



HAL
open science

Mécanismes de transformations : Synthèse et grossissement de grains du titanate de baryum

Françoise Valdivieso

► **To cite this version:**

Françoise Valdivieso. Mécanismes de transformations : Synthèse et grossissement de grains du titanate de baryum. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français. NNT : 1995INPG4207 . tel-00842990

HAL Id: tel-00842990

<https://theses.hal.science/tel-00842990>

Submitted on 10 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

Françoise VALDIVIESO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**MECANISMES DE TRANSFORMATIONS :
SYNTHESE ET GROSSISSEMENT DE GRAINS DU
TITANATE DE BARYUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 février 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	J.C. NIEPCE J.P. MERCURIO	Rapporteurs
Madame Messieurs	M. PIJOLAT A. GALERIE C. MAGNIER	Examineurs

THESE

Présentée par

Françoise VALDIVIESO

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

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

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**MECANISMES DE TRANSFORMATIONS :
SYNTHESE ET GROSSISSEMENT DE GRAINS DU
TITANATE DE BARYUM**

Soutenue à Saint-Etienne le 2 février 1995

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	J.C. NIEPCE J.P. MERCURIO	Rapporteurs
Madame Messieurs	M. PIJOLAT A. GALERIE C. MAGNIER	Examineurs

le 02 oct 1995

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur

Directeur adjoint, chargé de la recherche

Directeur adjoint, chargé de l'enseignement et de la formation

Secrétaire général

M. Philippe

M. Michel

M. Albert

Mme. Geneviève

HIRTZMAN

SOUSTELLE

MATHON

HOCQUET

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

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

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	BLONDEAU	Régis	Matériaux
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés
	VINCENT	Lucien	Informatique

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETs	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
----	-------------	-----	--



PRESIDENT DE L'INSTITUT

Monsieur Maurice RENAUD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Année 1994-1995

BARIBAUD	Michel	ENSERG			
BARRAUD	Alain	ENSIEG			
BARTHELEMY	Alain	ENSHMG			
BAUDELET	Bernard	ENSPG			
BAUDIN	Gérard	UFR PGP			
BAUDON	Jean-Yves	ENSIEG			
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG/ILL			
BOIS	Philippe	ENSHMG			
BOUVARD	Didier	ENSPG			
BOUVIER	Gérard	ENSERG			
BRECHET	Yves	ENSEEG			
BRINI	Jean	ENSERG			
BRUN-PICARD	Daniel	ENSHMG			
BRUNET	Yves	ENSHMG			
CAILLERIE	Denis	ENSHMG			
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSHMG			
CHARTIER	Germain	ENSPG			
CHENEVIER	Pierre	ENSERG			
CHERUY	Arlette	ENSIEG			
CHOVET	Alain	ENSIEG			
COGNET	Gérard	ENSGI			
COLINET	Catherine	ENSERG			
COMMAULT	Christian	ENSIEG			
CORNUT	Bruno	ENSIEG			
COULOMB	Jean-Louis	ENSIEG			
COUTRIS	Nicole	ENSPG			
CROWLEY	James	ENSMAG			
DALARD	Francis	ENSEEG			
DARVE	Félix	ENSHMG			
DELLA DORA	Jean	ENSHMG			
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			
FAVRE-MARINET	Michel	ENSHMG			
FOGGIA	Albert	ENSIEG			
FORAY	Pierre	ENSHMG			
FOULARD	Claude	ENSIEG			
FREIN	Yannick	ENSGI			
GALERIE	Alain	ENSEEG			
GANDINI	Alessandro	UFR/PGP			
GAUBERT	Claude	ENSPG			
GENTIL	Pierre	ENSERG			
GENTIL	Sylviane	ENSIEG			
GUERIN	Bernard	ENSERG			
GUILLEMOT	Nadine	ENSERG			
GUYOT	Pierre	ENSEEG			
IVANES	Marcel	ENSIEG			
JACQUET	Paul	ENSMAG			
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			
LABEAU	Michel	ENSPG			
LACHENAL	Dominique	UFR PGP			
LACOLME	Jean-Louis	ENSIEG			
LADET	Pierre	ENSIEG			
LE NEST	Jean-François	UFR/PGP			
LESIEUR	Marcel	ENSHMG			
LESPINARD	Georges	ENSHMG			
LIENARD	Jodé	ENSIEG			
LONGQUEUE	Jean-Pierre	ENSPG			
LORET	Benjamin	ENSHMG			
LOUCHET	François	ENSEEG			
LUCAZEAU	Guy	ENSEEG			
LIX	Augustin	ENSMAG			
MASSE	Philippe	ENSPG			
MASSELOT	Christian	ENSIEG			
MAZARE	Guy	ENSMAG			
MICHEL	Gérard	ENSMAG			
MOHR	Roger	ENSMAG			
MOREAU	René	ENSHMG			
MORET	Roger	ENSIEG			
MOSSIERE	Jacques	ENSMAG			
NADDEF	Denis	ENSMAG			
NGUYEN-XUAN DANG	Michel	LGU/ENSMAG			
OBLED	Charles	ENSHMG			
OZIL	Patrick	ENSEEG			
PANANAKAKIS	Georges	ENSERG			
PAULEAU	Yves	ENSEEG			
FERRERET	Robert	ENSIEG			
FERRIER	Pascal	ENSERG			
PIAU	Jean-Michel	ENSHMG			
PIC	Etienne	ENSERG			
PLATEAU	Brigitte	ENSMAG			
POIGNET	Jean-Claude	ENSEEG			
POITROT	Christian	ENSERG			
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG			
REINISCH	Raymond	ENSPG			
RENAUD	Maurice	UFR/PGP			
			RIMET	Roger	ENSERG
			ROBERT	François	ENSMAG
			ROGNON	Jean-Pierre	ENSIEG
			ROSSIGNOL	Michel	ENSPG
			ROUSSET DE PINA	Xavier	ENSERG
			ROUX	Jean-Claude	UFR/PGP
			ROYE	Daniel	ENSPG
			SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
			SAGUET	Pierre	ENSIEG
			SAUCIER	Gabrièle	ENSMAG
			SCHLENKER	Claire	ENSPG
			SCHLENKER	Michel	ENSPG
			SILVY	Jacques	UFR/PGP
			SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
			SOLER	Jean-Louis	ENSMAG
			SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
			TICHKIEWITCH	Serge	ENSHMG
			TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
			TRYSTRAM	Denis	ENSHMG
			VEILLON	Gérard	ENSMAG
			VERJUS	Jean-Pierre	ENSMAG
			VINCENT	Henri	ENSPG

DIRECTEURS DE RECHERCHE CNRS

ABELLO
 ALEDEBERT
 ALEMANY
 ALLIBERT
 ALLIBERT
 ANSARA
 ARMAND
 AUDIER
 AUGOYARD
 AVIGNON
 BERNARD
 BINDER
 BLAISING
 BONNET
 BORNARD
 BOUCHERLE
 CAILLET
 CARRE
 CHASSERY
 CHATILLON
 CIBERT
 CLERMONT
 COURTOIS
 CRIQUI
 CRISTOLOVEANU
 DAVID
 DION
 DOUSSIERE
 DRIOLE
 DUCHET
 DUGARD
 DURAND
 ESCUDIER
 EUSTATHOPOULOS
 FINON
 FRUCHARD
 GARNIER
 GIROD
 GLANGEAUD
 GUELIN
 HOPFINGER
 JORRAND
 JOURD
 KAMARINOS
 KLEITZ
 KOFMAN
 LACROIX
 LANDAU
 LAULHERE
 LEGRAND
 LEJUNE
 LEPROVOST
 MADAR
 MARTIN
 MERMET
 MEUNIER
 MICHEL
 NAYROLLES
 PASTUREL
 PEUZIN
 PHAM
 PIAU
 PIQUE
 POINSIGNON
 PREJEAN
 RENOUARD
 SEVATEUR
 SIFAKIS
 SIMON
 SUERY
 TEODOSIU
 VACHAUD
 VAUCLIN
 WACK
 YAVARI
 YONNET

Louis
 Pierre
 Antoine
 Colette
 Michel
 Ibrahim
 Michel
 Marc
 Jean-François
 Michel
 Claude
 Gilbert
 Jean-Jacques
 Roland
 Guy
 Jean-Xavier
 Marcel
 René
 Jean-Marc
 Christian
 Joël
 Jean-Robert
 Bernard
 Patrick
 Sorin
 René
 Jean-Michel
 Jacques
 Jean
 Pierre
 Luc
 Robert
 Pierre
 Nicolas
 Dominique
 Robert
 Marcel
 Jacques
 François
 Pierre
 Emil
 Philippe
 Jean-Charles
 Georges
 Michel
 Walter
 Claudine
 Jean
 Jean-Pierre
 Michel
 Gérard
 Christian
 Roland
 Jean-Marie
 Jean
 Gérard
 Jean-Marie
 Bernard
 Alain
 Jean-Claude
 Antoine
 Monique
 Jean-Paul
 Christiane
 Jean-Jacques
 Dominique
 Jean-Pierre
 Joseph
 Jean-Paul
 Michel
 Christian
 Georges
 Michel
 Bernard
 Alain-Reza
 Jean-Paul

PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
 D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BALESTRA
 BALME
 BECKER
 BENECH
 BERTHOUD
 BIGEON
 BINDER
 BOE
 BOUVIER
 BRECHET
 CABANEL
 CABON
 CADOCZ
 CAFERRA
 CANI-GASCUEL
 CHASSERY
 CANUDAS DE WIT
 CARTELLIER
 CHAMPENOIS
 CHARRE
 CHOLLET
 COEY
 COLINET
 COMMAULT
 CORNUEJOLS
 COULOMB
 COURNIL
 CRASTES DE PAULET
 CRISTOLOVEANU
 DALARD
 DALLERY
 DANES
 DEROO
 DESCOTES-GENON
 DION
 DIARD
 DUBOIS
 DUGARD
 DURAND
 DURAND
 FERRIEUX
 FEUILLET
 FORAY
 FORTUNIER
 FREIN
 GAGNOUD
 GALERIE
 GAUTHIER
 GIBAUDO
 GRANGEAT
 GUILLAUD-MARTIN
 GUILLEMOT
 GUYOT
 HAMAR
 HAMAR
 HORAUD
 JACQUET
 KEVORKIAN
 KUENY
 LACHENAL
 LADET
 LATOMBE
 LAVERGNE
 LE GORREC
 LE HUY
 LEMARQUAND
 LEON
 LOZANO-LEAL
 MACOVSCHI
 MADAR
 MAHEY
 MARTIN
 MAZILU
 METAIS
 MEUNIER
 MICHEL
 MICHELD
 MONMUSSON-PICQ
 MORY
 MULLER
 MULLER
 MUNTEAN
 NGUYEN TRONG
 NIEZ
 PASTUREL
 FERRIER
 PERTIN
 PLA
 RAUCH
 REBOLD
 RECHENMANN
 RIVEILL
 ROGNON
 ROUDET
 ROUGER
 ROUX
 ROYER
 ROYIS
 SKOTNICKI
 STRABONI
 TCHUENTE
 THOMAS
 TDGADOR
 TRYSTRAM
 TSOUKALAS
 VAHLAS
 VALETTE
 VERGER-GAUGRY
 VERNADAT
 VINCENT
 YAVARI

Francis
 Louis
 Monique
 Pierre
 Georges
 Jean
 Zdenek
 Louis-Jean
 Gérard
 Yves
 Régis
 Béatrice
 Claude
 Ricardo
 Marie-Paule
 Jean-Marc
 Carlos
 Alain
 Gérard
 Madeleine
 Jean-Pierre
 John
 Catherine
 Christian
 Gérard
 Jean-Louis
 Michel
 Michel
 Sorin
 Francis
 Yves
 Florin
 Daniel
 Bernard
 Jean-Michel
 Jean-Paul
 Sylviane
 Luc
 Madeleine
 Robert
 Jean-Paul
 René
 Pierre
 Roland
 Yannick
 Annie
 Alain
 Jean-Paul
 Gerard
 Pierre
 Nadine
 Nadine
 Alain
 Sylvaine
 Roger
 Patrice
 Paul
 Antoine
 Jean-Louis
 Dominique
 Pierre
 Claudine
 Christian
 Bernard
 Hoang
 Guy
 Jean-Claude
 Rogelio
 Mihail
 Roland
 Philippe
 Nadine
 Petrisor
 Olivier
 Gérard
 Gérard
 Veronique
 Georgette
 Mathieu
 Jean
 Jean-Michel
 Traian
 Bernadette
 Jean-Jacques
 Alain
 Pascal
 Jocelyne
 Fernand
 Edgar
 Jean-Luc
 François
 Michel
 Jean-Pierre
 James
 Jean
 Jean-Claude
 Pascal
 Patrick
 Tomasz
 Alain
 Maurice
 Olivier
 Pascal
 Denis
 Dimitrios
 Constantin
 Serge
 Jean-Louis
 François
 Henri
 Alain-Reza

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, pour ses nombreux conseils et ses remarques constructives.

Que Madame M. PIJOLAT, Maître de Recherche et directeur de cette thèse, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et la disponibilité dont elle a fait preuve tout au long de ce travail.

Je suis très reconnaissante à Messieurs les Professeurs J.C. NIEPCE de l'Université de Dijon, et J.P. MERCURIO, de l'Université de Limoges, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également Monsieur A. GALERIE, de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour sa participation au jury.

Ce travail a été financé par la société Rhône-Poulenc, et je remercie Monsieur C. MAGNIER, membre du jury, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Messieurs C. ZING et Y. MONTARDI, Ingénieurs chez Rhône-Poulenc, pour leur active collaboration.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle N. BERNE, pour sa compétence et son efficacité lors de la dactylographie de ce texte.

Enfin, ce travail n'aurait pu se réaliser sans l'aide de tout le personnel de ce laboratoire. Qu'il trouve ici le témoignage de ma gratitude.

SOMMAIRE

Introduction	1
--------------	---

Première partie

Chapitre I : étude du grossissement de grains du titanate de baryum. Choix des conditions expérimentales	5
---	---

I. Préparation et caractérisation de poudres ayant des rapports Ba/Ti différents	5
I.1. La poudre initiale	5
I.2. Variation du rapport Ba/Ti	7
I.3. Caractérisation des échantillons enrichis en baryum	9
I.3.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	9
I.3.2. <i>Spectroscopie ESCA</i>	10
I.3.3. <i>Fluorescence X</i>	11
I.3.4. <i>Conclusion</i>	11
II. Choix de l'atmosphère gazeuse de calcination et de la température	11
II.1. L'atmosphère gazeuse	11
II.2. La température de calcination	12
III. Recherche de la grandeur caractéristique du grossissement de grains	13
III.1. Mesure des surface spécifiques par la méthode BET et suivi du grossissement des grains à 850 C	14
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	14
III.3. Granulométrie	15
III.3.1. <i>Résultats expérimentaux</i>	15
III.3.2. <i>Conclusion</i>	18
IV. Conclusion du chapitre	18

Chapitre II : étude cinétique expérimentale de la chute de surface spécifique du titanate de baryum	21
<hr/>	
I. Modélisation de la réduction de surface spécifique	21
I.1. Rappels bibliographiques	21
I.2. Le mécanisme de chute de surface spécifique	23
<i>I.2.1. Cas général</i>	23
<i>I.2.2. Cas du titanate de baryum</i>	23
II. Méthodologie générale de l'étude cinétique	26
III. Etude expérimentale de l'influence des contraintes physico-chimiques sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum	29
III.1. Influence de l'atmosphère gazeuse	30
<i>III.1.1. La vapeur d'eau</i>	30
<i>III.1.2. L'oxygène</i>	31
<i>III.1.3. Le dioxyde de carbone</i>	32
III.2. Influence du rapport Ba/Ti	33
III.3. Conclusion	35
IV. Conclusion du chapitre	35

I. Les défauts ponctuels du titanate de baryum	37
I.1. Les défauts intrinsèques	37
I.2. Les défauts extrinsèques : ions hydroxyles	39
<i>I.2.1. La spectrométrie de masse</i>	40
<i>I.2.2. Spectroscopie infra-rouge</i>	40
I.3. Conclusion	44
II. Le mécanisme de chute de surface	44
II.1. Description	44
II.2. Détermination des vitesses théoriques à partir du modèle	47
<i>II.2.1. Les notations</i>	47
<i>II.2.2. Expressions des constantes d'équilibre et de la vitesse des étapes élémentaires</i>	47
<i>II.2.3. Le système d'équations</i>	50
<i>II.2.4. Les approximations</i>	51
<i>II.2.5. Exemple de résolution</i>	52
II.3. Comparaison entre les vitesses expérimentales et théoriques	60
<i>II.3.1. Cas de la poudre initiale</i>	60
<i>II.3.2. Cas de la poudre enrichie en baryum ($Ba/Ti > 1$)</i>	67
<i>II.3.3. Interprétation de la vitesse en l'absence de vapeur d'eau</i>	70
III. Conclusion du chapitre	76

Deuxième partie

Chapitre IV : étude cinétique de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de réactants (nitrate de baryum et dioxyde de titane) à l'état solide	79
<hr/>	
I. Rappels bibliographiques	79
I.1. Le système BaCO₃-TiO₂ à basse température	80
I.2. Résultats expérimentaux concernant la réaction entre le carbonate de baryum et le dioxyde de titane	82
I.3. Mécanisme de la réaction	83
I.4. Conclusion	84
II. Identification du chemin réactionnel de la réaction entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane	84
II.1. Etude thermodynamique du système Ba(NO₃)₂/TiO₂	85
II.2. Les mélanges de réactants	90
II.3. Analyse par thermogravimétrie et spectrométrie de masse sous atmosphère inerte	92
II.3.1. Le mélange "intime"	92
II.3.2. Le mélange "grossier"	94
II.4. Thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée	96
II.5. Analyse des phases par diffraction des rayons X	97
II.5.1. Calcinations sous atmosphère inerte	97
II.5.2. Calcinations sous atmosphère contrôlée	101
II.6. Détermination de la topographie réactionnelle	102
II.7. Conclusion	106
III. Courbes cinétiques expérimentales	107
III.1. Montage expérimental et protocole opératoire	107
III.2. Allure des courbes cinétiques	108
III.2.1. Le mélange "intime"	108

III.2.2. Le mélange "grossier"	108
III.3. Influence du monoxyde d'azote et de l'oxygène	110
III.3.1. Influence du monoxyde d'azote	110
III.3.2. Influence de l'oxygène	114
III.4. Reproductibilité des expériences	115
III.4.1. Le mélange "grossier"	115
III.4.2. Le mélange "intime"	115
III.5. Discussion de l'allure des courbes	118
IV. Modélisation géométrique de la transformation	120
IV.1. Interprétation qualitative de l'allure des courbes	120
IV.2. Modélisation géométrique de la fin de la transformation	121
IV.2.1. Les hypothèses	121
IV.2.2. La vitesse absolue de la transformation	122
IV.3. Confrontation du modèle géométrique à l'expérience	124
IV.4. Influence de l'atmosphère gazeuse déduite des modèles	129
IV.4.1. Le modèle de croissance limitée par la diffusion	129
IV.4.2. Le modèle de croissance limitée par une réaction d'interface interne	133
IV.5. Conclusion	137
V. Modélisation physico-chimique de la croissance	137
V.1. Le modèle physico-chimique	137
V.2. Détermination de la vitesse spécifique de croissance	140
V.2.1. Expressions des constantes d'équilibre et des vitesses des étapes élémentaires	140
V.2.2. Calcul de la vitesse spécifique de la transformation	141
V.3. Conclusion	143
VI. Conclusion du chapitre	143

Conclusion générale	145
----------------------------	-----

Références bibliographiques	149
------------------------------------	-----

Annexes

Annexe A.1. : La synthèse hydrothermale de poudres céramiques	A.1
Annexe A.2. : Techniques expérimentales	A.3
Annexe A.3. : Calcul de la surface spécifique BET dans le cas de la formation de joints de grains	A.15
Annexe A.4. : Répartition du volume poreux d'un échantillon du mélange "intime"	A.19
Annexe A.5. : Détermination de la vitesse expérimentale	A.21
Annexe A.6. : Calcul des lois de vitesse dans le cas des modèles géométriques de germination instantanée et de croissance limitée par une réaction d'interface interne ou externe	A.27
Annexe A.7. : Démonstration de l'expression générale de la vitesse d'une étape élémentaire dans le cas des régimes purs	A.31

Introduction générale

Introduction

Le trioxotitanate de baryum, communément appelé titanate de baryum, est un solide dont les propriétés diélectriques intéressantes font qu'il est largement utilisé comme constituant des condensateurs céramiques.

Dans le domaine de l'industrie électronique, l'évolution technologique tend à la réduction à la fois des coûts et des dimensions des composants ; cette double exigence peut être satisfaite, pour un condensateur, en augmentant sa capacité volumique. Celle-ci varie proportionnellement à la constante diélectrique, et comme l'inverse du carré de l'épaisseur du condensateur.

La réduction de l'épaisseur est un problème technologique ; elle est de l'ordre de 15 à 30 μm dans les condensateurs multicouches (constitués de plusieurs condensateurs de faible épaisseur superposés, dont les électrodes sont reliées de façon à réaliser un montage en parallèle).

Quant à la constante diélectrique ϵ , c'est une propriété du matériau qui dépend en particulier de la taille des grains [1], [2], comme le montre la figure Int.1. Il apparaît ainsi que la constante diélectrique est maximale pour des grains de diamètre voisin de 0,8 μm .

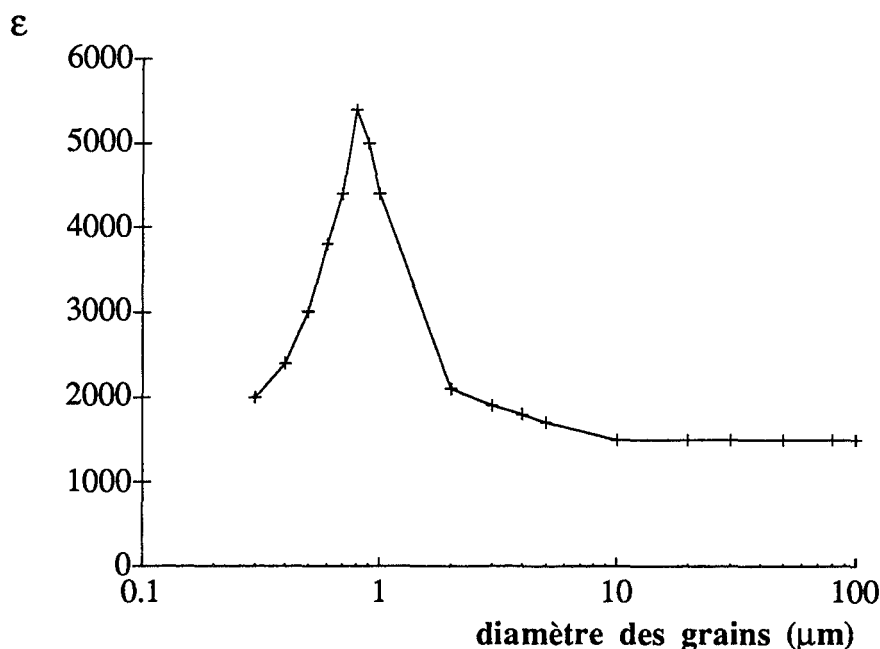


Figure Int.I : Constante diélectrique à 25C d'une céramique de titanate de baryum, en fonction de la taille des grains dans la céramique.

Il est donc crucial de limiter, lors du frittage, le grossissement de grains de poudres de titanate de baryum, de façon à obtenir des couches diélectriques fines et de constantes diélectriques élevées. De plus, les procédés de synthèse de poudres de titanate de baryum doivent être suffisamment bien maîtrisés afin de conduire à un solide de qualité, tant du point de vue de ses propriétés électriques que de sa stabilité thermique et sa reproductibilité.

Aussi, ce manuscrit est divisé en deux grandes parties : dans la première (chapitres I à III), notre but a été de comprendre comment évolue la texture d'une poudre de titanate de baryum à haute température, et d'interpréter l'influence de contraintes physico-chimiques (pressions partielles des gaz présents dans l'atmosphère de calcination, stoechiométrie en baryum et titane) sur le grossissement (sans consolidation) des grains de l'oxyde.

Dans la seconde (chapitre IV), nous avons effectué l'étude d'une voie de synthèse du titanate de baryum à partir de réactants à l'état solide (nitrate de baryum et dioxyde de titane).

Dans ces deux parties, la démarche que nous avons adoptée découle d'une méthodologie originale basée sur l'utilisation conjointe de la cinétique hétérogène et de la représentation des solides par leurs éléments de structure et leurs défauts ponctuels. De manière générale, après identification des chemins réactionnels, et obtention des courbes cinétiques expérimentales permettant de suivre l'avancement de la transformation de façon quantitative, il est possible de déterminer les lois de vitesse spécifique en fonction des contraintes choisies (température, pressions partielles de gaz, composition chimique...).

Ceci a été réalisé en considérant les variations de la vitesse absolue à avancement constant dans le cas de l'évolution texturale, et à l'aide d'une modélisation géométrique dans le cas de la réaction de synthèse à l'état solide. En effet, pour une transformation de solide, la vitesse qui peut être mesurée en suivant les variations en fonction du temps d'une grandeur appropriée, est toujours une vitesse dite "absolue", qui est le produit d'une vitesse spécifique (seulement dépendante des contraintes chimiques) par l'étendue de la zone réactionnelle (fonction du temps). L'intérêt de connaître les vitesses spécifiques (ou leurs variations à un facteur près) réside dans le fait qu'elles seules peuvent être comparées aux lois de vitesse théoriques, calculées à partir d'un mécanisme en étapes élémentaires, et qu'elles permettent des changements d'échelle (influence de la taille des grains, de la température...), ainsi que les calculs non isothermes et non isobares dans les réacteurs.

Le grossissement de grains du titanate de baryum est une transformation de la texture de la poudre, sans changement de sa nature chimique. La réaction de synthèse est une transformation au cours de laquelle peuvent avoir lieu à la fois une évolution texturale et une réaction chimique, qui se produit selon les processus de germination et de croissance de la nouvelle phase. Ces transformations, très différentes, seront donc étudiées successivement avec le même objectif, celui de proposer un mécanisme et de le valider quantitativement par une confrontation directe entre les lois de variation de leurs vitesses spécifiques avec les contraintes physico-chimiques (fixées dans les expériences isothermes et isobares) et les lois de vitesse théoriques déduites du mécanisme.

Afin de modéliser l'évolution texturale du titanate de baryum, il est nécessaire dans un premier temps, de choisir les conditions expérimentales et d'identifier la grandeur mesurable représentative du grossissement de grains (la surface spécifique par exemple) (chapitre I).

Il s'agit ensuite (chapitre II), d'examiner l'influence des contraintes physico-chimiques sur la vitesse absolue de grossissement de grains (ou de chute de surface spécifique) du titanate de baryum, et de relier cette vitesse expérimentale à la vitesse de transport de matière qui pourra être confrontée à celle déduite d'un modèle physico-chimique.

Cette modélisation sera proposée au chapitre III, et nous conduira à déterminer les variations de la vitesse spécifique de transport de matière avec les contraintes physico-chimiques. La confrontation de ce modèle aux résultats expérimentaux nous permettra de le valider.

Le chapitre IV sera consacré à l'étude d'une réaction de synthèse du titanate de baryum. Nous chercherons dans un premier temps à identifier le chemin réactionnel, c'est-à-dire les phases intermédiaires qui peuvent se former au cours de la transformation.

Puis nous obtiendrons par thermogravimétrie les courbes cinétiques expérimentales, donnant l'avancement de la transformation en fonction du temps. Nous examinerons alors, comme précédemment, l'influence des contraintes expérimentales (les pressions partielles de gaz) sur la vitesse absolue de la transformation.

Nous proposerons ensuite une modélisation géométrique, conduisant aux lois d'évolution de l'avancement avec le temps. Enfin, les variations de la vitesse spécifique de croissance de la nouvelle phase avec les contraintes expérimentales seront comparées à celles (théoriques) issues d'un modèle physico-chimique, afin d'interpréter les résultats expérimentaux.

PREMIERE PARTIE

Chapitre I

Chapitre I : étude du grossissement de grains du titanate de baryum. Choix des conditions expérimentales

Il s'agit dans ce chapitre de fixer les conditions expérimentales de notre étude. Nous précisons d'abord la méthode d'obtention de poudres de titanate de baryum ayant des stoechiométries en baryum et titane différentes. En effet, le rapport Ba/Ti est une des contraintes expérimentales (c'est-à-dire une contrainte susceptible de modifier la concentration en défauts dans le solide) pouvant influencer sur le grossissement de grains, aussi avons-nous été amenés à le faire varier. Nous indiquerons ensuite les conditions dans lesquelles seront calcinés les échantillons : la composition de l'atmosphère gazeuse et la température de calcination (c'est-à-dire les autres contraintes expérimentales à contrôler).

Enfin, nous déterminerons la grandeur expérimentale permettant de suivre au mieux le processus de grossissement de grains.

I. Préparation et caractérisation de poudres ayant des rapports Ba/Ti différents

I.1. La poudre initiale

La poudre initiale de titanate de baryum commercialisée par la société CABOT, est préparée par synthèse hydrothermale (Annexe A.1.). Sa surface spécifique est égale à 9 m²/g environ, et la stoechiométrie en baryum et titane a été déterminée précisément par fluorescence X (Annexe A.2.I.) : le rapport Ba/Ti vaut 0,986. Cette valeur étant inférieure à 1, le dopage par des ions Ba²⁺ devrait permettre de faire varier la stoechiométrie autour de la valeur 1. Cette poudre a été choisie pour l'étude du grossissement de grains car la distribution des tailles est très étroite. Elle présente cependant l'inconvénient d'une surface spécifique relativement faible.

Le cliché de microscopie électronique à balayage représenté sur la figure I.1a. montre que la poudre initiale est une poudre hétérogène, formée d'agglomérats de tailles diverses (jusqu'à 1 mm), dont les grains élémentaires, sphériques et homogènes, ont un diamètre d'environ 0,1 µm (figure I.1b.).

Cette valeur est compatible avec celle déduite de la mesure de la surface spécifique à partir de l'équation (1.1.) ci-dessous, valable pour des grains sphériques, homogènes, non poreux :

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad (1.1.)$$

où : d est le diamètre des grains
ρ est la masse volumique
S est la surface spécifique.

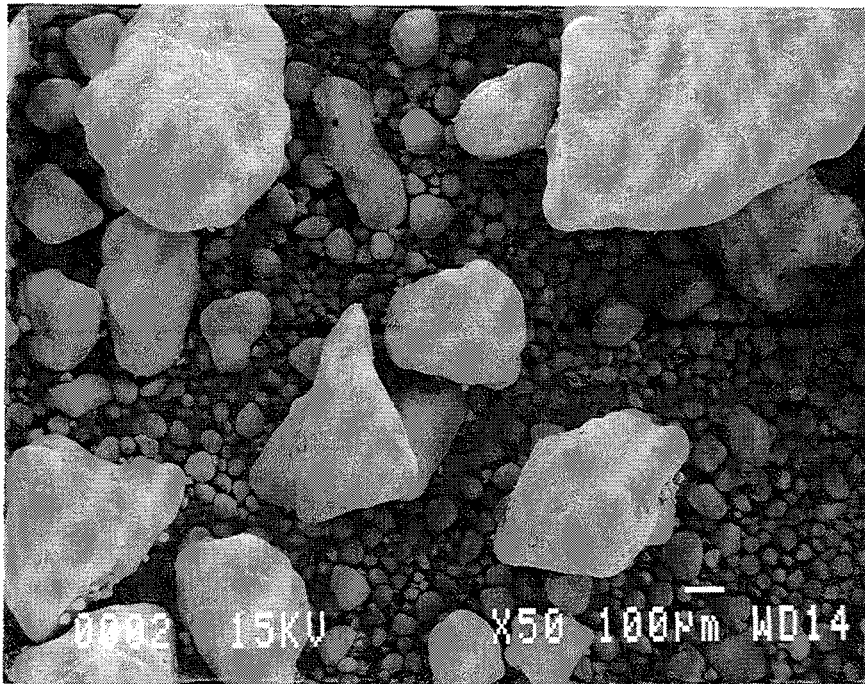


Figure I.1a. : poudre de titanate de baryum initiale (x 50).

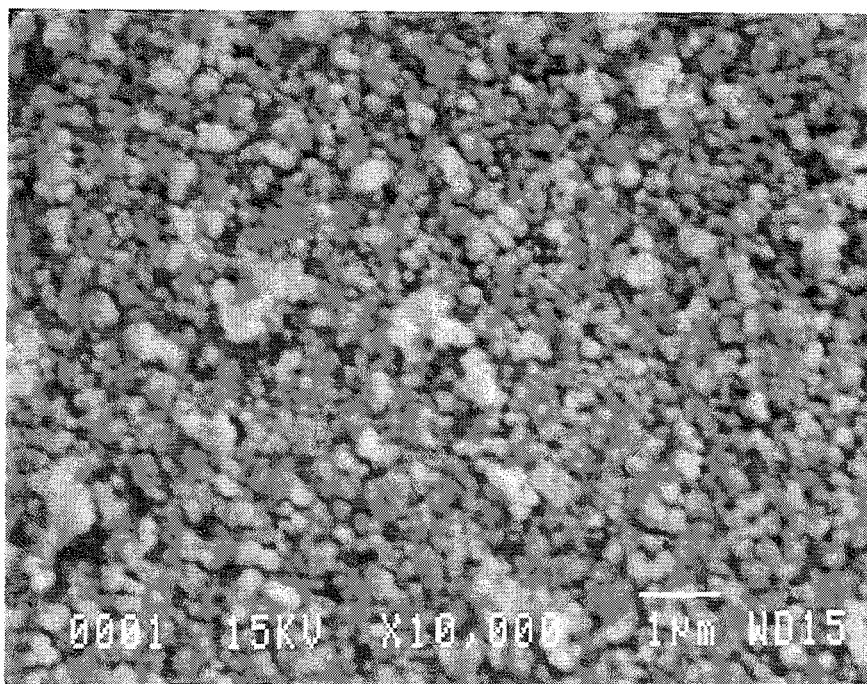


Figure I.1b. : grains élémentaires de la poudre de titanate de baryum initiale (x 10000).

En effet, pour une surface de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ et une masse volumique théorique de $5,7 \text{ g/cm}^3$, on obtient un diamètre de $0,12 \text{ }\mu\text{m}$.

Des mesures de porosimétrie au mercure (Annexe A.2.II.) sur cette poudre, confirment ce résultat. En effet, pour un milieu poreux (de porosité ϵ) non consolidé, constitué d'un empilement de grains sphériques, l'équation (1.2.) relie le diamètre d des grains au rayon moyen r des pores (dans le cas d'un modèle de pores cylindriques) :

$$d = 3 \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} r \quad (1.2.)$$

La porosimétrie au mercure permet d'obtenir le volume poreux (correspondant à la porosité ouverte) et le rayon moyen des pores ($0,035 \text{ }\mu\text{m}$ dans le cas de la poudre de titanate de baryum initiale).

La porosité est le rapport du volume poreux V_p au volume total, somme du volume poreux et du volume de matière V_{mat} :

$$\epsilon = \frac{V_p}{V_p + V_{\text{mat}}} \quad (1.3.)$$

avec $V_{\text{mat}} = m/\rho$

où : m est la masse de l'échantillon
 ρ est sa masse volumique.

Ainsi, dans le cas du titanate de baryum, la porosité est de l'ordre de $0,5$, d'où un diamètre de grains déduit de l'équation (1.2.) de $0,11 \text{ }\mu\text{m}$, comparable à celui obtenu à partir de la mesure de la surface spécifique de la poudre.

Nous pouvons donc déduire de ces résultats que la porosité mesurée correspond à l'espace intergranulaire, donc que les grains constituant la poudre de titanate de baryum initiale n'ont pas de porosité ouverte.

I.2. Variation du rapport Ba/Ti

Des échantillons ayant des rapports Ba/Ti différents ont été préparés en dopant par la méthode "d'imprégnation à sec" la poudre initiale, avec des solutions aqueuses d'acétate de baryum. La solution est versée goutte à goutte sur la poudre, le mélange étant homogénéisé manuellement à l'aide d'une spatule. Le volume versé est faible, il correspond au volume de

rétenion de la poudre par rapport à l'eau (0,32 cm³ par gramme de titanate de baryum).

La concentration en ions acétates introduits lors du dopage a été fixée à 10 %, en ajoutant de l'acide acétique aux solutions. Un échantillon de référence a été préparé en dopant la poudre initiale avec une solution d'acide acétique, de façon à obtenir une concentration en ions acétates de 10 % dans l'échantillon. Les différents échantillons préparés et les rapports Ba/Ti correspondants sont rassemblés dans le tableau I.1.

Echantillon	Ba/Ti (calculé)
BaTiO ₃ initial	0,986
Référence (CH ₃ COO ⁻ 10 %)	0,986
Ba ²⁺ 0,5 %	0,991
Ba ²⁺ 1 %	0,996
Ba ²⁺ 2,5 %	1,011
Ba ²⁺ 5 %	1,036

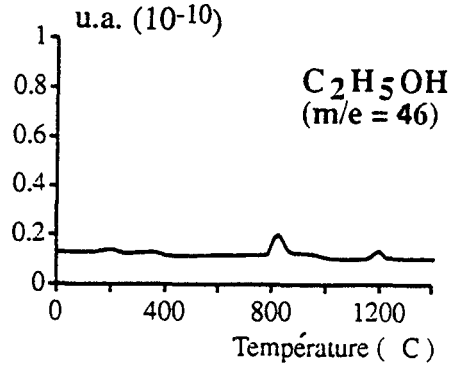
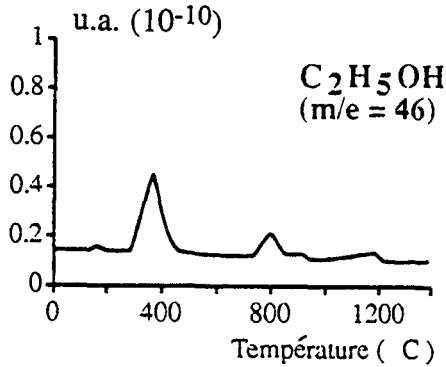
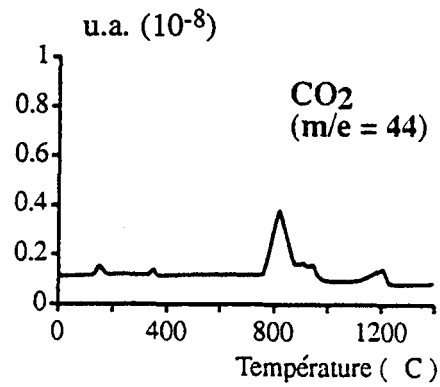
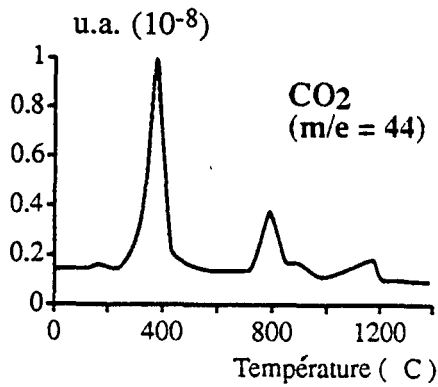
Tableau I.1. : récapitulatif des différents échantillons préparés par dopage de la poudre initiale.

L'influence de la stoechiométrie en baryum et titane a donc été évaluée en comparant les résultats obtenus pour les échantillons enrichis en baryum, avec ceux obtenus pour l'échantillon de référence, et ceci afin d'annuler un éventuel effet des ions acétates.

Après séchage, les différents échantillons préparés ont été calcinés à 500 C pendant 6 heures, afin de permettre la diffusion du cation introduit et d'éliminer la majeure partie des ions acétates. En effet, les gaz dégagés au cours du chauffage d'une poudre enrichie en baryum telle que Ba/Ti = 1,036 ont été analysés par spectrométrie de masse (dont la technique est décrite à l'Annexe A.2.III.). Les résultats représentés sur la figure I.2a. montrent que les ions acétates se décomposent en produisant du dioxyde de carbone (m/e = 44) et de l'éthanol (m/e = 46). Deux étapes sont observées, vers 400 C et 800 C, le dégagement gazeux étant environ trois fois plus important à 400 C qu'à 800 C.

Une expérience similaire réalisée avec la même poudre préalablement calcinée à 500 C pendant 6 heures, a donné les résultats représentés sur la figure I.2b. L'absence du premier pic à 400 C indique qu'un tel traitement thermique permet de décomposer la plus grande partie des espèces acétates.

La surface spécifique des échantillons ayant subi cette calcination de 6 heures à 500 C est toujours de 9 m²/g, elle n'a pas varié par rapport à la poudre initiale.



(a)

(b)

Figure I.2. : analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés au cours du chauffage jusqu'à 1200 C d'un échantillon de titanate de baryum enrichi en baryum ($Ba/Ti = 1,036$) avant (a) et après (b) un traitement de six heures à 500 C.

I.3. Caractérisation des échantillons enrichis en baryum

I.3.1. Diffraction des rayons X

Les différents échantillons préparés et calcinés à 850 C (température à laquelle nous avons étudié le grossissement de grains du titanate de baryum, et dont nous justifions le choix au paragraphe II.) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Annexe A.2.IV.).

Ces analyses ont révélé la formation de tétraoxotitanate de dibaryum (communément appelé orthotitanate de baryum Ba_2TiO_4) en faible quantité dans le cas de la poudre enrichie en baryum telle que $Ba/Ti = 1,036$. Le cliché de diffraction correspondant est représenté sur la figure I.3. Pour les autres échantillons, nous n'avons pas constaté l'apparition de raies supplémentaires indiquant la présence d'une phase autre que le titanate de baryum (dans la limite de précision de la méthode).

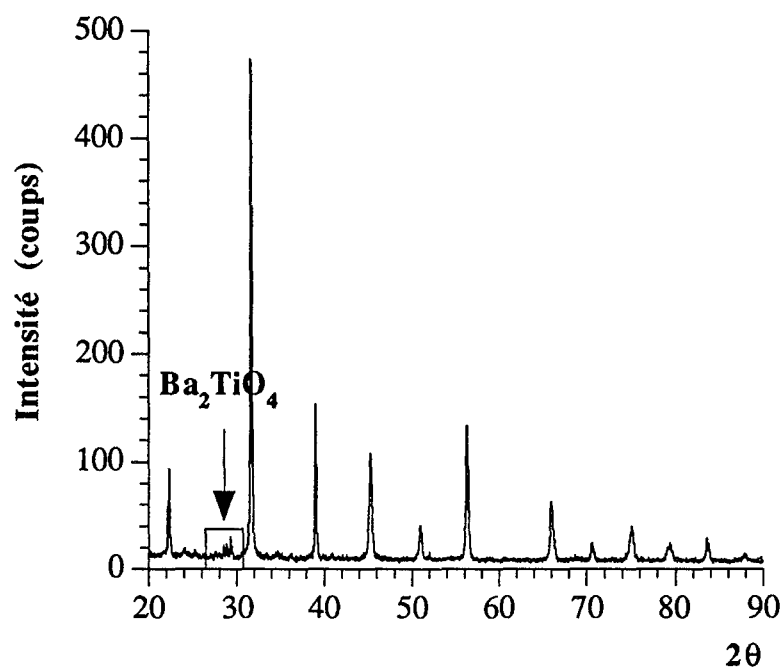


Figure I.3. : diffractogramme d'un échantillon de titanate de baryum tel que $Ba/Ti = 1,036$, et calciné à 850 C.

I.3.2. Spectroscopie ESCA

La surface des échantillons a été analysée par spectroscopie ESCA (Annexe A.2.V.), dans le but de déceler un éventuel enrichissement superficiel en baryum ; les résultats sont portés dans la troisième colonne du tableau I.2.

Echantillon	Ba/Ti (calculé)	Ba/Ti (E.S.C.A.) ($\pm 5\%$)	Ba/Ti (Fluorescence X) ($\pm 0,003$)
BaTiO ₃ initial	0,986	0,82	0,986
Référence	0,986	0,78	0,986
Ba 0,5 %	0,991	---	0,989
Ba 1 %	0,996	0,77	0,993
Ba 2,5 %	1,011	---	1,007
Ba 5 %	1,036	0,85	1,034

Tableau I.2. : rapports Ba/Ti déterminés par spectroscopie E.S.C.A. et fluorescence X.

Compte tenu de l'incertitude sur les mesures, évaluée à $\pm 5 \%$, nous pouvons constater qu'il n'y a pas de différences significatives entre le titanate de baryum initial et les échantillons enrichis en baryum. Bien que les rapports Ba/Ti de surface soient inférieurs aux rapports calculés et aux rapports volumiques (reportés dans les deuxième et quatrième colonnes du tableau I.2.), nous pouvons conclure qu'il n'y a pas de ségrégation du baryum en surface. Cela montre que la répartition du baryum introduit est homogène.

1.3.3. Fluorescence X

Les rapports volumiques Ba/Ti ont été déterminés par fluorescence X (Annexe A.2.I.). Les résultats sont donnés dans la quatrième colonne du tableau I.2. La comparaison des rapports Ba/Ti calculés et déterminés expérimentalement montre que ces valeurs sont en excellent accord, ce qui confirme que les ions baryum ajoutés diffusent à l'intérieur des grains, rendant donc le dopage homogène.

1.3.4. Conclusion

La variation du rapport Ba/Ti par "imprégnation à sec" de la poudre initiale de titanate de baryum a permis d'obtenir des échantillons monophasés (tant que l'excès de baryum n'est pas trop important, et dans la limite de détection de l'analyse par diffraction des rayons X), ces échantillons ayant donc des stoechiométries en baryum et titane différentes. D'autre part, la méthode de préparation n'entraîne pas de variation de la surface spécifique initiale.

Des analyses par spectroscopie ESCA et fluorescence X ont montré que les proportions réelles de baryum mesurées sont proches des quantités introduites. De plus, en ce qui concerne les échantillons monophasés, le baryum se répartit de façon homogène au sein de la poudre. L'introduction du baryum suivie de la calcination à 500 C n'entraîne pas de ségrégation superficielle.

II. Choix de l'atmosphère gazeuse de calcination et de la température

II.1. L'atmosphère gazeuse

L'analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés au cours du chauffage jusqu'à 1200 C de la poudre de titanate de baryum initiale a donné les résultats représentés sur la figure I.4. On peut observer deux départs d'eau très net dont les maxima sont situés vers 160 C et 415 C, ainsi que plusieurs départs de dioxyde de carbone à 148, 685 et 770 C. Néanmoins, le départ d'eau est environ 10 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone. On notera que ces départs, et notamment celui de l'eau, se poursuivent à plus haute température. Ils sont probablement dus à la déshydratation et à la décarbonatation de la surface de la poudre (nous reviendrons au Chapitre III sur la présence d'ions hydroxydes et carbonates).

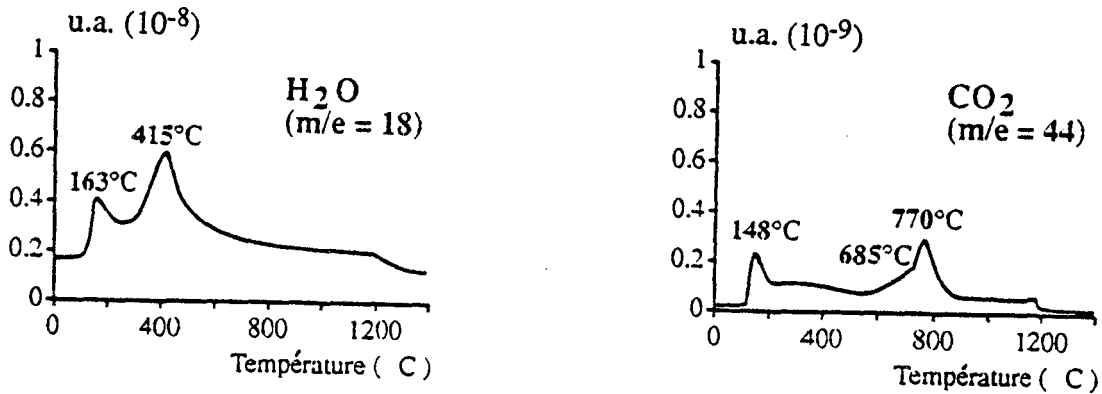


Figure I.4. : analyse par spectrométrie de masse de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone dégagés au cours du chauffage de la poudre de titanate de baryum initiale.

En ce qui concerne les poudres enrichies en baryum, et préalablement calcinées à 500 C, les gaz majoritairement dégagés sont également la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (en proportion 100 fois plus grande que l'éthanol par exemple, cf. figure I.2b.).

