	-1904 kJ/mol

Tableau 4.5 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.28) ainsi que du coefficient de corrélation, R , et des paramètres d'interaction λ_{ij} .

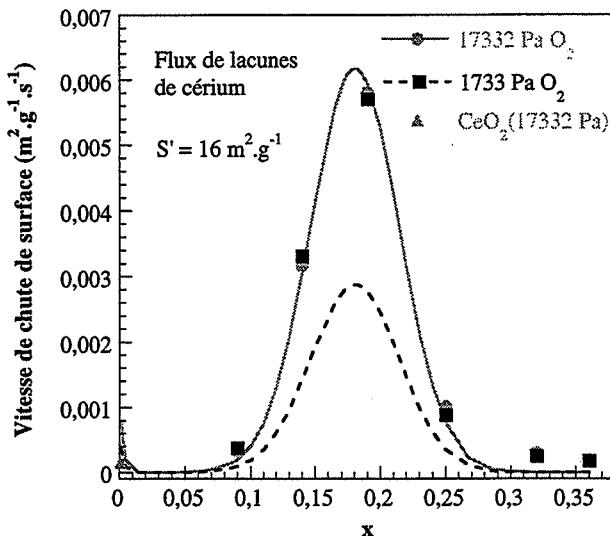


Figure 4.10 : ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.27) et allure de la loi recalculée pour 1733 Pa d'oxygène.

$$V = m_2 (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3] P_{O_2}^{1/3} \quad (4.27)$$

m_2	$7,0 \cdot 10^{-8}$
q_2	226,2
q_1	-84,5
q_3	3,2
R	0,995
$\lambda_{Ce/Zr}$	3452 kJ/mol
λ_{Ce/A_e}	3404 kJ/mol
λ_{Zr/A_e}	1242 kJ/mol

Tableau 4.6 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.27) ainsi que du coefficient de corrélation, R , et des paramètres d'interaction λ_{ij} .

Dans les deux cas limites testés ici, les valeurs trouvées pour les paramètres λ_{ij} sont dix fois plus élevées que les valeurs déterminées à 600°C. Dans le cas où l'étape de diffusion des lacunes d'oxygène est limitante, les paramètres sont même négatifs, ce qui est incohérent avec les solutions solides étudiées. En effet, cela signifie que les solutions sont miscibles en toute proportion [68,72] ce qui est faux car elles démixtent pour une température de 950°C et une composition d'environ 0,4-0,5 en zirconium [73].

Ceci confirme que, dans le cas où une étape de diffusion est limitante, le mécanisme de grossissement de grains ne permet pas de rendre compte des résultats observés, même si l'allure de la loi de vitesse théorique en fonction de la concentration en zirconium (4.27), cas où l'étape de diffusion des lacunes de cérium est limitante, correspond aux variations de la vitesse expérimentale en fonction de x .

Il est donc nécessaire de tester la loi de vitesse théorique obtenue dans le cas mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium.

III.C.2. Cas de la cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium

III.C.2.a. Confrontation de la loi de vitesse à l'expérience

La loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion (4.33) est constituée de six paramètres ; pour une pression d'oxygène donnée, nous disposons de six points expérimentaux et de la contrainte concernant le minimum de vitesse. Nous avons donc décidé d'ajuster simultanément les points expérimentaux de vitesse pour les deux pressions d'oxygène, 17332 Pa et 1733 Pa, à la loi théorique (4.33), en la reparamétrant de la façon suivante :

$$V = \frac{m_2^*(1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3]}{1 + m_5^*(1-x)^{-2} x^{-2} \left(1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2}q_1 x + \frac{3}{2}q_3\right]\right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3]} \quad (4.35)$$

Les paramètres m_4 et q_i sont définis par les relations (4.31) et (3.53), (3.54) et (3.58) respectivement ; ils sont indépendants de la pression en oxygène. Les paramètres m_2^* et m_5^* sont définis de la façon suivante :

$$m_2^* = m_2 P_{O_2}^{1/3} \quad (4.36)$$

$$m_5^* = m_5 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.37)$$

Ils sont fonction de la pression en oxygène et des paramètres m_2 (4.29) et m_5 (4.34). La loi de vitesse théorique (4.33) est donc testée en ajustant les points expérimentaux à 17332 Pa et à 1733 Pa d'oxygène simultanément à la fonction (4.35), les paramètres q_i et m_4 étant déclarés communs aux deux pressions d'oxygène tandis que les paramètres m_2 et m_5 diffèrent.

Le résultat de ces ajustements sont présentés sur la figure 4.11. Dans le tableau 4.7, nous avons reporté les valeurs des paramètres m_i , selon la pression en oxygène, m_4 et q_i .

La loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène permet de rendre compte du minimum ($x = 0,02$) et du maximum ($0,17 \leq x \leq 0,19$) de vitesse expérimentale en fonction de la concentration en zirconium observés (figure 4.11). En effet, il est possible de trouver par les ajustements, des valeurs pour les paramètres m_4 et q_i communes pour les deux pressions d'oxygène (tableau 4.7). Connaissant les valeurs des paramètres m_2 et m_5 pour chaque pression en oxygène, à partir des relations (4.36) et (4.37), nous avons déterminé les valeurs des paramètres m_2 et m_5 (tableau 4.7), qui doivent être identiques pour les deux pressions d'oxygène. Cette condition est respectée pour m_2 tandis que nous observons un facteur 0,87 entre les deux valeurs de m_5 . La loi de vitesse théorique testée ne semble donc pas pouvoir rendre compte totalement des variations de la vitesse expérimentale avec la pression en oxygène, ce que nous observons sur la figure 4.11, les courbes correspondant aux deux pressions d'oxygène différentes étant légèrement décalées au contraire des points expérimentaux qui sont confondus. Toutefois, cette différence peut s'expliquer par des fluctuations des pressions partielles en oxygène dans l'atmosphère gazeuse d'une part et de la pression atmosphérique d'autre part. En effet, connaissant les valeurs du paramètre m_5 pour les deux pressions d'oxygène étudiées, à partir de (4.37), il est possible de recalculer la dépendance en pression d'oxygène en supposant que le paramètre m_5 est identique pour les deux pressions en oxygène :

$$\frac{(m_5)_{17332}}{(m_5)_{1733}} = \left(\frac{17332}{1733} \right)^{1/n} \quad (4.38)$$

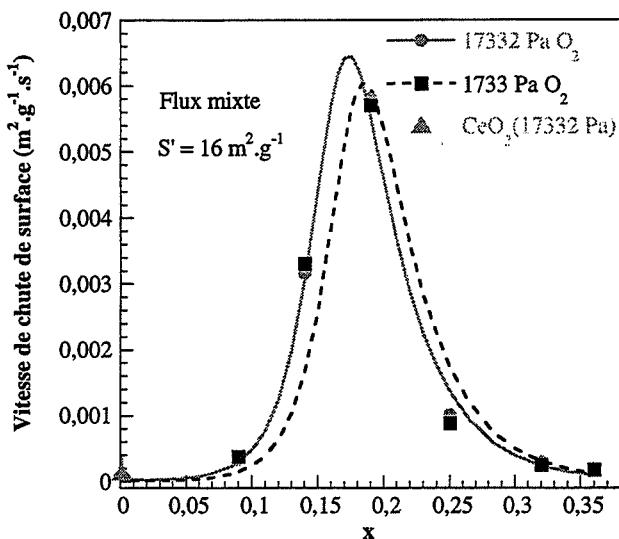


Figure 4.11: ajustement des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique obtenus sous 17332 Pa et 1733 Pa par la loi théorique (4.35).

$$V = \frac{m_2^{\cdot} (1-x)^{-4/3} x^{-4/3} \exp[-2q_2 x^2 - 2q_1 x - 2q_3]}{1 + m_5^{\cdot} (1-x)^{-2} x^{-2} \left(1 + m_4 x \exp\left[\frac{3}{2}q_1 x + \frac{3}{2}q_3\right] \right) \exp[-3q_2 x^2 - 3q_1 x - 3q_3]} \quad (4.35)$$

	17332 Pa O ₂	1733 Pa O ₂
$m_2^{\cdot} = m_2 P_{O_2}^{1/3}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$
$m_5^{\cdot} = m_5 P_{O_2}^{1/2}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
m_2	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
m_5	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
m_4	200,0	
q_2	11,4	
q_1	-32,7	
q_3	-0,6	
R	0,996	0,991
$\lambda_{Ce/Zr}$	174 kJ/mol	
λ_{Ce/A_e}	183 kJ/mol	
λ_{Zr/A_e}	508 kJ/mol	

Tableau 4.7 : valeurs des paramètres d'ajustement pour la loi de vitesse théorique (4.35) ainsi que des coefficients de corrélation, R, et des paramètres d'interaction λ_{ij} .

Nous trouvons une dépendance en $P_{O_2}^{1/2,4}$ au lieu des $P_{O_2}^{1/2}$ attendus, ce qui, néanmoins est acceptable et que nous attribuons à des variations de pressions au cours des expériences.