Remarque :

Les dégagements de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone sont plus importants dans le cas des poudres enrichies en baryum que pour la poudre initiale. Cela est dû à la technique de dopage par les solutions aqueuses d'acétate de baryum.

Cela nous conduit donc à contrôler dans l'atmosphère de calcination des pressions partielles de vapeur d'eau (P_{H_2O}) et de dioxyde de carbone (P_{CO_2}) pour fixer les concentrations en groupes hydroxydes et carbonates pendant la calcination isotherme, ainsi que la pression d'oxygène (P_{O_2}) afin de fixer la stoechiométrie en oxygène du titanate de baryum.

L'atmosphère de calcination étant déterminée, il s'agit à présent de choisir la température de calcination.

II.2. La température de calcination

Le protocole expérimental est décrit à l'Annexe A.2.VI. Le four est équipé d'une sole mobile, permettant d'introduire les échantillons dans le four chauffé à la température voulue.

Les calcinations se font sous balayage d'un mélange d'argon C et des différents gaz dont les pressions partielles sont fixées.

Afin de déterminer la température de calcination, nous avons étudié la chute de surface spécifique du titanate de baryum non dopé en fonction de la température, pour une durée de calcination de 2 heures et des pressions P_{H_2O} , P_{CO_2} et P_{O_2} fixées à 1333 Pa chacune.

L'évolution de la surface spécifique avec la température de palier isotherme est donnée sur la figure I.5. Nous constatons que la chute de surface est significative à partir de 750 C ; à 850 C, la surface ne vaut plus que 4 m²/g, qui est une valeur intermédiaire entre la surface initiale (9 m²/g) et la surface de 1 ou 2 m²/g que l'on peut obtenir après plusieurs heures de calcination.

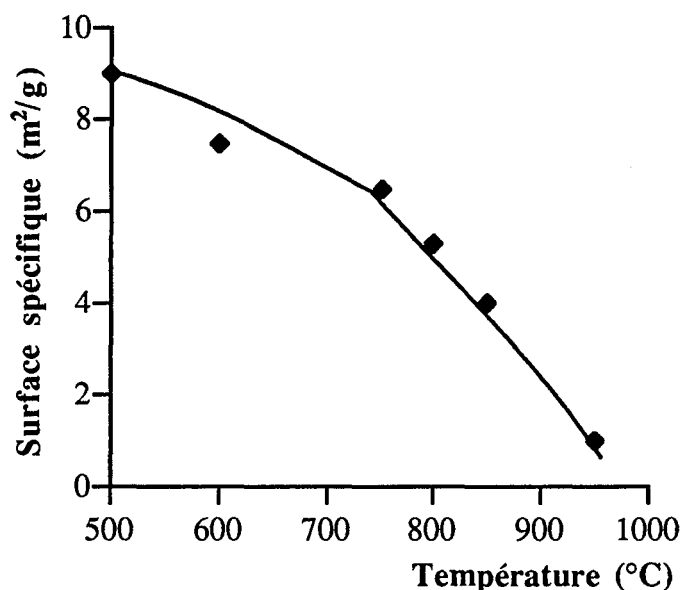


Figure I.5. : évolution de la surface spécifique du titanate de baryum en fonction de la température de calcination (durée de calcination : deux heures).

Les échantillons ont donc été calcinés à 850 C, de façon à obtenir une chute de surface suffisante mais pas trop rapide.

III. Recherche de la grandeur caractéristique du grossissement de grains

Il s'agit à présent de déterminer la grandeur à mesurer pour suivre le grossissement de grains le plus précisément possible au cours de la calcination.

Nous avons accès à plusieurs possibilités : d'une part des méthodes directes de mesure de la dimension des grains (granulométrie, microscopie électronique à balayage), d'autre part la mesure de la surface spécifique des échantillons par la méthode BET.

Nous allons les examiner successivement. Toutes les expériences ont été réalisées sur du titanate de baryum non dopé.

Remarque :

La méthode consistant à déterminer le diamètre des grains d'une poudre par mesure de la largeur des raies de diffraction des rayons X, déjà utilisée dans des travaux précédents [3], [4], a également été

envisagée. Des essais ont montré qu'elle n'est pas utilisable ici, car la taille des grains initiaux ($0,1 \mu\text{m}$) est trop importante pour que l'affinement des raies consécutif au grossissement des grains soit observable.

III.1. Mesure des surface spécifiques par la méthode BET et suivi du grossissement des grains à 850 C

Le principe de la mesure est décrit à l'Annexe A.2.VII. Nous avons reporté sur la figure I.6. l'évolution de la surface spécifique d'un échantillon de titanate de baryum en fonction du temps de calcination à 850 C, pour des pressions partielles $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} , P_{O_2} fixées à 1333 Pa chacune.

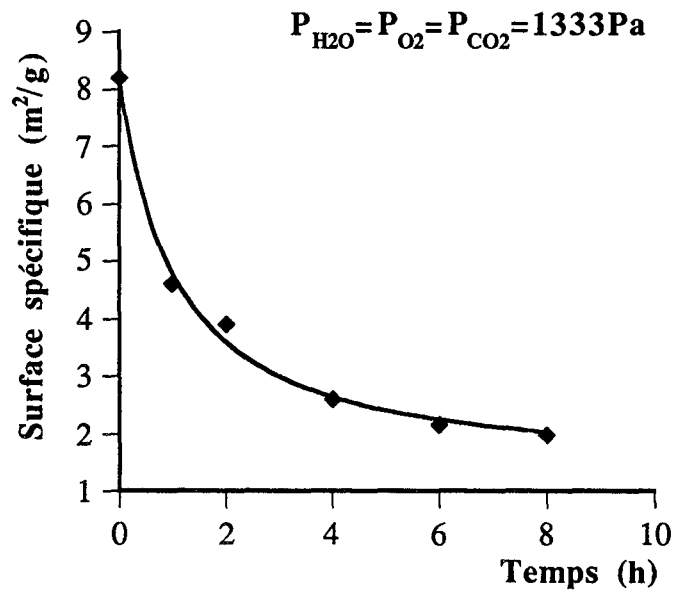


Figure I.6. : évolution de la surface spécifique du titanate de baryum en fonction de la durée de calcination à 850 C.

Les surfaces à mesurer étant relativement faibles ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), l'erreur sur les mesures est d'environ 10 %.

Ainsi, le choix de la surface spécifique comme grandeur caractéristique impose de faire plusieurs mesures par point expérimental afin d'avoir une précision suffisante en vue de l'étude cinétique de l'influence des différents paramètres (atmosphère, stoechiométrie).

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons vu au paragraphe I. que la poudre initiale de titanate de baryum est

constituée de grains sphériques de 0,1 μm de diamètre environ (figure I.1b.), ce qui correspond à une surface spécifique de 9 m^2/g .

Au bout de deux heures de calcination, la surface spécifique a chuté de 4 m^2/g (soit $d = 0,26 \mu\text{m}$, d'après l'équation (1.1.)).

On vérifie par microscopie électronique à balayage (cliché de la figure I.7a.) que les grains ont grossi.

Après huit heures de calcination, la surface est de 2 m^2/g ($d = 0,53 \mu\text{m}$) environ ; cependant, on note sur le cliché de la figure I.7b. que les grains ont un diamètre inférieur à celui calculé à partir de la mesure BET et sont, pour la plupart, "collés" entre eux.

Cela montre la formation de joints de grains, c'est-à-dire de surfaces non accessibles au gaz lors de la mesure de la surface spécifique par la méthode BET. Le diamètre des grains déduit de la mesure BET n'est donc pas représentatif de leur diamètre réel, la chute de surface observée étant due aussi, à cette température, aux joints de grains et non à la coalescence seule. Nous reviendrons plus loin (Chapitre II, paragraphe I.) sur l'influence de ces joints de grains pour l'étude cinétique.

La microscopie électronique à balayage s'avère donc être une méthode, qui sans permettre à elle seule une étude granulométrique quantitative, donne néanmoins des résultats qu'il est intéressant de confronter à d'autres mesures.

III.3. Granulométrie

III.3.1. Résultats expérimentaux

Le principe de la mesure est détaillé en Annexe A.2.VIII., ainsi que la préparation des échantillons, qui est une partie importante de l'analyse car elle conditionne à la fois la précision et la reproductibilité des mesures.

Nous avons étudié les échantillons de titanate de baryum suivants :

- * non calciné (S \approx 9 m^2/g),
- * calciné pendant deux heures à 850 C (S \approx 4 m^2/g),
- * calciné pendant deux heures à 950 C (S \approx 2 m^2/g).

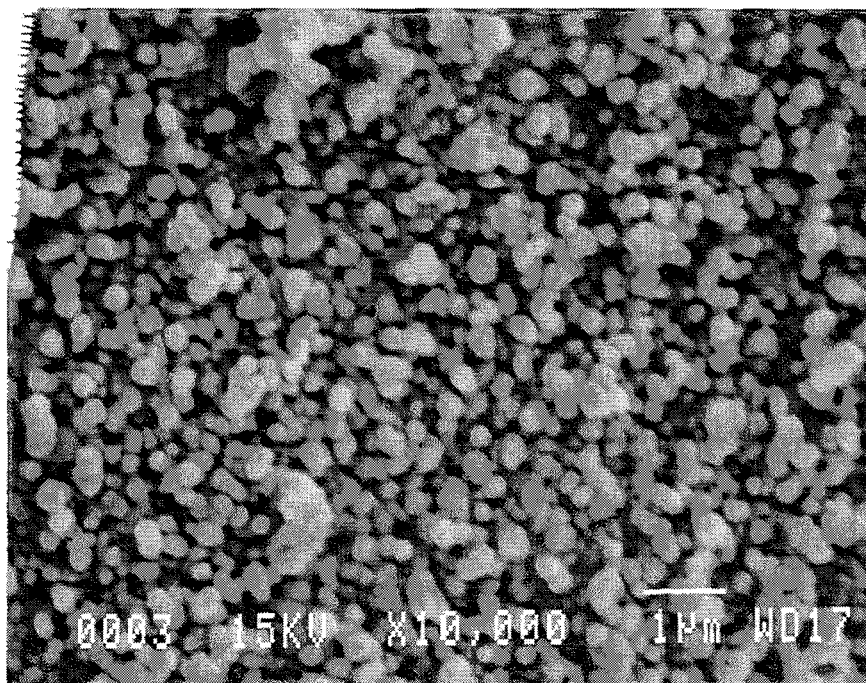


Figure I.7a. : titanate de baryum calciné deux heures à 850 C ($S \approx 4 \text{ m}^2/\text{g}$).

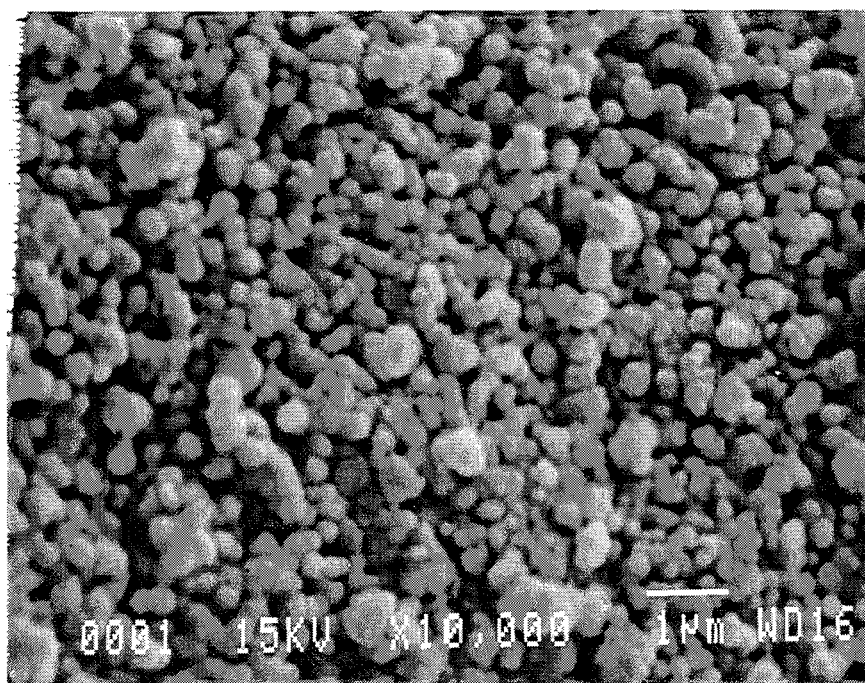


Figure I.7b. : titanate de baryum calciné huit heures à 850 C ($S \approx 2 \text{ m}^2/\text{g}$).

Une dizaine de mesures ont été effectuées sur chaque échantillon. Les résultats s'avèrent assez bien reproductibles en ce qui concerne la largeur de la distribution et le diamètre correspondant au maximum de la courbe.

On obtient toujours une distribution très large, vraisemblablement unimodale (cf. figures I.8a., I.8b., I.8c.).

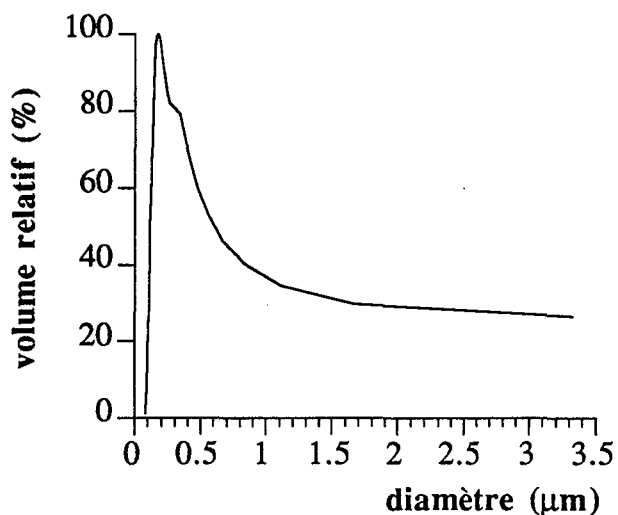


Figure I.8a. : distribution granulométrique du titanate de baryum non calciné.

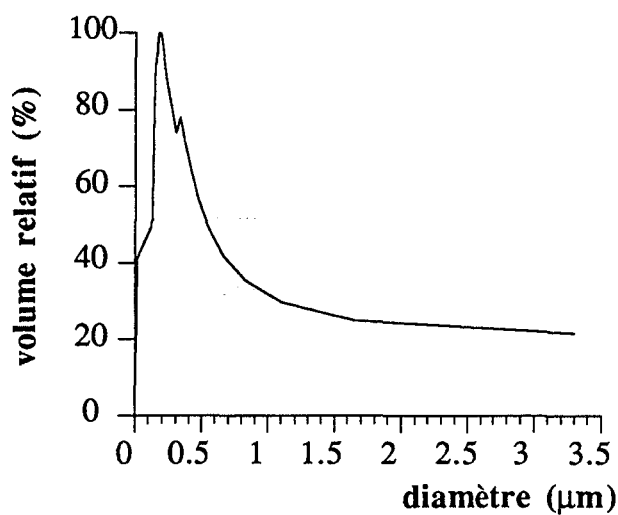


Figure I.8b. : distribution granulométrique du titanate de baryum calciné pendant deux heures à 850 C.

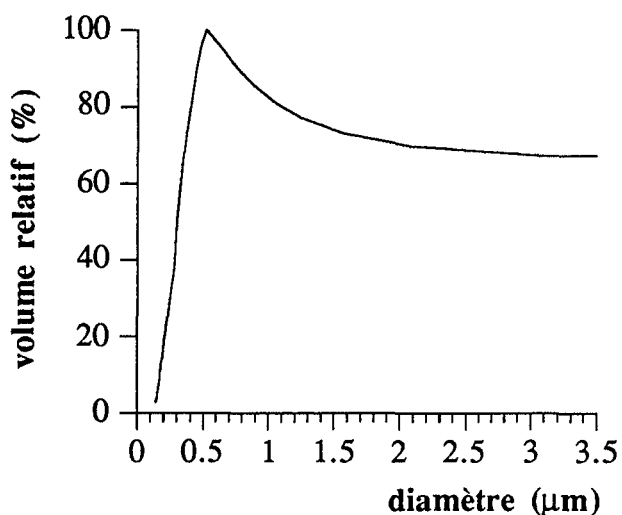


Figure I.8c. : distribution granulométrique du titanate de baryum calciné pendant deux heures à 950 C.

En ce qui concerne le titanate de baryum non calciné, le diamètre moyen correspondant au maximum de la courbe de distribution (figure I.8a.) est $0,17 \mu\text{m}$, ce qui est compatible avec la valeur déduite de la mesure de surface spécifique ($d = 0,12 \mu\text{m}$).

Pour l'échantillon calciné pendant 2 heures à 850 C (figure I.8b.), on n'observe pas de différence notable par rapport au titanate de baryum non calciné (figure I.8a.). Pourtant la surface spécifique a diminué ($S \approx 4 \text{ m}^2/\text{g}$ soit $d \approx 0,26 \mu\text{m}$) et l'on constate par microscopie que les grains ont grossi (figure I.7b.), mais peut-être pas suffisamment pour donner une mesure granulométrique nettement différente.

Quant à l'échantillon calciné pendant 2 heures à 950 C , il conduit à des résultats moins bien reproductibles que dans le cas des échantillons précédents. Il existe probablement des agglomérats difficiles à casser, ce qui perturbe les mesures.

On remarque néanmoins (figure I.8c.) que la distribution est nettement décalée vers les diamètres de grains supérieurs (on obtient un diamètre moyen d'environ $0,6 \mu\text{m}$). Ce diamètre est inférieur à celui calculé à partir de la surface BET ($S = 1 \text{ m}^2/\text{g}$ soit $d \approx 1 \mu\text{m}$) ; cela s'explique si l'on considère qu'à cette température, la formation de joints de grains est probablement loin d'être négligeable.

III.3.2. Conclusion

L'analyse granulométrique donne donc des indications complémentaires des mesures de surface spécifique. Cependant, le fait que la distribution d'un échantillon calciné pendant deux heures soit très peu différente de celle de la poudre initiale (alors que la surface spécifique varie) montre que les résultats ne sont pas suffisamment précis pour permettre le suivi correct du grossissement de grains.

IV. Conclusion du chapitre

Au cours de ce premier chapitre, nous avons décrit les conditions expérimentales choisies pour l'étude du grossissement de grains du titanate de baryum.

Des poudres ayant des rapports Ba/Ti différents ont été préparées par imprégnation à sec de la poudre initiale de titanate de baryum ; des analyses complémentaires (diffraction des rayons X, spectroscopie ESCA, fluorescence X) ont montré que les poudres, jusqu'à une quantité limite de baryum introduit, sont monophasées, le baryum ajouté se répartissant de façon homogène au sein de la poudre.

En vue de l'étude cinétique expérimentale du grossissement de grains, ces différents échantillons seront calcinés à 850 C , sous une atmosphère contrôlée en vapeur d'eau, oxygène et dioxyde de carbone.

Ainsi, les contraintes physico-chimiques, c'est-à-dire les paramètres qui peuvent

influer sur la concentration en défauts dans le solide, et que nous étudierons de manière approfondie, sont donc :

- le rapport Ba/Ti (la stoechiométrie en baryum et titane de l'oxyde),
- la pression partielle d'oxygène, qui fixe la stoechiométrie en oxygène de l'oxyde,
- les pressions partielles de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, qui contrôlent la concentration en défauts extrinsèques (ions hydroxydes et carbonates) à la surface du solide.

Toute l'étude sera menée en faisant varier l'une de ces contraintes physico-chimiques, les autres étant maintenues constantes.

Enfin, à l'issue de diverses expériences (mesure de surface spécifique, mesure granulométrique, observation au microscope électronique à balayage), il est apparu que la mesure de la surface spécifique des échantillons calcinés était la méthode la plus appropriée pour suivre quantitativement le grossissement de grains au cours d'une calcination isotherme.

Néanmoins, les surfaces à évaluer étant relativement faibles ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), il est nécessaire de faire plusieurs mesures par échantillon afin d'avoir une précision suffisante pour la suite de l'étude. Nous choisissons donc la surface spécifique comme grandeur caractéristique du grossissement de grains, sachant que trois mesures au moins sont faites par échantillon (on améliore ainsi la précision, l'erreur passant de 10 à 5 %).

Chapitre II

Chapitre II : étude cinétique expérimentale de la chute de surface spécifique du titanate de baryum

Au cours de ce chapitre, nous rappellerons comment l'on peut modéliser la chute de surface spécifique d'un oxyde binaire, avant d'aborder le cas du titanate de baryum, qui est un oxyde ternaire, en nous intéressant en particulier à la contribution des joints de grains dans la réduction de surface spécifique.

Nous préciserons ensuite la méthodologie utilisée pour l'étude cinétique du grossissement de grains, puis nous présenterons les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence des contraintes physico-chimiques sur ce phénomène.

I. Modélisation de la réduction de surface spécifique

I.1. Rappels bibliographiques

Le phénomène de grossissement de grains est dû à l'excès d'énergie de surface que possède un solide pulvérulent par rapport au même solide massique. L'exothermicité de la chute de surface spécifique a d'ailleurs été mise en évidence dans le cas du dioxyde de titane anatase et de certaines alumines de transition [5]. Ainsi, sous l'effet d'une activation thermique, une poudre tend à évoluer vers son état le plus stable, c'est-à-dire son état d'énergie ou de surface minimale.

Les modèles classiques proposés pour interpréter quantitativement le frittage de céramiques à haute température reposent sur des calculs géométriques qui décrivent l'évolution de la taille des cols de croissance formés entre deux grains en contact, selon la situation représentée sur la figure II.1.

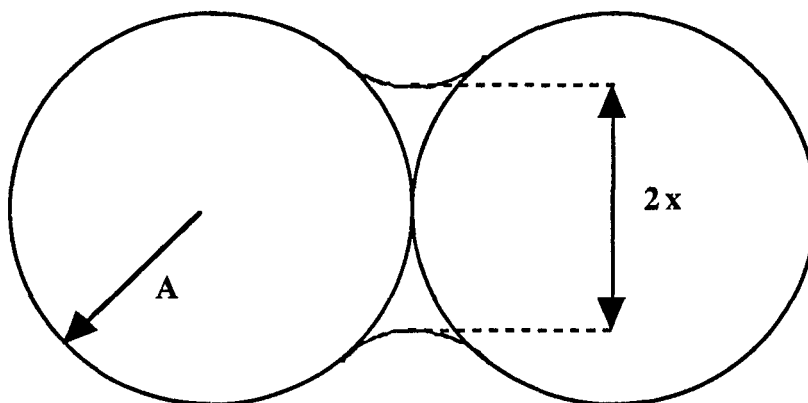


Figure II.1. : représentation schématique de deux particules sphériques. Formation des cols de croissance.

Ils conduisent à des lois de la forme [6, 7] :

$$\left(\frac{x}{R_0}\right)^u = B t \quad (2.1.)$$

où : x est le rayon du col de croissance
 R_0 est le rayon des grains sphériques
 B est un coefficient qui dépend de la température et de la géométrie du système
 u est un exposant caractéristique du phénomène limitant du transport de matière (diffusion en surface, en volume, aux joints de grains, évaporation-condensation, ...).

Des hypothèses analogues conduisent également à des lois du type [8] :

$$\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^\gamma = K t \quad (2.2.)$$

où : ΔS est la variation de surface spécifique à l'instant t
 S_0 est la surface initiale
 γ dépend du phénomène de transport de matière.

Par exemple, $\gamma = 3,5$ dans le cas d'une diffusion superficielle [9].

Cependant, des résultats expérimentaux ont montré [10, 11] que les exposants u ou γ ne sont pas de vraies constantes, ils dépendent en toute rigueur de la valeur de (x/R_0) donc de l'avancement du système.

De plus, différents phénomènes de transport de matière peuvent avoir lieu simultanément [9], ce qui rend difficile l'interprétation de γ .

Ainsi, ces modèles présentent des inconvénients : ils nécessitent des hypothèses géométriques strictes ; de plus, ils ne prennent pas en compte l'influence des contraintes physico-chimiques qui doivent jouer sur les coefficients B ou K . Aucun modèle n'explicite ces variations, ils ne permettent donc pas d'interpréter l'effet de l'atmosphère gazeuse ni celui de la stoechiométrie Ba/Ti dans le cas du titanate de baryum.

Ces modèles s'avèrent donc insuffisants pour rendre compte de façon satisfaisante du processus de grossissement de grains qui nous intéresse. Aussi, allons-nous décrire dans la suite une approche différente du problème.

I.2. Le mécanisme de chute de surface spécifique

I.2.1. Cas général

Ce mécanisme a d'abord été proposé par Hébrard et al [12] dans le cas du dioxyde de titane anatase, puis transposé à d'autres oxydes tels que l'alumine [13], le dioxyde de zirconium [14] et le dioxyde de cérium [15]. Une suite d'étapes élémentaires permet de rendre compte du transport d'une unité de construction du solide, de zones à rayon de courbure positif ($R > 0$: la surface convexe des grains) vers des zones à rayon de courbure négatif ($R < 0$: les cols de croissance dans les zones de raccordement des grains), selon la représentation de la figure II.2.

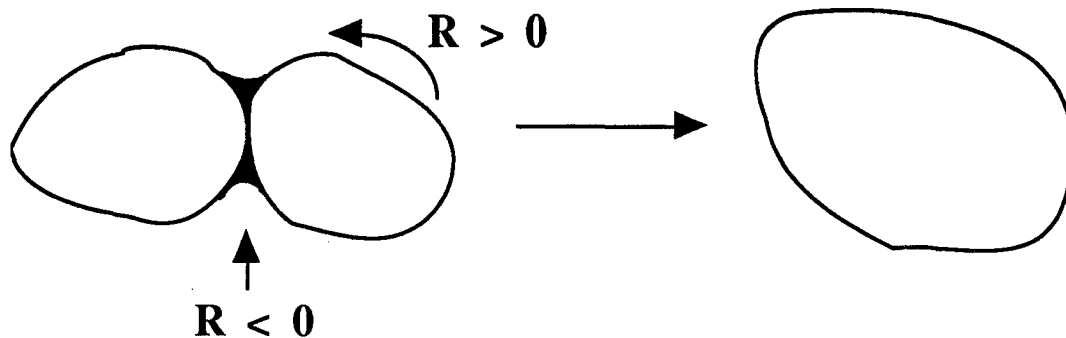


Figure II.2. : évolution de deux grains au cours du phénomène de grossissement.

Ce transport de matière est dû à l'existence d'un gradient de rayon de courbure à la surface des grains, qui induit un gradient dans les concentrations en défauts ponctuels en équilibre avec l'atmosphère gazeuse des zones à rayon de courbure positif vers les zones à rayon de courbure négatif.

Il est à noter que sur la figure II.2. sont schématisés des grains de forme quelconque, le modèle ne nécessitant en effet aucune hypothèse géométrique.

I.2.2. Cas du titanate de baryum

I.2.2.1. Influence des joints de grains

La figure II.2. représente le cas où la coalescence de deux grains de petite taille donne naissance à un grain unique plus gros. C'est ce que l'on observe avec des poudres de grande surface spécifique ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) telles que le dioxyde de titane anatase ou le dioxyde de cérium [12, 15].

Cependant, dans le cas du titanate de baryum (qui a une surface spécifique relativement faible, inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$), nous avons vu précédemment (Chapitre I) que des joints de grains

se forment au bout de quelques heures de calcination. L'évolution du système est schématisée sur la figure II.3. La surface spécifique diminue non seulement par suite du grossissement de grains, mais aussi à cause de l'augmentation de la taille des joints de grains.

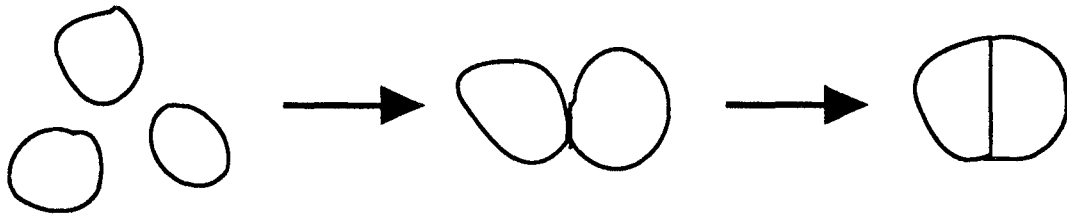


Figure II.3. : évolution d'une poudre de faible surface spécifique : formation de joints de grains.

Afin d'évaluer la contribution de ces joints de grains dans la mesure de la surface spécifique, nous avons calculé la valeur de la surface BET en fonction du rayon des grains et des joints de grains, pour des grains sphériques (ceux du titanate de baryum étudié le sont). Le détail du calcul est représenté en Annexe A.3. ; il conduit à l'expression suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho r} \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}}{4 - \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}\right)^2 \left(2 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}\right)} \quad (2.3.)$$

où : r est le rayon des grains
 a est le rayon des joints de grains
 ρ est la masse volumique de l'oxyde.

A partir de l'équation (2.3.), nous pouvons considérer deux cas limites, pour lesquels la surface BET satisfait à l'équation (1.1.), valable pour des grains sphériques individuels :

- 1) si $a \approx r$, c'est-à-dire si les deux grains initiaux sont pratiquement reliés suivant leur diamètre par un joint de grains, pour ne former qu'une sphère.
- 2) si $a \approx 0$, c'est-à-dire si la taille du joint de grains est faible, ce qui revient approximativement à des grains individuels.

D'après les observations par microscopie (Chapitre I), nous pouvons considérer que jusqu'à un avancement maximal S de l'ordre de $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (soit environ pour 3 ou 4 heures de calcination), nous sommes dans le cas limite n° 2.

La surface spécifique mesurée est donc représentative de la taille des grains. Au-delà, les joints de grains contribuent de façon non négligeable à la chute de la surface spécifique.

La situation est résumée sur la figure II.4., qui représente l'évolution de la surface spécifique du titanate de baryum en fonction du temps de calcination, et les contributions respectives de la coalescence et des joints de grains à cette évolution.

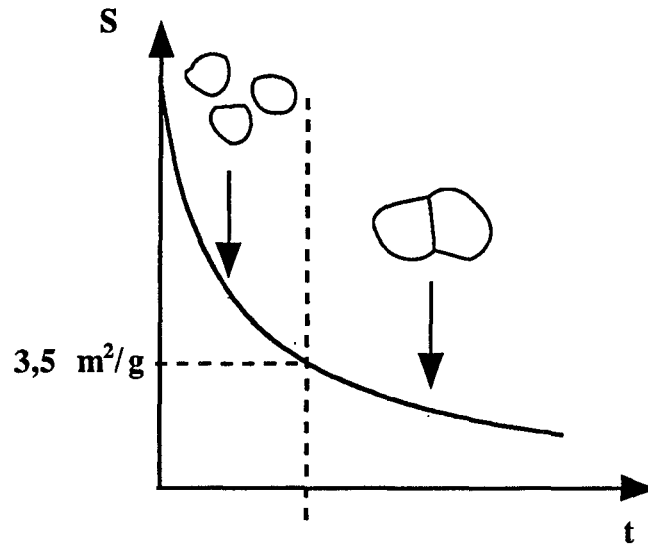


Figure II.4. : évolution de la surface spécifique du titanate de baryum en fonction du temps de calcination. Contributions du grossissement de grains et des joints de grains.

Ainsi, dans la suite de l'étude cinétique, et notamment pour le calcul des vitesses expérimentales de chute de surface, nous nous limiterons à la première partie des courbes cinétiques surface spécifique-temps. C'est d'ailleurs dans cette partie que les variations de vitesse sont les plus importantes et significatives.

1.2.2.2. Evolution structurale du titanate de baryum lors des calcinations

Des clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés sur des échantillons calcinés à 850 C pendant des durées différentes.

La figure II.5. représente l'évolution de la raie 200 du titanate de baryum (tel que le rapport Ba/Ti est égal à 0,986) en fonction du temps de calcination. Cette raie est simple dans la phase cubique et se dédouble dans la phase quadratique. On peut constater sur le diffractogramme de la figure II.5. que l'échantillon initial est cubique mais que la raie 200 va en se dédoublant, en formant un massif qui s'élargit pour des durées de calcination croissantes.

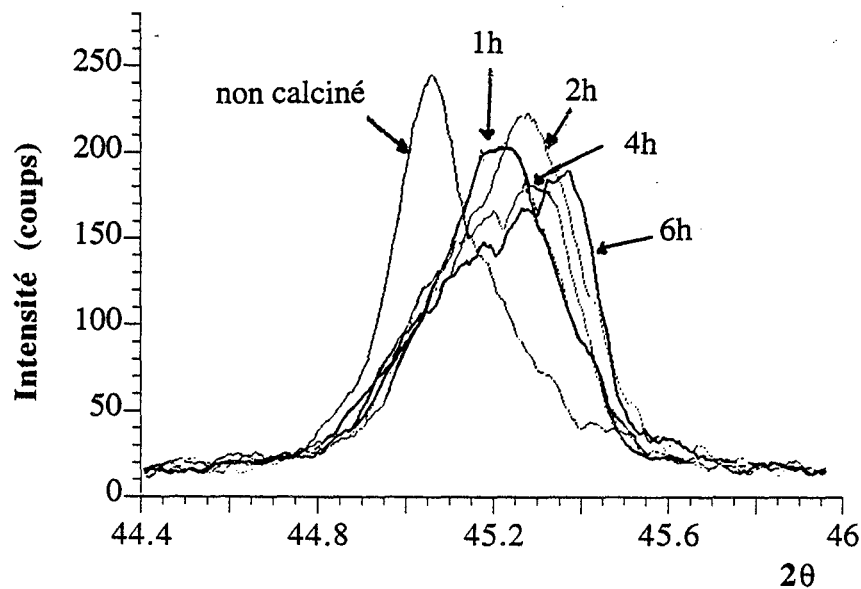


Figure II.5. : évolution de la raie 200 du titanate de baryum en fonction de la durée de calcination à 850 C.

Cela signifie que le réseau cristallin subit une certaine distorsion au cours de la calcination et qu'il apparaît une distribution des paramètres de maille a et c dans la poudre.

Il a d'ailleurs été montré [16, 17] que la maille apparaît globalement cubique pour un diamètre moyen d des grains inférieur ou égal à $0,1 \mu\text{m}$ environ. Quand d augmente, le rapport c/a augmente car la maille devient quadratique, cet accroissement de l'écart entre a et c se traduisant par un dédoublement des raies 200 et 002 sur les clichés de diffraction des rayons X.

II. Méthodologie générale de l'étude cinétique

Nous présentons ici la démarche qui permet d'obtenir la vitesse d'évolution d'une grandeur caractéristique du grossissement de grains (taille des grains, surface spécifique, ...) en fonction des contraintes physico-chimiques (pressions partielles de gaz dans l'atmosphère de calcination, stoechiométrie, proportion de dopant, ...).

Expérimentalement, il est facile de parvenir à des courbes cinétiques telles que celles de la figure II.6., qui donnent par exemple les variations de la surface spécifique avec le temps de calcination en isotherme, à une température T fixée, et pour différentes valeurs d'une contrainte physico-chimique P_1 , toutes les autres étant maintenues constantes.

Les courbes continues de la figure II.6. sont obtenues par ajustement des points expérimentaux à l'aide d'une fonction $S(t)$ appropriée, par exemple de la forme [18] :

$$\frac{S - S_a}{S_0 - S_a} = (1 + At)^n \quad (2.4.)$$

- où : S est la surface spécifique à l'instant t
 S_0 est la surface spécifique au temps $t = 0$ (voir Annexe A.2.VI)
 S_a est l'asymptote vers laquelle semble tendre la surface spécifique, que nous déterminerons pour un temps de calcination très long
 A et n sont des coefficients qui correspondent à la meilleure corrélation possible pour chaque courbe.

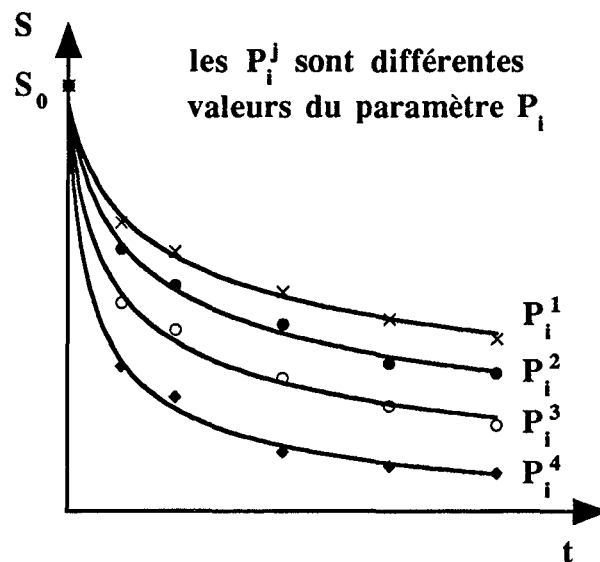


Figure II.6. : variations de la surface spécifique avec le temps de calcination, pour différentes valeurs d'une contrainte physico-chimique P_i .

A partir d'une telle fonction $S(t)$, il est aisé de calculer la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique, qui s'écrit :

$$\frac{dS}{dt} = nA (S - S_a)^{1 - (1/n)} (S_0 - S_a)^{1/n} \quad (2.5.)$$

On peut alors représenter les variations de la vitesse dS/dt en fonction de la surface spécifique S (figure II.7.), pour chaque valeur de la contrainte physico-chimique P_i .

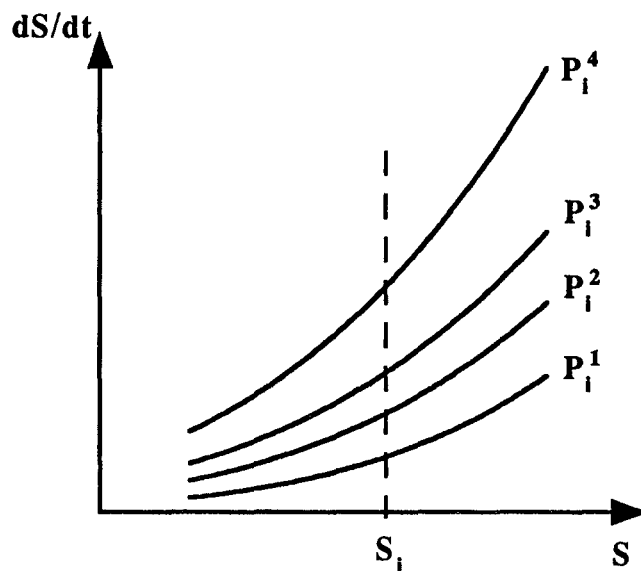


Figure II.7. : variations de la vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la surface spécifique, pour les différentes valeurs de la contrainte physico-chimique P_i .

Si l'on considère les ordonnées obtenues sur ce faisceau de courbes pour une valeur donnée de la surface S , on constate que l'on obtient les variations de la vitesse dS/dt en fonction de l'une des contraintes physico-chimiques P_i , comme le montre la figure II.8.

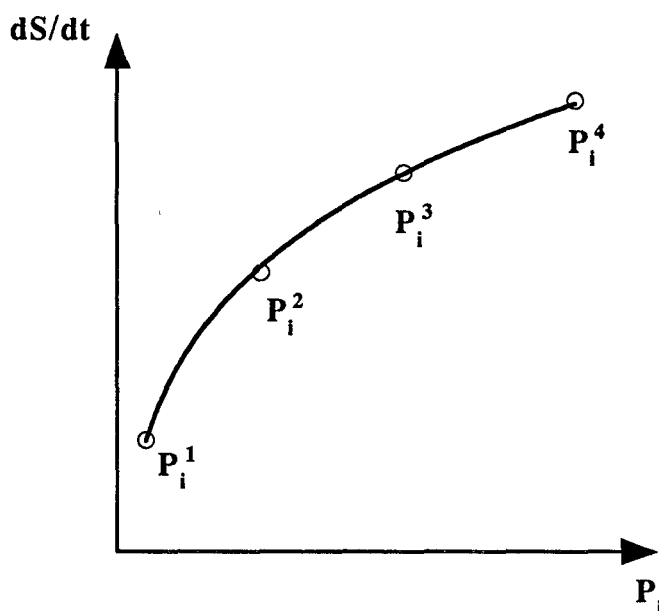


Figure II.8. : variation de la vitesse de chute de surface spécifique avec la contrainte P_i .

On peut procéder de la même manière pour toutes les contraintes physico-chimiques influant sur le système étudié.

La vitesse s'écrit donc sous la forme :

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_S = g(S, P_i, T) \quad (2.6.)$$

Ce sont les variations de cette vitesse expérimentale (calculée pour un avancement S fixé) avec chaque contrainte P_i , qu'il faut comparer aux expressions possibles de la vitesse théorique calculée pour le modèle de grossissement de grains choisi.

Ce modèle est constitué d'étapes élémentaires mettant en jeu les défauts ponctuels du solide et l'atmosphère gazeuse environnante. Il doit rendre compte du transport d'unités de construction de l'oxyde de zones à rayon de courbure positif vers des zones à rayon de courbure négatif.

Il conduit à une vitesse exprimée par le transport d'unités de construction dN/dt , où N est le nombre d'unités de construction transportées par unité de temps ; cette vitesse s'exprime en fonction des contraintes physico-chimiques. Elle est reliée à la vitesse expérimentale dS/dt par la relation suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dV} \frac{dV}{dN} \frac{dN}{dt} \quad (2.7.)$$

où : dS/dV est un facteur de forme, constant pour un avancement S fixé
 dV/dN est le volume molaire de l'oxyde, donc une constante également.

Ainsi, pour un avancement S donné, la vitesse exprimée par la variation de la surface spécifique, est directement proportionnelle à celle exprimée par le transport des unités de construction.

La comparaison entre ces vitesses, la vitesse expérimentale en dS/dt avec la vitesse théorique en dN/dt , doit donc permettre de valider le modèle physico-chimique.

III. Etude expérimentale de l'influence des contraintes physico-chimiques sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum

D'après les résultats du Chapitre I, nous avons choisi la surface spécifique des poudres calcinées à 850 C comme grandeur caractéristique du grossissement de grains. Trois mesures au moins ont été effectuées pour chaque échantillon, compte tenu des valeurs assez faibles des

surfaces spécifiques considérées.

III.1. Influence de l'atmosphère gazeuse

III.1.1. La vapeur d'eau

La figure II.9. représente l'évolution de la surface spécifique du titanate de baryum initial en fonction du temps de calcination et de la pression de vapeur d'eau, chacune des pressions partielles d'oxygène et de dioxyde de carbone étant fixée à 1333 Pa.

Nous remarquons que la vapeur d'eau a un effet accélérateur sur la chute de surface spécifique. L'écart entre les courbes est faible mais significatif, compte tenu des erreurs expérimentales, indiquées par les barres d'erreur reportées sur la figure II.9.

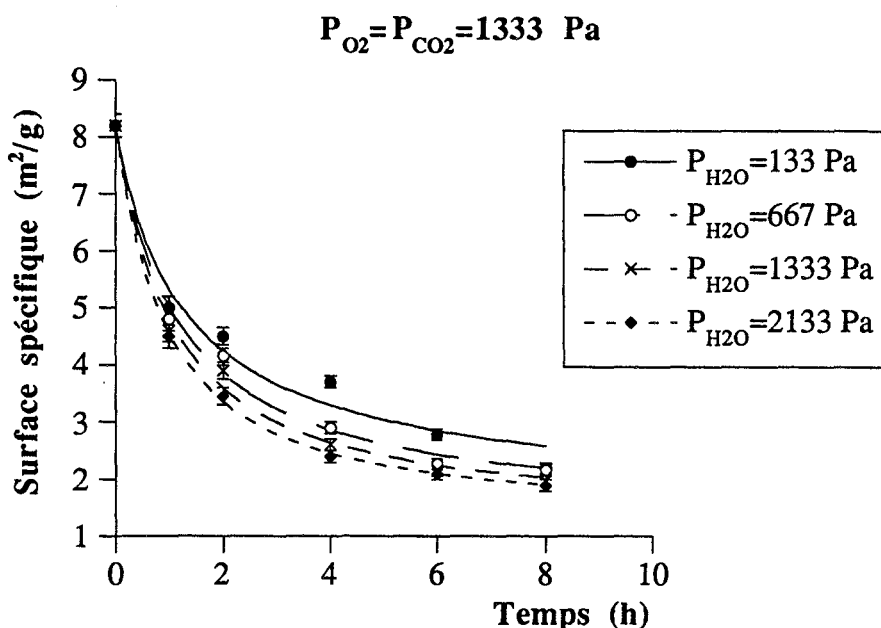


Figure II.9. : surface spécifique du titanate de baryum en fonction du temps de calcination à 850 C, pour différentes pressions de vapeur d'eau.

Sur la figure II.10., nous avons représenté la vitesse de chute de surface spécifique dS/dt pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau, pour un avancement $S = 5,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

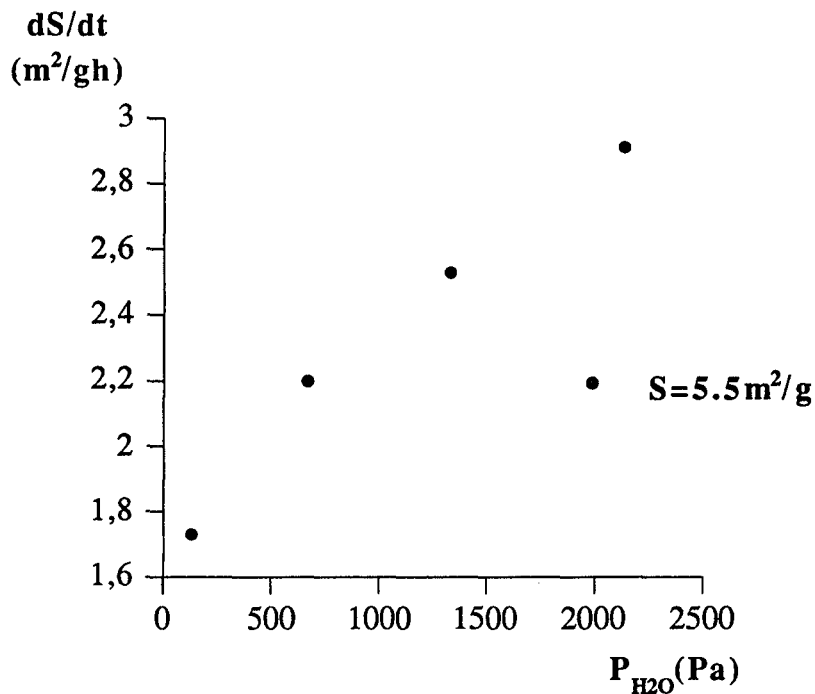


Figure II.10. : vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la pression de vapeur d'eau, pour un avancement S de 5,5 m²/g.

III.1.2. L'oxygène

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure II.11., la pression de vapeur d'eau étant fixée à 1333 Pa (figure II.11a.) ou 133 Pa (figure II.11b.), la pression de dioxyde de carbone est de 1333 Pa dans les deux cas.

Les barres d'erreur indiquées sur les figures II.11a. et II.11b. montrent qu'il n'y a pas de différences significatives dans la variation de la surface spécifique en fonction de la pression d'oxygène. Nous pouvons donc seulement conclure que l'oxygène a peu ou pas d'influence sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum.

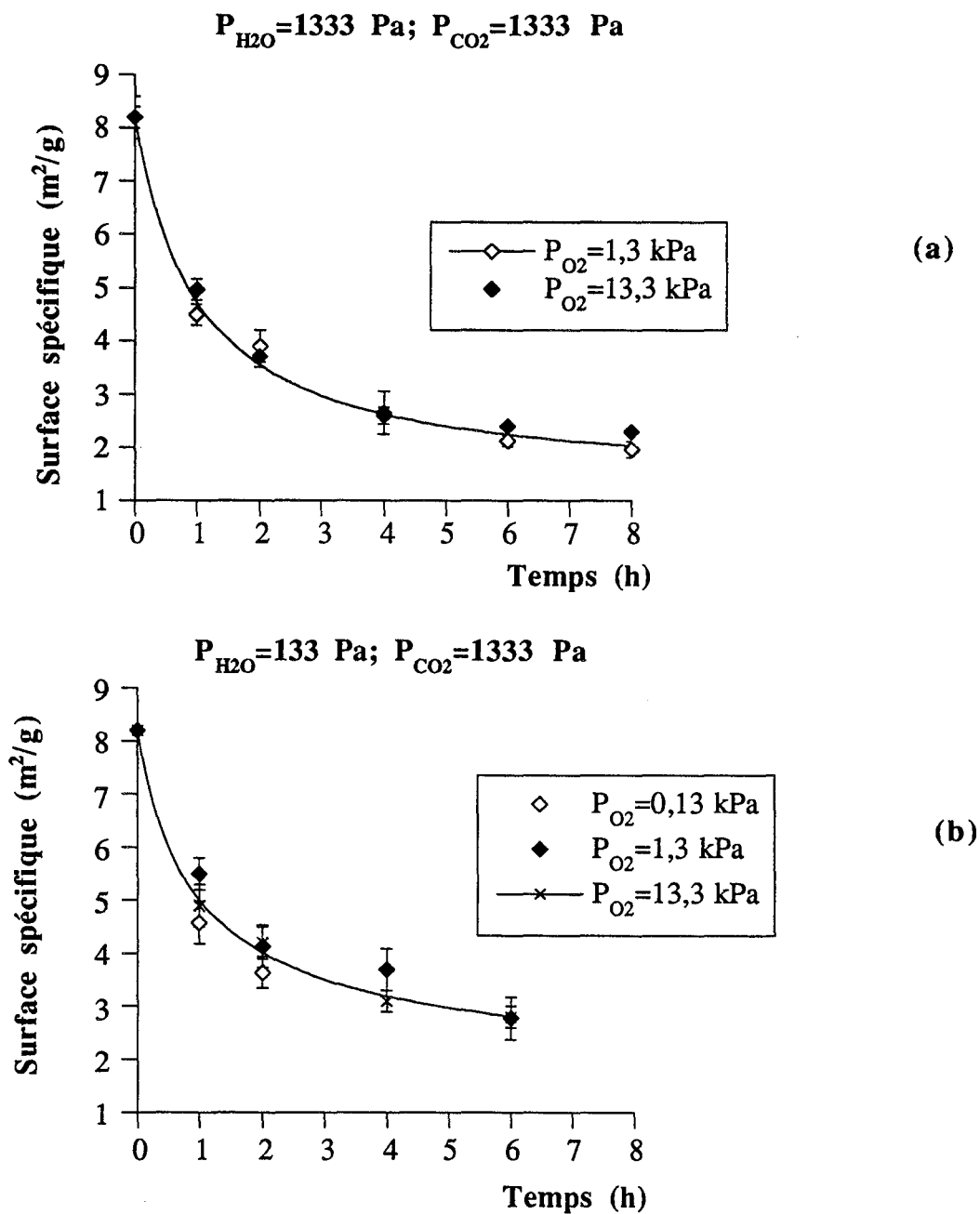


Figure II.11. : surface spécifique du titanate de baryum en fonction du temps de calcination à 850 C, pour différentes pressions d'oxygène et pour une pression de vapeur d'eau de 1333 Pa (a) ou 133 Pa (b) ($P_{CO_2} = 1333 \text{ Pa}$).

III.1.3. Le dioxyde de carbone

Les mesures ont été effectuées pour des pressions de dioxyde de carbone fixées à 1333 Pa ou 13333 Pa. D'après la figure II.12., le dioxyde de carbone semblerait avoir un effet légèrement accélérateur pour une ou deux heures de calcination, mais les points expérimentaux se confondent après quatre heures de calcination.

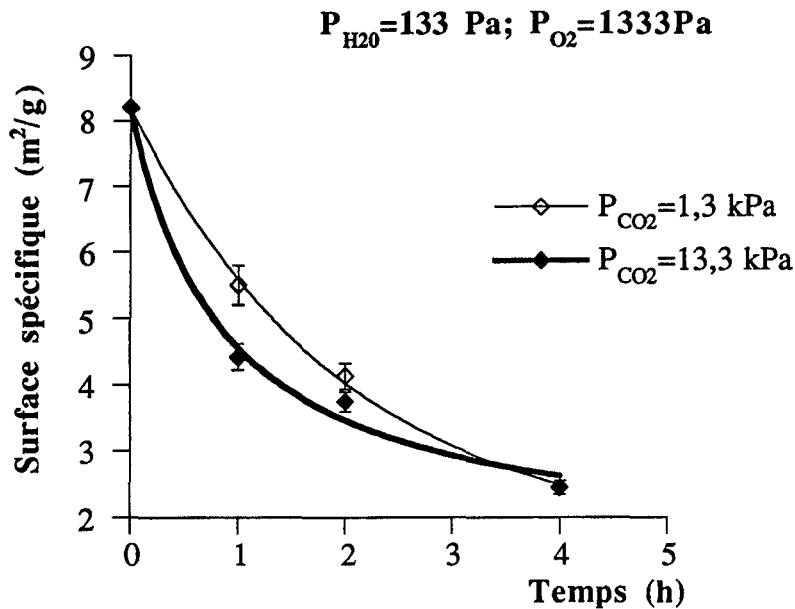


Figure II.12. : surface spécifique du titanate de baryum en fonction du temps de calcination à 850 C, pour différentes pressions de dioxyde de carbone.

Là encore, nous ne pouvons pas conclure précisément quant à l'influence du dioxyde de carbone.

Remarque :

Aucune phase carbonate n'a été détectée par diffraction des rayons X, qui aurait pu donner lieu à une décomposition susceptible de justifier le léger effet du dioxyde de carbone pendant les deux premières heures de calcination.

III.2. Influence du rapport Ba/Ti

La stoechiométrie en baryum et titane a une grande influence sur la microstructure des céramiques de titanate de baryum frittées à haute température (1200 C-1400 C) [19-22].

Dans les céramiques riches en titane, il y a formation d'une phase liquide à partir de 1320 C, $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ [22], qui favorise la croissance des grains, qui est alors très rapide (le diamètre des grains atteint des valeurs supérieures à 25 μm). A des températures plus basses au contraire, les grains restent fins et homogènes.

En ce qui concerne les céramiques stoechiométriques ou riches en baryum, la taille des grains dans les céramiques telles que le rapport Ba/Ti est supérieur à 1 est légèrement plus élevée que dans les céramiques stoechiométriques, dans les mêmes conditions de frittage [20]. Ces céramiques stoechiométriques ou riches de baryum conservent néanmoins des grains fins (de diamètre inférieur à 2 μm), quelle que soit la température de frittage.

Nous retrouvons cette évolution à plus basse température, dans le cadre de notre étude. En effet, la figure II.13. montre les variations de la surface spécifique du titanate de baryum à différentes stoechiométries en fonction du temps de calcination et du rapport Ba/Ti, les pressions de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone étant fixées à 1333 Pa chacune.

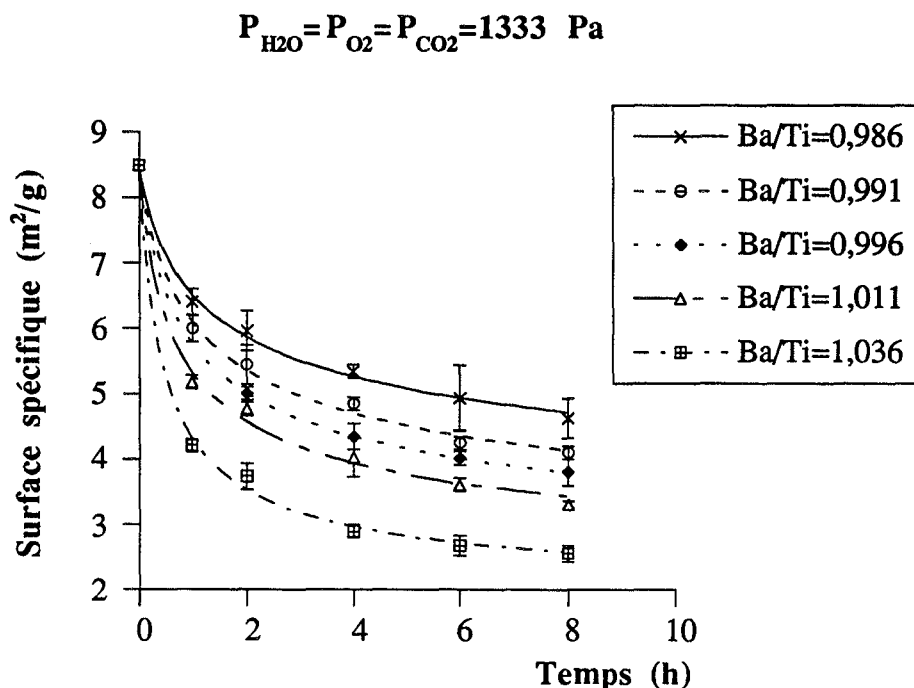


Figure II.13. : surface spécifique du titanate de baryum enrichi en fonction du temps de calcination à 850 C ; influence du rapport Ba/Ti.

L'échantillon tel que le rapport Ba/Ti est égal à 0,986 est l'échantillon de référence dopé avec de l'acide acétique seul (cf. Chapitre I).

Nous pouvons remarquer que l'augmentation du rapport Ba/Ti favorise la chute de surface spécifique. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le cas de l'échantillon tel que le rapport Ba/Ti est égal à 1,036, dans lequel du tetraoxotitanate de dibaryum a été détecté par diffraction des rayons X.

Nous avons également vérifié l'influence de la vapeur d'eau, de l'oxygène et du dioxyde de carbone sur la poudre telle que le rapport Ba/Ti est égal à 1,011. Les résultats sont donnés pour la vapeur d'eau sur la figure II.14. et confirment l'effet accélérateur de la vapeur d'eau. De plus, comme dans le cas de la poudre initiale, l'oxygène et le dioxyde de carbone n'ont pas d'effet notable.

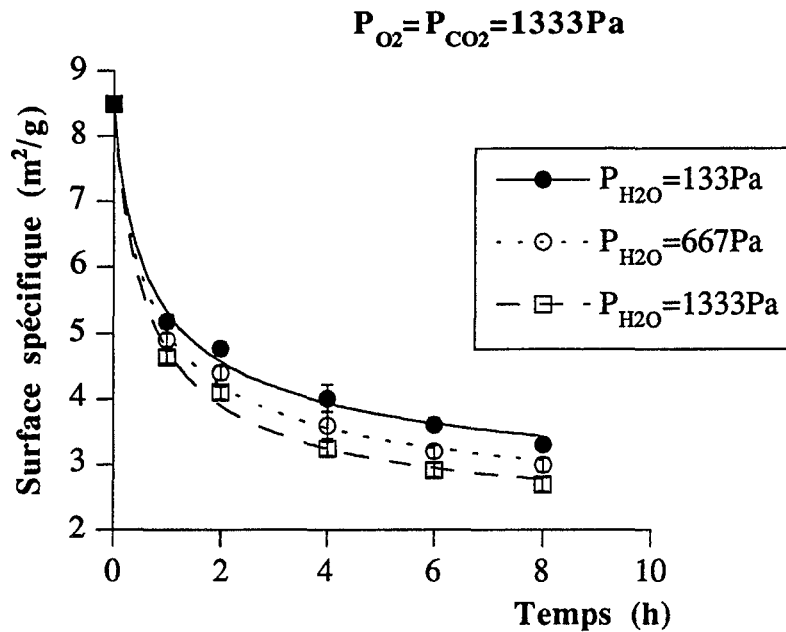


Figure II.14. : surface spécifique du titanate de baryum tel que $Ba/Ti = 1,011$, en fonction du temps de calcination à 850 C ; influence de la pression de vapeur d'eau.

Ces vérifications sont importantes car elles montrent que le modèle physico-chimique devra s'appliquer quelle que soit la stoechiométrie en baryum et titane (dans la mesure où les poudres restent monophasées).

III.3. Conclusion

Les expériences décrites dans ce paragraphe ont mis en évidence l'effet accélérateur de la pression partielle de vapeur d'eau sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum, et ce quel que soit le rapport Ba/Ti . Par contre, l'oxygène et le dioxyde de carbone n'ont pas d'effet notable. Cet effet, s'il existe, est sans doute faible par rapport à celui de la vapeur d'eau, aussi est-il difficile de le déceler de façon significative, d'autant plus que la variation totale de la surface spécifique est relativement faible (de 8 à $2 \text{ m}^2/\text{g}$ environ).

Par ailleurs, nous avons constaté qu'un rapport Ba/Ti croissant favorise également la chute de surface spécifique du titanate de baryum, donc le grossissement de grains.

IV. Conclusion du chapitre

Au cours de ce second chapitre, nous avons décrit la méthodologie générale de la modélisation de l'évolution texturale des solides divisés. En ce qui concerne le titanate de baryum, pour lequel il y a formation de joints de grains et non pas uniquement grossissement de grains, nous avons vu que leur contribution à la chute de surface spécifique pouvait être

négligée jusqu'à environ 3 heures de calcination. C'est donc dans cet intervalle de temps (c'est-à-dire pour un avancement maximum S égal à $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ environ) que nous nous placerons pour l'étude cinétique de la chute de surface due à la coalescence.

Enfin, l'étude expérimentale de l'influence de contraintes physico-chimiques (autres que la température) sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum a montré un effet accélérateur de la vapeur d'eau et du rapport Ba/Ti, l'oxygène et le dioxyde de carbone n'ayant quant à eux pas d'effet significatif.

Chapitre III

Chapitre III : modélisation physico-chimique du grossissement de grains du titanate de baryum

Le mécanisme de grossissement de grains (c'est-à-dire de chute de surface spécifique) présenté dans ce chapitre met en jeu les éléments de structure et les défauts ponctuels du solide considéré.

La résolution du système d'équations différentielles issues du modèle conduit, moyennant des approximations, à des lois de vitesse théoriques que nous tenterons de confronter aux résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédent, afin de valider ce modèle.

Il est donc nécessaire, dans un premier temps, d'identifier les défauts ponctuels du titanate de baryum, que nous devons prendre en compte dans l'écriture des étapes élémentaires constituant le mécanisme.

I. Les défauts ponctuels du titanate de baryum

I.1. Les défauts intrinsèques

De nombreux auteurs se sont intéressés aux défauts ponctuels des titanates de baryum et de strontium, ces deux solides ayant une structure cristalline analogue, la structure perovskite. Dans cette structure [23], les ions baryum (ou strontium) et oxygène forment une maille cubique à faces centrées, le baryum aux sommets du cube et l'oxygène au centre des faces. L'ion titane, plus petit, est au centre de la maille, dans un site octaédrique (figure III.1.). Les défauts interstitiels sont donc très improbables dans le réseau du titanate de baryum.

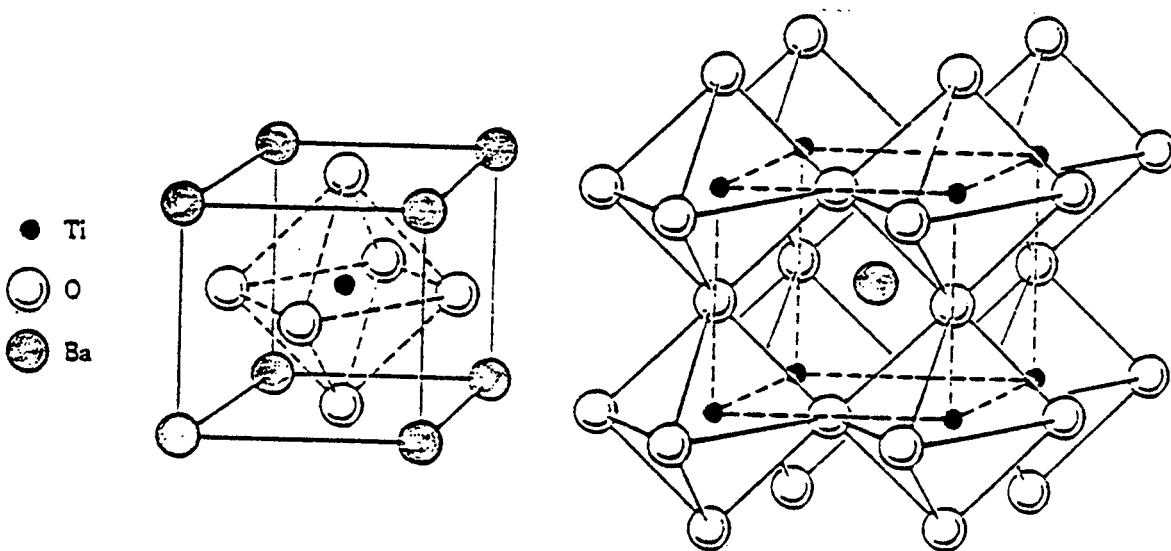


Figure III.1. : position des ions dans la structure perovskite idéale (d'après [23]).

Des mesures de densité et d'effet Hall [24] réalisées sur des céramiques de titanate de strontium SrTiO_3 ont montré que les lacunes d'oxygène deux fois ionisées sont les défauts prédominants pour expliquer la sous-stoechiométrie en oxygène. Elles sont notées $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ dans la notation de Kröger-Vink [25] que nous utiliserons dans tout le texte.

De nombreuses études de la non-stoechiométrie du titanate de baryum ont fait l'objet de la mesure des variations de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène [26-32]. Elles ont donné les résultats représentés sur la figure III.2. (pour des échantillons polycristallins à l'état de céramique).

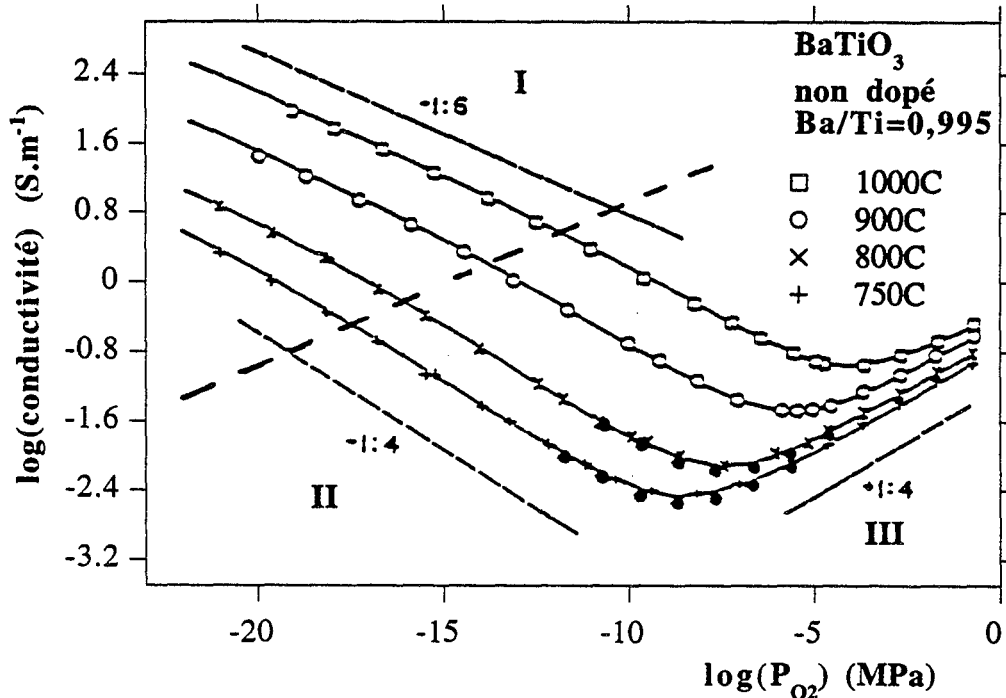


Figure III.2. : influence de la pression partielle d'oxygène et de la température sur la conductivité d'une céramique de titanate de baryum non dopée (d'après [29]).

Ces travaux montrent qu'à faible pression d'oxygène (domaines I et II sur la figure III.2.), la conductivité décroît quand la pression d'oxygène augmente, et la semi-conductivité est de type n, tandis que quand la pression d'oxygène est supérieure à 10^{-5} MPa environ (domaine III), la conductivité augmente quand la pression d'oxygène augmente, et la semi-conductivité est de type p.

Dans le domaine de pression d'oxygène qui correspond aux calcinations ($P_{\text{O}_2} \geq 10^{-3}$ MPa), le titanate de baryum est donc un semi-conducteur de type p.

Des mesures de conductivité en isotherme à 500 C (voire Annexe A.2.IX.), sous différentes pressions partielles d'oxygène, sur des échantillons précédemment calcinés pendant six heures à 850 C, nous ont permis de le vérifier. La figure III.3. montre bien que la conductance des échantillons croît avec la pression d'oxygène.

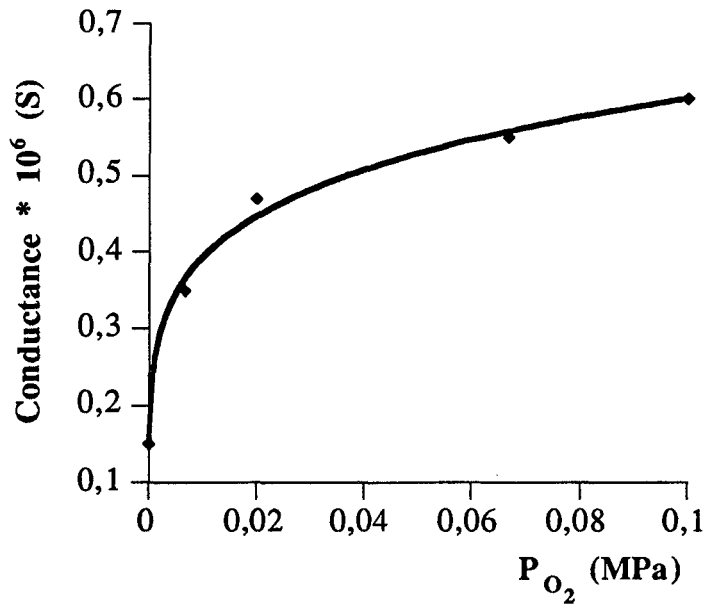


Figure III.3. : influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité du titanate non dopé à 500 C.

L'équilibre du solide avec l'oxygène peut donc s'écrire :



De plus, la poudre étudiée étant déficitaire en baryum ($Ba/Ti = 0,986$), nous considérerons également des lacunes de baryum, $V_{Ba}^{\bullet\bullet}$, puisque les défauts interstitiels sont peu probables dans le réseau du titanate de baryum. Ces lacunes de baryum peuvent être associées à des lacunes d'oxygène pour former des défauts neutres associés $(V_O V_{Ba})^x$, mentionnés dans la littérature pour justifier le fait que le rapport Ba/Ti n'a pas d'influence sur la conductivité [24, 27, 29].

I.2. Les défauts extrinsèques : ions hydroxydes

Comme dans le cas d'oxydes déjà étudiés (le dioxyde de titane anatase [12], l'alumine [13] ou la zircone [14]), la vapeur d'eau favorise le grossissement de grains du titanate de baryum. Des études par spectroscopie infra-rouge [33-35] et thermodesorption [36] sur des céramiques de titanate de baryum ont mis en évidence la présence de groupes hydroxydes en surface. Ces espèces forment alors des défauts ponctuels notés OH_O^{\bullet} , et résultent de l'adsorption dissociative de molécules d'eau.

Nous avons vérifié l'existence de tels défauts à la surface de la poudre étudiée grâce à deux techniques : la spectrométrie de masse (Annexe A.2.III.) et la spectroscopie infra-rouge (Annexe A.2.X.).

1.2.1. La spectrométrie de masse

Nous rappelons ici des résultats mentionnés précédemment (Chapitre I, paragraphe II.), qui montrent que lors du chauffage de la poudre, l'analyse par spectrométrie de masse permet d'identifier des dégagements d'eau et de dioxyde de carbone.

Ces départs correspondent à l'élimination de l'eau adsorbée (eau moléculaire pour le départ à basse température (163 C), ions hydroxydes plus fortement liés ensuite (400-700 C)) et à la décarbonatation de la surface de la poudre (les espèces carbonatées provenant vraisemblablement de l'interaction du titanate de baryum avec le dioxyde de carbone de l'air).

1.2.2. Spectroscopie infra-rouge

1.2.2.1. Résultats expérimentaux

Les premières analyses ont été réalisées sur de la poudre enrichie et non enrichie en baryum, sous air, par réflexion diffuse. La figure III.4. montre le spectre obtenu avec du titanate de baryum non enrichi : la large bande entre 3700 et 2500 cm^{-1} , ainsi que la bande fine à 1640 cm^{-1} indiquent la présence d'eau adsorbée sous forme d'ions hydroxydes et d'eau moléculaire.

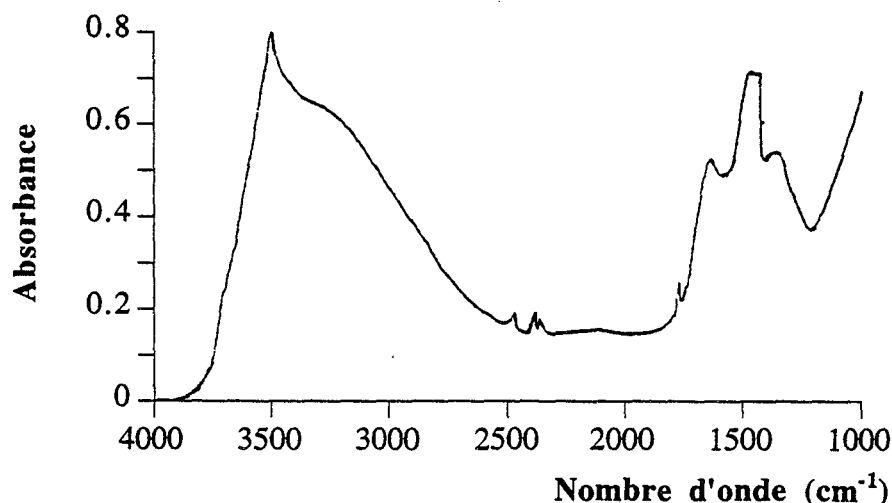


Figure III.4. : spectre d'absorption infra-rouge de la poudre initiale de titanate de baryum obtenu sous air par réflexion diffuse.

Par ailleurs, la bande fine à 1750 cm^{-1} , caractéristique de la double liaison C = O, et les bandes situées à 1450, 1350 et 1000 cm^{-1} peuvent être attribuées aux carbonates (de type monodenté) adsorbés à la surface de la poudre.

Le tableau III.1. rassemble les domaines des fréquences de vibration des carbonates adsorbés ainsi que les vibrations correspondantes (d'après [37]).

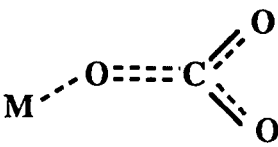
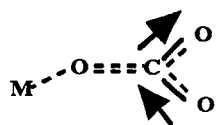
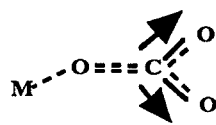
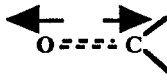
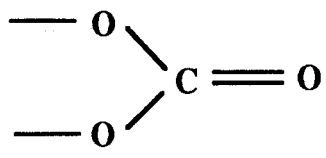
Type de carbonate	Domaines de fréquences (cm ⁻¹) et vibrations correspondantes		
<p>monodenté</p> 	<p>1530-1470</p>  <p>Vibration de valence assymétrique</p>	<p>1370-1300</p>  <p>Vibration de valence symétrique</p>	<p>1080-1040</p>  <p>Vibration de la liaison C=O</p>
<p>organique</p> 	<p>1750</p> <p>C = O</p> <p>Vibration de la liaison C=O</p>		

Tableau III.1. : domaines de fréquences et vibrations des carbonates adsorbés d'après [37].

Les spectres des poudres de stoechiométries différentes et prétraitées à 500 C (figure III.5.) sont très semblables entre eux et à celui de la poudre initiale, les seules différences étant la quantité d'eau adsorbée plus faible (à cause du traitement thermique à 500 C qui en a éliminé une partie) et l'apparition vers 2850 cm⁻¹ de bandes correspondant aux liaisons C - H, provenant sans doute de l'acétate de baryum utilisé pour la préparation des poudres.

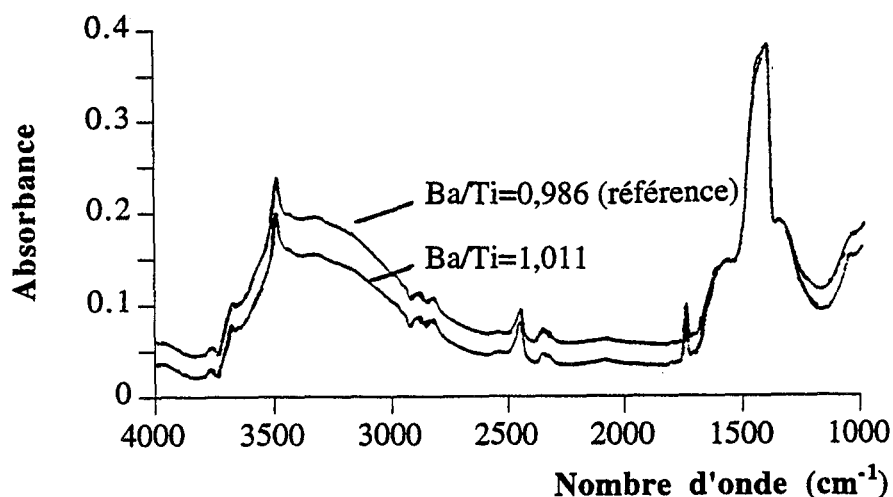


Figure III.5. : spectres d'absorption infra-rouge de poudres de titanate de baryum enrichies en baryum et prétraitées à 500 C, obtenus sous air par réflexion diffuse.

Une étude plus précise a été réalisée par transmission sur des pastilles fines de titanate de baryum enrichies ou non en baryum et dégazées sous vide à différentes températures. Le dispositif expérimental est décrit à l'Annexe A.2.X.

Après dégazage de la poudre initiale pendant une heure à 450 C, deux bandes dues aux ions hydroxydes apparaissent distinctement à 3675 et 3470 cm^{-1} . La première bande s'atténue après un dégazage à 600 C, la bande à 3470 cm^{-1} n'étant pas affectée par l'élévation de température. La figure III.6. représente la zone du spectre correspondant aux ions hydroxydes. Nous pouvons alors supposer l'existence de deux sites de surface I et II pour les ions hydroxydes, donnant lieu aux bandes situées respectivement à 3675 et 3470 cm^{-1} , les espèces du site II étant plus fortement liées que celles du site I.

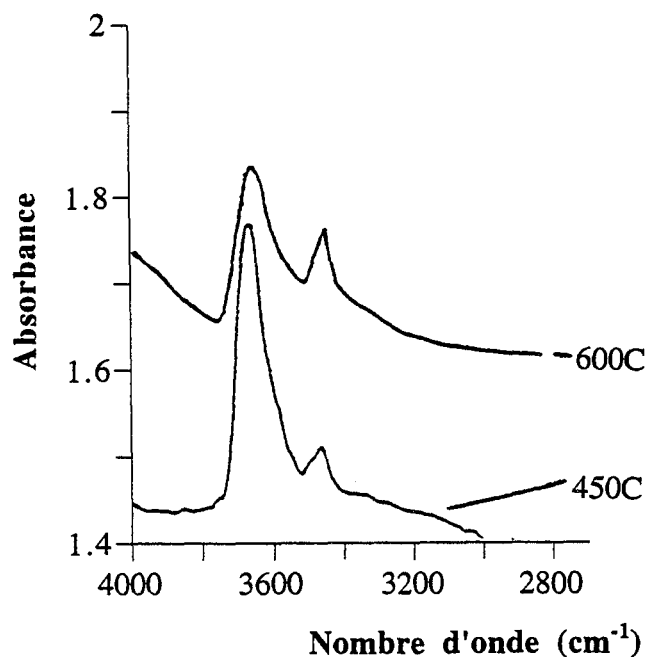


Figure III.6. : spectres d'absorption infra-rouge de la poudre de titanate de baryum initiale, dégazée sous vide à 450 C et 600 C, dans la zone correspondant aux ions hydroxydes.

En ce qui concerne les poudres enrichies en baryum et dégazées à 450 C, une représentation détaillée de la zone correspondant aux ions hydroxydes est donnée sur la figure III.7. Nous retrouvons les deux bandes observées sur la poudre initiale, avec cependant un dédoublement de la première bande en deux bandes à 3685 et 3670 cm^{-1} environ, la bande à 3470 cm^{-1} restant inchangée.

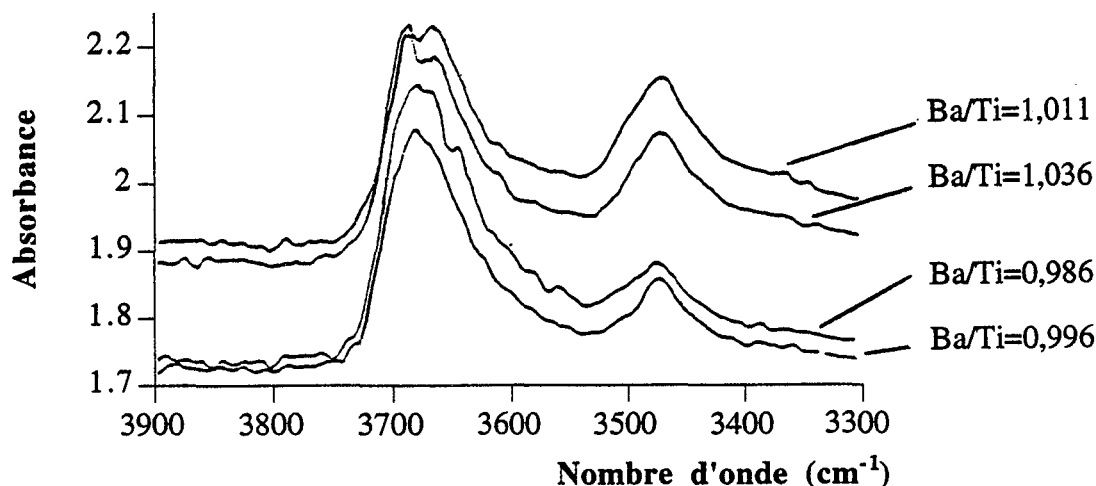


Figure III.7. : spectres d'absorption infra-rouge de différentes poudres de titanate de baryum enrichies en baryum et dégazées sous vide à 450 C, dans la zone correspondant aux ions hydroxydes.

1.2.2.2. *Interprétation*

D'après la littérature concernant la présence d'eau sur le dioxyde de titane [38-41], les bandes à 3685 et 3670 cm^{-1} pourraient être attribuées à des liaisons Ti - OH entre les ions titane en surface du titanate de baryum et les ions hydroxydes.

La bande à 3470 cm^{-1} , correspondant à des espèces vraisemblablement plus fortement liées, pourrait être due, quant à elle, à des ions hydroxydes présents à l'intérieur du réseau du titanate de baryum (et non pas seulement en surface). De tels défauts donnent en effet une bande à 3485 cm^{-1} environ dans les monocristaux de titanate de baryum [42]. On peut remarquer sur la figure III.7. que lorsque le rapport Ba/Ti croît, l'intensité de cette bande augmente par rapport à celle des bandes correspondant aux ions hydroxydes plus faiblement liés.

De plus, différents auteurs mentionnent le fait que l'hydrogène peut se dissoudre sous forme de protons H^+ dans le réseau d'oxydes ternaires tels que BaTiO_3 [36, 42, 43], SrTiO_3 [44], SrCeO_3 [45, 46] ou SrZrO_3 [47].

Ces protons, liés à des ions oxygène du réseau, forment des ions hydroxydes $\text{OH}_\text{O}^\bullet$.

La présence d'ions hydroxydes dans le réseau de la poudre étudiée est d'ailleurs très probable, compte tenu de la présence d'eau lors de sa synthèse (synthèse hydrothermale à partir d'hydroxyde de baryum).

I.3. Conclusion

D'après l'étude bibliographique et les résultats expérimentaux décrits précédemment, nous considérerons donc les défauts ponctuels suivants :

- lacunes d'oxygène $V_O^{\bullet\bullet}$ et trous d'électrons h^\bullet libres,
- lacunes de baryum $V_{Ba}^{\bullet\bullet}$ associées à des lacunes d'oxygène sous forme de défauts neutres du type $(V_O V_{Ba})^x$,
- ions hydroxydes en site oxygène OH_O^\bullet .

II. Le mécanisme de chute de surface

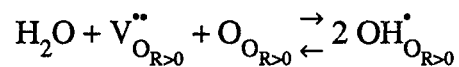
II.1. Description

Le mécanisme proposé par Hébrard [12] pour un oxyde binaire a été adapté au cas de l'oxyde ternaire étudié. Huit étapes élémentaires (au lieu de 6 pour un oxyde binaire) sont ici nécessaires pour décrire le transport des ions baryum, titane et oxygène de zones à rayon de courbure positif ($R > 0$) vers des zones à rayon de courbure négatif ($R < 0$). Les ions hydroxydes sont inclus dans le modèle pour tenir compte de l'effet catalytique de la vapeur d'eau. Les éléments de structure du titanate de baryum, représentés en utilisant la notation de Kröger-Vink, sont rassemblés dans le tableau III.2.

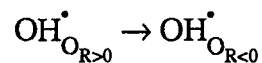
Elément de structure	Notation
Ba ²⁺ en site baryum	Ba _{Ba} ^x
Ti ⁴⁺ en site titane	Ti _{Ti} ^x
O ²⁻ en site oxygène	O _O ^x
Lacune de baryum	V _{Ba} ^{''}
Lacune de titane	V _{Ti} ^{''''}
Lacune d'oxygène	V _O ^{••}
Lacunes associées	(V _O V _{Ba}) ^x
OH ⁻ en site oxygène	OH _O [•]

Tableau III.2. : éléments de structure du titanate de baryum.

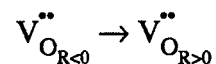
- 1) Adsorption dissociative de l'eau dans les zones à $R > 0$:



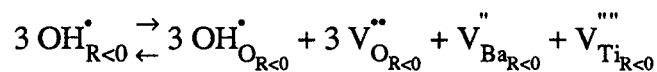
- 2) Diffusion des ions hydroxydes créés vers les zones à $R < 0$:



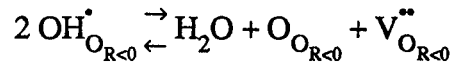
ou diffusion des lacunes d'oxygène en sens inverse :



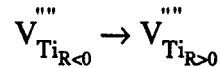
- 3) Création de lacunes cationiques en $R < 0$:



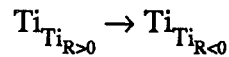
4) Désorption de l'eau en $R < 0$:



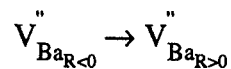
5) Diffusion des lacunes de titane formées en $R < 0$ vers les zones $R > 0$:



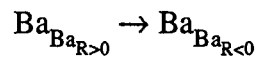
ou diffusion des ions titane en sens inverse :



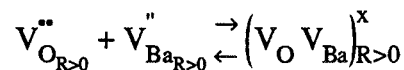
6) Diffusion des lacunes de baryum formées en $R < 0$ vers les zones à $R > 0$:



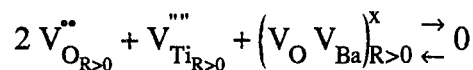
ou diffusion des ions baryum en sens inverse :



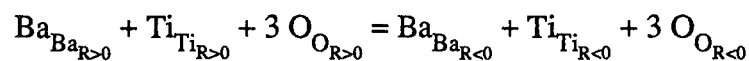
7) Formation de lacunes associées neutres en $R > 0$ pour tenir compte de ce défaut mentionné dans la littérature :



8) Réaction de Schottky d'annihilation des lacunes en $R > 0$:



La combinaison linéaire des huit équations bilan correspondant à ces équations quasi-chimiques (en multipliant la première par 3, la seconde par 6 et la quatrième par 3) conduit au bilan suivant :



Cette équation bilan traduit bien le transport d'une unité de construction d'une zone à rayon de courbure positif vers une zone à rayon de courbure négatif.

Nous allons maintenant développer les calculs cinétiques qui permettent d'obtenir les

lois de vitesse théoriques de transport de matière, en fonction des pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène, et du rapport Ba/Ti.

II.2. Détermination des vitesses théoriques à partir du modèle

II.2.1. Les notations

Les notations utilisées pour les concentrations superficielles des différents éléments de structure sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll}
 \left(\text{OH}_\text{O}^\bullet\right) = a & \left(\text{OH}_\text{O}^\bullet\right)_{\text{R}>0} = a^+ & \left(\text{OH}_\text{O}^\bullet\right)_{\text{R}<0} = a^- \\
 \left(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\right) = b & \left(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{R}>0} = b^+ & \left(\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{R}<0} = b^- \\
 \left(\text{V}_\text{Ba}^{\bullet\bullet}\right) = c & \left(\text{V}_\text{Ba}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{R}>0} = c^+ & \left(\text{V}_\text{Ba}^{\bullet\bullet}\right)_{\text{R}<0} = c^- \\
 \left(\text{V}_\text{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}\right) = d & \left(\text{V}_\text{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_{\text{R}>0} = d^+ & \left(\text{V}_\text{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}\right)_{\text{R}<0} = d^- \\
 \left(\text{V}_\text{O} \text{V}_\text{Ba}\right) = e & \left(\text{V}_\text{O} \text{V}_\text{Ba}\right)_{\text{R}>0} = e^+ & \\
 h^* = p & &
 \end{array}$$

II.2.2. Expressions des constantes d'équilibre et de la vitesse des étapes élémentaires

En considérant égales à 1 les activités des éléments normaux du réseau Ba_{Ba}, Ti_{Ti}, O_O, les constantes d'équilibre des réactions élémentaires s'écrivent :

$$K_1 = \left(\frac{(a^+)}{P_{\text{H}_2\text{O}}(b^+)} \right)_e$$

$$K_3 = \left[(b^-)^3 (c^-)(d^-) \right]_e$$

$$K_4 = \left[P_{\text{H}_2\text{O}} \frac{(b^-)}{(a^-)^2} \right]_e$$

$$K_7 = \left[\frac{(e)}{(c^+)(b^+)} \right]_e$$

$$K_8 = \left[\frac{1}{(b^+)(d^+)(e)} \right]_e$$

et pour les étapes de diffusion, nous avons : $K_2 = K_5 = K_6 = 1$.

L'indice "e" indique que les concentrations figurant dans les constantes K_i correspondent à l'équilibre de la réaction considérée.

Par ailleurs la constante de l'équilibre (E.1.) (équilibre de l'oxyde avec l'oxygène gazeux) est :

$$K_{eq} = \left(\frac{p^2}{(P_{O_2}^{1/2})(b)} \right)_e$$

Cette constante d'équilibre varie avec le rayon de courbure. Nous considérerons que cet équilibre est toujours réalisé.

Nous pouvons maintenant exprimer les vitesses des différentes étapes élémentaires, en faisant apparaître l'écart à l'équilibre.

Pour les réactions chimiques, nous avons :

$$v_1 = k_1 P_{H_2O} (b^+) - k_1' (a^+)^2 = k_1 P_{H_2O} (b^+) \left[1 - \frac{(a^+)^2}{K_1 P_{H_2O} (b^+)} \right]$$

de même :

$$v_3 = k_3 (a^-)^3 \left[1 - \frac{(c^-)(d^-)(b^-)^3}{K_3} \right]$$

$$v_4 = k_4 (a^-)^2 \left[1 - P_{H_2O} \frac{(b^-)}{K_4 (a^-)^2} \right]$$

$$v_7 = k_7 (b^+) (c^+) \left[1 - \frac{(e)}{K_7 (b^+) (c^+)} \right]$$

$$v_8 = k_8 (e) (d^+) (b^+)^2 \left[1 - \frac{1}{K_8 (b^+)^2 (d^+) (e)} \right]$$

k_i et k'_i sont respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses (on a la relation $K_i = k_i/k'_i$).

En ce qui concerne les étapes de diffusion (2), (5) et (6), la vitesse est le flux de diffusion, 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) [48]. Ainsi, pour l'étape (2) par exemple, nous avons :

$$J_2 = D_2 \frac{a^+ - a^-}{l(r)}$$

où : D_2 est le coefficient de diffusion des ions hydroxydes
 $l(r)$ représente la longueur moyenne des parcours de diffusion des espèces.

A un avancement donné (c'est-à-dire pour une surface spécifique fixée), $l(r)$ est une constante et l'on peut écrire :

$$J_2 = v_2 = k_2 (a^+ - a^-)$$

De même, pour les étapes (5) et (6) :

$$v_5 = k_5 (d^- - d^+)$$

$$v_6 = k_6 (c^- - c^+)$$

II.2.3. Le système d'équations

Si l'on exprime le bilan de toutes les espèces créées et consommées par les différentes réactions, nous obtenons les neuf équations suivantes :

$$\frac{d(a^+)}{dt} = 2 V_1 - V_2$$

$$\frac{d(a^-)}{dt} = V_2 - 2 V_4$$

$$\frac{d(b^+)}{dt} = -V_1 + V_2 - V_7 - 2 V_8$$

$$\frac{d(b^-)}{dt} = -V_2 + 3 V_3 + V_4$$

$$\frac{d(c^+)}{dt} = V_6 - V_7$$

$$\frac{d(c^-)}{dt} = V_3 - V_6$$

$$\frac{d(d^+)}{dt} = V_5 - V_8$$

$$\frac{d(d^-)}{dt} = V_3 - V_5$$

$$\frac{d(e)}{dt} = V_7 - V_8$$

A ce système, on ajoute l'équation d'électroneutralité obtenue en considérant que la surface du solide est électriquement neutre. Cette équation s'écrit :

$$[h^\cdot] + [OH_O^\cdot] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] = 2[V_{Ba}^{\cdot\cdot}] + 4[V_{Ti}^{\cdot\cdot\cdot}]$$

soit : $p + a + 2 b = 2 c + 4 d$, ou encore, puisque les concentrations totales sont sensiblement égales aux concentrations dans les zones à $R > 0$:

$$p + a^+ + 2 b^+ = 2 c^+ + 4 d^+$$

La vitesse globale de transport d'une unité de construction d'une zone à rayon de courbure négatif est V_8 .

La résolution du système constitué des équations différentielles décrites ci-dessus, de l'équation d'électroneutralité et de l'équilibre du solide avec l'oxygène (donc 11 équations) donnerait les variations des concentrations des différentes espèces (au nombre de 9), et donc de la vitesse V_8 avec le temps. Cette résolution est impossible dans le cas général, aussi est-il nécessaire de faire des approximations.

II.2.4. Les approximations

Les approximations sont les suivantes :

1. Les vitesses sont calculées dans le cas des régimes purs, c'est-à-dire limités par une étape infiniment lente par rapport aux autres, prise loin de l'équilibre, toutes les autres étapes étant considérées comme étant toujours à l'équilibre. Chaque solution correspondant à une étape limitante définit un régime cinétique. On montre alors que le système est pseudo-stationnaire [48] et donc que les concentrations des espèces intermédiaires sont constantes, de même que la vitesse de l'étape limitante.

Les vitesses des différentes étapes élémentaires ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par :

$$\frac{V_1}{3} = \frac{V_2}{6} = V_3 = \frac{V_4}{3} = V_5 = V_6 = V_7 = V_8$$

2. L'étape limitante étant prise loin de l'équilibre, cela permet de négliger, dans cette étape, la vitesse de la réaction inverse devant celle de la réaction directe, ce qui simplifie l'expression de la vitesse à calculer.

On aura par exemple :

$$V_1 \approx k_1 P_{H_2O} (b^+)$$

(cela revient à négliger dans la parenthèse, l'écart à l'équilibre devant 1).

3. Nous utiliserons également l'approximation de Brouwer des défauts chargés majoritaires, qui consiste à ne considérer que les termes prépondérants dans chaque membre de l'équation de neutralité électrique. Cela conduit à six cas de Brouwer :

$$n^\circ 1) \quad p = 2 c^+$$

$$n^\circ 4) \quad b^+ = 2 d^+$$

$$n^\circ 2) \quad p = 4 d^+$$

$$n^\circ 5) \quad a^+ = 2 c^+$$

$$n^\circ 3) \quad b^+ = c^+$$

$$n^\circ 6) \quad a^+ = 4 d^+$$

4. L'influence de la stoechiométrie en baryum et titane sur la vitesse de chute de surface spécifique est prise en compte par l'intermédiaire d'un rapport ρ défini par :

$$\rho = \frac{\left[\left(\text{Ba}_{\text{Ba}} \right)^x \right]}{\left[\left(\text{Ti}_{\text{Ti}} \right)^x \right]} = \frac{1 - \left[\text{V}_{\text{Ba}}'' \right] - \left[\left(\text{V}_{\text{O}} \text{V}_{\text{Ba}} \right)^x \right]}{1 - \left[\text{V}_{\text{Ti}}''' \right]} \quad (3.1.)$$

Nous supposons qu'il vaut :

$$\text{i) } \rho = 1 - \left[\text{V}_{\text{Ba}}'' \right] \text{ (soit } \left[\text{V}_{\text{Ba}}'' \right] \gg \left[\left(\text{V}_{\text{O}} \text{V}_{\text{Ba}} \right)^x \right] \text{ et } \left[\text{V}_{\text{Ti}}''' \right] \ll 1)$$

ou :

$$\text{ii) } \rho = 1 - \left[\left(\text{V}_{\text{O}} \text{V}_{\text{Ba}} \right)^x \right] \text{ (soit } \left[\left(\text{V}_{\text{Ba}} \text{V}_{\text{O}} \right)^x \right] \gg \left[\text{V}_{\text{Ba}}'' \right] \text{ et } \left[\text{V}_{\text{Ti}}''' \right] \ll 1) \text{ quand le rapport Ba/Ti est inférieur à 1.}$$

et :

$$\text{iii) } \rho = 1 / \left(1 - \left[\text{V}_{\text{Ti}}''' \right] \right) \text{ (soit } \left[\text{V}_{\text{Ba}}'' \right] + \left[\left(\text{V}_{\text{O}} \text{V}_{\text{Ba}} \right)^x \right] \ll 1) \text{ quand le rapport Ba/Ti est supérieur à 1.}$$

Les cas i) et ii) reviennent à négliger la concentration en lacunes de titane devant 1 quand l'oxyde est sous-stoechiométrique en baryum, et à ne considérer qu'un seul type de lacunes de baryum (libres ou associées).