Les valeurs des paramètres d'interaction λ_{ij} trouvées à 950°C sont reportées dans le tableau 4.7. Elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées à 600°C au cours de l'étude thermodynamique (chapitre 3), ce qui confirme que la loi de vitesse théorique dans le cas mixte de diffusion des lacunes de cérium et d'oxygène convient pour décrire les variations de la vitesse expérimentale.

Enfin, cette loi théorique permet de retrouver les variations de la vitesse expérimentale quel que soit l'avancement. Sur la figure 4.12, nous présentons les résultats des ajustements des points expérimentaux de vitesse de chute de surface spécifique des solutions solides en fonction de la concentration en zirconium pour plusieurs avancements : $S' = 20, 16, 12$ et $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces points ont été ajustés par la fonction (4.33), les paramètres m_5 , m_4 et q_i étant fixés aux valeurs du tableau 4.7 (atmosphère gazeuse : 17332 Pa d'oxygène, 266 Pa de vapeur d'eau et 1333 Pa de dioxyde de carbone) tandis que m_2 , paramètre qui contient implicitement l'avancement de la réaction (voir au paragraphe III.C.2.b) est laissé libre. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.12, ces ajustements sont corrects, quel que soit l'avancement, les coefficients de corrélation, R , étant compris entre 0,87 et 0,99.

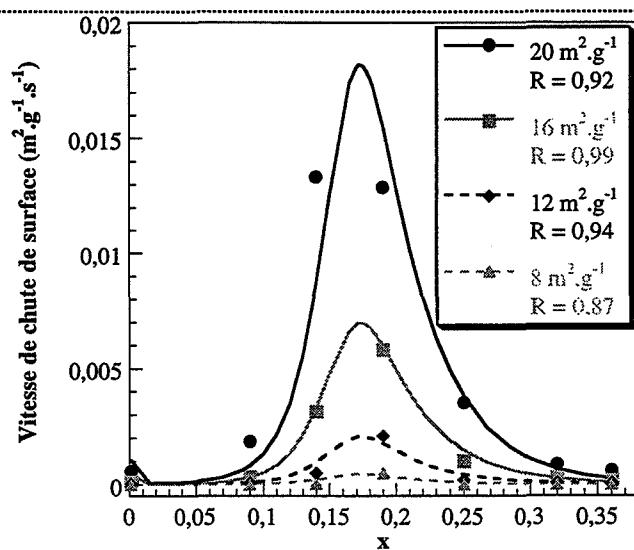


Figure 4.12 : ajustements des points expérimentaux de vitesse obtenus pour une atmosphère gazeuse contenant 17332 Pa d'oxygène par la loi théorique (4.33) pour plusieurs avancements.

D'après ces résultats, dans le cas d'une cinétique mixte de diffusion des lacunes d'oxygène et de cérium, le mécanisme de grossissement de grains proposé, associé au modèle thermodynamique pseudo-ternaire décrit au chapitre 3, conviendrait pour expliquer les résultats expérimentaux. Il nous reste néanmoins à vérifier, dans la mesure du possible, si les approximations et hypothèses de ce modèle sont suivies.

Remarque : *Les valeurs des paramètres m_i et q_i utilisées pour la vérification des approximations et hypothèses sont celles du tableau 4.7, dans le cas d'une atmosphère gazeuse contenant 17332 Pa d'oxygène.*

III.C.2.b. Signification physique des paramètres d'ajustement

Au chapitre 1, paragraphe II.A.2., nous avons vu que la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique, dS/dt , est reliée à la vitesse théorique de chute de surface, dN/dt , par la relation :

$$\frac{dS}{dt} = \varepsilon(r) \frac{dN}{dt} \quad (4.39)$$

où $\varepsilon(r)$ est la fonction spatiale, qui ne dépend que de la géométrie du système. Dans notre cas, nous ne disposons pas de l'expression de la fonction $\varepsilon(r)$. Lorsque nous ajustons les points expérimentaux de vitesse à la loi de vitesse théorique définie par (4.33) ou (4.35), la fonction spatiale est implicitement contenue dans cet ajustement. La valeur du paramètre m_2 (tableau 4.7) défini par la relation (4.29), ne peut donc pas être utilisée pour déterminer les valeurs des constantes d'équilibre et rapport des coefficients de diffusion du modèle.

Afin de les calculer, nous disposons des valeurs des paramètres d'ajustement m_4 et m_5 (tableau 4.7), qui sont liés aux constantes d'équilibre et rapport des coefficients de diffusion par les relations (4.31) et (4.34) respectivement. Nous obtenons un système de deux équations à 5 inconnues qui ne peut donc pas être résolu numériquement.