Quand le rapport Ba/Ti est supérieur à 1 au contraire (cas iii)), on considère que les lacunes de baryum sont à teneur négligeable devant 1, les lacunes de titane étant alors majoritaires.

II.2.5. Exemple de résolution

Nous allons détailler un exemple de calcul de vitesse. Considérons le régime cinétique limité par l'étape (5) du mécanisme (la diffusion des lacunes de titane), dans le cas de Brouwer n° 5, et pour ρ satisfaisant à la relation ii) (défauts associés prépondérants devant les lacunes de baryum libres).

La vitesse globale v_g est alors :

$$v_8 = v_5 \approx k_5 (d^-)$$

si l'on néglige la réaction inverse de l'étape (5).

En écrivant que toutes les autres étapes sont à l'équilibre, nous pouvons utiliser toutes les constantes K_i définies précédemment. De plus, il n'y a pas de gradient de concentration pour les étapes de diffusion (2) et (6), d'où : $(a^+) = (a^-)$ et $(c^+) = (c^-)$.

Nous en déduisons que :

$$(d^-) = \frac{K_3 P_{H_2O}^3}{K_4 (a^+)^6 (c^+)}$$

et :

$$(a^+)(c^+) = \frac{K_1}{K_7} P_{H_2O} (1 - \rho)$$

or :

$$(a^+) = 2 (c^+)$$

d'où :

$$(d^-) = \frac{1}{2^{4/3}} K_3 K_1^{-7/3} K_4^{-3} K_7^{7/3} (1 - \rho)^{-7/3} P_{H_2O}^{2/3}$$

et donc :

$$v_8 = \frac{k_5}{2^{4/3}} (1 - \rho)^{-7/3} K_1^{-7/3} K_3 K_4^{-3} K_7^{7/3} P_{H_2O}^{2/3}$$

On peut effectuer le même type de calculs pour les huit étapes limitantes possibles, dans chacun des six cas de Brouwer, et pour chaque expression de ρ . Les calculs conduisent donc à 3 x 48 lois de vitesse possibles. Elles sont rassemblées dans les

tableaux III.3a. et III.3b. $\left[V_{Ba}'' \right] \gg \left[(V_O V_{Ba})^x \right]$, III.4a. et III.4b. $\left[(V_O V_{Ba})^x \right] \gg \left[V_{Ba}'' \right]$,

III.5a. et III.5b. $\left[V_{Ti}''' \right] \gg \left[V_{Ba}'' \right] + \left[(V_O V_{Ba})^x \right]$.

Cas de Brouwer	$(h \cdot) = 2 \left(V_{Ba}'' \right)$	$(h \cdot) = 4 \left(V_{Ti}'' \right)$	$(V_o \cdot) = \left(V_{Ba}'' \right)$
(1)	$V_8 = \frac{4}{3} k_1 (1-p)^2 K_e^{-1} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = \frac{16^{1/7}}{3} k_1 (1-p)^{-2/7} (K_7 K_8)^{\frac{2}{7}} K_e^{-\frac{1}{7}} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_1 (1-p) P_{H_2O}$
(2)	$V_8 = \frac{1}{3} k_2 (1-p) K_1^{1/2} K_e^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$V_8 = \frac{4^{1/7}}{6} k_2 (1-p)^{-1/7} K_1^{1/2} (K_7 K_8)^{\frac{1}{7}} K_e^{-\frac{1}{14}} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/28}$	$V_8 = \frac{1}{6} k_2 (1-p)^{-1/2} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}$
(3)	$V_8 = 8 k_3 (1-p)^3 K_1^{3/2} K_e^{-3/2} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-3/4}$	$V_8 = 4^{3/7} k_3 (1-p)^{-3/7} K_1^{3/2} (K_7 K_8)^{\frac{3}{7}} K_e^{-\frac{3}{14}} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-3/28}$	$V_8 = k_3 (1-p)^3 K_1^{3/2} P_{H_2O}^{3/2}$
(4)	$V_8 = \frac{4}{3} k_4 (1-p)^2 K_1 K_e^{-1} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = \frac{4^{2/7}}{3} k_4 (1-p)^{-2/7} K_1 (K_7 K_8)^{-2/7} K_e^{-1/7} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_4 (1-p) K_1 P_{H_2O}$
(5)	$V_8 = \frac{1}{3} k_5 (1-p)^{-7} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_e^3 P_{O_2}^{3/2}$	$V_8 = 16^{-3/7} k_5 (1-p)^{-1/7} K_1^{-1} K_3 K_4^{-3} (K_7 K_8)^{6/7} K_e^{3/7} P_{O_2}^{3/14}$	$V_8 = k_5 (1-p)^{-4} K_3 (K_1 K_4)^{-3}$
(6)	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$
(7)	$V_8 = 4 k_7 (1-p)^3 K_e^{-1} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = 4^{1/7} k_7 (1-p)^{3/4} (K_1 K_4)^{-3/4} K_3^{1/4} K_e^{-1/8} P_{O_2}^{-1/16}$	$V_8 = k_7 (1-p)^2$
(8)	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$

Tableau III.3a. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti < 1) (cas de Brouwer 1, 2, 3) (cas

$$\left[V_{Ba}'' \right] > \left[\left(V_o V_{Ba}'' \right)^x \right].$$

Cas de Brouwer			
étape limitante	$(V_{O^{2-}}) = 2(V_{Ti}^{4+})$	$(OH_{O^{\cdot}}) = 2(V_{Ba}^{\cdot\cdot})$	$(OH_{O^{\cdot}}) = 4(V_{Ti}^{4+})$
(1)	$V_8 = \frac{2^{1/4}}{3} k_1 (1-p)^{-1/4} (K_7 K_8) P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{16}{3} k_1 (1-p)^2 K_4 (K_3 K_7 K_8)^{-1/3}$	$V_8 = \frac{4^{2/7}}{3} k_1 (1-p)^{-2/7} K_3^{-1/21} K_4^{1/7} (K_7 K_8)^{-1/3} P_{H_2O}^{6/7}$
(2)	$V_8 = \frac{2^{1/8}}{6} k_2 (1-p)^{-1/8} K_1^{1/2} (K_7 K_8)^{-1/8} P_{H_2O}^{1/2}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_2 (1-p)$	$V_8 = \frac{4^{1/7}}{6} k_2 (1-p)^{-1/7} K_1^{3/7} (K_7 K_8)^{-1/7} P_{H_2O}^{3/7}$
(3)	$V_8 = 2^{3/8} k_3 (1-p)^{-3/8} K_1^{3/2} (K_7 K_8)^{-3/8} P_{H_2O}^{3/2}$	$V_8 = 8 k_3 (1-p)^3$	$V_8 = 4^{3/7} k_3 (1-p)^{-3/7} K_1^{9/7} (K_7 K_8)^{-3/7} P_{H_2O}^{9/7}$
(4)	$V_8 = \frac{2^{1/4}}{3} k_4 (1-p)^{-1/4} K_1 (K_7 K_8)^{-1/4} P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{4}{3} k_4 (1-p)^2$	$V_8 = \frac{4^{2/7}}{3} k_4 (1-p)^{-2/7} K_1^{6/7} (K_7 K_8)^{-2/7} P_{H_2O}^{6/7}$
(5)	$V_8 = 2^{-3/4} k_5 (1-p)^{-1/4} (K_1 K_4)^{-3} K_3 (K_7 K_8)^{3/4}$	$V_8 = \frac{1}{2} k_5 (1-p)^{-7} K_3 K_4^{-3} P_{H_2O}^3$	$V_8 = 4^{-6/7} k_5 (1-p)^{-1/7} K_1^{-18/7} K_3 K_4^{-3} (K_7 K_8)^{6/7} P_{H_2O}^{3/7}$
(6)	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$
(7)	$V_8 = 2^{1/4} k_7 (1-p)^{3/4} (K_1 K_4)^{-3/4} K_3^{1/4}$	$V_8 = 4 k_7 (1-p)^3 K_1^{-1} P_{H_2O}^{-1}$	$V_8 = 4^{2/7} k_7 (1-p)^{5/7} K_1^{-1} K_3^{2/7} K_4^{-6/7} P_{H_2O}^{-1/7}$
(8)	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$

Tableau III.3b. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti < 1) (cas de Brouwer 4, 5, 6) (cas

$$[V_{Ba}^{\cdot\cdot}] \gg [V_{O^{2-}}] \gg [V_{Ba}^{\cdot\cdot}]^x$$

Cas de Brouwer	$(h \cdot) = 2 \left(V_{Ba}^{''} \right)$	$(h \cdot) = 4 \left(V_{Ti}^{4'} \right)$	$(V_{O''}) = \left(V_{Ba}^{''} \right)$
(1)	$V_8 = \frac{4}{3} k_1 (1-p)^{2/3} K_e^{-1/3} K_7^{-2/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$	$V_8 = \frac{4}{3} k_1 (1-p)^{-2/5} K_e^{-1/5} K_8^{-2/5} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/10}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_1 (1-p)^{1/2} K_7^{-1/2} P_{H_2O}$
(2)	$V_8 = \frac{2^{-2/3}}{3} k_2 (1-p)^{1/3} K_1^{1/2} K_e^{-1/6} K_7^{-1/3} (P_{H_2O})^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$	$V_8 = \frac{2^{-3/5}}{3} k_2 (1-p)^{-1/5} K_1^{1/2} K_e^{-1/10} K_8^{-1/5} (P_{H_2O})^{1/2} P_{O_2}^{-1/20}$	$V_8 = \frac{1}{6} k_2 (1-p)^{1/4} K_1^{1/2} K_7^{-1/4} P_{H_2O}^{1/2}$
(3)	$V_8 = 2 k_3 (1-p) K_1^{3/2} K_e^{-1/2} K_7^{-1} (P_{H_2O})^{3/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$V_8 = 4^{3/5} k_3 (1-p)^{-3/5} K_1^{3/2} K_e^{-3/10} K_8^{-3/5} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-3/20}$	$V_8 = k_3 (1-p)^{3/4} K_1^{3/2} K_7^{-3/4} P_{H_2O}^{3/2}$
(4)	$V_8 = \frac{4}{3} k_4 (1-p)^{2/3} K_1 K_e^{-1/3} K_7^{-2/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$	$V_8 = \frac{4}{3} k_4 (1-p)^{-2/5} K_1 K_e^{-1/5} K_8^{-2/5} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/10}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_4 (1-p) K_1^2 K_7^{-1} P_{H_2O}^2$
(5)	$V_8 = \frac{1}{4^{2/3}} k_5 (1-p)^{-7/3} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7^{7/3} K_e^{2/3} P_{O_2}^{1/3}$	$V_8 = \frac{1}{2^{8/5}} k_5 (1-p)^{-1/5} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8^{4/5} K_e^{2/5} P_{O_2}^{1/5}$	$V_8 = k_5 (1-p)^{-2} K_3 (K_1 K_4)^{-3} K_7^2$
(6)	$V_8 = \frac{1}{4^{1/3}} k_6 (1-p)^{1/3} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8^{2/3} K_e^{1/3} P_{O_2}^{1/6}$	$V_8 = \frac{1}{2^{4/5}} k_6 (1-p)^{7/5} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8^{7/5} K_e^{2/5} P_{O_2}^{1/10}$	$V_8 = k_6 (1-p)^{1/2} K_3 (K_1 K_4)^{-3} K_7^{1/2} K_8$
(7)	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$
(8)	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$

Tableau III.4a. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti < 1) (cas de Brouwer 1, 2, 3) (cas

$$\left[V_{Ba}^{''} \right] < \left[\left(V_{O}^{x} V_{Ba} \right) \right]$$

Cas de Brouwer	$(V_{O''}) = 2(V_{Ti}^{4'})$	$(OH_o') = 2(V_{Ba}^{4'})$	$(OH_o') = 4(V_{Ti}^{4'})$
(1)	$V_8 = \frac{2^{1/3}}{3} k_1 (1-p)^{-1/3} K_8^{-1/3} P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{2^{1/3}}{3} k_1 (1-p)^{2/3} (K_3 K_8)^{-1/9} K_4^{1/3} K_7^{-7/9} P_{H_2O}^{2/3}$	$V_8 = \frac{4^{2/5}}{3} k_1 (1-p)^{-2/5} (K_3 K_7)^{-1/15} K_4^{1/5} K_7^{-7/15} P_{H_2O}^{4/5}$
(2)	$V_8 = \frac{2^{-5/6}}{3} k_2 (1-p)^{-1/6} K_1^{1/2} K_8^{-1/6} P_{H_2O}^{1/2}$	$V_8 = \frac{2^{1/3}}{6} k_2 (1-p)^{1/3} K_1^{1/3} K_7^{-1/3} P_{H_2O}^{1/3}$	$V_8 = \frac{4^{1/5}}{6} k_2 (1-p)^{-1/5} K_1^{2/5} K_8^{-1/5} P_{H_2O}^{2/5}$
(3)	$V_8 = 2^{1/2} k_3 (1-p)^{-1/2} K_1^{3/2} K_8^{-1/2} P_{H_2O}^{3/2}$	$V_8 = 2 k_3 (1-p) K_1 K_7^{-1} P_{H_2O}$	$V_8 = 4^{3/5} k_3 (1-p)^{-3/5} K_1^{6/5} K_8^{-3/5} P_{H_2O}^{6/5}$
(4)	$V_8 = \frac{2^{1/3}}{3} k_4 (1-p)^{-1/3} K_1 K_8^{-1/3} P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{2^{2/3}}{3} k_4 (1-p)^{2/3} K_7^{-2/3} K_1^{2/3} P_{H_2O}^{2/3}$	$V_8 = \frac{4^{2/5}}{3} k_4 (1-p)^{-2/5} K_1^{4/5} K_8^{-2/5} P_{H_2O}^{4/5}$
(5)	$V_8 = 2^{-2/3} k_5 (1-p)^{-1/3} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8^{2/3}$	$V_8 = 2^{-4/3} k_5 (1-p)^{-7/3} K_3^{7/3} K_7^{-7/3} K_1^{-3} K_4^{2/3} P_{H_2O}$	$V_8 = 2^{-8/5} k_5 (1-p)^{-1/5} K_1^{-13/5} K_3^{-3} K_4^{4/5} K_7 K_8^{4/5} P_{H_2O}^{2/5}$
(6)	$V_8 = 2^{-1/3} k_6 (1-p)^{4/3} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8^{4/3}$	$V_8 = 4^{-1/3} k_6 (1-p)^{1/3} K_3 K_8 K_7^{2/3} K_1^{-8/3} K_4^{-3} P_{H_2O}^{1/3}$	$V_8 = 2^{-4/5} k_6 (1-p)^{7/5} K_1^{-14/5} K_3^{-3} K_4^{7/5} K_8^{1/5} P_{H_2O}$
(7)	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-p) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_8$
(8)	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 (K_1 K_4)^3 K_7$

Tableau III.4b. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti < 1) (cas de Brouwer 4, 5, 6) (cas

$$[V_{Ba}^{''}] \ll [V_{O} V_{Ba}^{x}]$$

Cas de Brouwer	$(h \cdot) = 2 \left(V_{Ba}^{''} \right)$	$(h \cdot) = 4 \left(V_{Ti}^{''} \right)$	$(V_o^{''}) = \left(V_{Ba}^{''} \right)$
(1)	$V_8 = \frac{4}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-2/7} \frac{1}{K_7 (K_7 K_8)^2} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = \frac{16}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p} \right)^2 K_c^{-1} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/4} (K_7 K_8)^{-1/4} P_{H_2O}$
(2)	$V_8 = \frac{2^{1/7}}{6} k_2 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/7} \frac{1}{K_7} \frac{1}{K_8^{14} (K_7 K_8)^7} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/28}$	$V_8 = \frac{2}{3} k_2 \left(\frac{p-1}{p} \right) K_1^{1/2} K_c^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$V_8 = \frac{1}{6} k_2 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/8} K_1^{1/2} (K_7 K_8)^{-1/8} P_{H_2O}^{1/2}$
(3)	$V_8 = 2^{3/7} k_3 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-3/7} \frac{3}{K_1^2 (K_7 K_8)^7} \frac{3}{K_8^{14}} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-3/28}$	$V_8 = 4^3 k_3 \left(\frac{p-1}{p} \right)^3 K_1^{3/2} K_c^{-3/2} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-3/4}$	$V_8 = k_3 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-3/8} K_1^{3/2} (K_7 K_8)^{-3/8} P_{H_2O}^{3/2}$
(4)	$V_8 = \frac{2^{2/7}}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-2/7} K_1 (K_7 K_8)^{-2/7} K_8^{-1/7} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = \frac{16}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p} \right)^2 K_1 K_c^{-1} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/4} K_1 (K_7 K_8)^{-1/4} P_{H_2O}$
(5)	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p} \right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p} \right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p} \right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$
(6)	$V_8 = \frac{1}{2^{6/7}} k_6 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/7} (K_1 K_4)^{-3} K_3 (K_7 K_8)^{6/7} K_8^{3/7} P_{O_2}^{3/14}$	$V_8 = \frac{1}{4} k_6 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-7} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_c^3 P_{O_2}^{3/2}$	$V_8 = k_6 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/4} (K_1 K_4)^{-3} K_3 (K_7 K_8)^{3/4}$
(7)	$V_8 = \frac{1}{2^{4/7}} k_7 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-3/7} K_1^{-9/7} K_3^{3/7} K_4^{-9/7} K_8^{2/7} P_{O_2}^{1/7}$	$V_8 = \frac{1}{4} k_7 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-5} (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_c^2 P_{O_2}$	$V_8 = k_7 \left(\frac{p-1}{p} \right)^{-1/2} (K_1 K_4)^{-3/2} K_3^{1/2}$
(8)	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$

Tableau III.5a. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti > 1) (cas de Brouwer 1, 2, 3) (cas

$$\left[V_{Ba}^{''} \right] + \left[\left(V_o V_{Ba} \right)^x \right] < \left[V_{Ti}^{''} \right].$$

Cas de Brouwer	$(V_{O^{\cdot\cdot}}) = 2(V_{Ti}^{4'})$	$(OH_{O^{\cdot}}) = 2(V_{Ba}^{\cdot\cdot})$	$(OH_{O^{\cdot}}) = 4(V_{Ti}^{4'})$
(1)	$V_8 = \frac{2}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p}\right) P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{2^{2/7}}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-2/7} K_3^{-1/21} K_4^{1/7} (K_7 K_8)^{-1/3} P_{H_2O}^{6/7}$	$V_8 = \frac{16}{3} k_1 \left(\frac{p-1}{p}\right)^2 K_4 (K_3 K_7 K_8)^{-1/3}$
(2)	$V_8 = \frac{2^{1/2}}{6} k_2 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{1/2} K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}$	$V_8 = \frac{2^{1/7}}{6} k_2 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-1/7} K_1^{3/7} (K_7 K_8)^{-1/7} P_{H_2O}^{3/7}$	$V_8 = \frac{2}{3} k_2 \left(\frac{p-1}{p}\right)$
(3)	$V_8 = 2^{3/2} k_3 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{3/2} K_1^{3/2} P_{H_2O}^{3/2}$	$V_8 = 2^{3/7} k_3 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-3/7} K_1^{9/7} (K_7 K_8)^{-3/7} P_{H_2O}^{9/7}$	$V_8 = 4^3 k_3 \left(\frac{p-1}{p}\right)^3$
(4)	$V_8 = \frac{2}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p}\right) K_1 P_{H_2O}$	$V_8 = \frac{2^{2/7}}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-2/7} K_1^{6/7} (K_7 K_8)^{-2/7} P_{H_2O}^{6/7}$	$V_8 = \frac{16}{3} k_4 \left(\frac{p-1}{p}\right)^2$
(5)	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p}\right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p}\right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_5 \left(\frac{p-1}{p}\right) (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7 K_8$
(6)	$V_8 = \frac{1}{8} k_6 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-4} (K_1 K_4)^{-3} K_3$	$V_8 = \frac{1}{2^{6/7}} k_6 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-1/7} K_1^{-18/7} K_3 K_4^{-3} (K_7 K_8)^{6/7} P_{H_2O}^{3/7}$	$V_8 = \frac{1}{6} k_6 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-7} K_3 K_4^{-3} P_{H_2O}^3$
(7)	$V_8 = \frac{1}{4} k_7 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-3} (K_1 K_4)^{-3} K_3$	$V_8 = \frac{1}{4^{2/7}} k_7 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-3/7} K_1^{-1} K_3^{3/7} K_4^{9/7} P_{H_2O}^{2/7}$	$V_8 = \frac{1}{4} k_7 \left(\frac{p-1}{p}\right)^{-5} K_1^{-1} K_3 K_4^{-3} P_{H_2O}^2$
(8)	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$	$V_8 = k_8 (K_1 K_4)^{-3} K_3 K_7$

Tableau III.5b. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ (Ba/Ti > 1) (cas de Brouwer 4, 5, 6) (cas

$$[V_{Ti}^{\cdot\cdot\cdot}] > [V_{Ba}^{\cdot\cdot}] + [V_{O} V_{Ba}^x]$$

Nous constatons que les vitesses sont proportionnelles aux pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène affectées d'exposants α et β respectivement (qui dépendent des régimes cinétiques et des cas de Brouwer). Elles sont de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = f(\rho) P_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha P_{\text{O}_2}^\beta$$

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

II.3. Comparaison entre les vitesses expérimentales et théoriques

Compte tenu des résultats expérimentaux concernant l'influence des pressions partielles de gaz et du rapport Ba/Ti, nous retenons parmi les différentes expressions de vitesse celles qui traduisent à la fois un effet accélérateur de la vapeur d'eau (soit $\alpha > 0$), peu ou pas d'effet de l'oxygène ($\beta = 0$ ou $\beta \ll 1$) et un effet accélérateur de ρ .

Afin de trancher parmi les nombreuses lois satisfaisant à ces conditions (14 lois dans le cas $\left[\overset{''}{V}_{\text{Ba}} \right] \gg \left[\left(V_{\text{O}} V_{\text{Ba}} \right)^x \right]$, 14 lois dans le cas $\left[\left(V_{\text{O}} V_{\text{Ba}} \right)^x \right] \gg \left[\overset{''}{V}_{\text{Ba}} \right]$, et 4 dans le cas $\left[\overset{'''}{V}_{\text{Ti}} \right] \gg \left[\overset{''}{V}_{\text{Ba}} \right] + \left[\left(V_{\text{O}} V_{\text{Ba}} \right)^x \right]$, nous avons cherché à préciser l'exposant α affectant la pression de vapeur d'eau.

En effet, l'absence d'influence notable d'oxygène ne permet pas d'optimiser β ; de même, les différences entre les résultats obtenus avec plusieurs valeurs de ρ étant assez faibles, il est difficile de déterminer quantitativement l'influence de ρ . C'est pourquoi nous avons limité notre confrontation au cas de la vapeur d'eau.

Les vitesses expérimentales ont été calculées comme indiqué au Chapitre II, en utilisant la fonction définie par l'expression (2.4.), dans laquelle S_0 vaut 8,2 m²/g et S_a vaut 1,4 m²/g, déterminée après 65 heures de calcination (cf. Chapitre II, paragraphe II.).

II.3.1. Cas de la poudre initiale

Les figures III.8a. à III.8f. représentent dans le cas de la poudre initiale (Ba/Ti = 0,986), et pour plusieurs avancements S , les variations de la vitesse de chute de surface spécifique $dS/dt)_S$ en fonction de la pression de vapeur d'eau affectée de quelques exposants issus de la modélisation. Les différents exposants α obtenus dans les cas où

$\left[\overset{''}{V}_{\text{Ba}} \right] \gg \left[\left(V_{\text{O}} V_{\text{Ba}} \right)^x \right]$ et $\left[\left(V_{\text{O}} V_{\text{Ba}} \right)^x \right] \gg \left[\overset{''}{V}_{\text{Ba}} \right]$ sont rassemblés dans le tableau III.6.

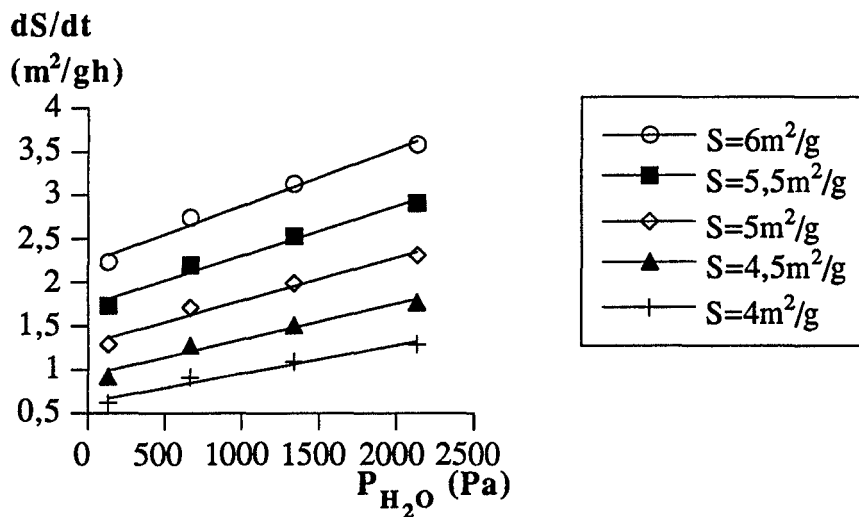


Figure III-8a

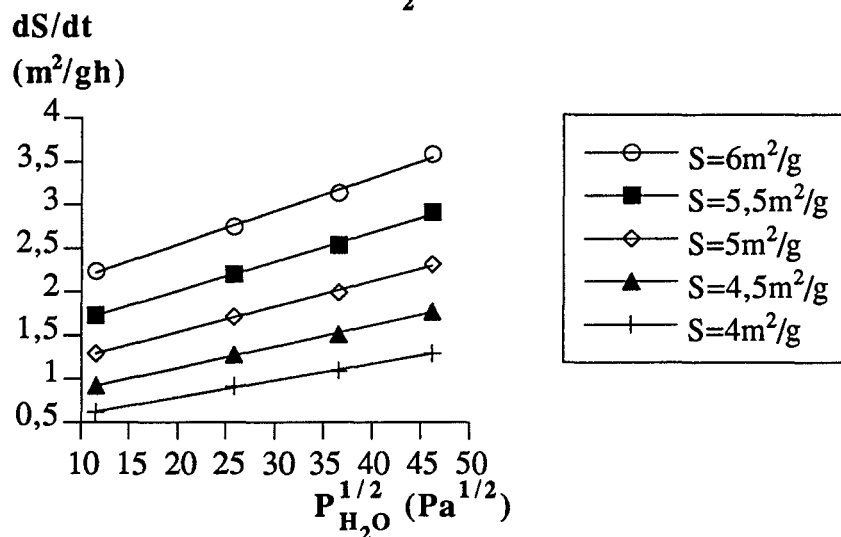


Figure III-8b

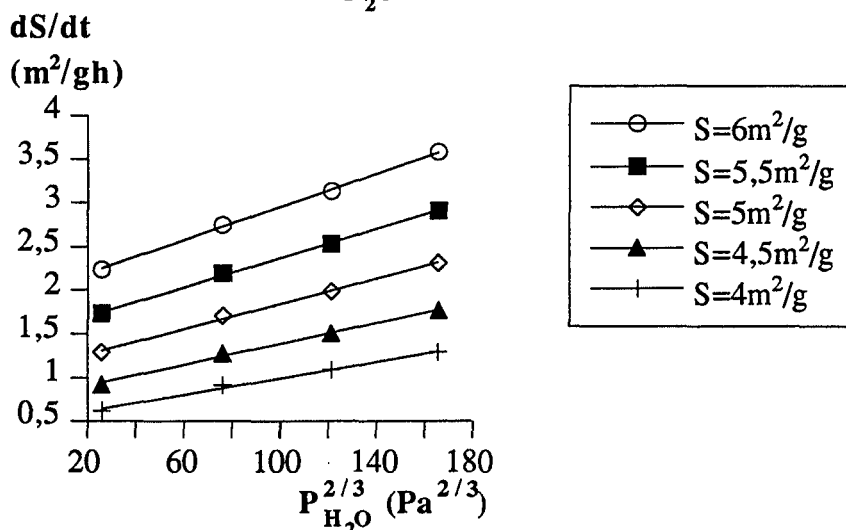


Figure III-8d

Figure III.8a. → III.8f. : vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la pression de vapeur d'eau affectée d'exposants α issus du modèle : 1 (a), 1/2 (b), 3/2 (c), 2/3 (d), 2/5 (e), 6/5 (f), dans les cas $[V_{Ba}''] \gg [(V_O V_{Ba})^x]$ ou $[V_{Ba}''] \ll [(V_O V_{Ba})^x]$.

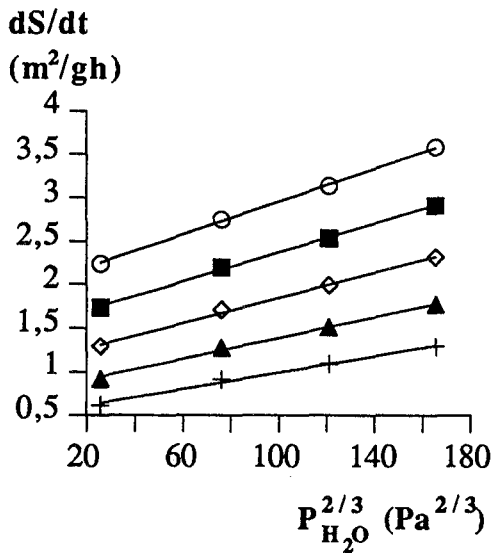


Figure III-8d

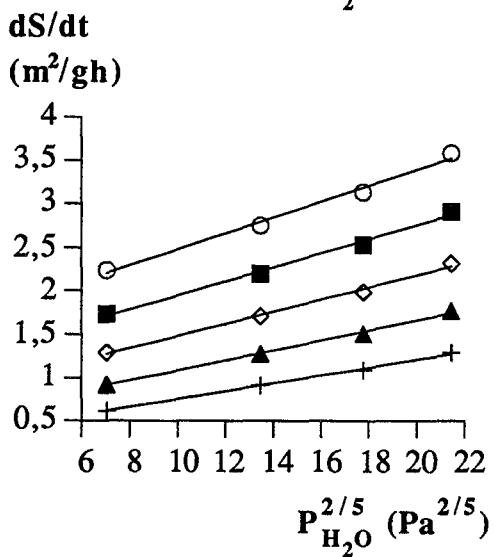


Figure III-8e

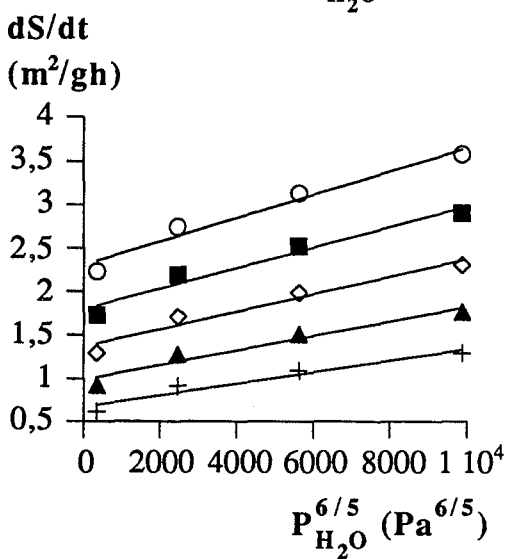


Figure III-8f

Cas $([V_{Ba}''] \gg [V_O V_{Ba}]^x)$	1	1/2	3/7	6/7	3/2	9/7			
Cas $([V_{Ba}''] \ll [V_O V_{Ba}]^x)$	1	1/2	3/2	2/3	1/3	4/5	2/5	6/5	1/5

Tableau III.6. : exposants α issus de la modélisation dans les cas $[V_{Ba}''] \gg [V_O V_{Ba}]^x$ et $[V_{Ba}''] \ll [V_O V_{Ba}]^x$.

Nous constatons d'abord que les variations de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau sont faibles : $dS/dt)_S$ est à peine multiplié par un facteur 2 entre les pressions extrêmes de 133 et 2133 Pa (à titre de comparaison, dans les travaux de Hébrard [12] et Méthivier [14], les vitesses expérimentales variaient d'un facteur 5 environ).

Cependant, si l'on compare les coefficients de corrélation des droites obtenues (indiqués dans les tableaux III.7a (cas $([V_{Ba}''] \gg [V_O V_{Ba}]^x)$), et III.7b. (cas $([V_O V_{Ba}]^x \gg [V_{Ba}''])$), on remarque que plusieurs exposants α peuvent convenir. Ainsi, dans le cas $([V_{Ba}''] \gg [V_O V_{Ba}]^x)$, les valeurs de α égales à 1/2, et 3/7 donnent les meilleurs résultats, tandis que dans le cas $([V_O V_{Ba}]^x \gg [V_{Ba}''])$, les exposants 1/2, 2/3, 1/3, 4/5 et 2/5 conviennent.

Exposant α Surface spécifique	1	1/2	6/7	3/7	3/2	9/7
6 m ² /g	0,9918	0,9979	0,9966	0,9961	0,9649	0,9778
5,5 m ² /g	0,9889	0,9989	0,9947	0,9977	0,9589	0,9730
5 m ² /g	0,9865	0,9992	0,9929	0,9984	0,9545	0,9693
4,5 m ² /g	0,9841	0,9993	0,9912	0,9989	0,9503	0,9658
4 m ² /g	0,9820	0,9993	0,9897	0,9992	0,9467	0,9628
3,5 m ² /g	0,9794	0,9995	0,9878	0,9998	0,9416	0,9587
3 m ² /g	0,9814	0,9999	0,9895	0,9999	0,9443	0,9612
2,5 m ² /g	0,9850	0,9989	0,9918	0,9983	0,9525	0,9675

Tableau III.7a : comparaison des coefficients de corrélation obtenus pour les courbes représentant la vitesse expérimentale dS/dt en fonction de $P_{H_2O}^\alpha$, pour toutes les valeurs possibles de l'exposant α données par le modèle et dans le cas où $[V_{Ba}''] \gg [(V_O V_{Ba})^x]$.

Exposant α Surface spécifique	1	1/2	3/2	2/3	1/3	4/5	2/5	6/5	1/5
6 m ² /g	0,9918	0,9979	0,9649	0,9994	0,9925	0,9978	0,9952	0,9825	0,9852
5,5 m ² /g	0,9889	0,9989	0,9589	0,9989	0,9948	0,9964	0,9969	0,9782	0,9886
5 m ² /g	0,9865	0,9992	0,9545	0,9983	0,9962	0,9949	0,9979	0,9748	0,9907
4,5 m ² /g	0,9841	0,9993	0,9503	0,9975	0,9972	0,9935	0,9985	0,9716	0,9925
4 m ² /g	0,9820	0,9993	0,9467	0,9968	0,9979	0,9922	0,9989	0,9689	0,9938
3,5 m ² /g	0,9794	0,9995	0,9416	0,9960	0,9989	0,9906	0,9996	0,9652	0,9956
3 m ² /g	0,9814	0,9999	0,9443	0,9970	0,9987	0,9921	0,9996	0,9676	0,9947
2,5 m ² /g	0,9850	0,9989	0,9525	0,9971	0,9968	0,9931	0,9981	0,9715	0,9921

Tableau III.7b : comparaison des coefficients de corrélation obtenus pour les courbes représentant la vitesse expérimentale dS/dt en fonction de $P_{H_2O}^\alpha$, pour toutes les valeurs α données par le modèle et dans le cas où $[V_{Ba}''] \ll [(V_O V_{Ba})^x]$.

Afin de trancher parmi ces valeurs de α , il faut considérer les conditions supplémentaires données par l'influence accélératrice du rapport Ba/Ti et l'influence très faible de l'oxygène.

Dans le cas où $\left[V_{Ba}'' \right] \gg \left(\left(V_O V_{Ba} \right)^x \right)$, il ne reste alors que quatre lois possibles. Elles correspondent :

- soit à l'étape (2) limitante (la diffusion des ions hydroxydes et des lacunes d'oxygène), dans les cas de Brouwer $\left[h^\bullet \right] = 4 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 2), $\left[V_O^{\bullet\bullet} \right] = 2 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 4) ou $\left[OH_O^\bullet \right] = 4 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 6) ;
- soit à l'étape (5) limitante (la diffusion des lacunes de titane), dans le cas de Brouwer $\left[OH_O^\bullet \right] = 4 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 6).

Cependant, tous ces cas de Brouwer sont ceux pour lesquels les lacunes de titane sont prépondérantes, ce qui est improbable lorsque le rapport Ba/Ti est inférieur à 1.

D'autre part, dans le cas $\left(\left(V_O V_{Ba} \right)^x \right) \gg \left[V_{Ba}'' \right]$, il reste sept lois possibles.

Parmi les divers cas de Brouwer obtenus $\left(\left[h^\bullet \right] = 4 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 2), $\left[V_O^{\bullet\bullet} \right] = 2 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 4), $\left[OH_O^\bullet \right] = 2 \left[V_{Ba}'' \right]$ (n° 5), $\left[OH_O^\bullet \right] = 4 \left[V_{Ti}'''' \right]$ (n° 6)), seul le cas n° 5 $\left(\left[OH_O^\bullet \right] = 2 \left[V_{Ba}'' \right] \right)$ est compatible avec l'approximation faite dans l'expression de ρ (lacunes de baryum majoritaires quand l'oxyde est sous-stoechiométrique en baryum). La loi de vitesse correspondante donne α égal à 2/3 et l'étape (5) du mécanisme comme étape limitante, cette étape étant la diffusion des lacunes de titane.

La littérature fournit pour les coefficients de diffusion des lacunes de baryum et d'oxygène dans le titanate de baryum les expressions suivantes [49] :

* lacunes de baryum :

$$\left[D_{V_{Ba}''} \right] = 6,8 \cdot 10^{-2} \exp \left[\frac{-2,76 \text{ eV}}{kT} \right] \text{ cm}^2/\text{s}$$

* lacunes d'oxygène :

$$\left[D_{V_O^-} \right] = 5,7 \cdot 10^3 \exp \left[\frac{-2,05 \text{ eV}}{kT} \right] \text{ cm}^2/\text{s}$$

Les lacunes d'oxygène diffusent donc beaucoup plus vite que les lacunes de baryum.

En ce qui concerne les lacunes de titane, seule l'énergie d'activation de diffusion est calculée, à notre connaissance. Catlow et al. [50] donnent les valeurs suivantes pour les énergies d'activation de diffusion des lacunes d'oxygène, de baryum et de titane dans le titanate de baryum :

* lacunes d'oxygène :

$$\left[E_{V_O^-} \right] = 0,62 \text{ eV}$$

* lacunes de baryum :

$$\left[E_{V_{Ba}^+} \right] = 3,45 \text{ eV}$$

* lacunes de titane :

$$\left[E_{V_{Ti}^{3+}} \right] = 15,12 \text{ eV}$$

L'énergie d'activation de diffusion des lacunes de titane étant très supérieure à celle des lacunes de baryum, on peut supposer que la diffusion des lacunes de titane est plus lente que celle des lacunes de baryum (si toutefois le terme préexponentiel figurant dans le coefficient de diffusion n'est pas trop différent pour les deux cations).

Ces résultats sont donc compatibles avec l'étape limitante de diffusion des lacunes de titane obtenue à partir de la modélisation de la chute de surface spécifique du titanate de baryum.

A l'issue de la comparaison des résultats expérimentaux avec les lois de vitesse de transport de matière calculées à partir du modèle, nous pouvons donc conclure que dans le cas

de la poudre initiale ($Ba/Ti < 1$), les défauts neutres $\left(\left(V_O^- V_{Ba}^+ \right)^x \right)$ sont majoritaires devant les

lacunes de baryum libres V_{Ba}^+ , et que le processus de grossissement de grains est probablement limité par la diffusion des lacunes de titane (étape (5) du mécanisme), les défauts chargés prédominants étant les lacunes de baryum et les ions hydroxydes.

II.3.2. Cas de la poudre enrichie en baryum ($Ba/Ti > 1$)

Une étude similaire a été réalisée sur la poudre enrichie en baryum (2,5 %) telle que le rapport Ba/Ti est égal à 1,011. Les variations de la vitesse expérimentale en fonction de $P_{H_2O}^\alpha$ sont représentées sur les figures III.9a. à III.9f., pour plusieurs avancements S . Les coefficients de corrélation des droites obtenues avec les différents exposants α sont indiqués dans le tableau III.8.

Exposant α Surface spécifique	1	1/2	6/7	3/7	3/2	9/7
7 m ² /g	0,9937	0,9994	0,9974	0,9984	0,9714	0,9823
6,5 m ² /g	0,9951	0,9988	0,9983	0,9976	0,9746	0,9848
6 m ² /g	0,9964	0,9980	0,9990	0,9965	0,9777	0,9872
5,5 m ² /g	0,9977	0,9969	0,9996	0,9950	0,9809	0,9896
5 m ² /g	0,9987	0,9954	0,9999	0,9931	0,9843	0,9920
4,5 m ² /g	0,9995	0,9932	0,9999	0,9905	0,9877	0,9944

Tableau III.8. : comparaison des coefficients de corrélation obtenus pour les courbes représentant la vitesse expérimentale dS/dt en fonction de $P_{H_2O}^\alpha$, pour toutes les valeurs possibles de l'exposant α données par le modèle et dans le cas où $Ba/Ti > 1$ (poudre telle que $Ba/Ti = 1,011$), (cas $\left[V_{Ti}''' \right] \gg \left[V_{Ba}'' \right] + \left[\left(V_O V_{Ba} \right)^x \right]$).

Là encore, plusieurs valeurs de α peuvent convenir. En particulier, la valeur 6/7 semble être de loin la meilleure ; néanmoins, elle n'est obtenue que dans le cas où $\left[OH_O^\bullet \right] = 2 \left[V_{Ba}'' \right]$ (cas n° 5). Or, lorsque le rapport Ba/Ti est supérieur à 1, la probabilité pour les lacunes de baryum soient prépondérantes est faible.

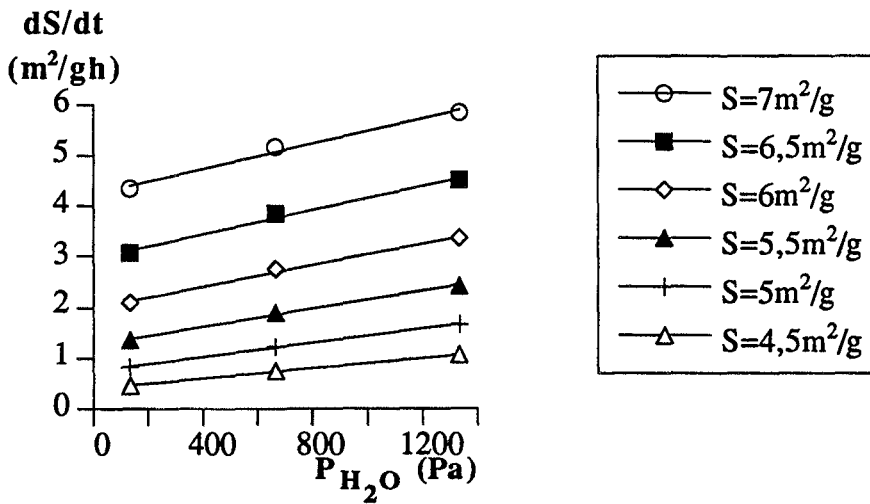


Figure III-9a

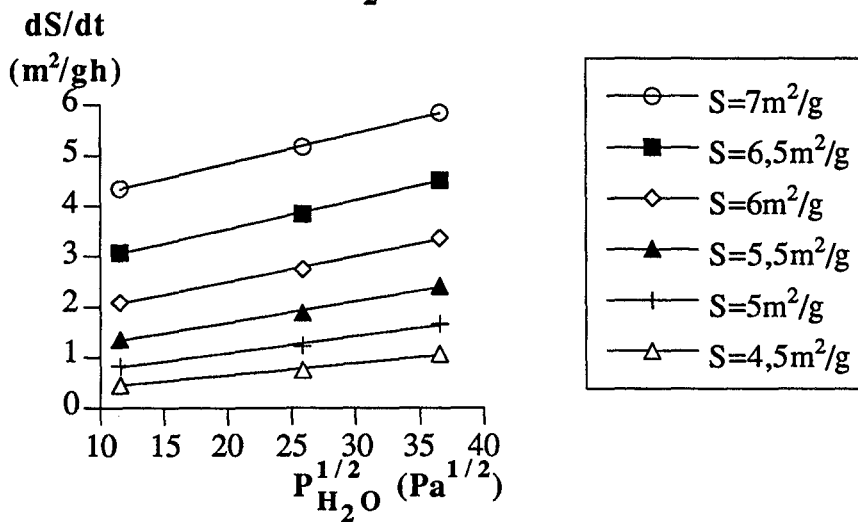


Figure III-9b

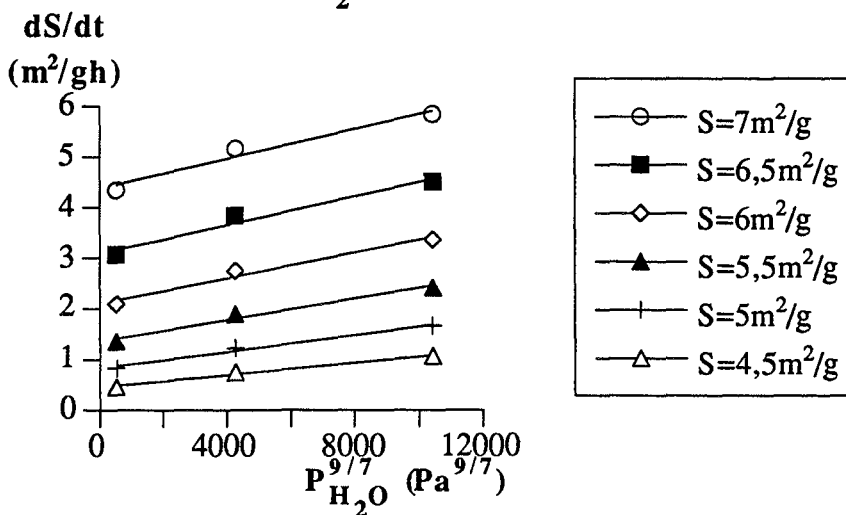


Figure III-9d

Figure III.9a. → III.9f. : vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en fonction de la pression de vapeur d'eau affectée d'exposants α issus du modèle : 1 (a), 1/2 (b), 3/7 (c), 9/7 (d), 6/7 (e), 3/2 (f), dans le cas où :

$$[V_{Ti}'''] \gg [V_{Ba}'''] + [(V_O V_{Ba})^x]$$

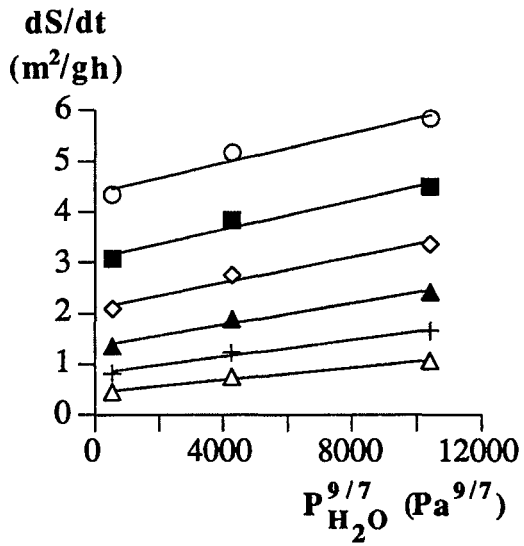


Figure III-9d

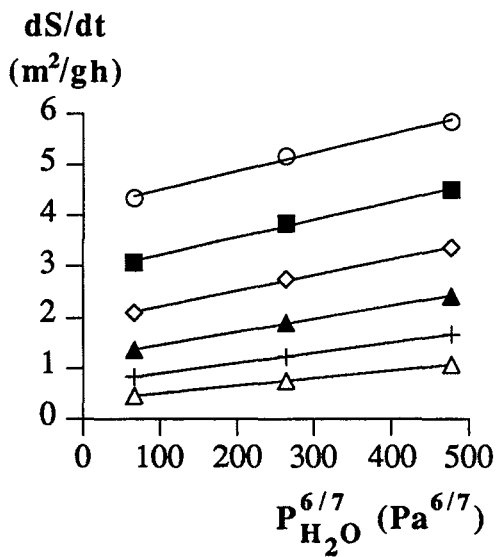


Figure III-9e

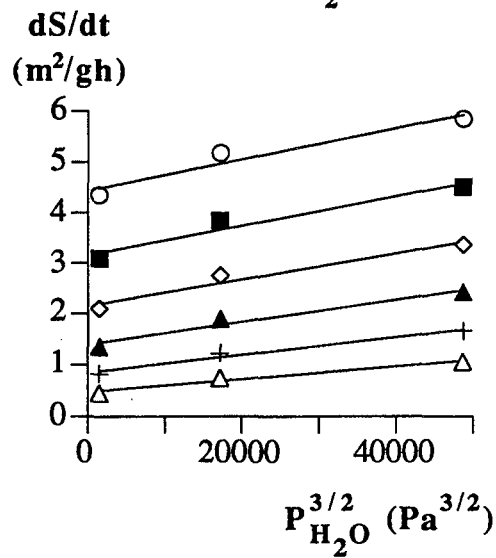


Figure III-9f

Il est ensuite difficile de décider entre les trois autres valeurs correctes de α (1/2, 3/7 ou 1). Toutefois, si nous tenons compte des effets de l'oxygène et du rapport Ba/Ti, et en considérant seulement les cas de Brouwer n° 2 ($[h^\bullet] = 4 [V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$), n° 4 ($[V_O^{\prime\prime}] = 2 [V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$) et n° 6 ($[OH_O^\bullet] = 4 [V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$), pour lesquels les lacunes de titane sont les défauts chargés majoritaires, il reste trois lois de vitesse possibles. Elles donnent α égal à 1 ou 1/2 et correspondent toutes au cas de Brouwer n° 4 ($[V_O^{\prime\prime}] = 2 [V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$), les étapes limitantes possibles étant les étapes (1) (adsorption de l'eau), (2) (diffusion des ions hydroxydes) et (4) (désorption d'eau).

Nous ne pouvons pas déterminer plus précisément l'étape limitante. Néanmoins, par analogie avec le cas de certains oxydes binaires tels que le dioxyde de titane [12], l'alumine [13], ou le dioxyde de zirconium [14], pour lesquels l'étape (2) a été trouvée limitante, nous pouvons supposer, que cette étape de diffusion des ions hydroxydes est limitante.

II.3.3. Interprétation de la vitesse en l'absence de vapeur d'eau

Le modèle cinétique proposé précédemment permet d'interpréter les résultats expérimentaux décrits au Chapitre II, et conduit à des lois de vitesse de la forme :

$$V = f(\rho) P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta \quad (3.2.)$$

Cependant, les figures III.8. et III.9. montrent que les droites représentant dS/dt en fonction de $P_{H_2O}^\alpha$ ne passent pas par l'origine pour une pression de vapeur d'eau tendant vers zéro, ce qui devrait pourtant être le cas d'après l'expression (3.2.).

La vitesse de chute de surface spécifique s'écrit donc :

$$\frac{dS}{dt} = V_0 + f(\rho) P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta \quad (3.3.)$$

V_0 représentant l'ordonnée à l'origine des droites.

Nous avons tenté d'interpréter cette vitesse par un mécanisme parallèle qui se déroulerait en l'absence de vapeur d'eau. Un tel mécanisme a déjà été mis en évidence dans le

cas de la cérine, pour laquelle il se produit seul, [15] et de la zircone dopée au lanthane [14] (dans ce dernier cas, les deux mécanismes avec et sans vapeur d'eau coexistent, ce qui induit une valeur non nulle de l'ordonnée à l'origine pour les courbes de vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau).

II.3.3.1. Conditions expérimentales

Les calcinations ont été réalisées sur de la poudre de titanate de baryum non dopée ($Ba/Ti = 0,986$), à 850 C, en l'absence de vapeur d'eau, la pression partielle de dioxyde de carbone étant fixée à 1333 Pa. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure III.10., pour des pressions d'oxygène de 1333 Pa et 13333 Pa.

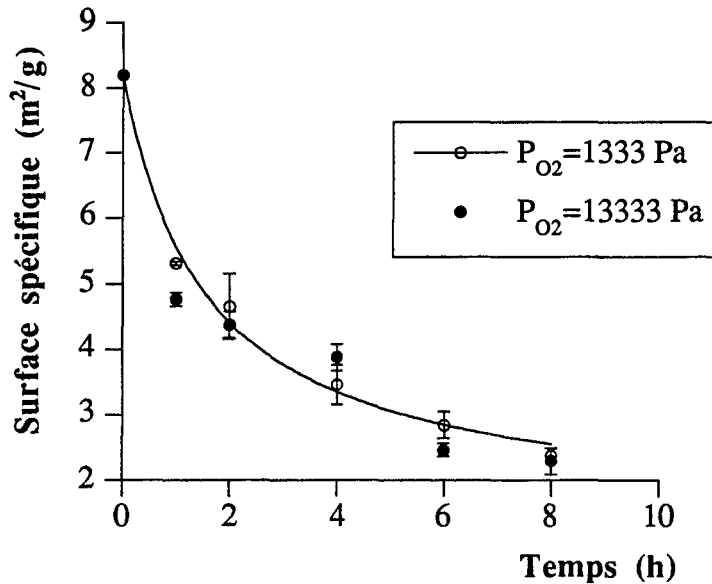


Figure III.10. : évolution de la surface spécifique du titanate de baryum initial en fonction du temps de calcination, et de la pression d'oxygène en l'absence de vapeur d'eau ($T = 850 \text{ C}$, $P_{CO_2} = 1333 \text{ Pa}$).

Nous ne remarquons pas d'évolution significative de la surface spécifique avec la pression partielle d'oxygène, donc comme dans le cas des expériences en présence de vapeur d'eau, l'oxygène n'a pas d'effet notable sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum.

II.3.3.2. Mécanisme de chute de surface spécifique en l'absence de vapeur d'eau

Il s'agit d'un mécanisme par défauts intrinsèques, comportant les mêmes étapes que celui proposé pour tenir compte de l'effet catalytique de la vapeur d'eau, mais le transport d'oxygène est assuré par les lacunes $V_O^{\bullet\bullet}$ et non plus par les ions hydroxydes. Ce mécanisme fait

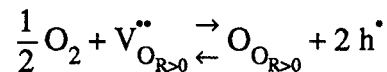
donc intervenir l'oxygène de la même manière que les ions hydroxydes dans le cas précédent, aussi les défauts ponctuels considérés seront-ils les mêmes, excepté les ions hydroxydes.

L'électroneutralité s'écrit alors de la façon suivante :

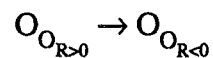
$$[h^\bullet] + 2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\bullet\bullet}] + 4[V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}]$$

Le mécanisme se compose encore de huit étapes élémentaires :

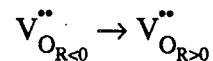
- 1) Adsorption dissociative de l'oxygène dans les zones à $R > 0$:



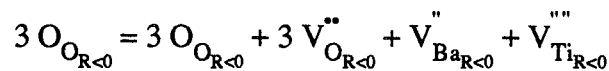
- 2) Diffusion de l'oxygène vers les zones à $R < 0$:



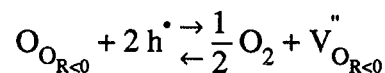
ou diffusion des lacunes d'oxygène en sens inverse :



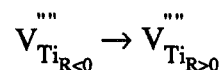
- 3) Création de lacunes cationiques en $R < 0$:



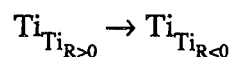
- 4) Désorption de l'oxygène en $R < 0$:



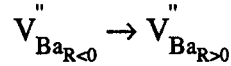
- 5) Diffusion des lacunes de titane formées en $R < 0$ vers les zones à $R > 0$:



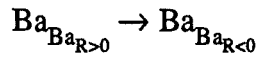
ou diffusion des ions titane en sens inverse :



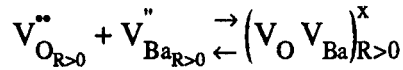
- 6) Diffusion des lacunes de baryum formées en $R < 0$ vers les zones à $R > 0$:



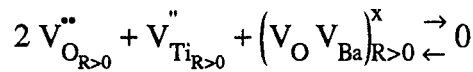
ou diffusion des ions baryum en sens inverse :



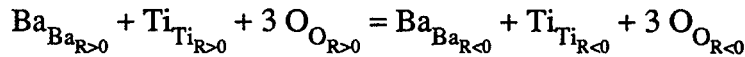
7) Formation de lacunes associées neutres en $R > 0$:



8) Réaction de Schottky d'annihilation des lacunes en $R > 0$:



La combinaison linéaire des équations bilan correspondant à ces huit réactions quasi-chimiques (en multipliant la première par 3, la seconde par 6 et la quatrième par 3) conduit au bilan suivant :



De la même façon que dans le modèle précédent, ce bilan traduit bien le transport d'une unité de construction d'une zone à rayon de courbure positif vers une zone à rayon de courbure négatif.

Dans ce mécanisme, les étapes (1) et (4) représentent l'équilibre du solide avec l'oxygène ; elles étaient à l'équilibre dans le modèle précédent, donc si les deux mécanismes sont parallèles, il n'y a pas lieu de changer ces hypothèses. Ces étapes ne pourront donc pas être limitantes.

D'autre part, l'étape (3) ne faisant intervenir, de gauche à droite, que des éléments normaux du réseau, en grande quantité, sa vitesse est donc constante et probablement très supérieure aux autres. Ainsi, seules les étapes (2), (5), (6), (7) et (8) pourront être limitantes.

Les expressions de vitesse sont calculées de la même manière que précédemment et sont rassemblées dans les tableaux III.9a. (pour le cas $[V_{Ba}''] \gg [(V_O V_{Ba})^x]$), et III.9b. (pour

le cas $[(V_O V_{Ba})^x] \gg [V_{Ba}'']$).

Cas de Brouwer étape limitante	$(h \cdot) = 2(V_{Ba}''')$	$(h \cdot) = 4(V_{Ti}''''')$	$(V_{O \cdot}) = (V_{Ba}''')$	$(V_{O \cdot}) = 2(V_{Ti}''''')$
(2)	$V_8 = \frac{4}{3} k_2 (1-\rho)^2 K_4 P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = \frac{4^{2/7}}{3} k_2 (1-\rho)^{-2/7} K_3^2 K_4^2 P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_2 (1-\rho) (K_3 K_7 K_8)^{1/3}$	$V_8 = \frac{2^{1/4}}{3} k_2 (1-\rho)^{-1/4} K_3^{1/3} (K_7 K_8)^{1/12}$
(5)	$V_8 = \frac{1}{2} k_5 (1-\rho)^{-7} K_1^3 K_3 P_{O_2}^{3/2}$	$V_8 = \frac{1}{4^{6/7}} k_5 (1-\rho)^{-1/7} K_7^6 K_3 (K_7 K_8)^{12/7} P_{O_2}^{3/14}$	$V_8 = k_5 (1-\rho)^{-4} K_3$	$V_8 = 2^{-3/4} k_5 (1-\rho)^{-1/4} K_3 (K_7 K_8)^{3/4}$
(6)	$V_8 = k_6 (1-\rho) K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-\rho) K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-\rho) K_3 K_7 K_8$	$V_8 = k_6 (1-\rho) K_3 K_7 K_8$
(7)	$V_8 = 4 k_7 (1-\rho)^3 K_1^{-1} P_{O_2}^{-1/2}$	$V_8 = 4^{2/7} k_7 (1-\rho)^{5/7} K_7^{-1} K_3^2 P_{O_2}^{-1/14}$	$V_8 = k_7 (1-\rho)^2$	$V_8 = 2^{1/4} k_7 (1-\rho)^{3/4} K_3^{1/4}$
(8)	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$

Tableau III.9a. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ initial en l'absence de vapeur d'eau ($\rho < 1$ et $[V_{Ba}'''] > [V_{O \cdot}]^x$).

Cas de Brouwer étape limitante	$(h^{\bullet}) = 2(V_{Ba}^{\prime\prime\prime})$	$(h^{\bullet}) = 4(V_{Ti}^{\prime\prime\prime\prime})$	$(v_{O}^{\bullet}) = (V_{Ba}^{\prime\prime\prime})$	$(v_{O}^{\bullet}) = 2(V_{Ti}^{\prime\prime\prime\prime})$
(2)	$V_8 = \frac{2}{3} k_2 (1-\rho)^{\frac{2}{3}} (K_3 K_8)^{\frac{2}{3}} K_4^{\frac{1}{3}} K_7^{\frac{4}{3}} P_{O_2}^{-1/6}$	$V_8 = \frac{4}{3} k_2 (1-\rho)^{\frac{2}{3}} (K_3 K_7)^{\frac{4}{15}} K_4^{\frac{1}{3}} K_8^{\frac{2}{15}} P_{O_2}^{-1/10}$	$V_8 = \frac{1}{3} k_2 (1-\rho)^{\frac{2}{3}} K_3 K_8 K_7^{\frac{1}{3}}$	$V_8 = 2 k_2 (1-\rho)^{-1} K_3 K_7$
(5)	$V_8 = k_5 (1-\rho)^{\frac{7}{3}} K_7^{\frac{2}{3}} K_3 K_7^{7/3} P_{O_2}^{1/3}$	$V_8 = 4^{\frac{4}{5}} k_5 (1-\rho)^{\frac{1}{5}} K_7^{\frac{2}{5}} K_3 K_7 K_8^{\frac{4}{5}} P_{O_2}^{-1/5}$	$V_8 = k_5 (1-\rho)^{-2} K_3 K_7^2$	$V_8 = 2^{-2/3} k_5 (1-\rho)^{\frac{1}{3}} K_3 K_7 K_8^{\frac{2}{3}}$
(6)	$V_8 = 4^{\frac{1}{3}} k_6 (1-\rho)^{\frac{1}{3}} K_7^{\frac{1}{3}} K_3 K_7^{2/3} K_8 P_{O_2}^{1/6}$	$V_8 = 4^{\frac{2}{5}} k_6 (1-\rho)^{\frac{7}{5}} K_7^{\frac{1}{5}} K_3 K_8^{7/5} P_{O_2}^{1/10}$	$V_8 = k_6 (1-\rho)^{\frac{1}{2}} K_3 K_7^{\frac{1}{2}} K_8$	$V_8 = 2^{-1/3} k_6 (1-\rho)^{\frac{4}{3}} K_3 K_8^{4/3}$
(7)	$V_8 = k_7 (1-\rho) K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-\rho) K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-\rho) K_3 K_8$	$V_8 = k_7 (1-\rho) K_3 K_8$
(8)	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$	$V_8 = k_8 K_3 K_7$

Tableau III.9b. : lois de vitesse de transport des unités de construction pour BaTiO₃ initial en l'absence de vapeur d'eau ($\rho < 1$ et $[V_{Ba}^{\prime\prime}] \ll [V_{O}^{\bullet} V_{Ba}^{\prime\prime}]^x$).

Nous constatons que dans le cas $\left[V_{Ba}'' \right] \gg \left[(V_O V_{Ba})^x \right]$, 16 expressions sur 20 ne dépendent pas de la pression d'oxygène (ou en dépendent par un exposant β très inférieur à 1, ce qui n'est pas décelable expérimentalement), et dans le cas $\left[(V_O V_{Ba})^x \right] \gg \left[V_{Ba}'' \right]$, 16 expressions sur 20 conviennent également.

Nous n'avons pas étudié l'influence du rapport Ba/Ti en l'absence de vapeur d'eau, nous ne pouvons donc pas conclure davantage sur le mécanisme. En effet, une telle étude ne permettrait sans doute pas de trancher parmi les différentes possibilités comme dans le cas de la vapeur d'eau, dans la mesure où nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement l'exposant β ou la fonction de ρ , ce qui signifie que l'on ne pourrait pas valider le modèle par l'expérience.

II.3.3.3. Conclusion

Nous avons tenté d'interpréter l'ordonnée à l'origine V_O des droites représentant la vitesse de chute de surface spécifique dS/dt en fonction de la pression de vapeur d'eau, par l'existence d'un mécanisme parallèle en l'absence de vapeur d'eau. L'étude expérimentale n'a pas montré d'effet notable de la pression partielle d'oxygène sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum initial. Parmi les lois de vitesse théoriques obtenues à partir du modèle, plusieurs sont en accord avec l'expérience, entre lesquelles on ne peut pas choisir, faute de résultats expérimentaux plus facilement exploitables quantitativement.

Néanmoins, l'existence d'un mécanisme parallèle par l'oxygène seul s'avère une interprétation possible et très probable même de V_O . De plus, il est important de noter que cette vitesse V_O est du même ordre de grandeur que la vitesse observée en présence de vapeur d'eau. La voie parallèle par les défauts intrinsèques est donc loin d'être négligeable dans le processus de grossissement de grains du titanate de baryum.

III. Conclusion du chapitre

Afin d'interpréter l'influence des contraintes physico-chimiques (atmosphère gazeuse et rapport Ba/Ti) sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum, un mécanisme a été proposé. En faisant l'hypothèse des régimes purs, la vitesse est déterminée par une seule étape se produisant loin de l'équilibre, et en considérant plusieurs types de défauts majoritaires, nous avons pu déterminer, dans chacun des cas, l'expression de la vitesse de chute de surface spécifique.

En comparant les lois théoriques et les vitesses déterminées à partir des courbes cinétiques expérimentales pour différentes pressions de vapeur d'eau, et en tenant compte des effets de l'oxygène et du rapport Ba/Ti, nous avons pu montrer que les défauts ponctuels majoritaires du solide et l'étape limitante du processus de grossissement de grains dépendent de

la stoechiométrie en baryum et titane de l'oxyde.

Ainsi, dans le cas où le rapport Ba/Ti est inférieur à 1, les lacunes de baryum se trouvent essentiellement sous forme de défauts neutres associés ($V_O V_{Ba}$)^x. Les défauts cationiques majoritaires sont les ions hydroxydes, et l'étape limitante du processus est vraisemblablement la diffusion des lacunes de titane.

Par contre, quand l'oxyde est sur-stoechiométrique en baryum, les lacunes de titane et d'oxygène sont les défauts majoritaires, et l'étape limitante pourrait être la diffusion des ions hydroxydes.

De plus, nous avons pu mettre en évidence que ce mécanisme n'est pas unique ; il existe probablement en parallèle avec un mécanisme qui se déroule en l'absence de vapeur d'eau, par l'intermédiaire des défauts intrinsèques seulement (les lacunes d'oxygène).

Ce second mécanisme donne lieu à des vitesses du même ordre de grandeur que les vitesses observées en présence de vapeur d'eau. Il est donc à prendre en compte dans le contrôle du processus de grossissement de grains du titanate de baryum.

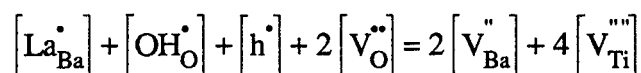
Par rapport aux études antérieures de grossissement de grains dans les oxydes binaires, non dopés ou dopés par des cations étrangers, le cas d'un ternaire s'est avéré original dans la mesure où le dopage a été un moyen de faire varier la nature et la proportion des défauts intrinsèques.

La suite de ce travail aurait pu consister en l'étude de l'influence de cations étrangers. Il est en effet connu dans la littérature que le dopage du titanate de baryum (par exemple par le lanthane [51, 54], le niobium [55, 56], le calcium [57], ...) influe fortement sur la taille des grains et les propriétés électriques des céramiques obtenues.

Ainsi, le lanthane a un effet inhibiteur sur la croissance des grains lors du frittage de céramiques de titanate de baryum à 1400 C, pour des concentrations en dopant supérieures à 0,2 % [51].

En considérant que le lanthane est en substitution du baryum, il forme alors des défauts La_{Ba}^{\bullet} . Différents auteurs [28, 58] ont d'ailleurs pu justifier l'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité de céramiques de titanate de baryum dopé en faisant intervenir de tels défauts.

Pour rendre compte de l'effet du lanthane sur le grossissement de grains du titanate de baryum à l'aide du mécanisme proposé, il faudrait considérer dans l'équation d'électroneutralité les défauts chargés La_{Ba}^{\bullet} . Cette équation s'écrit alors :



L'introduction des défauts La_{Ba}^{\bullet} conduit donc à deux cas de Brouwer supplémentaires par rapport aux six cas précédemment mentionnés :

$$\left[La_{Ba}^{\bullet} \right] = 2 \left[V_{Ba}^{\prime\prime} \right]$$

et :

$$\left[La_{Ba}^{\bullet} \right] = 4 \left[V_{Ti}^{\prime\prime\prime\prime} \right]$$

$\left[La_{Ba}^{\bullet} \right]$ est une constante, c'est la teneur D en dopant introduite.

Dans chacun de ces deux cas de Brouwer, on pourrait calculer comme précédemment la vitesse théorique de transport de matière, en faisant de nouveau l'hypothèse des régimes purs.

Ces lois supplémentaires s'écriraient sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = f(\rho) D^{\gamma} P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} \quad (3.4.)$$

Du point de vue expérimental, il faudrait alors vérifier l'effet de la teneur en dopant sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum dopé, ainsi que l'influence des pressions partielles de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone.

Cela permettrait de déterminer les différents exposants figurant dans l'expression (3.4.).

La comparaison des résultats expérimentaux et des lois de vitesse issues du modèle pourrait ensuite permettre d'identifier l'étape limitante du mécanisme et les défauts prédominants du titanate de baryum dopé.

Nous aurions donc pu mettre à profit l'ensemble de l'étude cinétique réalisée sur le titanate de baryum non dopé pour étudier l'influence de différents dopants sur le grossissement de grains de cet oxyde.

Cependant, il est apparu plus opportun d'aborder l'étude des phénomènes mis en jeu au cours de la synthèse du titanate de baryum, par réaction solide-solide entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane. C'est ce que nous allons développer au chapitre suivant.

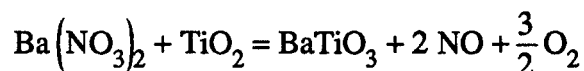
DEUXIEME PARTIE

Chapitre IV

Chapitre IV : étude cinétique de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de réactants (nitrate de baryum et dioxyde de titane) à l'état solide

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane.

La réaction bilan s'écrit :



Nous étudierons la réaction entre les deux réactants à l'état solide, ce qui limitera la température des expériences en-dessous de 575 C, température de fusion du nitrate de baryum.

Après quelques rappels bibliographiques (paragraphe I.), nous chercherons à identifier les chemins réactionnels (paragraphe II.), c'est-à-dire les produits intermédiaires qui peuvent se former au cours de la réaction, puis nous aborderons l'étude cinétique proprement dite. L'obtention, par thermogravimétrie, des courbes cinétiques expérimentales (paragraphe III.), nous conduira à proposer une interprétation qualitative pour le déroulement de la transformation. Puis à l'aide d'une modélisation géométrique, nous établirons les lois donnant le degré d'avancement en fonction du temps (paragraphe IV.). Enfin, nous tenterons de rendre compte quantitativement de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de la réaction, grâce à une modélisation physico-chimique (paragraphe V.) qui conduira à l'influence des contraintes physico-chimiques (par exemple les pressions partielles de gaz) sur la vitesse.

I. Rappels bibliographiques

Il n'existe que très peu de littérature à propos de la réaction entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane.

Aussi, cette étude bibliographique concernera-t-elle essentiellement la réaction voisine et très utilisée dans l'industrie, qui met en jeu le carbonate de baryum selon :



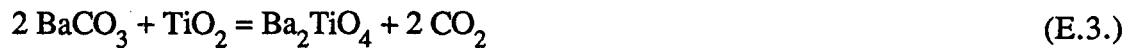
afin d'en dégager des résultats susceptibles d'être transposés à notre travail.

Le système $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ a été étudié d'une part à des températures supérieures à 1200 C, pour lesquelles le carbonate de baryum est décomposé en oxyde de baryum (BaO), d'autre part à des températures inférieures à 1000 C, le carbonate de baryum étant alors stable et pouvant participer à des équilibres influencés par la pression de dioxyde de carbone [59]. Seule cette zone basse température nous intéresse dans le cadre de notre étude.

I.1. Le système BaCO₃-TiO₂ à basse température

Au-dessous de 1000 C, le titanate de baryum et le tétraoxotitanate de dibaryum (Ba₂TiO₄) semblent être les composés majoritaires.

Les réactions possibles sont les suivantes :



Nous considérerons dans la suite un domaine de température et de pression de dioxyde de carbone tel que cette dernière réaction (E.5.) ne se produise pas (températures inférieures à 1000 C et pression de dioxyde de carbone supérieure ou égale à la pression de dioxyde de carbone de l'air P_a, qui est de l'ordre de 27 Pa). La figure IV.1. représente les variations de log (P_{CO₂}) en fonction de 1/T pour cet équilibre, déduites des tables thermodynamiques [60], et met en évidence les domaines de stabilité du carbonate et de l'oxyde de baryum.

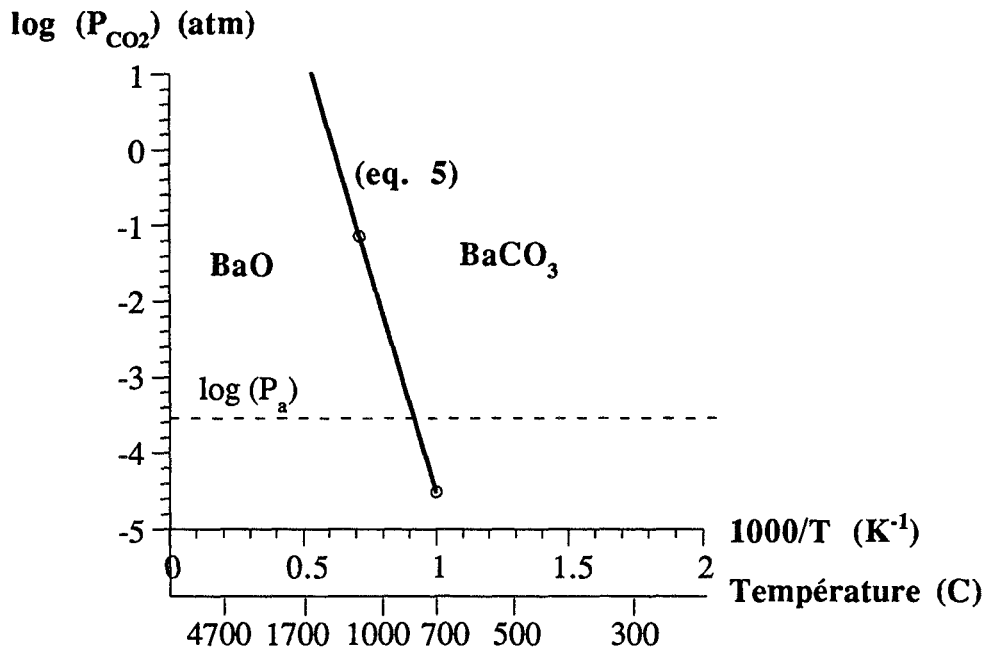


Figure IV.1. : domaines de stabilité du carbonate et de l'oxyde de baryum dans un diagramme $\log (P_{\text{CO}_2}) = F (1/T)$:



Nous ne tiendrons donc pas compte de la réaction (E.5.) pour l'étude du système carbonate de baryum-dioxyde de titane.

Parmi les quatre réactions restantes mentionnées ci-dessus, nous pouvons choisir comme indépendantes les réactions (E.1.) et (E.2.). La variance du système constitué de ces deux réactions (ou de deux autres réactions indépendantes parmi les quatre ci-dessus), est nulle. Les phases solides carbonate de baryum, dioxyde de titane, titanate de baryum et tétraoxotitanate de dibaryum ne peuvent donc coexister qu'en un seul point, point d'intersection des droites représentatives de ces équilibres dans un diagramme $\log (P_{CO_2})$ en fonction de $1/T$ (figure IV.2.).

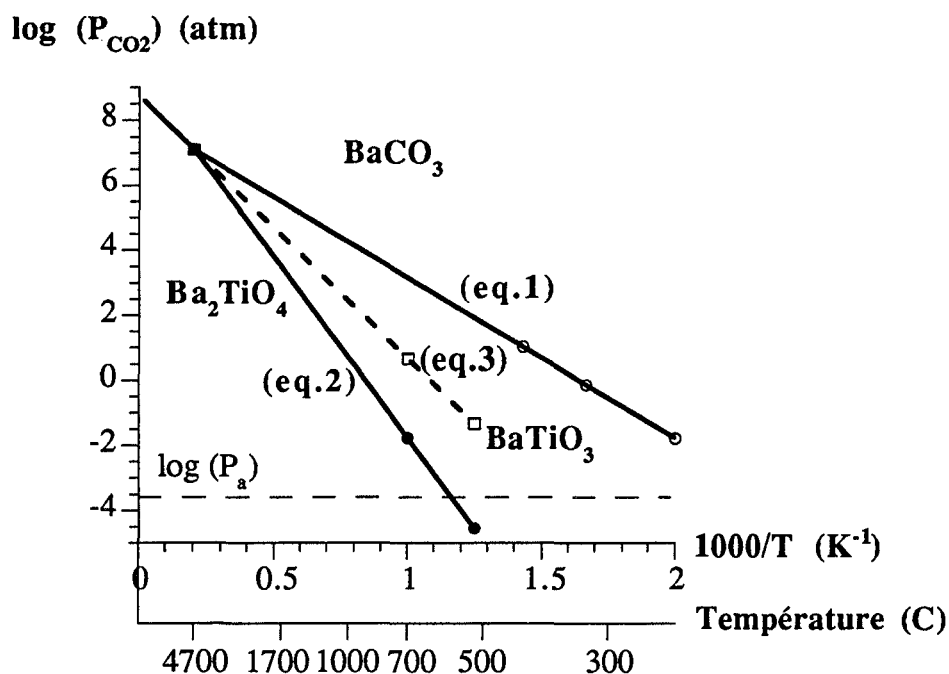
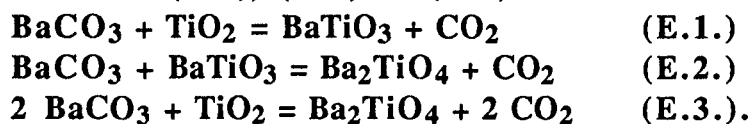


Figure IV.2. : disposition relative des courbes $\log (P_{CO_2}) = F (1/T)$ pour les réactions (E.1.), (E.2.) et (E.3.) :



Cependant, le système constitué des composés figurant dans l'une des réactions ci-dessus a une variance égale à 1 ; l'état de l'équilibre considéré est donc déterminé par la connaissance d'une variable intensive, par exemple la température ou la pression de dioxyde de carbone. Les domaines de stabilité des différentes phases sont indiqués sur la figure IV.2.

On remarque que la première réaction thermodynamiquement possible, quand la température croît, pour une pression de dioxyde de carbone fixée, est la réaction (E.1.). Le titanate de baryum est donc le premier produit formé [59].

De plus, sous air (P_a de l'ordre de 27 Pa) et pour des températures supérieures

à 700 C, le tétraoxotitanate de baryum peut se former par les réactions (E.2.) ou (E.3.). Il peut ensuite être consommé par la réaction lente (E.4.). Celle-ci évolue toujours dans le sens de formation du titanate de baryum aux températures considérées, inférieures à sa température d'inversion T_i (T_i vaut 3285 C).

Toutefois, le diagramme de la figure IV.2. montre qu'il existe un domaine de pression et de température dans lequel il est possible de synthétiser uniquement le titanate de baryum par la réaction (E.1.). C'est par exemple le cas pour des températures inférieures à 750 C, et des pressions de dioxyde de carbone comprises entre $1,3 \cdot 10^3$ Pa (0,013 atm.) et 10^5 Pa (1 atm.), qui sont des conditions expérimentales facilement accessibles.

I.2. Résultats expérimentaux concernant la réaction entre le carbonate de baryum et le dioxyde de titane

Cette étude [61] a été réalisée par thermogravimétrie et diffraction des rayons X, sous air et à des températures comprises entre 800 et 1200 C. Elle donne les résultats représentés sur la figure IV.3.

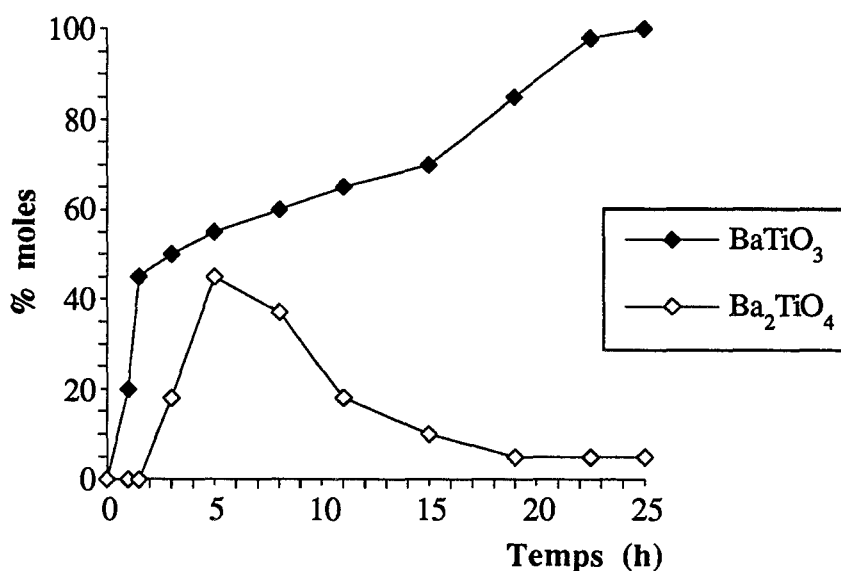
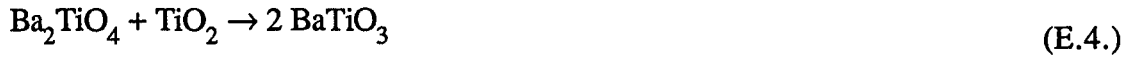


Figure IV.3. : évolution des proportions de titanate et de tétraoxotitanate de baryum au cours de la réaction sous air ($P_{CO_2} = 27$ Pa), à 1000 C (d'après [61]).

Au début de la réaction, seul le titanate de baryum est formé. Puis le tétraoxotitanate apparaît, sa proportion passant par un maximum avant de s'annuler. A l'instant où la quantité de tétraoxotitanate est maximale, l'analyse des phases par diffraction des rayons X montre qu'il ne reste plus de carbonate de baryum dans le mélange.

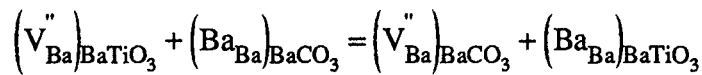
Ces résultats expérimentaux peuvent être interprétés par la suite de réactions ci-dessous :



De plus, il a été montré expérimentalement que le titanate de baryum se forme par pénétration à l'intérieur du dioxyde de titane [61].

I.3. Mécanisme de la réaction

En symétrie plane, on peut représenter la disposition des phases au début de la réaction comme indiqué sur la figure IV.a. [61]. Dans ce cas, seule la phase titanate de baryum est formée, probablement par dissolution du baryum dans le dioxyde de titane à l'interface c. La couche s'épaissit au cours de la réaction qui continue grâce à la diffusion, de l'interface c vers l'interface b, de baryum et d'oxygène, par l'intermédiaire de lacunes, dans la couche de titanate de baryum formée. La concentration de lacunes en b est contrôlée par exemple par la réaction interfaciale :



Par cette réaction, la teneur en baryum augmente à cette interface et atteint une valeur limite critique au-delà de laquelle le titanate de baryum n'est plus stable. Le tétraoxotitanate peut alors précipiter, la disposition des phases étant celle de la figure IV.4b.

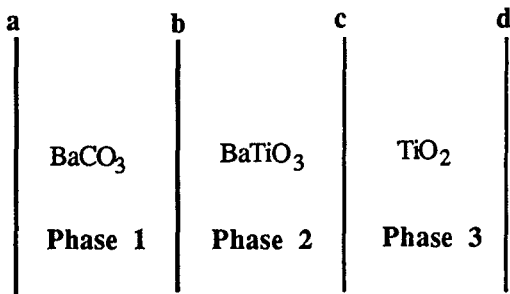


Figure IV.4a. :
disposition des phases et des interfaces réactionnelles au début de la réaction.

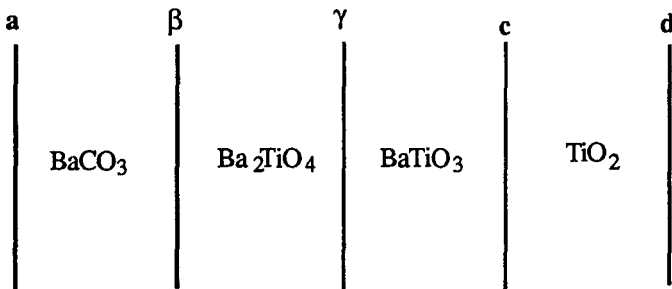


Figure IV.4b. :
disposition des phases après l'apparition du tétraoxotitanate de baryum.

La réaction continue à l'interface β ($\text{BaCO}_3/\text{Ba}_2\text{TiO}_4$) par passage du baryum, du carbonate de baryum dans le tétraoxotitanate, suivi d'une diffusion plus lente vers le dioxyde de titane. A l'interface γ , le tétraoxotitanate peut céder du baryum au titanate déjà présent, et donc être déstabilisé pour redonner du titanate de baryum. Ce baryum diffuse vers le dioxyde de titane pour former encore du titanate à l'interface c jusqu'à réaction totale.

La synthèse du titanate de baryum étant assez complexe, un mécanisme a été décrit dans le cas où seul le titanate apparaît [62]. Nous nous en inspirerons ultérieurement, lors de la modélisation physico-chimique de la réaction faisant intervenir le nitrate de baryum.

Par ailleurs, l'étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de la réaction a été réalisée dans des conditions telles que seule la synthèse directe du titanate de baryum (E.1.) soit possible. Elle a montré en particulier :

- un effet ralentisseur du dioxyde de carbone,
- un effet ralentisseur de l'oxygène aux faibles pressions et accélérateur aux fortes pressions (supérieures à 13,3 kPa).

Ces résultats ont pu être interprétés qualitativement (au moins aux fortes pressions) par le mécanisme réactionnel mentionné ci-dessus, dans lequel la diffusion des lacunes de baryum dans la couche de titanate de baryum formée est l'étape limitante.

I.4. Conclusion

En conclusion, nous retiendrons qu'il existe un domaine de température et de pression de dioxyde de carbone tel que seule la réaction de synthèse directe (E.1.) soit possible. L'étude thermodynamique du système $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ devrait probablement nous permettre de prévoir également l'existence d'un tel domaine.

Par ailleurs, nous essayerons d'adapter à notre étude le mécanisme réactionnel décrivant l'évolution du système $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$. Nous vérifierons en particulier si le titanate de baryum se forme à l'intérieur du dioxyde de titane, et si l'hypothèse d'une réaction limitée par la diffusion des lacunes de baryum dans la couche de titanate de baryum permet d'interpréter correctement la transformation étudiée.

II. Identification du chemin réactionnel de la réaction entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane

L'objectif de ce paragraphe est de vérifier s'il y a formation de phases intermédiaires (en particulier du tétraoxotitanate de dibaryum) au cours de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane. Si c'est le cas, il s'agira de

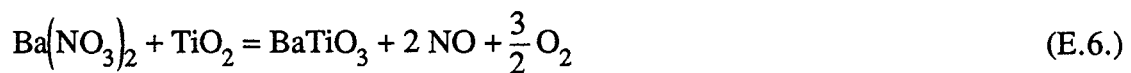
rechercher s'il existe des conditions expérimentales telles que seule la réaction de synthèse directe du titanate de baryum soit possible.

II.1. Etude thermodynamique du système Ba(NO₃)₂/TiO₂

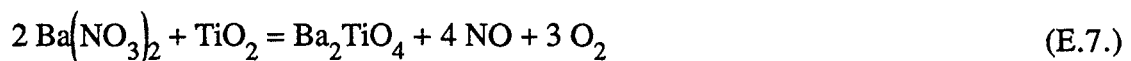
Nous limiterons l'étude du système à des températures inférieures à 575 C (température de fusion du nitrate de baryum).

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu, qui sont :

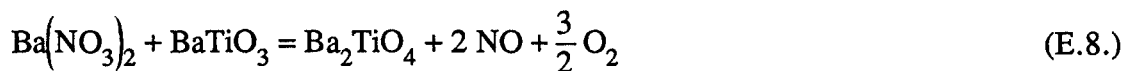
- la réaction directe de formation du titanate de baryum :



- la réaction directe de formation du tétraoxotitanate :



- la réaction entre le nitrate de baryum et le titanate de baryum, conduisant au tétraoxotitanate :



- la réaction de décomposition du nitrate de baryum :



Remarque :

Nous avons fait figurer dans l'écriture de ces réactions du monoxyde d'azote. En effet, aux températures considérées, supérieures à 500 C, le dioxyde d'azote est majoritairement dissocié sous forme de monoxyde d'azote et d'oxygène.

De plus, nous avons vérifié expérimentalement, par spectrométrie de masse, que le monoxyde d'azote et l'oxygène sont les gaz essentiellement dégagés au cours de la réaction entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane (voir paragraphe II.3.1.).

Dans la suite, nous n'envisagerons pas la réaction de décomposition du nitrate de baryum (E.9.), et ce, bien que sous atmosphère inerte, à 500 C, le point représentatif de telles conditions expérimentales (qui sont des conditions que nous avons utilisées) soit situé dans le domaine de stabilité de l'oxyde de baryum. Ceci est illustré par la figure IV.5., qui représente

dans un diagramme $\log(P_{O_2})$ en fonction de $\log(P_{NO})$, les domaines de stabilité de l'oxyde et du nitrate de baryum.

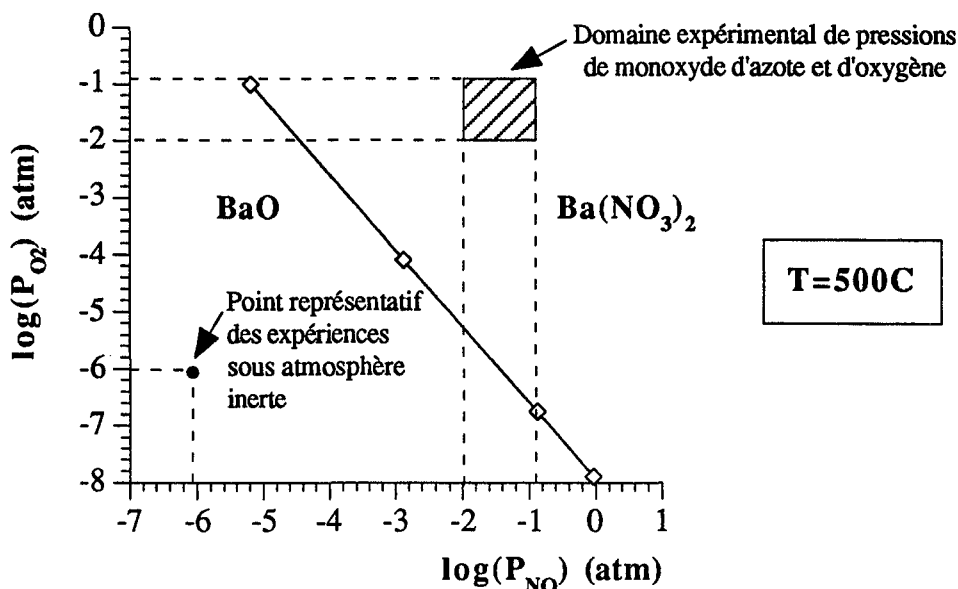


Figure IV.5. : domaines de stabilité de l'oxyde et du nitrate de baryum selon les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène.

En effet, nous avons vérifié par thermogravimétrie que lors d'une montée en température jusqu'à 1000 C, sous atmosphère inerte (hélium C), le nitrate de baryum ne se décompose pas avant sa température de fusion, comme le montre la figure IV.6.

De plus, en isotherme à 500 C, sous atmosphère inerte, une perte de masse a lieu mais elle est extrêmement lente (figure IV.7.) : elle atteint à peine 7 % de la masse initiale au bout de trois heures, la perte de masse totale théorique pour obtenir de l'oxyde de baryum étant de 41,6 %. Le diffractogramme du produit obtenu après ces trois heures de calcination ne présente toujours que les raies caractéristiques du nitrate de baryum.

Par ailleurs, au cours de l'étude de la réaction de synthèse du titanate de baryum, nous avons également effectué des expériences pour lesquelles nous avons fixé des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène supérieures à 1000 Pa. Dans ce cas, la figure IV.5. montre que le nitrate de baryum est la phase thermodynamiquement stable.

Ainsi, si l'on ne tient pas compte de la réaction (E.9.), seules deux réactions sont indépendantes, par exemple les réactions (E.6.) et (E.8.). La réaction (E.7.) est la somme des réactions (E.6.) et (E.8.).

Nitrate de baryum
(Hélium C, montée en température 10C/min)

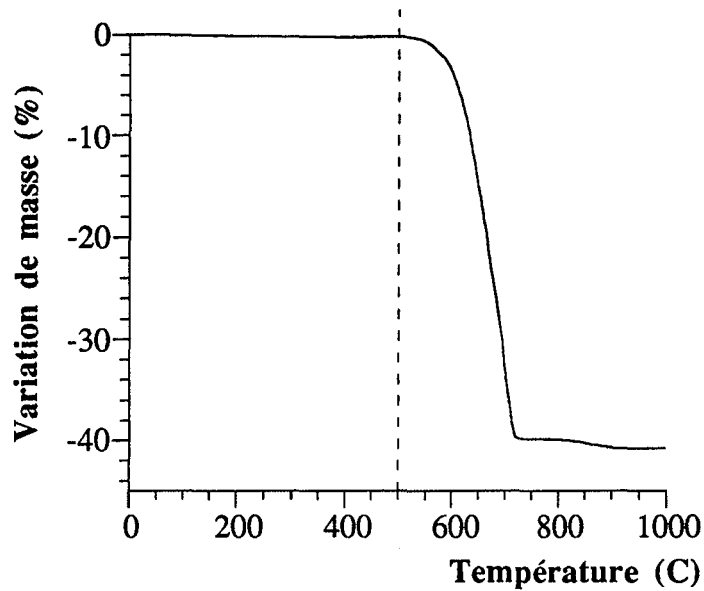


Figure IV.6. : courbe de perte de masse du nitrate de baryum en fonction de la température, sous atmosphère inerte.

Nitrate de baryum
T=500C, hélium C

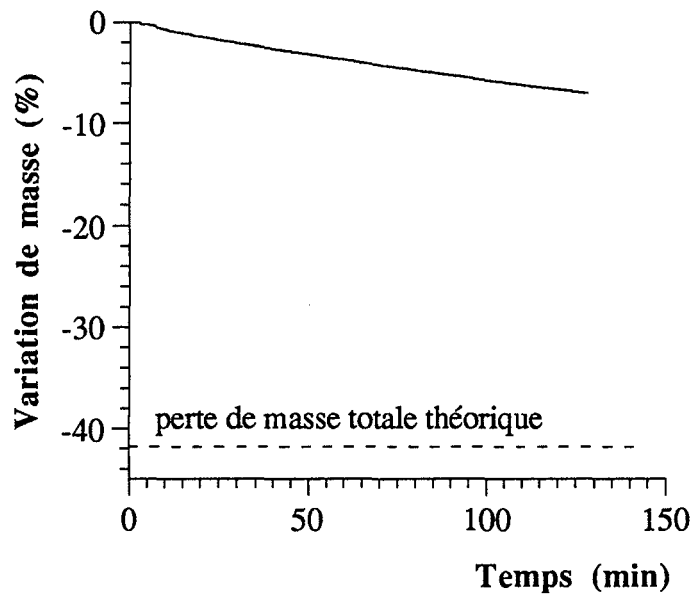


Figure IV.7. : courbe de perte de masse du nitrate de baryum en fonction du temps de calcination en isotherme à 500 C, sous atmosphère inerte.

Un système constitué de tous les composés figurant dans ces deux réactions indépendantes a une variance égale à 1.

Cependant, un système constitué de chacune des réactions a une variance égale à 2. Les conditions de l'équilibre seront donc déterminées par la connaissance de deux variables intensives, par exemple les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène.

Les tables thermodynamiques [60] permettent d'obtenir les variations de la pression de monoxyde d'azote en fonction de la pression d'oxygène, pour une température fixée. Les figures IV.8a. et IV.8b. représentent ces variations pour deux valeurs de la température (500 C et 520 C), auxquelles ont été effectuées les expériences.

Nous pouvons constater qu'il existe un domaine de pression de monoxyde d'azote et d'oxygène pour lequel le titanate de baryum est la phase stable, pour une température donnée.

Par exemple, les pressions de monoxyde d'azote correspondant aux équilibres (E.6.) et (E.8.) ont été calculées, à 500 C, pour des pressions partielles d'oxygène de 2500 Pa et 13333 Pa. Elles sont indiquées dans le tableau IV.1. :

Conditions expérimentales	$P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$P_{O_2} = 13333 \text{ Pa}$
$Ba(NO_3)_2 + TiO_2 = BaTiO_3 + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$ (E.6.)	$P_{NO} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	$P_{NO} = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
$Ba(NO_3)_2 + BaTiO_3 = Ba_2TiO_4 + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$ (E.8.)	$P_{NO} = 78 \text{ Pa}$	$P_{NO} = 22 \text{ Pa}$

Tableau IV.1. : pressions de monoxyde d'azote correspondant aux équilibres (E.6.) et (E.8.), à 500 C.

Les domaines de pression d'oxygène et de monoxyde d'azote correspondant aux conditions dans lesquelles ont été réalisées les expériences sont indiqués par des zones hachurées sur les figures IV.8a. et IV.8b.

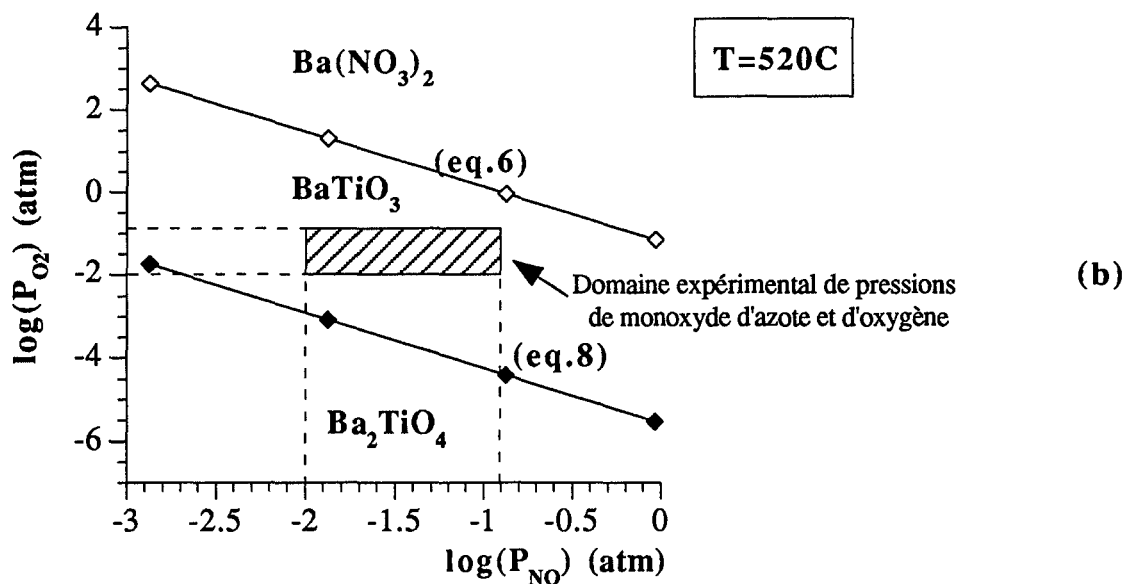
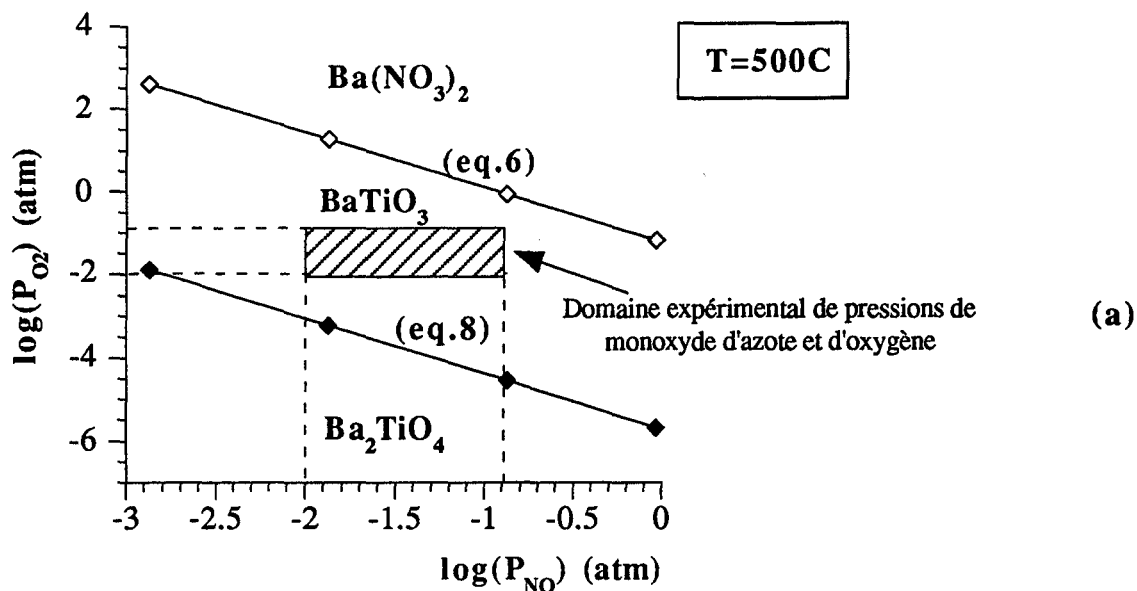
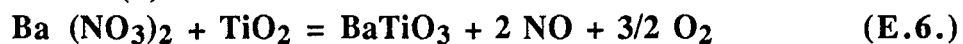


Figure IV.8. : domaines de stabilité du nitrate de baryum, du titanate de baryum et du tétraoxotitanate de baryum en fonction des pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène, à 500 C (a) et 520 C (b)



II.2. Les mélanges de réactants

Nous avons principalement utilisé un mélange de nitrate de baryum et de dioxyde de titane fourni par la société Rhône-Poulenc. Sa stoechiométrie est telle que le rapport Ba/Ti vaut 0,995.

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) montre que la poudre est constituée de particules sphériques d'environ 1 μm de diamètre (figure IV.9.). Ces particules sont en réalité des agglomérats dans lesquels on retrouve les grains élémentaires de nitrate de baryum (environ 0,5 μm de diamètre, ce sont les zones claires sur la micrographie de la figure IV.9.) et de dioxyde de titane (20-50 nm). De plus, le nitrate de baryum se trouve davantage au centre de ces particules qu'en périphérie.

Remarque :

Les zones claires visibles sur la figure IV.9. sont en réalité des trous laissés par le nitrate de baryum qui a été dissout lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse (se reporter à l'Annexe A.2.XI.).

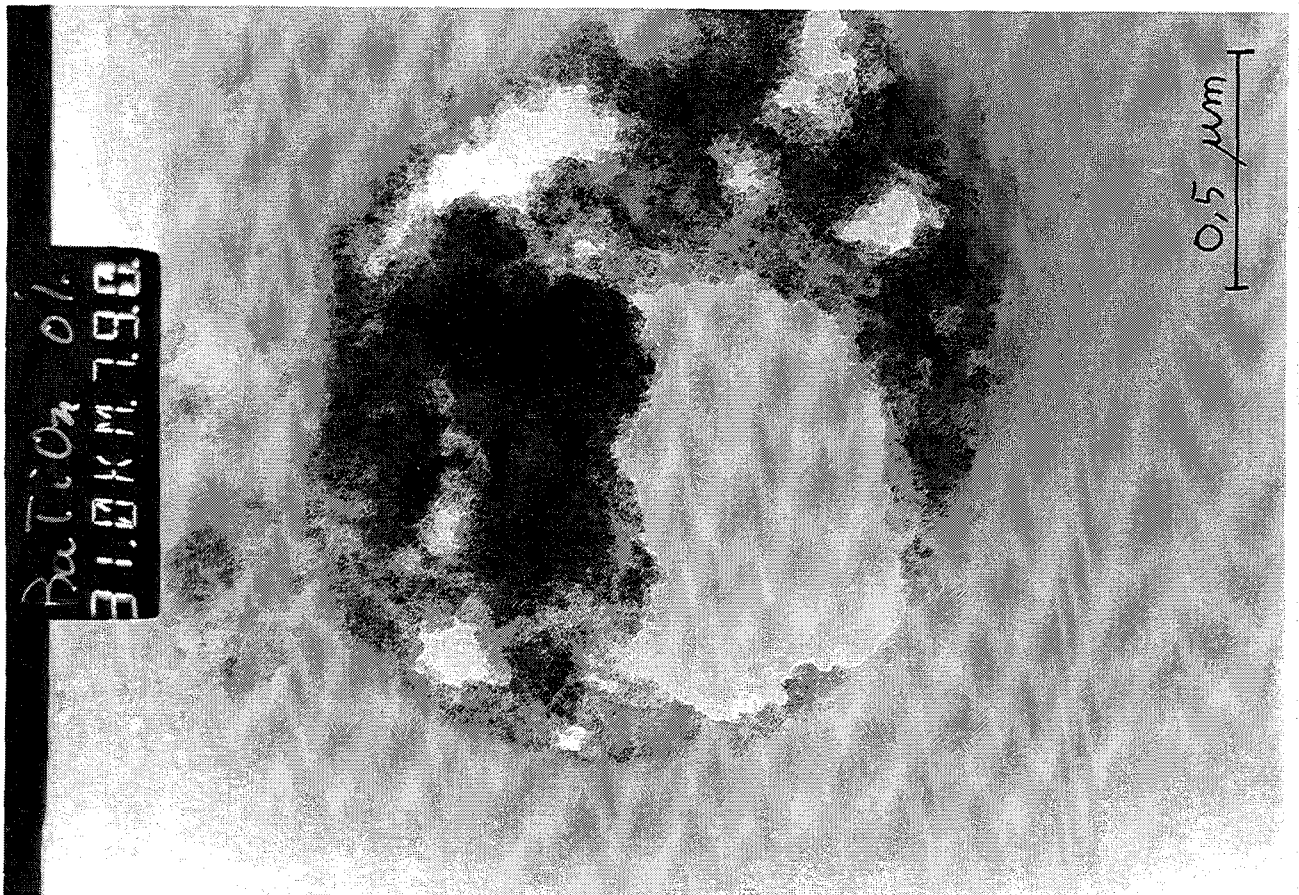


Figure IV.9. : micrographie d'une particule du mélange "intime" initial.

D'autre part, l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre indique que le dioxyde de titane est mal cristallisé. En effet, le cliché de diffraction de la figure IV.10. ne présente aucune raie caractéristique de cet oxyde, excepté un léger massif au niveau de la raie d'intensité maximale du dioxyde de titane. Le nitrate de baryum est, quant à lui, bien cristallisé. Cette observation est en accord avec soit une très faible taille de cristallites du dioxyde de titane, soit une très mauvaise cristallinité des grains.

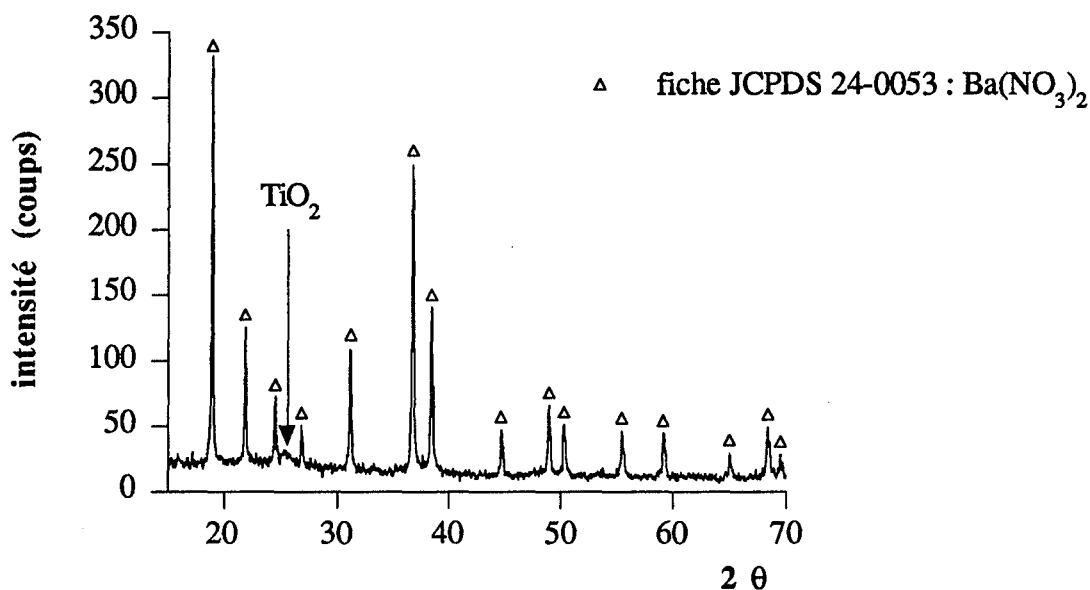


Figure IV.10. : diffractogramme du mélange "intime" initial.

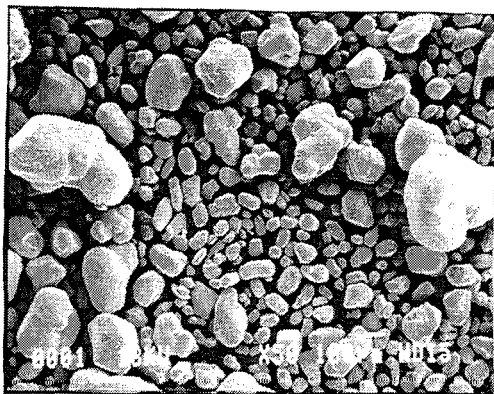
Nous avons également étudié un second mélange, préparé au laboratoire à partir de poudres de nitrate de baryum et de dioxyde de titane anatase (poudres Prolabo), de granularités plus importantes donc présentant des diffractogrammes bien définis.

Les clichés des figures IV.11a. et IV.11b. (obtenus par microscopie électronique à balayage) indiquent en effet que les grains de nitrate de baryum et de dioxyde de titane ont des diamètres d'environ 100 μm et 0,1 μm respectivement, les surfaces spécifiques des poudres étant inférieures à 1 m²/g pour le nitrate de baryum, et de l'ordre de 11 m²/g pour le dioxyde de titane.

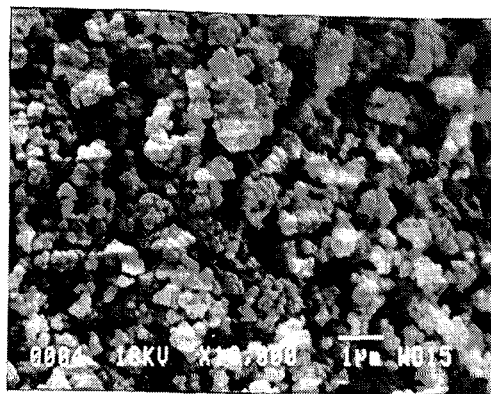
Le mélange a été réalisé en plaçant les poudres pendant 10 minutes dans un mélangeur de type "Turbula", la composition étant telle que le rapport Ba/Ti soit encore égal à 0,995.

Dans la suite du texte, nous qualifierons ce mélange de "mélange grossier", par opposition au précédent, que nous appellerons "mélange intime".

Enfin, nous avons réalisé quelques expériences où chacun des réactants est comprimé sous forme de pastilles, les deux disques ainsi obtenus étant alors simplement accolés l'un à l'autre pour localiser le contact entre les deux solides (les poudres utilisées sont les poudres Prolabo mentionnées précédemment).



(a)



(b)

Figure IV.11. : clichés de microscopie électronique à balayage des poudres de nitrate de baryum (a) et dioxyde de titane (b) utilisées pour préparer le mélange "grossier".

II.3. Analyse par thermogravimétrie et spectrométrie de masse sous atmosphère inerte

Des expériences de thermogravimétrie ont été réalisées sur les deux mélanges "intime" et "grossier", sous balayage d'hélium C (ce qui correspond à une pression d'oxygène de l'ordre de 10^{-6} atm. et une pression de monoxyde d'azote inférieure à 10^{-6} atm.). Les gaz dégagés au cours du chauffage sont analysés par spectrométrie de masse (se reporter en Annexe A.2.III.).

Les expériences sont conduites en isotherme à 500 C ou 520 C, selon le mélange utilisé, après une montée en température de 30 C/min, cette vitesse rapide étant choisie afin d'atteindre le plus tôt possible la température de palier.

II.3.1. Le mélange "intime"

La température de palier étant fixée à 500 C, la courbe de perte de masse et sa dérivée sont représentées sur la figure IV.12a. Les figures IV.12b. et IV.12c. indiquent l'évolution des masses 18, 30, 32 et 44, caractéristiques respectivement de dégagements de vapeur d'eau, de monoxyde d'azote, d'oxygène et de dioxyde de carbone. Ce dernier dégagement gazeux est probablement dû à la désorption d'espèces carbonates de surface, et n'est pas à prendre en compte dans le chemin réactionnel. En effet, son intensité est dix fois plus faible que celle des autres dégagements gazeux et il est pratiquement terminé à la fin de la montée en température.

Remarque :

La masse 46, caractéristique d'un dégagement de dioxyde d'azote (NO_2) a également été suivie par spectrométrie de masse. Son intensité est 50 à 100 fois plus faible que celle des dégagements de monoxyde d'azote et d'oxygène. C'est pourquoi nous ne l'avons pas fait intervenir dans l'écriture des réactions entre le nitrate de baryum et le dioxyde de titane.

Mélange "intime"
T=500C, sous hélium C

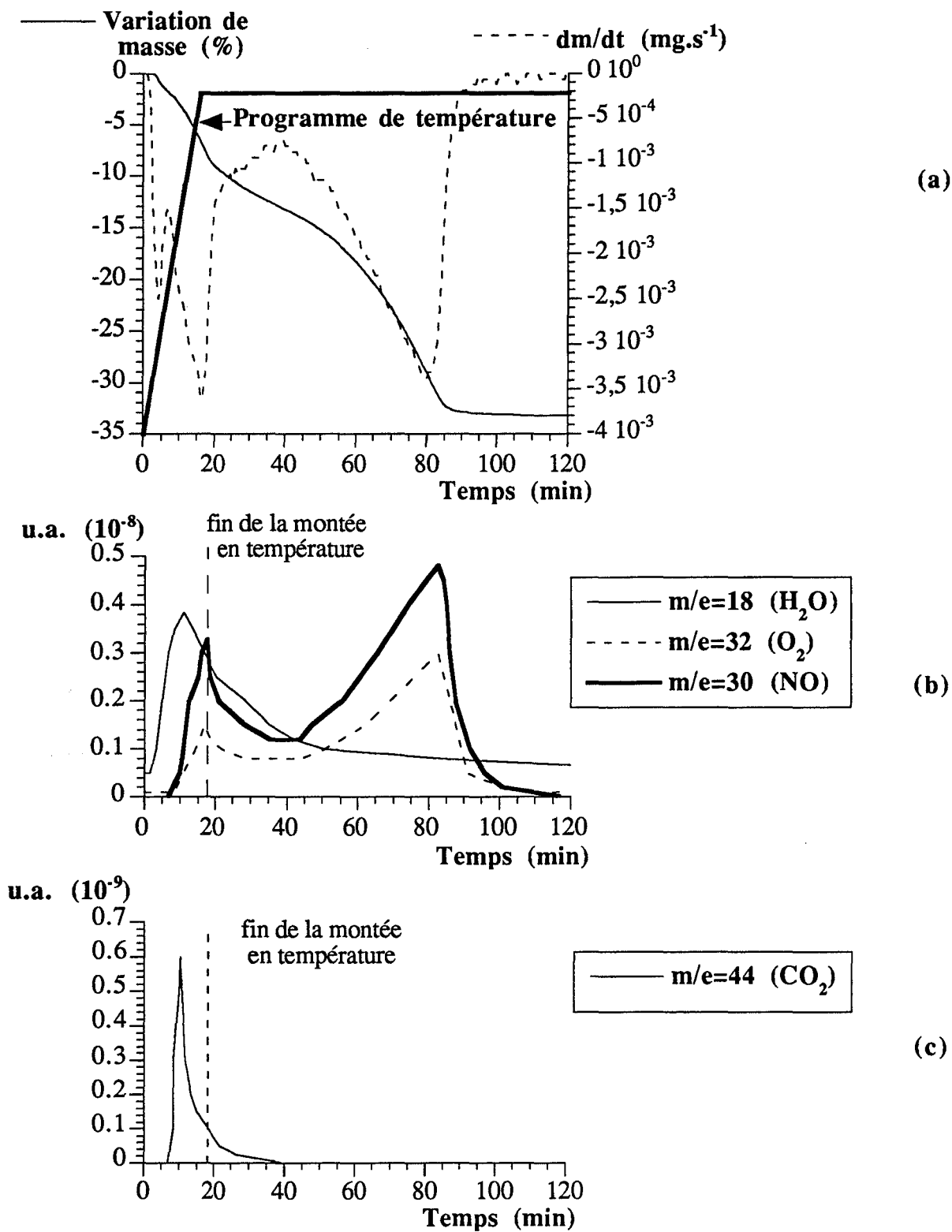


Figure IV.12. : courbes de perte de masse en fonction du temps de calcination à 500 C (vitesse de montée 30 C/min) pour le mélange "intime", sous atmosphère inerte (a) et analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés ((b) et (c)).

En ce qui concerne le dégagement de vapeur d'eau, il est très intense au début de la montée en température et correspond au premier maximum de la courbe DTG, vers 100 C. Il est vraisemblablement lié au mode de préparation de la poudre, et on peut noter qu'il se prolonge, en décroissant, pendant environ une heure.

Enfin, nous pouvons remarquer que l'évolution des dégagements de monoxyde d'azote et d'oxygène correspond parfaitement à la courbe DTG. Ces deux gaz sont donc les principaux gaz émis au cours de la réaction.

II.3.2. Le mélange "grossier"

Une expérience comparable a été réalisée avec ce mélange, la température de palier étant dans ce cas plus élevée (520 C). En effet, ce mélange est moins réactif que le précédent, probablement parce qu'il est plus hétérogène et constitué de grains plus gros, ce qui induit à la fois des chemins de diffusion plus longs et une interface réactionnelle moindre, donc une vitesse absolue de réaction plus faible.

La courbe de perte de masse et sa dérivée sont données sur la figure IV.13a. Nous remarquons que contrairement au mélange "intime", la perte de masse est pratiquement nulle pendant la montée en température. Cela n'est pas surprenant car ce mélange ne désorbe que très peu d'eau, du fait de la faible surface spécifique des poudres qui le constituent.

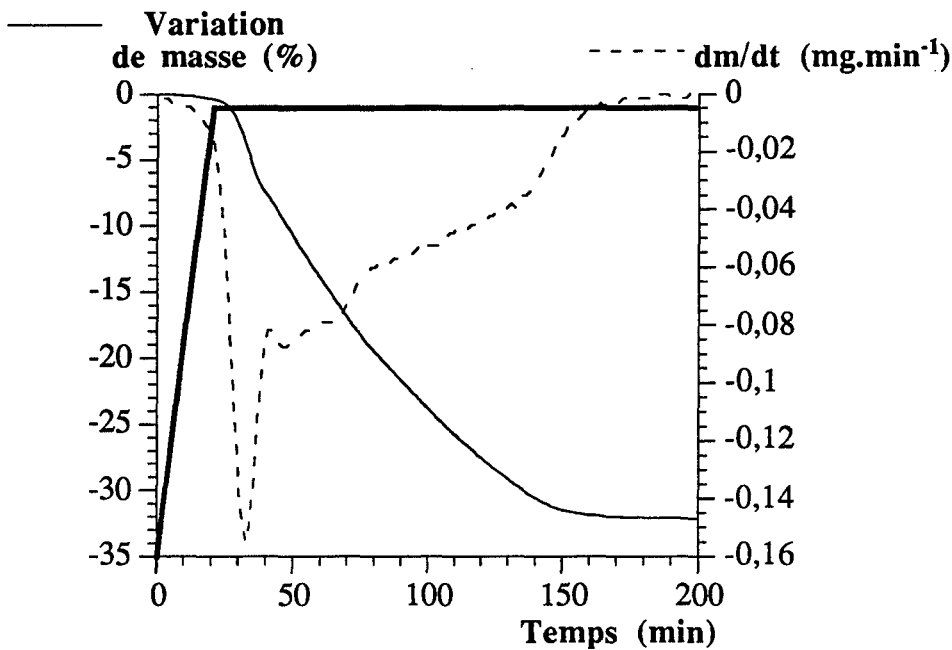
On observe seulement une émission de dioxyde de carbone, comme indiqué sur la figure IV.13c., comparable à celle obtenue avec le mélange "intime".

Les dégagements gazeux majoritaires sont, là encore, ceux de monoxyde d'azote et d'oxygène, leur évolution (figure IV.13b.) correspondant également à la courbe DTG de la figure IV.13a.

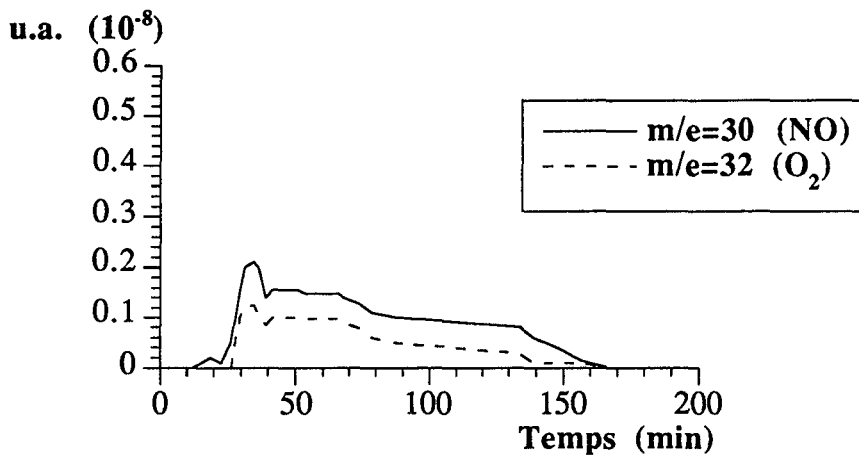
Les deux mélanges se comportent donc de façon similaire en ce qui concerne les gaz émis au cours de la réaction ; cependant, les échelles de temps sont différentes pour les deux mélanges.

Avant de vérifier si le titanate de baryum est le seul produit formé ou s'il y a des intermédiaires, nous allons nous intéresser à l'influence du monoxyde d'azote et de l'oxygène sur la réaction.

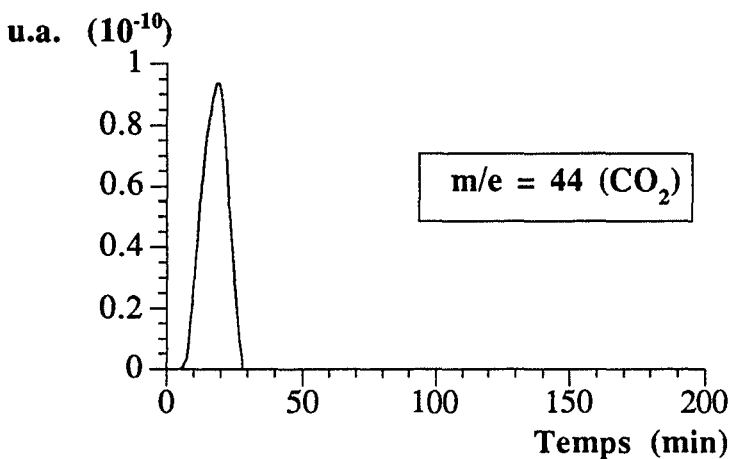
Mélange "grossier"
 T=520C, sous hélium C



(a)



(b)



(c)

Figure IV.13. : courbes de perte de masse en fonction du temps de calcination à 520 C (vitesse de montée 30 C/min) pour le mélange "grossier", sous atmosphère inerte (a) et analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés ((b) et (c)).

II.4. Thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée

Nous mentionnons ici une expérience de thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée, formée par un balayage gazeux constitué d'hélium C, de monoxyde d'azote et d'oxygène dont sont fixées les pressions partielles. Cette expérience a été réalisée en isotherme selon le protocole opératoire décrit au paragraphe III. Les courbes de thermogravimétrie obtenues avec les mélanges "intime" et "grossier" sont représentées sur les figures IV.14a. et IV.14b., les pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène sont respectivement de 3333 Pa et 2500 Pa.

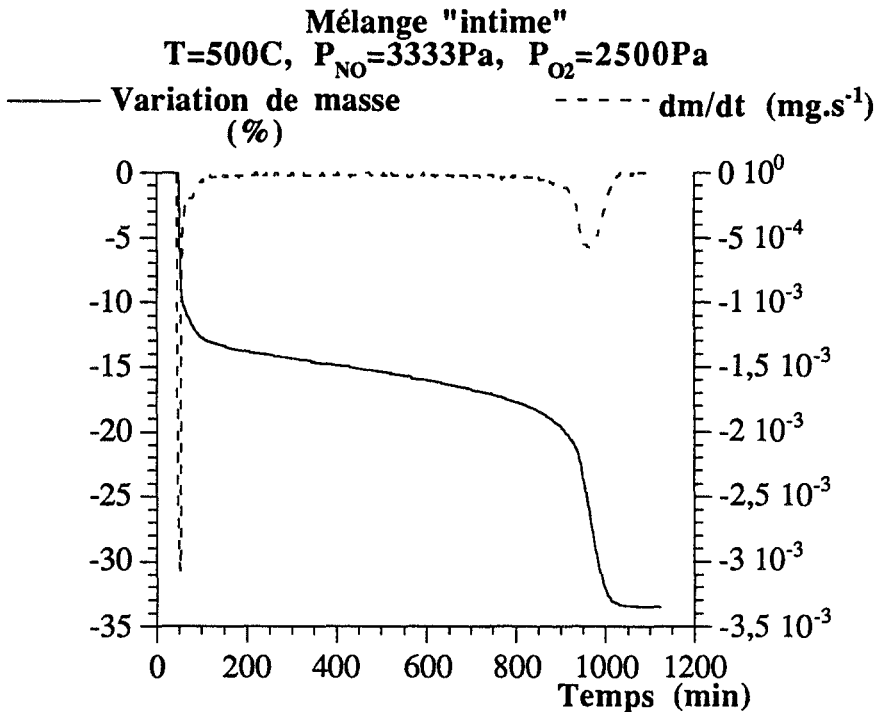


Figure IV.14a. :
 courbe de perte de masse
 et sa dérivée en fonction
 du temps de calcination à
 500 C pour le mélange
 "intime" (P_{NO} = 3333 Pa,
 P_{O₂} = 2500 Pa).

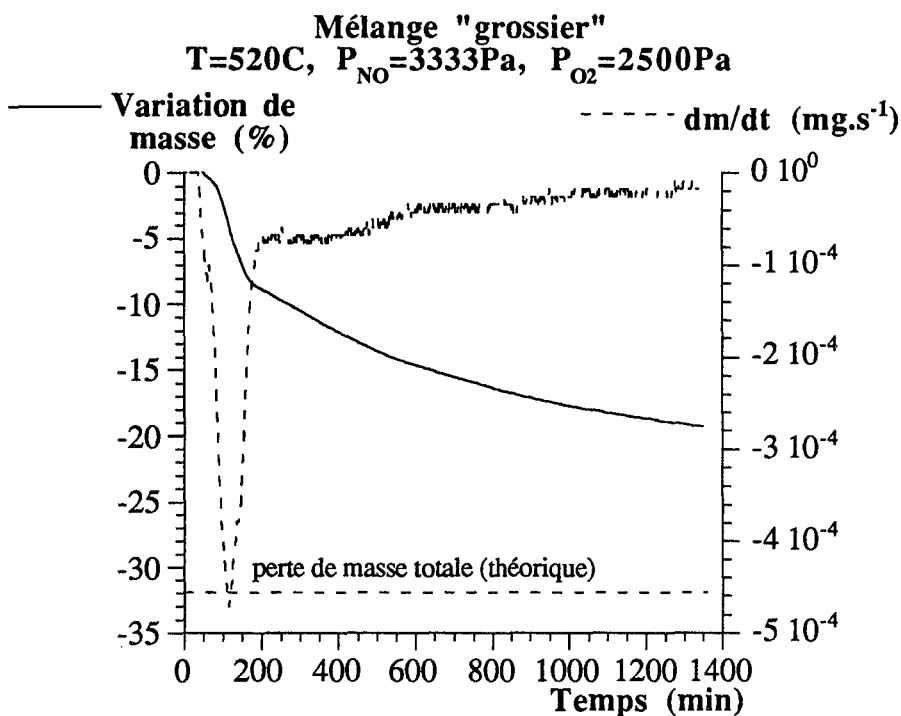


Figure IV.14b. :
 courbe de perte de masse
 et sa dérivée en fonction
 du temps de calcination à
 520 C, pour le mélange
 "grossier" (P_{NO} = 3333 Pa,
 P_{O₂} = 2500 Pa).

Là encore, les deux mélanges ont un comportement assez comparable. En effet, pour chacun d'eux, un premier maximum de la courbe DTG est obtenu après une perte de masse d'environ 8 % de la masse totale, puis la réaction se poursuit lentement.

Remarque :

Elle n'a pas pu être menée à son terme dans le cas du mélange "grossier" du fait de problèmes expérimentaux liés à sa longue durée (voir Annexe A.2.III.).

Afin d'examiner si cette brusque variation de la vitesse de la réaction pourrait être due à la formation d'une phase intermédiaire, nous allons à présent identifier la ou les phases qui apparaissent au cours de la réaction, selon les différentes conditions expérimentales utilisées.

II.5. Analyse des phases par diffraction des rayons X

II.5.1. Calcinations sous atmosphère inerte

II.5.1.1. Le mélange "grossier"

Le diffractogramme du produit final obtenu sous hélium C à 520 C, correspondant au thermogramme de la figure IV.13a., est représenté sur la figure IV.15.

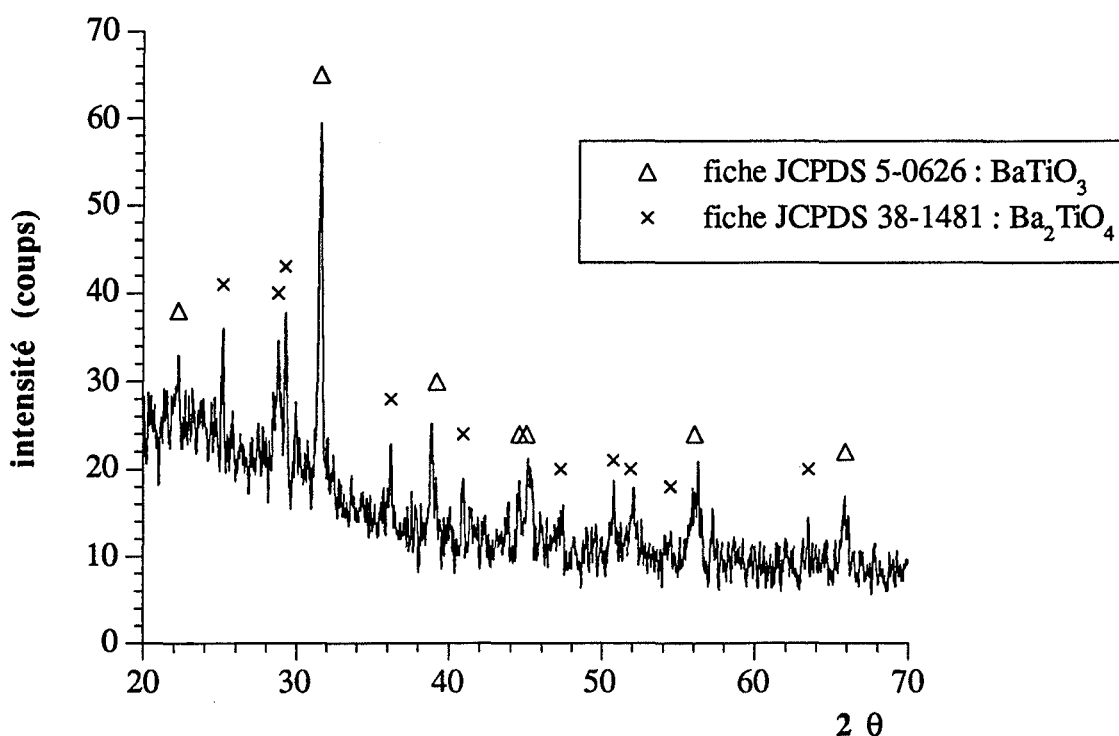


Figure IV.15. : diffractogramme du produit final obtenue à 520 C sous atmosphère inerte avec le mélange "grossier".

Le produit ne semble pas être bien cristallisé, car le cliché est peu intense et le bruit de fond y est important. On y distingue néanmoins la présence de tétraoxotitanate de dibaryum (Ba_2TiO_4) et du titanate de baryum (BaTiO_3).

L'étude thermodynamique décrite au paragraphe II.1. montre que le point représentatif des conditions expérimentales (520 C, sous atmosphère inerte, c'est-à-dire des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène de l'ordre de 10^{-6} atm.) se trouve sous la droite correspondant à l'équilibre (E.8.) de formation du tétraoxotitanate de dibaryum à partir de nitrate et de titanate de baryum (voir figure IV.5b.), c'est-à-dire dans le domaine de stabilité du tétraoxotitanate.

La formation des deux phases titanates est alors régie par les vitesses respectives des réactions (E.6.) et (E.8.). Si le titanate est formé plus vite par la réaction (E.6.) qu'il n'est consommé par la réaction (E.8.) de formation du tétraoxotitanate, le produit final, obtenu lorsque le nitrate de baryum a disparu, peut contenir à la fois du titanate de baryum, du tétraoxotitanate de dibaryum et de dioxyde de titane non consommé par la réaction (E.6.).

Les observations expérimentales sont donc en accord avec la thermodynamique.

Par ailleurs, nous avons également analysé par diffraction des rayons X le produit de réaction obtenu à partir de pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane, accolées et chauffées à 500 C sous atmosphère inerte (argon C).

Le produit se présente sous forme d'excroissances disséminées sur la pastille de dioxyde de titane, plus ou moins hautes selon la durée de calcination (de 24 heures à 96 heures). Au cours de la réaction, les pastilles de réactants sont donc séparées l'une de l'autre et ne sont plus en contact que par ces quelques excroissances, selon la représentation de la figure IV.16.

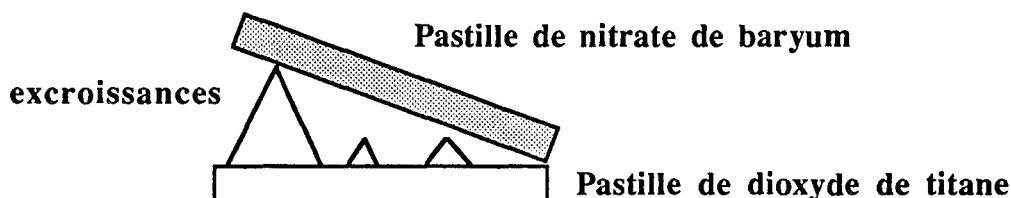


Figure IV.16. : représentation schématique de pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane en cours de réaction.

Le diffractogramme correspondant à l'une d'entre elles, broyée, est donné sur la figure IV.17. ; il montre que ce produit est composé de nitrate de baryum et de tétraoxotitanate de dibaryum.

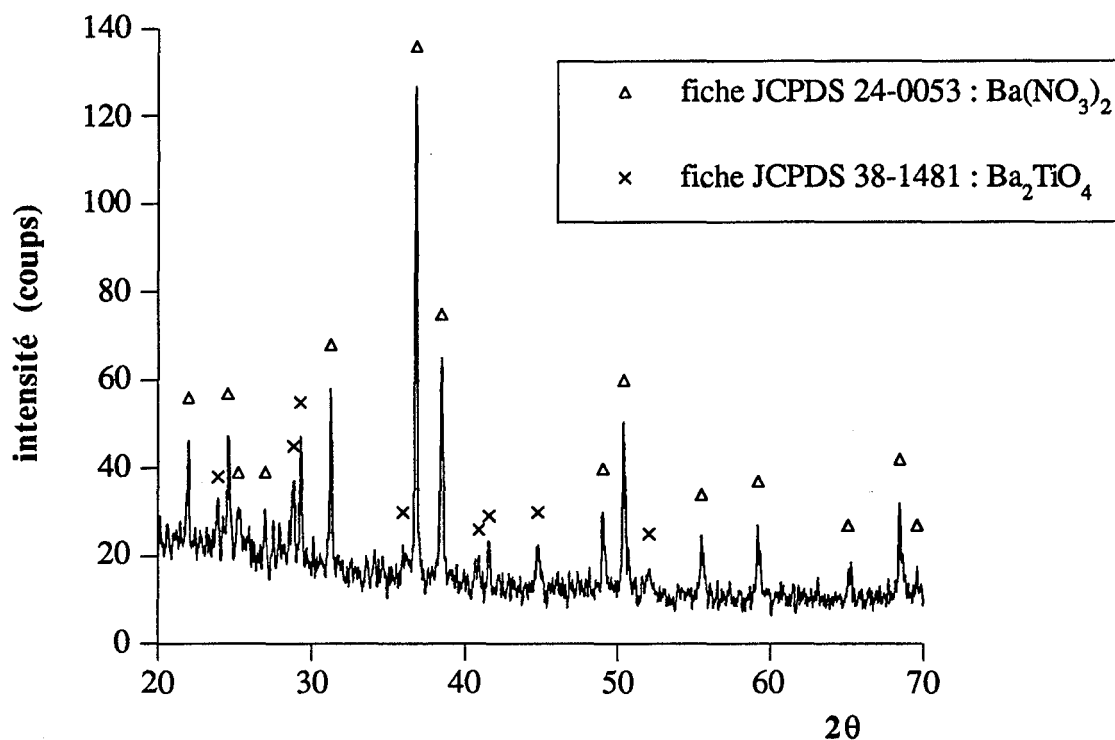


Figure IV.17. : diffractogramme du produit de réaction (broyé) obtenu à partir de pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane accolées.

L'absence de titanate de baryum pourrait être due au fait que dans ce cas, il est consommé plus vite par la réaction (E.8.) qu'il n'apparaît par la réaction (E.6.). En effet, la géométrie du système, en particulier l'interface réactionnelle diminuée et la longueur du parcours de diffusion (les espèces doivent diffuser à travers l'excroissance pour atteindre le dioxyde de titane) défavorise probablement la réaction (E.6.). C'est peut être la raison pour laquelle on n'observe expérimentalement que le tétraoxotitanate de dibaryum.

II.5.1.2. Le mélange "intime"

Les clichés de diffraction des rayons X obtenus à partir du mélange "intime" calciné, pendant des durées différentes, à 500 C dans les conditions décrites au paragraphe II.3., sont représentés sur la figure IV.18.

Nous constatons que l'intensité des raies caractéristiques de la phase titanate de baryum augmente avec la durée de calcination (et donc l'avancement de la réaction). A la fin de la réaction, c'est la seule phase présente.

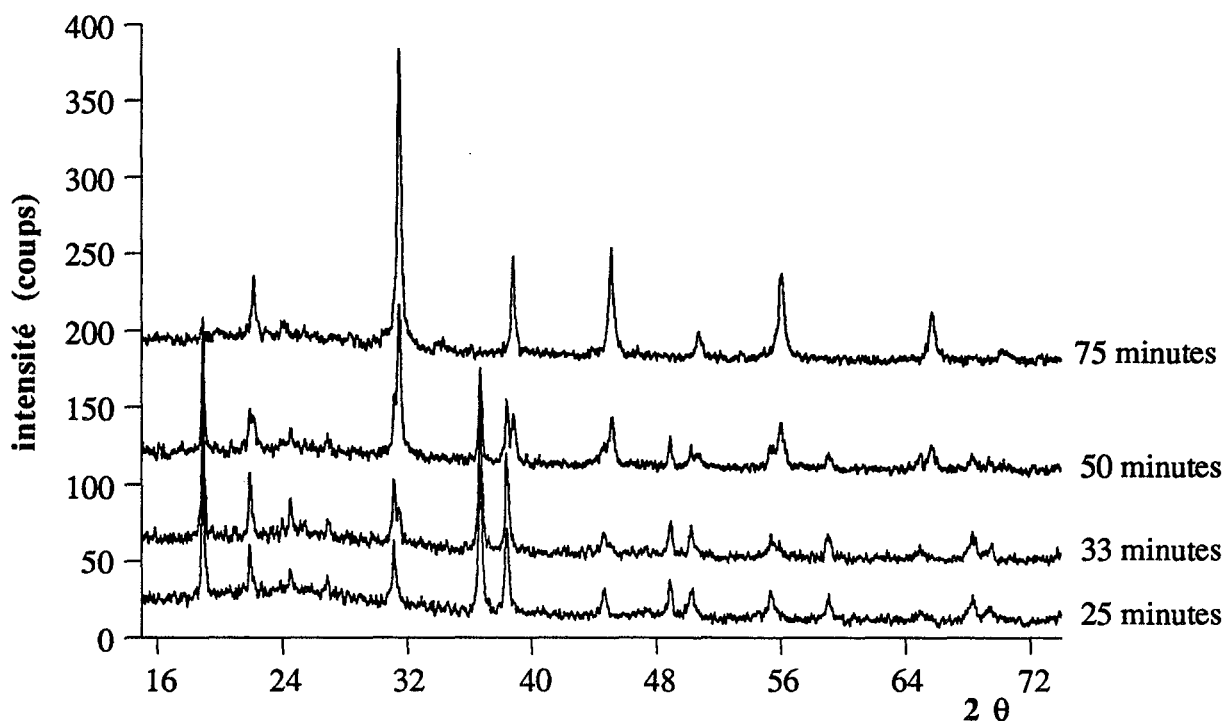


Figure IV.18. : diffractogrammes du mélange "intime" en fonction du temps de calcination à 500 C sous atmosphère inerte.

La figure IV.19. compare la fraction molaire du titanate de baryum formé, évaluée en analysant les diffractogrammes (la méthode de dosage est décrite à l'Annexe A.2.IV.) et calculée à partir de la perte de masse. Les deux courbes se confondent quand la fraction molaire atteint environ 50 %.

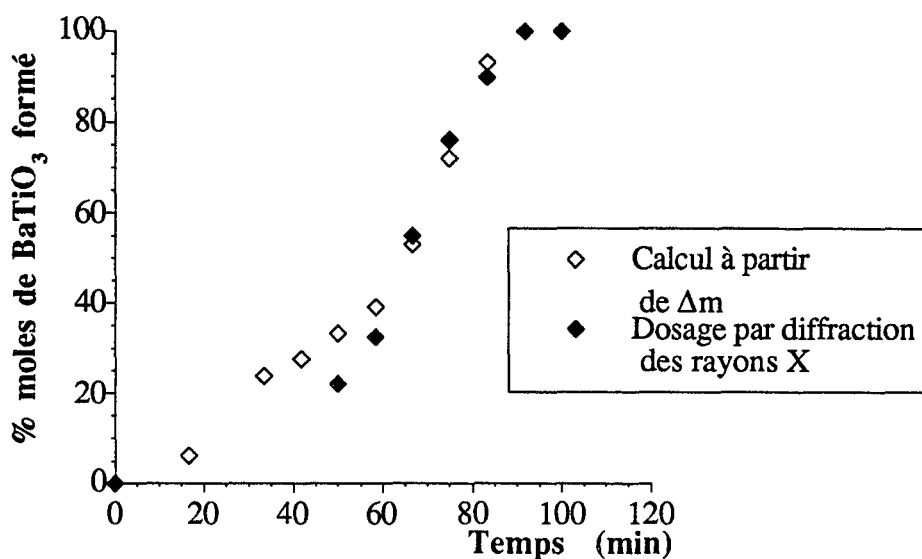


Figure IV.19. : comparaison des fractions molaires de titanate de baryum formé dans des échantillons calcinés à 500 C sous hélium C, déterminées à partir de la perte de masse et par diffraction des rayons X.

Pour des valeurs inférieures à 20 %, le dosage par diffraction des rayons X est impossible car les raies du titanate de baryum n'apparaissent pas. Cela signifie soit que la phase n'est pas présente, soit que ses cristallites sont trop petites ou qu'elle est trop mal cristallisée pour être détectée par cette méthode. Cette dernière hypothèse est envisageable dans la mesure où le dioxyde de titane (aux dépens duquel se forme le titanate de baryum, comme nous le vérifierons plus loin) est lui-même à peine discernable sur le diffractogramme du mélange initial.

Remarque :

Il n'est pas exclus qu'il y ait également dans le mélange du tétraoxotitanate de dibaryum mal cristallisé, donc non détectable par diffraction des rayons X, les conditions expérimentales étant telles que la formation de cette phase par la réaction (E.8.) est thermodynamiquement possible.

La présence d'une partie amorphe ou mal cristallisée pourrait ainsi justifier que les courbes de la figure IV.19. ne soient pas confondues avant 60 minutes de réaction environ, le dosage par diffraction des rayons X sous-estimant la quantité de titanate de baryum formée. Par contre, au fur et à mesure de la calcination, cette quantité augmente et l'état de cristallisation du titanate de baryum s'améliore probablement. Cela contribue à accroître la qualité des diffractogrammes et la précision du dosage ; les courbes de la figure IV.15. se confondent alors.

Ainsi, dans le cas de ce mélange, le titanate de baryum est le seul produit détecté. De fait, il est possible que la réaction (E.6.) soit favorisée par la morphologie du mélange (état de division, homogénéité), qui induit une surface réactionnelle importante.

II.5.1.3. Conclusion

Les résultats précédents montrent que sous atmosphère inerte, l'apparition de titanate de baryum et de tétraoxotitanate de dibaryum est thermodynamiquement possible. Cependant, une présence effective au cours de la transformation dépend vraisemblablement de leurs vitesses de formation relatives, et en conséquence de la morphologie du mélange réactionnel.

II.5.2. Calcinations sous atmosphère contrôlée

Les expériences sous atmosphère contrôlée ont été réalisées sous une pression de monoxyde d'azote variant de 1000 Pa à 6667 Pa, et une pression d'oxygène comprise entre 1000 Pa et 13333 Pa. Dans ces conditions, seule la réaction (E.6.) est possible (figures IV.8a. et IV.8b.). Nous ne devons donc observer expérimentalement que la phase titanate de baryum dans les différents échantillons calcinés, et ce quel que soit le mélange utilisé.

Nous avons analysé par diffraction des rayons X les échantillons dont les thermogrammes sont représentés sur les figures IV.14a. (mélange "intime") et IV.14b. (mélange "grossier"). Le premier est uniquement composé de titanate de baryum ; dans le

second (figure IV.20.), on retrouve les réactants et du titanate de baryum (la réaction n'étant pas terminée).

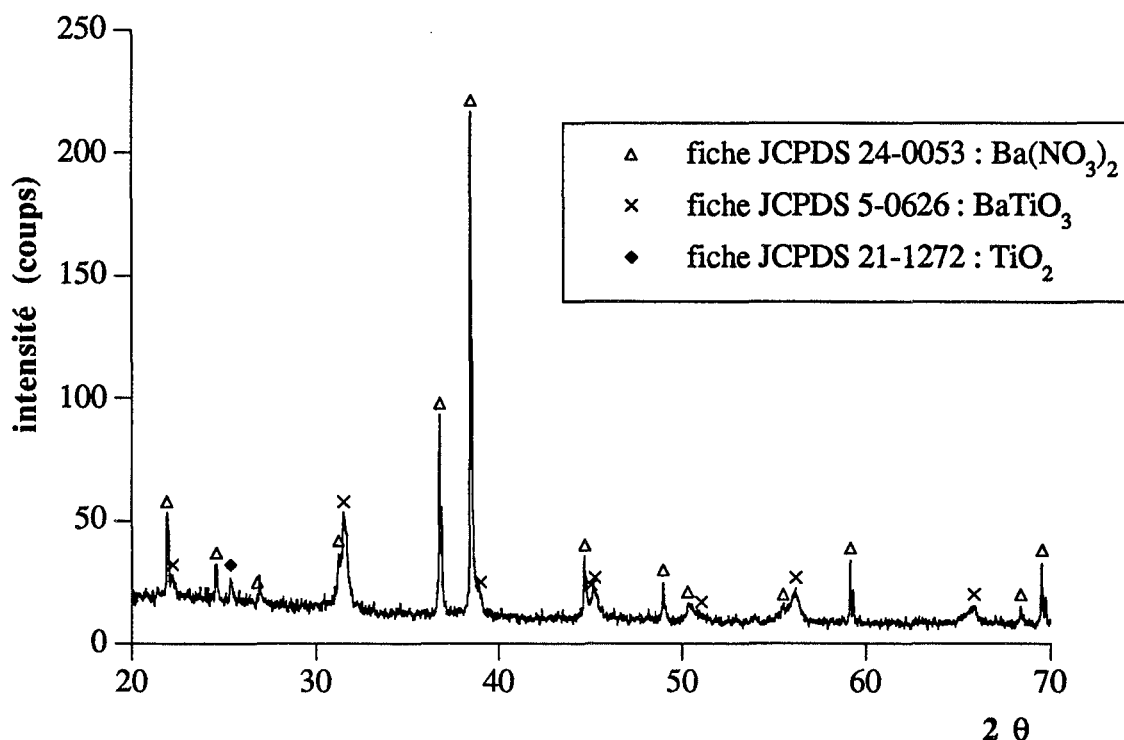


Figure IV.20. : diffractogramme obtenu avec le mélange "grossier" calciné à 520 C sous monoxyde d'azote ($P_{NO} = 3333 \text{ Pa}$) et oxygène ($P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$).

Nous avons également vérifié (sur le mélange "grossier") qu'après le premier maximum de vitesse (correspondant à une perte de masse d'environ 8 %), nous n'observons que du titanate de baryum comme produit formé.

Remarque :

Nous ne pouvons pas en faire autant pour le mélange "intime" car les raies caractéristiques du titanate de baryum ne sont détectables sur les diffractogrammes de ce mélange que pour des avancements supérieurs.

Nous admettons donc que cette brusque variation de la vitesse ne peut donc pas être interprétée par la formation d'un produit intermédiaire.

Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de cet effet.

II.6. Détermination de la topographie réactionnelle

Afin de déterminer la topographie réactionnelle de formation du titanate de baryum,

nous avons calciné pendant plusieurs heures à 500 C, sous balayage d'argon, des pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane, accolées l'une à l'autre.

Le produit de réaction se présente sous forme d'excroissances sur la pastille de dioxyde de titane : c'est un mélange de tétraoxotitanate de dibaryum et de nitrate de baryum (cf. paragraphe II.5.1.1.).

Ces excroissances se détachent facilement de la pastille de dioxyde de titane, et l'on observe alors que cette pastille est légèrement creusée à l'endroit où le produit s'est formé.

Nous pouvons déduire de ces observations que le produit apparaît à l'intérieur du dioxyde de titane, comme dans le cas de la réaction entre cet oxyde et le carbonate de baryum.

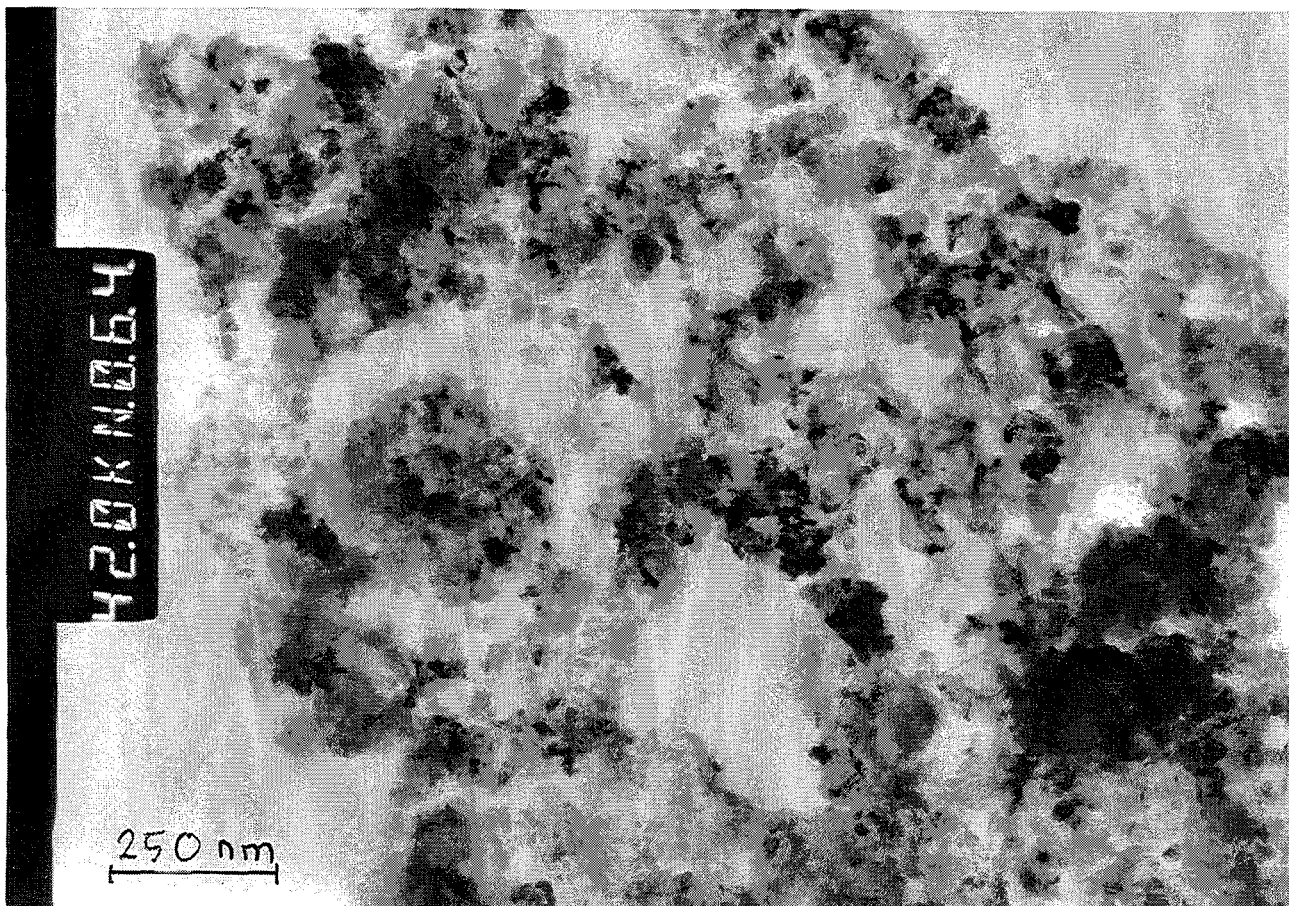
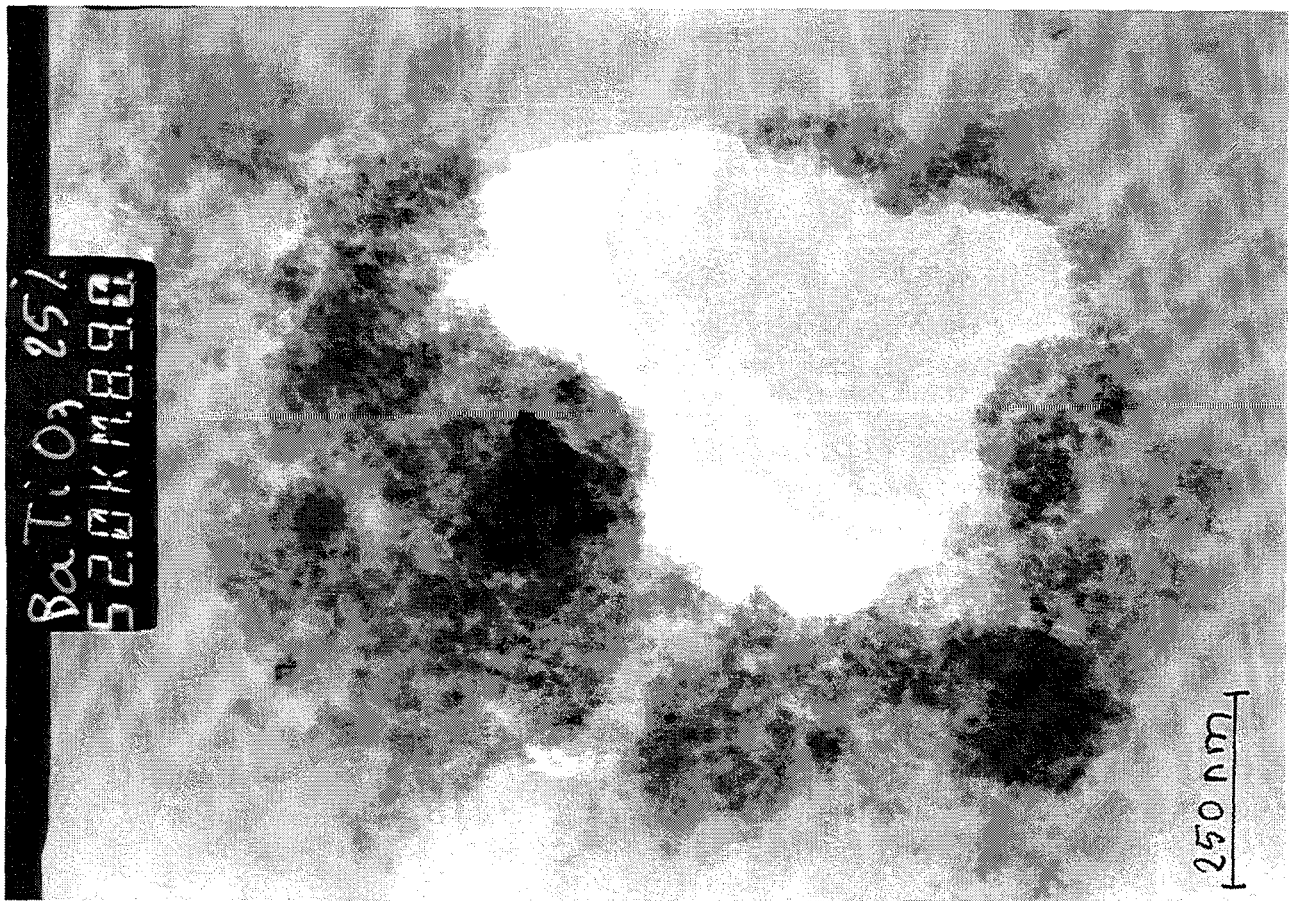
D'autre part, des observations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur des échantillons du mélange "intime" calciné à 500 C sous hélium C, contenant 20 % et 80 % de titanate de baryum (quantité évaluée à partir de la perte de masse).

Les échantillons ont été choisis car dans celui contenant 20 % de titanate de baryum, on ne détecte pas encore cette phase par diffraction des rayons X, tandis que pour celui contenant 80 % de titanate de baryum, les évaluations à partir de la perte de masse et de la diffraction des rayons X sont tout à fait concordantes (voir figure IV.19.).

Les micrographies correspondantes sont représentées sur les figures IV.21a. et IV.21b.

Sur la figure IV.21a., on distingue une large zone claire correspondant à du nitrate de baryum dissout lors de la préparation de l'échantillon, ainsi que parmi les grains de dioxyde de titane, des zones foncées bien cristallisées, probablement composées de titanate de baryum $BaTiO_3$ (ou de tétraoxotitanate Ba_2TiO_4 , qui peut se former dans ces conditions expérimentales).

Sur la figure IV.21b., la particule apparaît également creuse, mais la cavité est remplie de la résine utilisée pour imprégner l'échantillon. Cela signifie qu'elle n'est pas due à la dissolution du nitrate de baryum, mais bien à du nitrate de baryum qui a disparu au cours de la réaction. Nous retrouvons aussi les zones foncées cristallisées en plus grande quantité ; un cliché de micro-diffraction permet d'identifier du titanate de baryum sans ambiguïté.



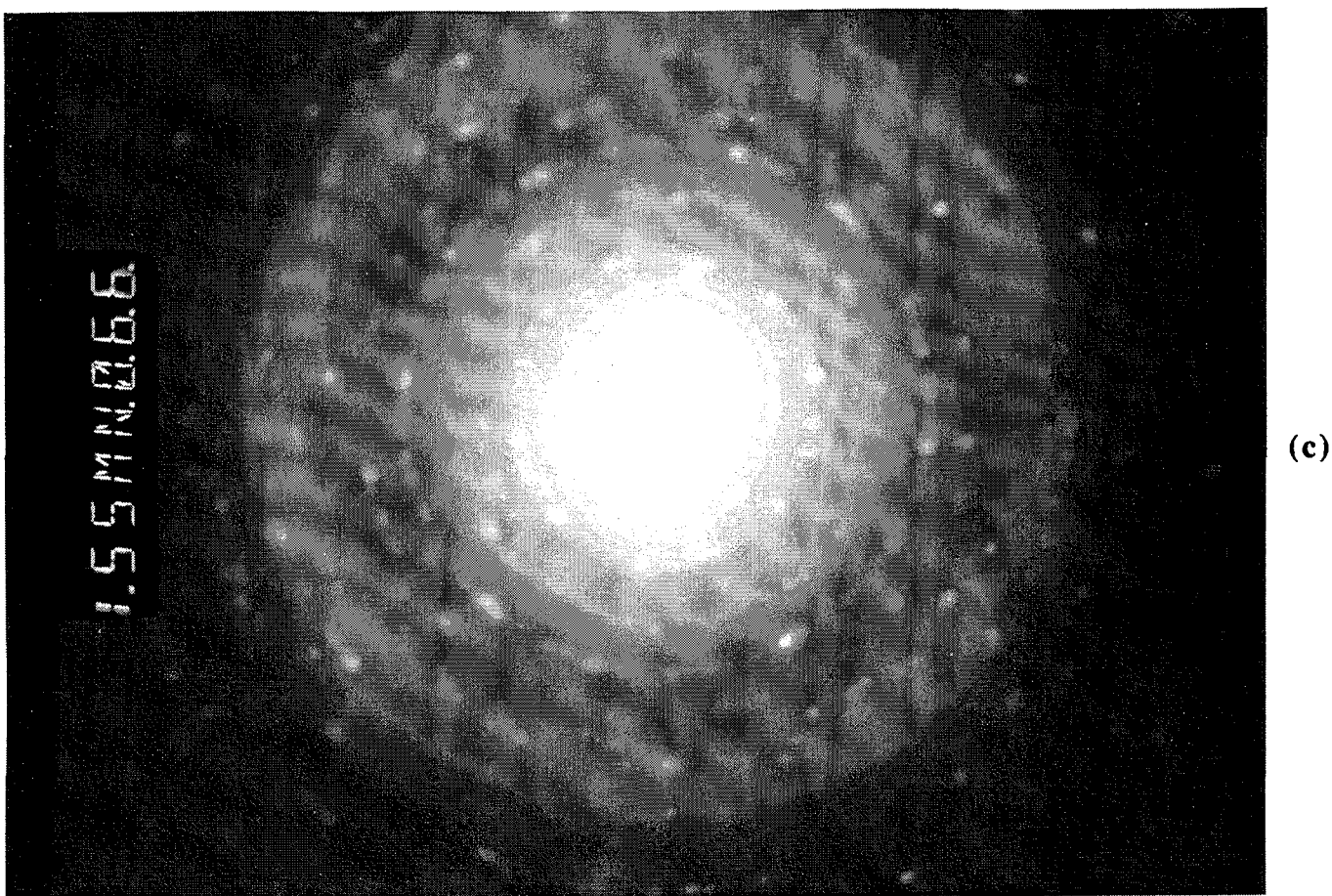


Figure IV.21. : clichés de microscopie électronique en transmission sur le mélange "intime" tel que la fraction molaire de titanate de baryum formé soit de 20 % (a) et 80 % (b). Cliché de diffraction (c) d'une zone foncée de la figure IV.21b., caractéristique du titanate de baryum.

Ces photographies confirment donc le fait que le titanate de baryum se forme dans le dioxyde de titane, provoquant ainsi l'apparition de cavités au centre des particules du mélange, là où se trouvait le nitrate de baryum qui a réagi.

Remarque :

Il est à noter que le titanate de baryum se retrouve dans l'ensemble des particules, sans localisation particulière (autour du nitrate de baryum par exemple). De plus, la micro-analyse par perte d'énergie des électrons (EELS) montre que l'on retrouve du baryum même dans les zones dont la morphologie rappelle le dioxyde de titane initial. La proportion y est plus faible cependant que dans les zones bien cristallisées constituées de titanate de baryum. Les rapports Ba/Ti ainsi analysés sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Echantillon	Zone	Rapport Ba/Ti
BaTiO ₃ 20 %	"TiO ₂ "	de 0,15 à 0,25 at.
	"BaTiO ₃ "	de 0,8 à 0,9 at.
BaTiO ₃ 80 %	"TiO ₂ "	de 0,4 à 0,8 at.
	"BaTiO ₃ "	de 0,95 à 1,15 at.

Tableau IV.2. : rapports Ba/Ti déterminés pour les zones de morphologie "dioxyde de titane" ou "titanate de baryum".

Nous reviendrons ultérieurement sur l'exploitation de ces remarques (paragraphe IV.).

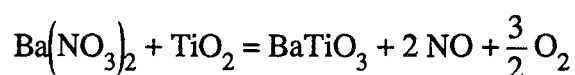
Ainsi, les résultats obtenus d'une part à partir des couples de pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane, d'autre part par microscopie, prouvent que le titanate de baryum apparaît à l'intérieur des grains de dioxyde de titane.

Par analogie avec le mécanisme proposé pour la réaction mettant en jeu le carbonate de baryum, nous considérerons donc que le transport de matière se fait à travers la couche de titanate de baryum formée, probablement via des lacunes de baryum et d'oxygène, ces dernières étant créées à l'interface entre le titanate de baryum et le dioxyde de titane.

II.7. Conclusion

Ce paragraphe nous a permis, par le biais de divers résultats, d'identifier le chemin réactionnel de la synthèse du titanate de baryum à partir d'un mélange de nitrate de baryum et de dioxyde de titane.

En effet, des expériences de thermogravimétrie et de spectrométrie de masse ont montré que le monoxyde d'azote et l'oxygène sont les principaux gaz émis au cours de la transformation. Celle-ci s'écrit donc bien :



De plus, l'étude thermodynamique du système Ba(NO₃)₂/TiO₂ et l'analyse des phases présentes dans des échantillons obtenus sous diverses conditions expérimentales ont prouvé l'existence d'un domaine de pression et de température dans lequel seule la réaction (E.6.) peut se produire, dans l'hypothèse où il n'y a pas, localement, de gradients de concentration liés à la diffusion des espèces. De tels gradients pourraient en effet induire la formation de phases intermédiaires.

Dans la suite de notre étude, nous ne considérerons pas l'existence de ces gradients et

en particulier nous ne tiendrons pas compte de la formation éventuelle de tétraoxotitanate de dibaryum, dans les conditions de pression et de température choisies pour l'étude cinétique expérimentale de la transformation.

Enfin, nous avons vérifié que le titanate de baryum se forme à l'intérieur du dioxyde de titane. Par analogie avec le mécanisme proposé pour la réaction mettant en jeu le carbonate de baryum, nous supposons que le transport du baryum et de l'oxygène se fait à travers la couche de titanate de baryum formée, via des lacunes de baryum et d'oxygène ; ces lacunes diffusent de l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ où elles sont créées vers l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, où elles sont consommées.

Le chemin réactionnel étant identifié, nous allons dans la suite étudier l'influence des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène sur la vitesse de la transformation.

III. Courbes cinétiques expérimentales

III.1. Montage expérimental et protocole opératoire

L'utilisation d'un gaz corrosif et toxique comme le monoxyde d'azote a rendu nécessaires quelques précautions concernant le montage expérimental. Celui-ci est détaillé en Annexe A.2.III., nous n'en mentionnons ici que les principales caractéristiques.

Les courbes cinétiques ont été obtenues en isotherme, dans une thermobalance symétrique équipée de tubes en quartz dans lesquels circule le mélange gazeux. Celui-ci est constitué d'hélium C dans lequel sont fixées les pressions partielles d'oxygène et de monoxyde d'azote. Ainsi, le gaz corrosif n'est en contact ni avec l'ensemble des fours ni avec la tête de la balance.

De plus, les tubes sont suffisamment longs pour que le four, mobile, puisse être préchauffé à la température de l'expérience sans que l'échantillon ne le soit. Ainsi, une fois l'échantillon mis en place et l'atmosphère gazeuse établie, il est possible de monter le four préalablement chauffé et donc de porter rapidement l'échantillon à la température voulue.

Les expériences ont été réalisées à 500 C pour le mélange "intime" et 520 C pour le mélange "grossier". Celui-ci étant moins réactif, il a été nécessaire d'élever légèrement la température afin que les expériences aient une durée raisonnable.

D'autre part, nous avons dû utiliser des échantillons conditionnés sous forme de pastilles légèrement comprimées, en particulier pour le mélange "intime". En effet, dès la mise en température des échantillons, la perte de masse est importante et très rapide et la poudre est soufflée hors de la nacelle. L'utilisation de petits morceaux de pastilles permet d'éviter ce phénomène. On a vérifié que l'action de comprimer la poudre n'entraînait pas de problèmes de reproductibilité majeurs (voir paragraphe III.4.2.).

III.2. Allure des courbes cinétiques

III.2.1. Le mélange "intime"

Les courbes cinétiques obtenues avec le mélange "intime", sous atmosphère contrôlée, ont l'allure indiquée sur la figure IV.22a. Quelles que soient les pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène, les courbes présentent toujours deux pertes de masse successives, donnant deux maxima de vitesse ; la première perte de masse est extrêmement rapide.

La perte de masse totale est d'environ 33 % et la perte de masse théorique calculée à partir de l'équation bilan de la réaction (E.6.) vaut 31,6 %. Ces deux valeurs sont donc en accord, si l'on tient compte des dégagements de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone qui donnent lieu à une perte de masse d'environ 1,5 % au début des expériences.

III.2.2. Le mélange "grossier"

Les courbes cinétiques obtenues avec le mélange "grossier" sont plus complexes, car leur allure dépend de la pression de monoxyde d'azote, comme nous le verrons au paragraphe suivant (§ III.3.).

Cependant, à titre de comparaison avec les courbes obtenues avec le mélange "intime", la figure IV.22b. présente le résultat d'une expérience réalisée avec le mélange "grossier", dans des conditions de pression identiques à celles de la figure IV.22a. ($P_{\text{NO}} = 2000 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2} = 2500 \text{ Pa}$).

Nous remarquons que la courbe de perte de masse présente un premier pic, au tout début de la réaction, dû au départ d'eau et de dioxyde de carbone (décelé par couplage avec le spectromètre de masse (cf. paragraphe II.3.2.), puis trois maxima de vitesse plus ou moins marqués.

Les courbes obtenues avec le mélange "grossier" sont donc d'allure en général plus complexe que celles obtenues avec le mélange "intime".

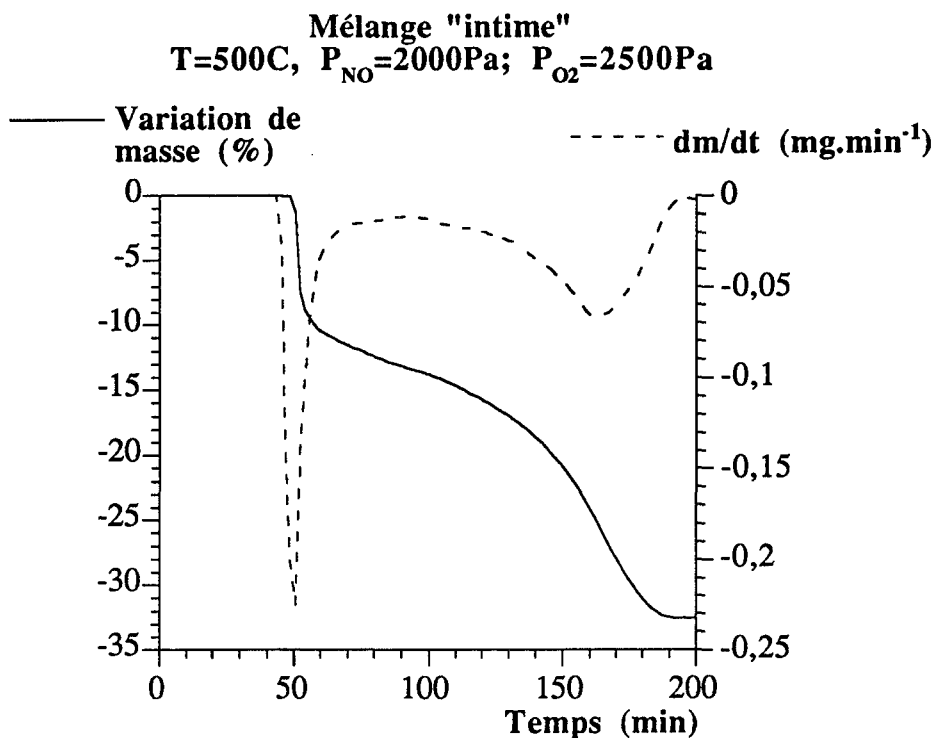


Figure IV.22a. : courbe de perte de masse et sa dérivée en fonction du temps de calcination à 500 C, pour le mélange "intime" (P_{NO} = 2000 Pa, P_{O₂} = 2500 Pa).

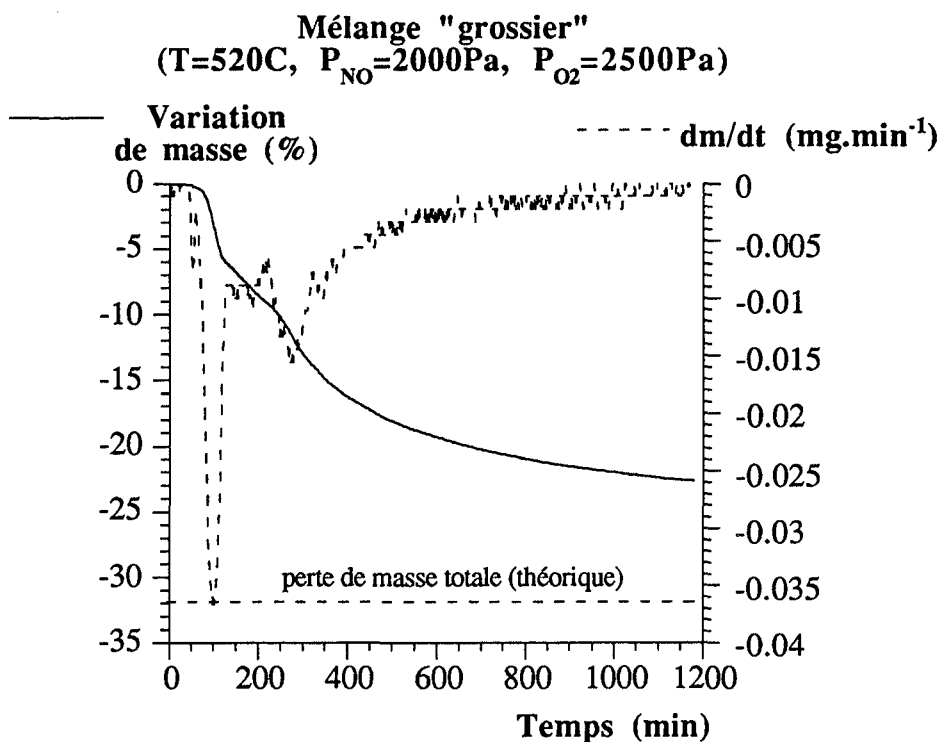


Figure IV.22b. : courbe de perte de masse et sa dérivée en fonction du temps de calcination à 520 C, pour le mélange "grossier" (P_{NO} = 2000 Pa, P_{O₂} = 2500 Pa).

III.3. Influence du monoxyde d'azote et de l'oxygène

III.3.1. Influence du monoxyde d'azote

III.3.1.1. Le mélange "intime"

Les expériences ont été réalisées à 500 C, sous une pression d'oxygène fixée à 2500 Pa, la pression de monoxyde d'azote variant de 1000 à 3333 Pa.

Les courbes de perte de masse représentées à la figure IV.23. montrent un effet fortement ralentisseur du monoxyde d'azote, observable seulement après la première perte de masse rapide. Celle-ci n'est pas influencée par la pression de monoxyde d'azote, et représente toujours environ 8 % de la masse totale.

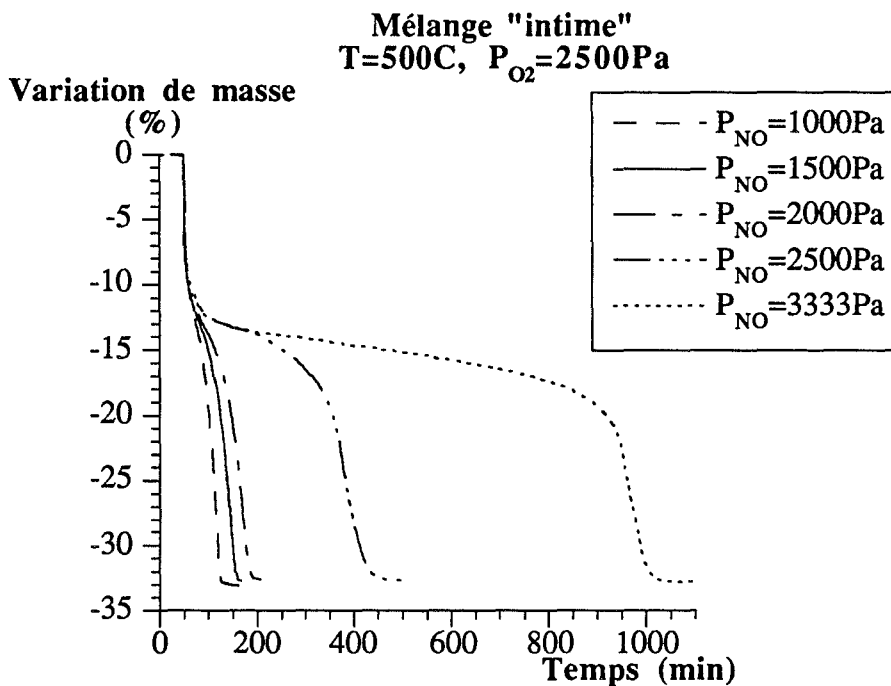


Figure IV.23. : courbes de perte de masse en fonction du temps de calcination à 500 C (mélange "intime"). Influence de la pression de monoxyde d'azote.

Au-delà de 3333 Pa, la réaction est très fortement ralentie après cette première perte de masse, comme le montre la figure IV.24. : après 15 heures de calcination sous 6666 Pa de monoxyde d'azote, la perte de masse n'est que de 13,8 % (dont 8 % dus à la perte de masse initiale).

Cependant, si l'on commence la réaction sous une pression de monoxyde d'azote faible et que l'on augmente brusquement cette pression au cours de l'expérience, on peut remarquer sur la figure IV.25. que la réaction est fortement ralentie si la variation de pression a lieu à un avancement faible (ici la perte de masse vaut 13 % soit un degré d'avancement λ

égal à 0,39, les variations de pression étant indiquées par des flèches sur la figure IV.25.). Par contre, elle reprend si la pression de monoxyde d'azote diminue, puis lorsque de nouveau cette pression augmente, à un avancement plus élevé (perte de masse égale à 26,2 % soit un degré d'avancement λ de 0,78), la réaction est ralentie mais ne s'arrête pas.

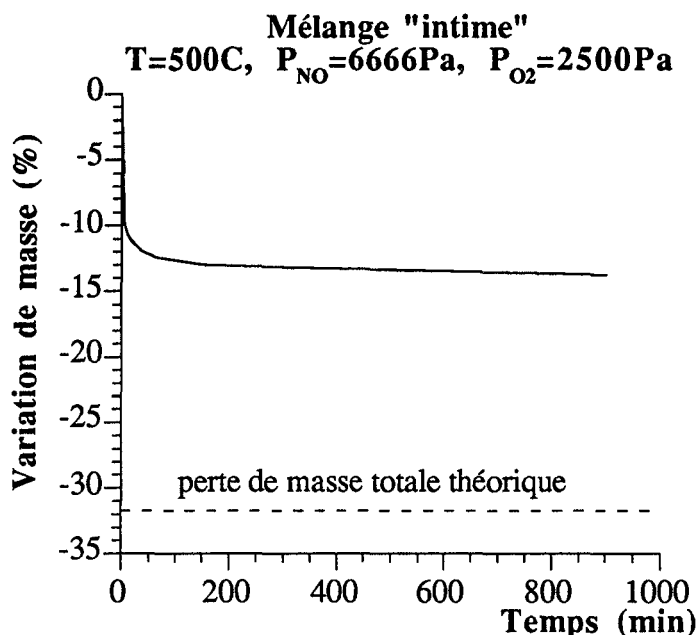


Figure IV.24. : courbe de perte de masse en fonction du temps pour le mélange "intime" ($P_{NO} = 6666 \text{ Pa}$, $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$).

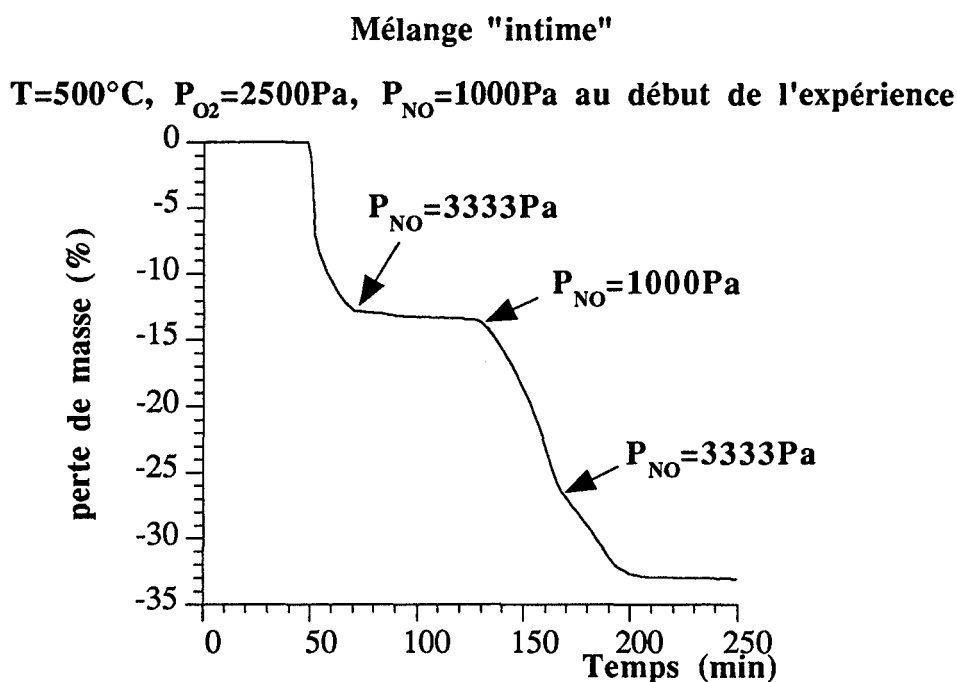


Figure IV.25. : courbe de perte de masse en fonction du temps pour le mélange "intime". Influence du monoxyde d'azote au cours de la réaction.

Ainsi, l'effet ralentisseur du monoxyde d'azote est nettement plus marqué aux faibles avancements qu'aux forts.

Remarque :

le degré d'avancement λ est défini par :

$$\lambda = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$$

où : m_0 est la masse initiale de l'échantillon,

m_f est la masse à la fin de la réaction,

m est la masse à l'instant t .

Ce phénomène est également bien visible sur la courbe obtenue sous une pression de monoxyde d'azote de 3333 Pa (figure IV.23.), où après une longue période pendant laquelle la masse varie peu, la vitesse augmente brusquement quand le degré d'avancement atteint la valeur 0,6 environ.

III.3.1.2. Le mélange "grossier"

Les expériences ont été réalisées à 520 C, dans les mêmes conditions de pression que pour le mélange "intime". L'allure des courbes obtenues est assez complexe, comme le montrent les figures IV.26a. à IV.26c., les courbes de vitesses de perte de masse présentant en particulier plusieurs maxima selon la pression de monoxyde d'azote imposée.

Remarque :

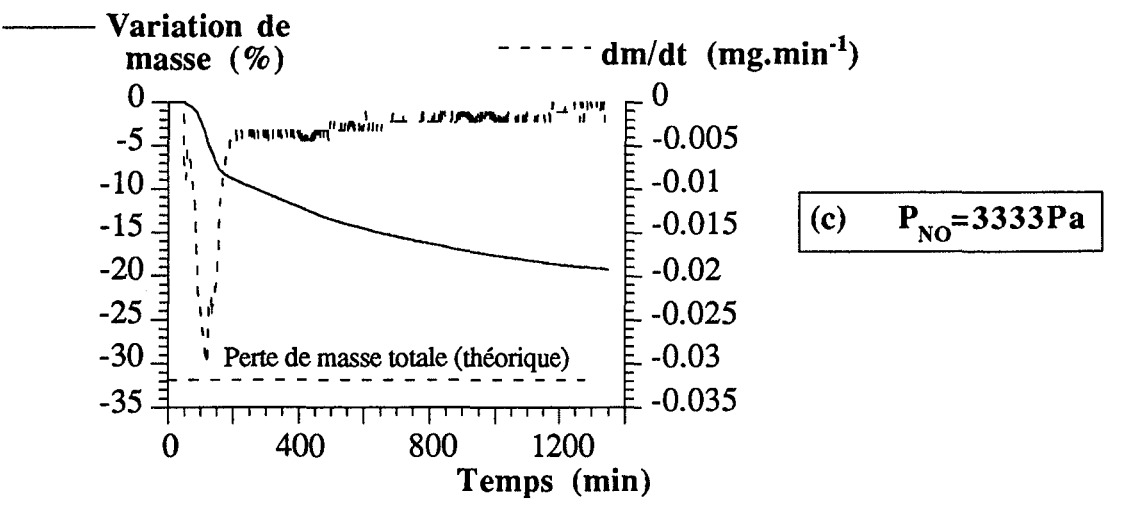
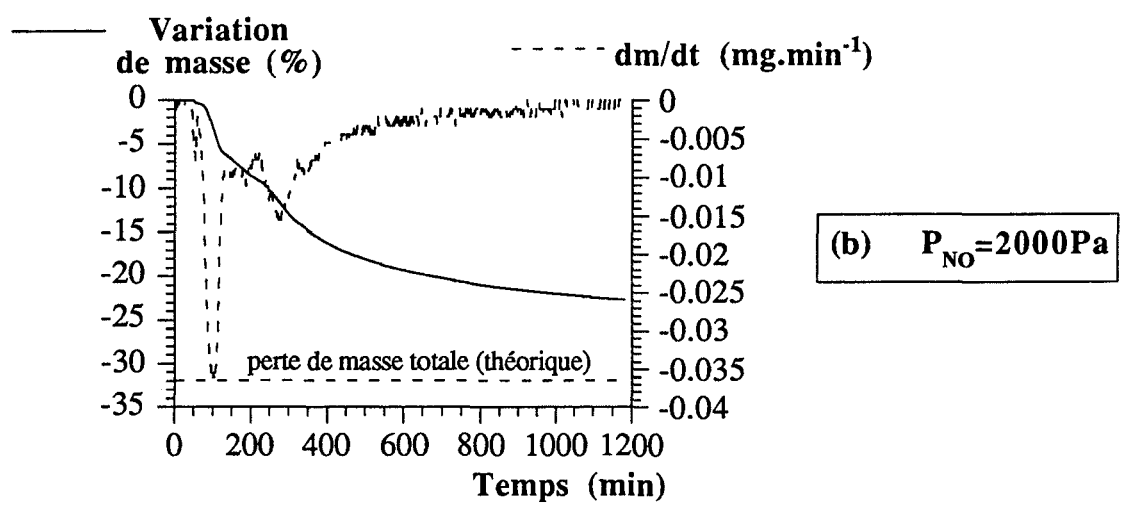
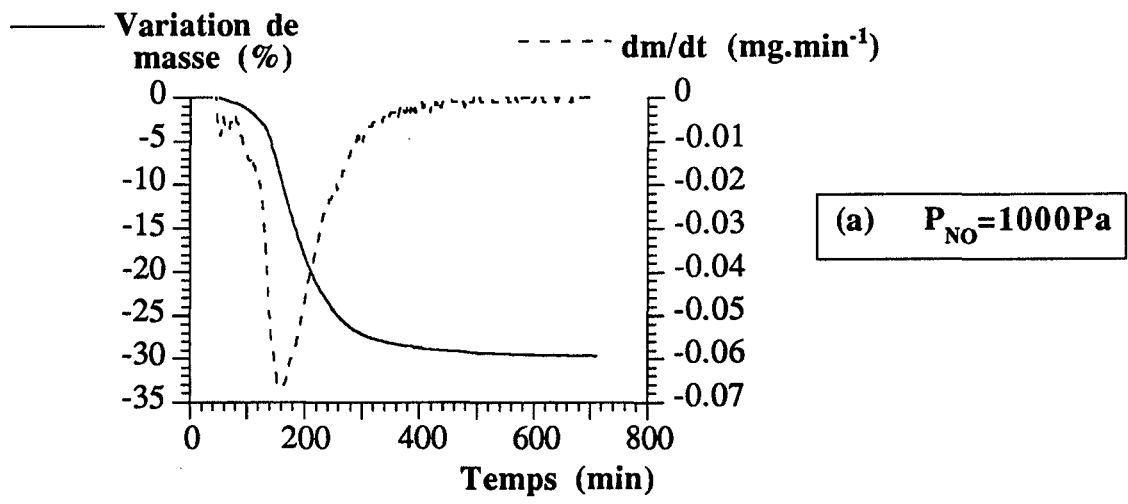
Les expériences réalisées sous des pressions partielles de monoxyde d'azote de 2000 Pa et 3333 Pa n'ont pas pu être menées à leur terme du fait de problèmes expérimentaux liés à leur durée supérieure à 20 heures.

Sous une pression de monoxyde d'azote de 1000 Pa, la courbe de vitesse de perte de masse présente un maximum net précédé d'un épaulement ; celui-ci indique donc la présence d'un autre pic, masqué par le pic suivant plus important.

Sous une pression de 2000 Pa, il y a au moins trois maxima de vitesse plus ou moins marqués.

Enfin, sous une pression de 3333 Pa, nous observons un maximum de vitesse très marqué, suivi d'une vitesse de plus en plus lente.

Ces différents résultats sont assez difficiles à interpréter, d'autant plus que d'importants problèmes de reproductibilité se posent. Nous les aborderons plus loin.



Figures IV.26a. à IV.26c. : courbes de perte de masse et leurs dérivées en fonction du temps de calcination à 520 C pour le mélange "grossier". Influence du monoxyde d'azote ($P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$).

Toutefois, les figures IV.26a. à IV.26c. montrent que le monoxyde d'azote ralentit beaucoup la réaction, en particulier après environ 8 % de perte de masse.

Les deux mélanges ont donc un comportement assez comparable en ce qui concerne l'influence de la pression partielle de monoxyde d'azote.

III.3.2. Influence de l'oxygène

L'influence de l'oxygène n'a été étudiée que dans le cas du mélange "intime".

Les courbes cinétiques obtenues sous une pression de monoxyde d'azote fixée à 1000 Pa et des pressions d'oxygène variant de 1000 Pa à 13333 Pa sont données sur la figure IV.27. Là encore, nous notons un effet ralentisseur de l'oxygène, beaucoup moins important cependant que celui observé avec le monoxyde d'azote.

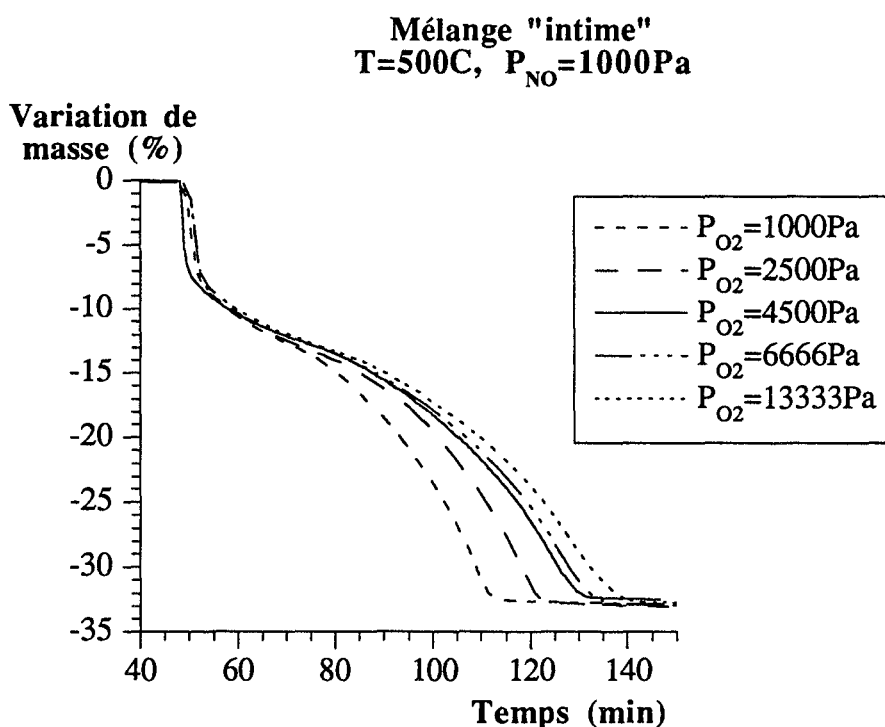


Figure IV.27. : courbe de perte de masse en fonction du temps pour le mélange "intime". Influence de la pression d'oxygène.

De même que pour l'influence du monoxyde d'azote, celle de l'oxygène n'est réellement observable qu'après la première perte de masse rapide.

III.4. Reproductibilité des expériences

III.4.1. Le mélange "grossier"

La figure IV.28. montre les courbes obtenues à l'issue de trois expériences réalisées dans des conditions identiques ($T = 520\text{ C}$, $P_{\text{NO}} = 1000\text{ Pa}$ et $P_{\text{O}_2} = 2500\text{ Pa}$), avec le mélange "grossier".

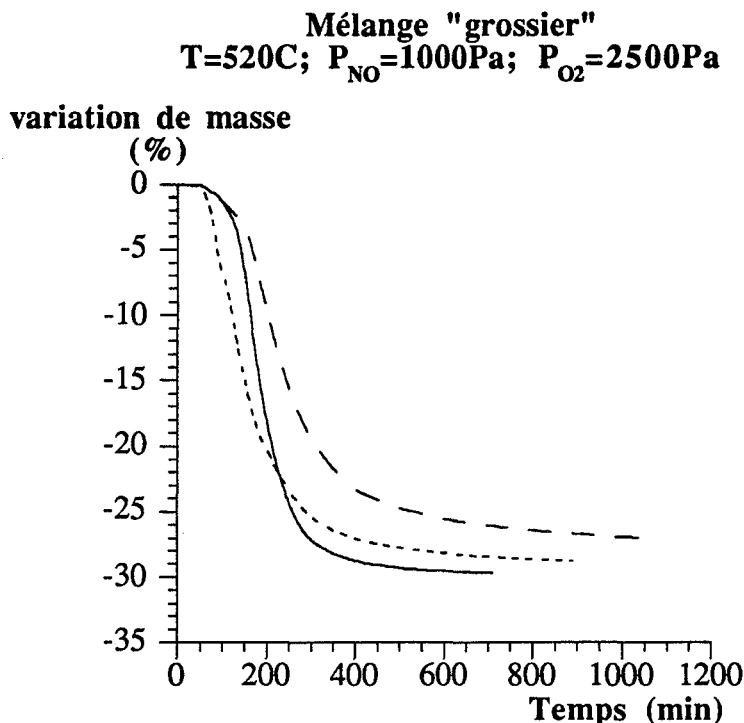


Figure IV.28. : courbe de perte de masse en fonction du temps de calcination à 520 C (mélange "grossier"). Essais de reproductibilité.

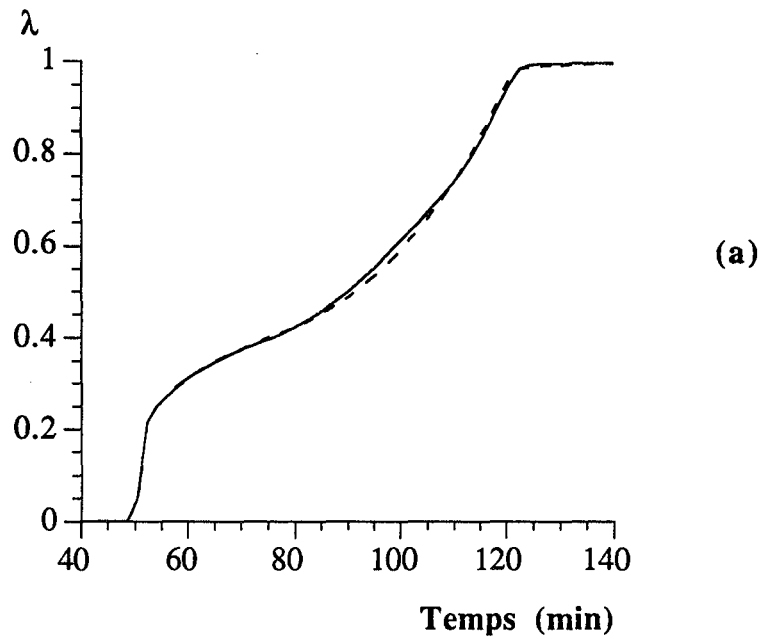
Nous constatons qu'elles sont différentes, tant en ce qui concerne les échéances de temps de la réaction que par la forme de la courbe. Cette mauvaise reproductibilité est vraisemblablement liée à l'hétérogénéité du mélange (la vitesse absolue de la réaction dépendant en effet des contacts entre les réactants et de la surface interphase disponible).

A l'issue de ces résultats, nous avons abandonné l'étude systématique du mélange "grossier", d'autant plus que nous ne l'avions préparé que dans le but d'isoler d'éventuels intermédiaires réactionnels par diffraction des rayons X.

III.4.2. Le mélange "intime"

Les figures IV.29a. et IV.29b. représentent les courbes cinétiques $\lambda(t)$ obtenues lors d'expériences identiques à 500 C, pour une pression de monoxyde d'azote de 1000 Pa et une pression d'oxygène de 2500 Pa (figure IV.29a.) ou 13333 Pa (figure IV.29b.).

Mélange "intime"
 $T=500C$, $P_{NO}=1000Pa$, $P_{O_2}=2500Pa$



Mélange "intime"
 $T=500C$, $P_{NO}=1000Pa$, $P_{O_2}=13333Pa$

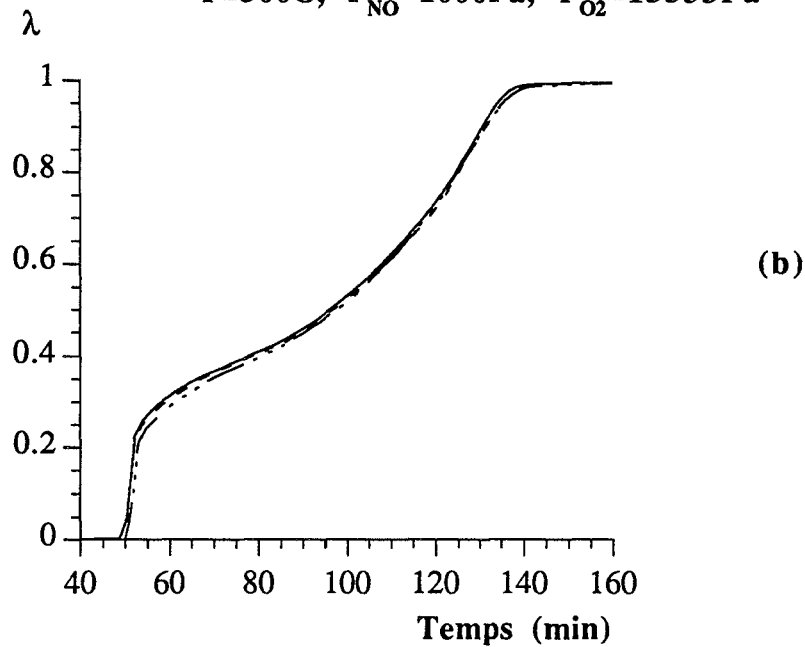


Figure IV.29. : degré d'avancement λ en fonction du temps. Essais de reproductibilité pour deux séries d'expériences.

Nous observons que les courbes des figures IV.29a. et IV.29b. sont pratiquement identiques, et donc bien reproductibles. Elles présentent en particulier deux maxima de vitesse, le second maximum étant cependant précédé d'un épaulement plus ou moins accentué selon les expériences (figures IV.30a. et IV.30b.).

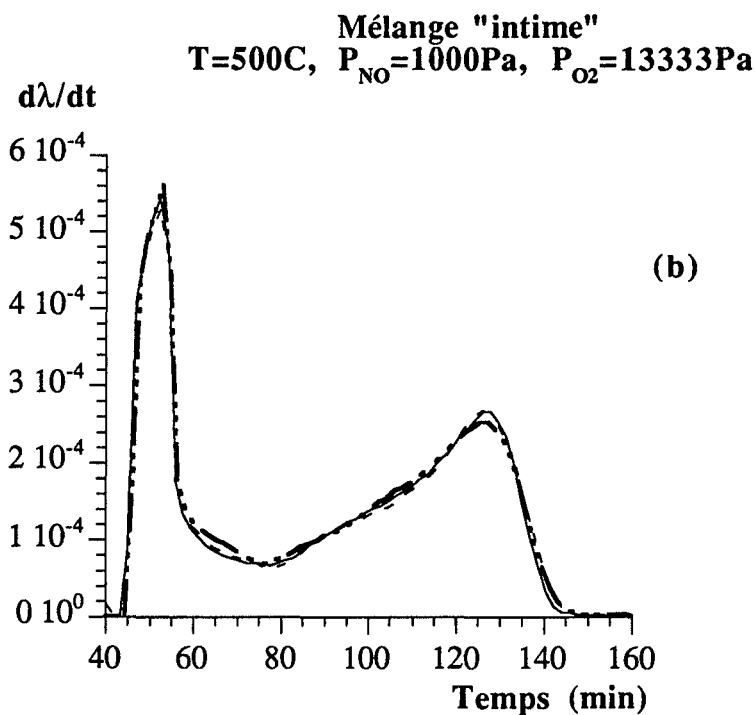
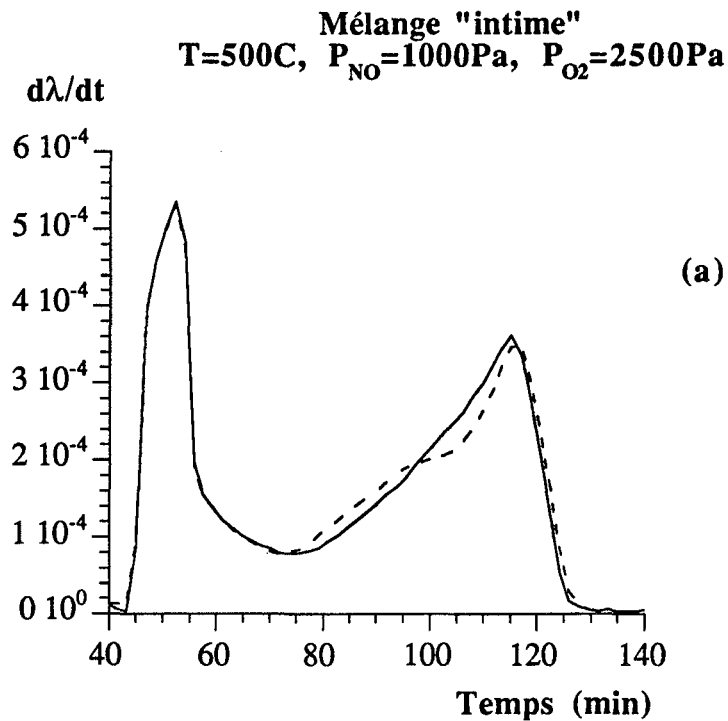


Figure IV.30. : comparaison des vitesses absolues $d\lambda/dt$ pour deux séries d'expériences.

Ces résultats sont donc plus satisfaisants que ceux obtenus avec le mélange "grossier", ce qui était d'ailleurs prévisible, car le mélange "intime" a été préparé de manière à optimiser l'homogénéité. Cela n'exclut pourtant pas des hétérogénéités locales, et donc des fluctuations de

la surface interphase d'une expérience à l'autre (ce phénomène est peut-être accentué par l'utilisation de morceaux de pastilles lors des expériences).

Nous avons d'autre part vérifié l'incidence des écarts entre les courbes cinétiques des figures IV.29a. et IV.29b. sur la détermination de la vitesse expérimentale, dont nous aurons besoin pour valider le modèle géométrique proposé dans la suite de ce travail. Les figures IV.30a. et IV.30b. montrent les variations de la vitesse en fonction du temps pour les deux séries d'expériences. Les différences sont relativement importantes avant le second maximum de vitesse, et s'atténuent ensuite. Or, nous verrons que le modèle géométrique ne s'applique qu'à partir de ce maximum de vitesse ; dans ce domaine, les écarts entre les vitesses sont négligeables et n'empêchent pas d'obtenir des résultats significatifs pour l'interprétation des phénomènes.

La suite de ce travail sera donc uniquement consacrée à l'étude des courbes cinétiques obtenues avec le mélange "intime".

III.5. Discussion de l'allure des courbes

En ce qui concerne la transformation des solides, deux types de courbes sont habituellement rencontrés. Le premier type présente un point d'inflexion, la vitesse initiale est nulle, ce sont les courbes sigmoïdes (figure IV.31a.). Dans ce cas, la vitesse passe par un maximum. Le second type n'a pas de point d'inflexion, la vitesse est donc constamment croissante ou décroissante (figure IV.31b.).

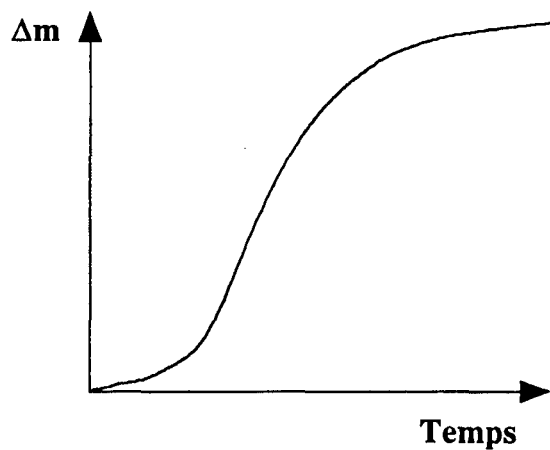
On a rencontré également des courbes ayant la forme présentée sur la figure IV.31c., pour lesquelles la transformation est précédée d'une période pré-réactionnelle qui n'est pas à prendre en compte dans le bilan de la réaction étudiée. La vitesse peut alors passer par plusieurs maxima.

Les courbes cinétiques de la transformation que nous étudions n'appartiennent à aucune de ces trois catégories.

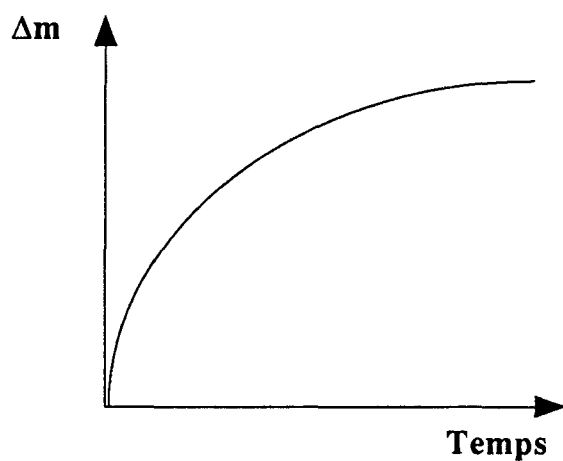
Remarque :

Leur allure se rapprocherait de celle de la courbe de la figure IV.31c., mais dans notre cas, il n'y a pas de période pré-réactionnelle, car il faut prendre en compte toute la courbe pour satisfaire au bilan de la réaction.

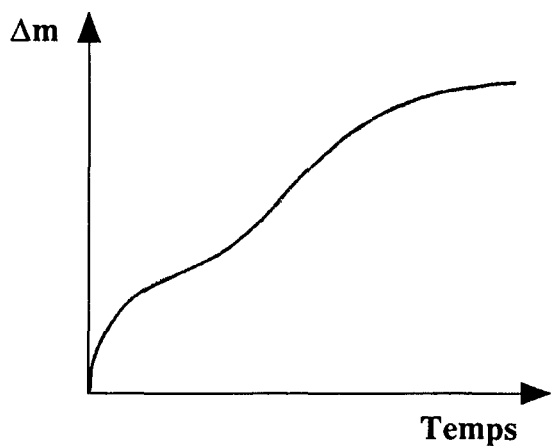
En ce qui concerne les courbes sigmoïdes et monotones, il existe des modèles géométriques qui permettent de rendre compte des variations de l'avancement (ou de la vitesse) avec le temps. Les courbes cinétiques que nous obtenons n'étant pas de ce type, il est nécessaire d'envisager une autre interprétation pour cette transformation.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.31. : allures des courbes cinétiques habituellement rencontrées en ce qui concerne la transformation des solides : sigmoïde (a), monotone (b), avec période pré-réactionnelle (c).

IV. Modélisation géométrique de la transformation

IV.1. Interprétation qualitative de l'allure des courbes

L'allure particulière des courbes cinétiques et le fait que les pressions de gaz correspondant à l'équilibre thermodynamique du système ne soient pas très élevées ($1,8 \cdot 10^5$ Pa de monoxyde d'azote à 500 C pour une pression d'oxygène de 2500 Pa (cf. tableau IV.1.)), nous ont conduits à rechercher une interprétation des courbes expérimentales s'appuyant sur des raisons à la fois thermodynamiques et cinétiques.

Les observations de microscopie électronique en transmission (paragraphe II.6.) semblent indiquer que l'on retrouve du baryum dans l'ensemble des particules du mélange calciné à 500 C, dès le début de la réaction. De plus, le titanate de baryum apparaît partout dans les particules, et non pas particulièrement autour ou à proximité du nitrate de baryum.

Cela pourrait s'expliquer par une diffusion superficielle très rapide des espèces, car les expériences sont réalisées à une température proche de la température de fusion du nitrate de baryum. Chaque grain de dioxyde de titane serait ainsi immédiatement recouvert des éléments de structure du nitrate de baryum, qui se retrouveraient donc répartis dans l'ensemble des particules du mélange.

Compte tenu de l'influence très fortement inhibitrice du monoxyde d'azote sur la transformation, nous avons supposé qu'elle pouvait être due à un effet d'abord thermodynamique puis cinétique des gaz.

Nous avons donc cherché à évaluer la quantité de monoxyde d'azote produite au cours de la perte de masse initiale, et la pression qui en résulterait si ce gaz restait confiné à l'intérieur du volume poreux de la poudre. Celui-ci a été déterminé par porosimétrie au mercure, il vaut $601 \text{ mm}^3/\text{g}$. La répartition du volume poreux est donnée en Annexe A.4.

La perte de masse initiale (8 % environ) permet d'évaluer à $1,52 \cdot 10^{-3}$ mole/g le nombre de moles de monoxyde d'azote produites par gramme de poudre, au cours de cette perte de masse.

En considérant le gaz comme un gaz parfait, on calcule la pression de monoxyde d'azote résultante dans les pores de la poudre :

$$P_{\text{NO}} = \frac{n RT}{V_{\text{poreux}}} = \frac{1,52 \cdot 10^{-3} \times 8,314 \times 773}{601 \cdot 10^{-9}}$$

soit :

$$P_{\text{NO}} = 163 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Cette pression est très largement supérieure à la pression d'équilibre dans ces

conditions ($1,8 \cdot 10^5$ Pa). Un blocage thermodynamique de la réaction est donc envisageable.

La réaction commencerait très rapidement entre le dioxyde de titane et les éléments de structure du nitrate de baryum répartis dans l'ensemble de la poudre, puis ralentirait du fait de pressions locales fortes au niveau des agglomérats du mélange, et ce, jusqu'à ce que le monoxyde d'azote s'évacue et que la pression à l'intérieur de l'échantillon s'équilibre avec celle fixée dans l'atmosphère de calcination (ou du moins devienne inférieure à la pression d'équilibre thermodynamique). La réaction pourrait alors reprendre, conduisant au second maximum de vitesse.

L'augmentation de la pression extérieure de monoxyde d'azote diminuant le gradient de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la poudre, elle défavorise la diffusion du gaz dans les particules et donc retarde la reprise de la réaction.

La première partie de la réaction se déroule donc dans des conditions non isobares et non isothermes (la réaction étant endothermique), la seconde partie de la réaction, correspondant à la partie des courbes située entre les deux maxima de vitesse, se fait dans des conditions isothermes mais non isobares ; enfin, la dernière partie (après le second maximum de vitesse) est isotherme et isobare.

Seul ce dernier cas est prévu par les modèles, aussi avons-nous tenté d'interpréter cette partie des courbes par un modèle géométrique classiquement utilisé dans le cas des réactions solide-solide. Ce modèle conduit en effet à une vitesse constamment décroissante en fonction du temps, ce qui est bien le cas expérimentalement dans la partie des courbes considérée.

Remarque :

L'utilisation d'un tel modèle implique nécessairement que nous supposons que la diffusion des gaz dans la poudre n'est plus limitante. C'est ce que nous ferons, dans la mesure où la vitesse maximale de production de gaz dans cette partie de la transformation est environ 3 à 5 fois plus faible que celle atteinte lors de la première perte de masse.

De plus, si l'on compare les micrographies des figure IV.21a. et IV.21b., représentant la poudre calcinée à 500 C et telle que la quantité de titanate de baryum formé soit de 20 % et 80 % respectivement, on peut remarquer que les agglomérats du mélange sont plus poreux sur la figure IV.21b. (80 % de titanate de baryum) que sur la figure IV.21a. : ils ont vraisemblablement éclaté sous l'action des gaz. Il est dès lors justifié de supposer que la diffusion des gaz n'est plus limitante dans la partie de la transformation considérée.

IV.2. Modélisation géométrique de la fin de la transformation

IV.2.1. Les hypothèses

A un instant donné de la transformation, la situation du mélange peut être schématisée de la façon représentée sur la figure IV.32. En effet, nous savons que le titanate de baryum se forme à l'intérieur des grains de dioxyde de titane, ces grains peuvent être approximés à des sphères (cf. la micrographie de la figure IV.21a.).

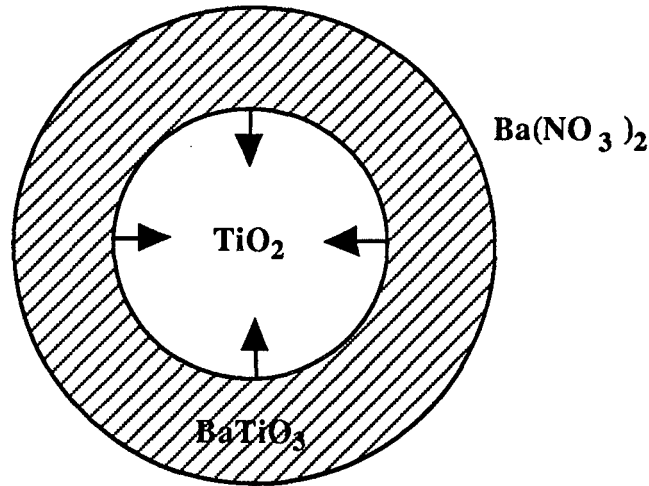


Figure IV.32. : développement de la couche sphérique de titanate de baryum à l'intérieur des grains de dioxyde de titane.

Pour modéliser la transformation, nous ferons l'hypothèse que les éléments de structure du nitrate de baryum sont répartis autour des grains de dioxyde de titane, et que la germination de la nouvelle phase est infiniment rapide. Nous supposons donc que la transformation, dans les conditions isobares et isothermes dans lesquelles s'appliquera le modèle géométrique, est limitée par une diffusion chimique à travers la couche de titanate de baryum formée. Nous supposons de plus que cette diffusion est stationnaire, et que les réactions aux interfaces sont instantanées et constamment à l'équilibre, les concentrations des espèces diffusantes à ces interfaces étant donc fixées par des équilibres.

Nous supposons enfin que tous les grains du mélange ont un comportement identique, de façon à pouvoir raisonner sur un seul grain.

IV.2.2. La vitesse absolue de la transformation

Le calcul a été mené par Valensi puis Carter [63]. Le flux de diffusion s'écrit :

$$J_i = \frac{D(c_i - c_e)}{r_0} \frac{(1 - (1 - z)\lambda)^{1/3}}{(1 - \lambda)^{1/3} \left[(1 - (1 - z)\lambda)^{1/3} - (1 - \lambda)^{1/3} \right]} \quad (4.1.)$$

- où : D est le coefficient de diffusion des espèces diffusantes dans le titanate de baryum
 c_i et c_e sont leur concentration aux interfaces interne et externe respectivement
 r_0 est le rayon initial des grains de dioxyde de titane
 z est le coefficient d'expansion, défini par le rapport du volume molaire du produit formé au volume molaire du réactant.

$$z = \frac{V_{M_{BaTiO_3}}}{V_{M_{TiO_2}}} = 1,86$$

On en déduit l'expression de la vitesse absolue de la transformation :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{M_{TiO_2}}}{r_0^2} D (c_i - c_e) \frac{(1 - \lambda)^{1/3} (1 - (1 - z)\lambda)^{1/3}}{(1 - (1 - z)\lambda)^{1/3} - (1 - \lambda)^{1/3}} \quad (4.2.)$$

D'après l'expression (4.2.), il suffit donc, pour reconnaître une telle loi, de tracer la vitesse expérimentale $d\lambda/dt$ en fonction de la quantité :

$$\frac{(1 - \lambda)^{1/3} (1 - (1 - z)\lambda)^{1/3}}{(1 - (1 - z)\lambda)^{1/3} - (1 - \lambda)^{1/3}}$$

on doit obtenir une droite.

La pente de cette droite, égale à : $\left(3 V_{M_{TiO_2}} D \right) \left(\frac{1}{r_0^2} (c_i - c_e) \right)$, peut dépendre des pressions de gaz, par l'intermédiaire de la différence $(c_i - c_e)$. Un modèle physico-chimique, constitué des étapes élémentaires de la croissance, et mettant en jeu les éléments de structure et les défauts ponctuels des solides, permettrait de déterminer les variations des concentrations des espèces diffusantes avec les contraintes physico-chimiques (les pressions de gaz par exemple), et donc celles de la vitesse spécifique de croissance (ici le flux de diffusion) avec ces contraintes. Il faudrait pour cela faire l'approximation des régimes purs et appliquer la loi "d'action des masses" aux étapes du mécanisme autres que l'étape limitante.

De plus, l'expression (4.2.) montre que dans ce cas de transformation limitée par une diffusion, et pour laquelle la germination est instantanée (qui est un cas limite, c'est-à-dire un cas où l'une des vitesses (de germination ou de croissance) est très grande devant l'autre), on peut effectivement séparer les modèles géométriques et physico-chimiques. C'est un cas particulier du théorème de séparation des modèles [64].

En effet, si l'on travaille à surface interfaciale constante, c'est-à-dire ici à degré d'avancement constant, puisqu'il y a correspondance bi-univoque entre le degré d'avancement et la surface, on peut obtenir les variations de la vitesse absolue, et donc celles de $(c_i - c_e)$, avec les contraintes physico-chimiques. On peut donc chercher à établir un modèle physico-chimique pour rendre compte de ces variations.

Inversement, si l'on fixe les contraintes physico-chimiques, on peut rechercher un modèle géométrique qui conduise aux variations de la vitesse absolue avec le temps ou le degré d'avancement.

IV.3. Confrontation du modèle géométrique à l'expérience

Afin de valider le modèle géométrique, nous avons tracé la vitesse absolue expérimentale $d\lambda/dt$ en fonction de la quantité :

$$f(\lambda) = \frac{(1-\lambda)^{1/3} (1-(1-z)\lambda)^{1/3}}{(1-(1-z)\lambda)^{1/3} - (1-\lambda)^{1/3}}$$

pour les différentes expériences correspondant aux figures IV.23 et IV.27., et pour des degrés d'avancement compris entre celui obtenu au maximum de vitesse (λ_{\max} est environ égal à 0,85) et 0,99.

Les résultats sont indiqués sur les figures IV.33a. à IV.33h. ; nous constatons que la linéarité est correcte dans les différents cas (la détermination des vitesses expérimentales est décrite en Annexe A.5.).

Remarques :

- 1) *Il y a peu de points expérimentaux quand les expériences sont effectuées sous faible pression de monoxyde d'azote et d'oxygène. Dans ce cas en effet, la réaction se termine très rapidement après sa reprise. La fréquence d'acquisition des points étant constante pendant toute la durée des expériences, leur nombre sera donc une fonction décroissante de la vitesse de la réaction.*
- 2) *D'autre part, on note que les points expérimentaux s'écartent des droites théoriques à partir d'un degré d'avancement de l'ordre de 0,985 (soit une valeur de $f(\lambda)$ de l'ordre de 0,3) pour la plupart des expériences. Cela s'explique par le fait que nous avons supposé que tous les grains du mélange sont identiques et ont le même comportement. Cette hypothèse est simplificatrice et en réalité, tous les grains ne sont pas complètement transformés au même instant, d'où une vitesse expérimentale plus lente à la fin de la réaction que celle prévue par le modèle.*

Ainsi, le modèle géométrique de germination instantanée et croissance limitée par une diffusion à travers la couche de produit formé permet de rendre correctement compte des résultats expérimentaux (à partir d'un degré d'avancement suffisant).

Nous avons cependant vérifié si d'autres modèles limites pouvaient convenir également. Ces modèles sont ceux pour lesquels la germination est instantanée, mais la croissance est limitée par une réaction d'interface interne ou externe.

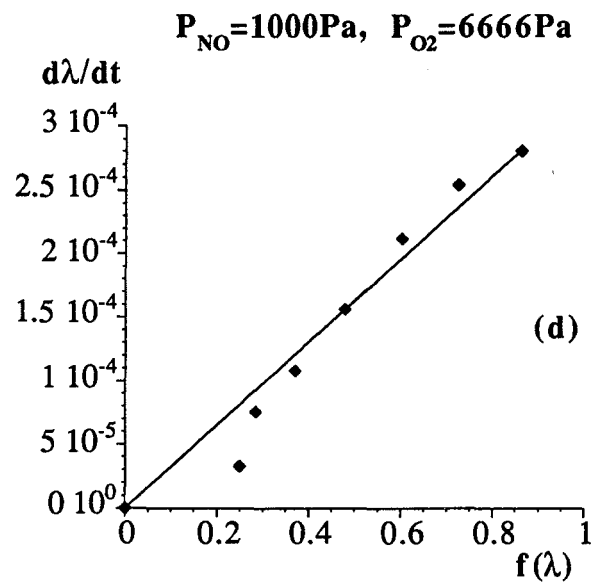
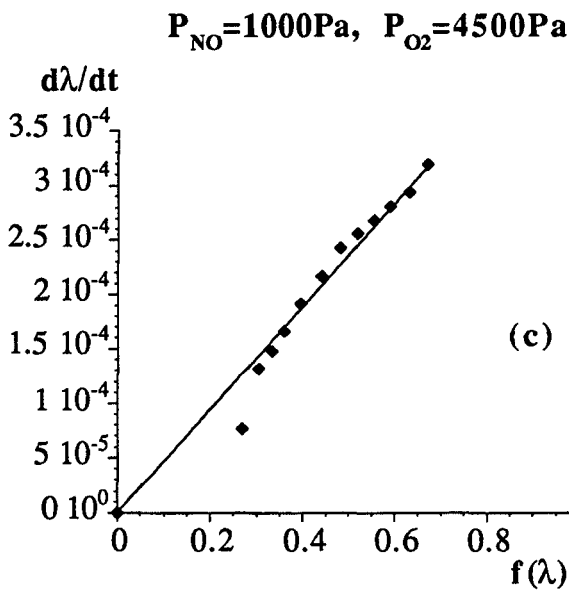
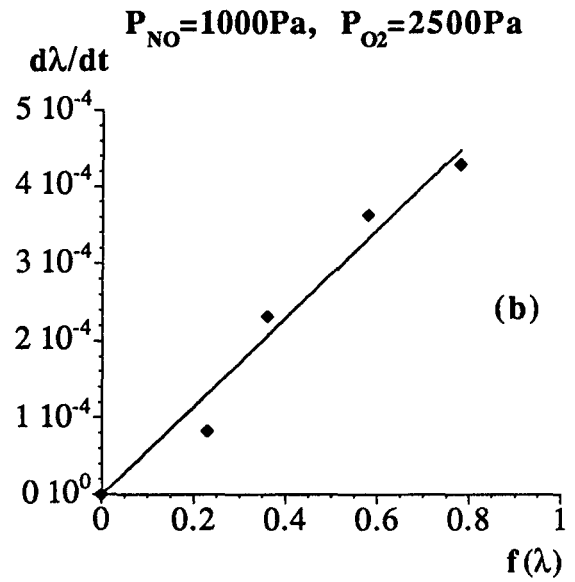
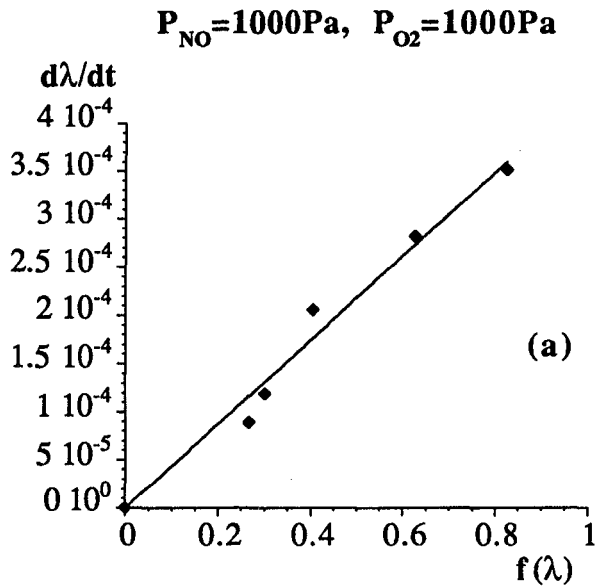
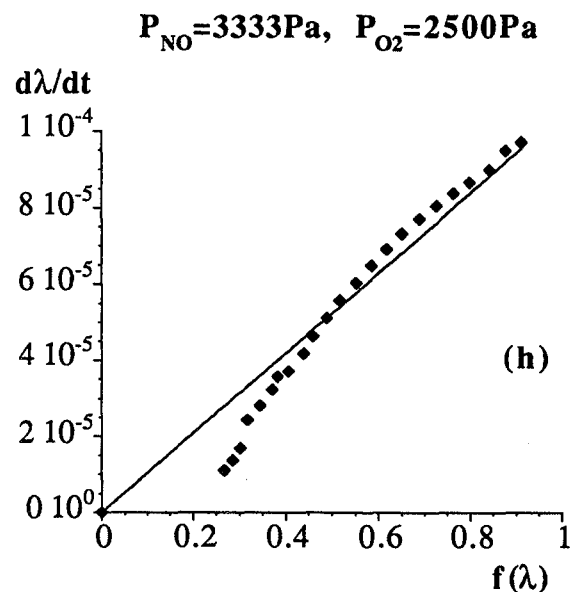
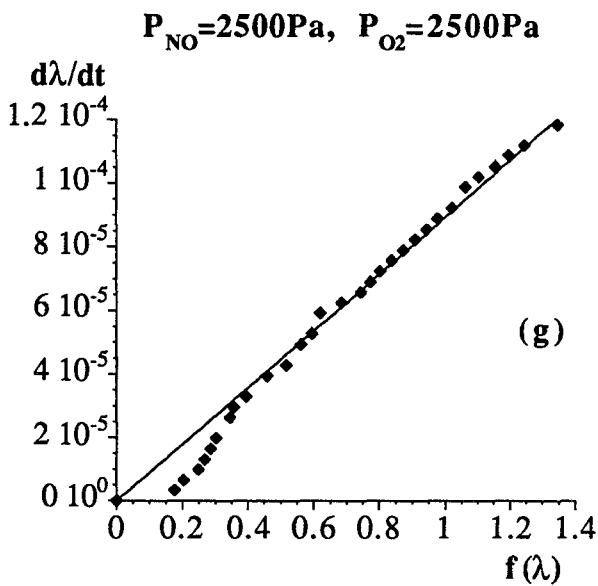
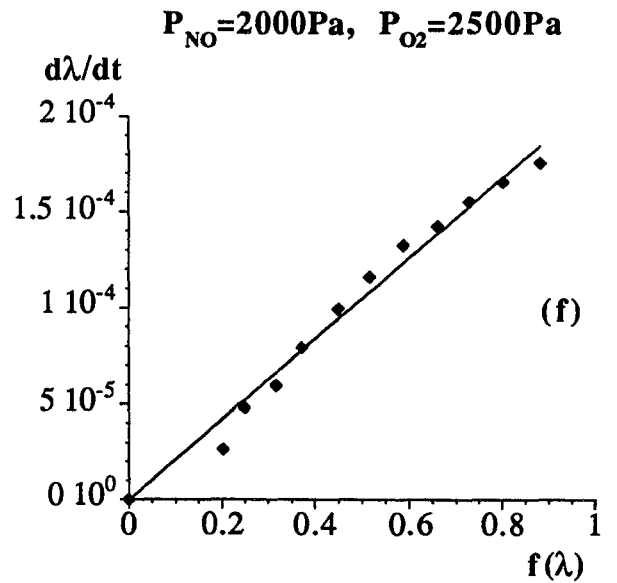
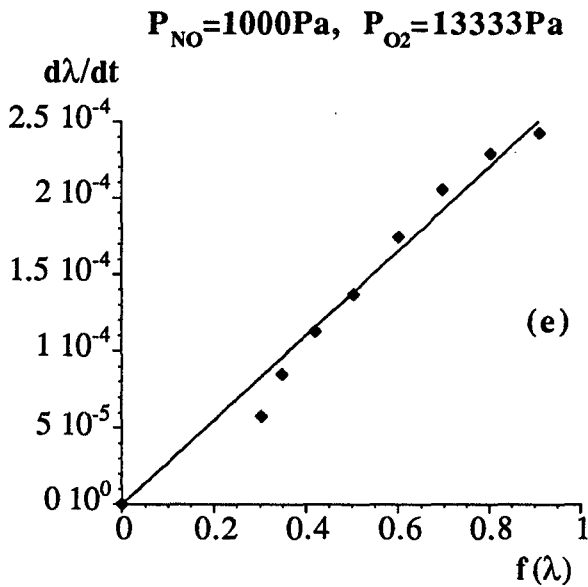


Figure IV.33a. à IV.33h. : vitesse absolue expérimentale en fonction de $f(\lambda)$:

$$f(\lambda) = \frac{(1-\lambda)^{1/3} (1-(1-z)-\lambda)^{1/3}}{(1-(1-z)-\lambda)^{1/3} - (1-\lambda)^{1/3}}$$



Ils conduisent aux lois suivantes (en considérant uniquement le cas du développement interne de la couche sphérique, comme précédemment, les calculs sont reportés en Annexe A.6.) :

* Transformation limitée par une réaction d'interface externe :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{M_{TiO_2}} V}{r_0} \left[z + (1-z) \left(1 - \frac{V_{M_{TiO_2}} V}{r_0} t \right)^3 \right]^{2/3} \quad (4.3.)$$

où : V est la vitesse spécifique de croissance, indépendante du temps
 z, r_0 et $V_{M_{TiO_2}}$ ont été définis précédemment.

Nous constatons qu'une telle loi donne une vitesse absolue croissante avec le temps, puisque z est supérieur à 1 dans notre cas ($z = 1,86$).

La vitesse expérimentale étant au contraire décroissante dans l'intervalle de degré d'avancement considéré, ce modèle ne convient donc pas.

* Transformation limitée par une réaction d'interface interne :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{M_{TiO_2}} V}{r_0} (1 - \lambda)^{2/3} \quad (4.4.)$$

Dans ce cas, la vitesse absolue est bien une fonction décroissante du degré d'avancement et donc du temps.

Pour reconnaître cette loi, il suffit de tracer la vitesse expérimentale en fonction de la quantité $(1 - \lambda)^{2/3}$, ce qui doit conduire à une droite.

Le tableau IV.3. rassemble les coefficients de corrélation des droites obtenues avec ce modèle et le modèle de croissance limitée par la diffusion, pour les diverses expériences réalisées.

Nous constatons que le modèle correspondant à un régime de diffusion permet d'obtenir de meilleurs coefficients de corrélation pour les expériences réalisées sous faible pression de monoxyde d'azote, donc pour des transformations assez rapides.

Par contre, les deux dernières lignes du tableau IV.3. montrent que le modèle correspondant à un régime d'interface rend mieux compte des résultats expérimentaux dans le cas où la transformation est lente (forte pression de monoxyde d'azote).

Au vu de ces résultats, nous avons alors envisagé un cas mixte de diffusion et réaction, dans l'hypothèse la plus simple d'un cas mixte stationnaire. La vitesse absolue de la transformation \mathcal{R} s'exprime alors à l'aide de la relation suivante [48] :

$$\frac{1}{\mathcal{R}} = \frac{1}{\mathcal{R}_{\text{diffusion}}} + \frac{1}{\mathcal{R}_{\text{réaction}}} \quad (4.5.)$$

où $\mathcal{R}_{\text{diffusion}}$ et $\mathcal{R}_{\text{réaction}}$ sont les vitesses absolues dans chacun des régimes purs où les étapes de diffusion et de réaction sont limitantes. Les expressions de ces vitesses sont données par les équations (4.2.) et (4.4.) respectivement.

	Croissance limitée par la diffusion	Croissance limitée par une réaction d'interface interne
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 1000 \text{ Pa}$	0,989	0,968
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	0,991	0,992
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 4500 \text{ Pa}$	0,992	0,976
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 6667 \text{ Pa}$	0,992	0,988
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 13333 \text{ Pa}$	0,992	0,987
$P_{NO} = 1500 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	0,988	0,949
$P_{NO} = 2000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	0,994	0,965
$P_{NO} = 2500 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	0,993	0,997
$P_{NO} = 3333 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	0,969	0,989

Tableau IV.3. : comparaison des coefficients de corrélation des droites obtenues avec les deux modèles correspondant à un régime de diffusion ou d'interface interne.

Il vient alors :

$$\frac{1}{\mathcal{R}} = \frac{1}{3 V_{M_{TiO_2}}} \left[\frac{r_0^2}{D(c_i - c_e)} \frac{[1 - (1 - z)\lambda]^{1/3} - (1 - \lambda)^{1/3}}{[1 - (1 - z)\lambda]^{1/3} (1 - \lambda)^{1/3}} + \frac{r_0}{V(1 - \lambda)^{2/3}} \right] \quad (4.6.)$$

La comparaison de cette expression avec la vitesse expérimentale ne conduit pas à des résultats satisfaisants.

Un régime mixte stationnaire de diffusion et réaction ne permet donc pas du tout

d'interpréter les résultats expérimentaux.

Il faudrait alors considérer un régime mixte non stationnaire, mais le système d'équations différentielles obtenu, n'a pas de solution analytique.

Dans la suite, nous conserverons donc uniquement les deux modèles correspondant à des régimes purs. Cela nous permettra ainsi de considérer plusieurs étapes limitantes possibles pour le modèle physico-chimique proposé au paragraphe V.

IV.4. Influence de l'atmosphère gazeuse déduite des modèles

IV.4.1. Le modèle de croissance limitée par la diffusion

IV.4.1.1. Résultats

L'expression de la vitesse absolue de la transformation (4.2.) montre que la pente des droites obtenues en traçant $d\lambda/dt$ en fonction de $f(\lambda)$ (figures IV.33a. à IV.33h.), peut dépendre de l'atmosphère gazeuse par l'intermédiaire des concentrations des espèces diffusantes C_e et C_i .

Si l'on représente la valeur de cette pente en fonction de la pression partielle de monoxyde d'azote ou d'oxygène, nous remarquons qu'elle décroît quand la pression de l'un ou l'autre gaz augmente (figures IV.34. et IV.35.). Nous retrouvons ainsi l'effet ralentisseur du monoxyde d'azote et de l'oxygène, observé expérimentalement.

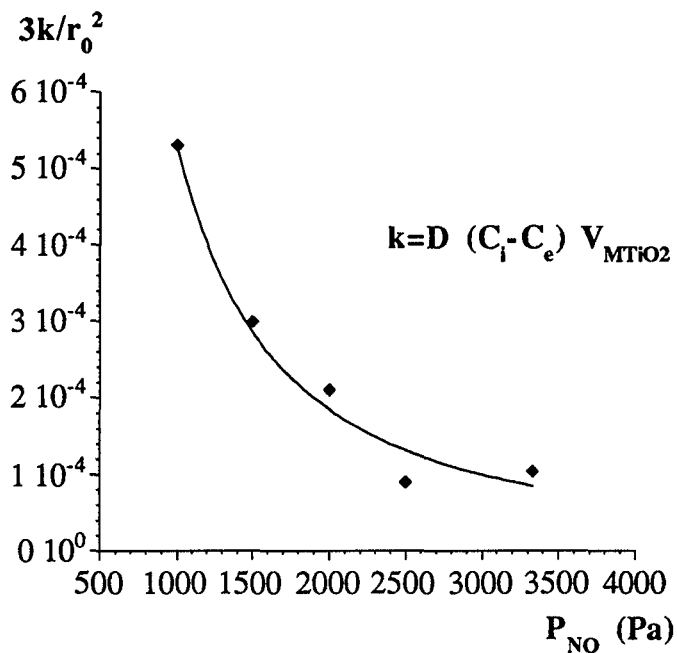


Figure IV.34. : variations de la pente des droites représentant $d\lambda/dt$ en fonction de $f(\lambda)$, avec la pression de monoxyde d'azote.

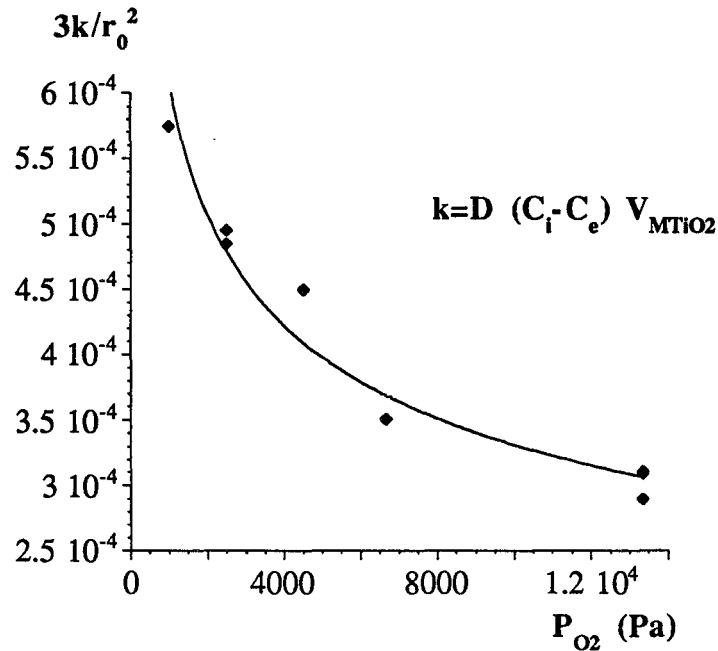


Figure IV.35. : variations de la pente des droites représentant $d\lambda/dt$ en fonction de $f(\lambda)$, avec la pression d'oxygène.

IV.4.1.2. Exploitation des résultats

Il s'agit à présent de déterminer quantitativement l'influence des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène, en vue de la dernière étape de l'étude de la transformation : l'élaboration d'un modèle physico-chimique, qui conduit aux variations de la vitesse spécifique de la transformation avec les pressions partielles des gaz.

Or, dans le cas des régimes purs, la vitesse spécifique d'une réaction élémentaire peut s'écrire, quelle que soit l'étape limitante [i] du mécanisme :

$$v_{[i]} = k_i g(P_{NO}, P_{O_2}) \left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right] \quad (4.7.)$$

Dans cette expression, k_i peut être soit la constante de vitesse de l'étape limitante [i], soit le produit d'un coefficient de diffusion par une fonction du degré d'avancement λ si l'étape limitante est une diffusion. K est la constante d'équilibre globale de la réaction à la température considérée ($K = (P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2})_e$) et $g(P_{NO}, P_{O_2})$ est une fonction dans laquelle interviennent les constantes d'équilibre de certaines des étapes constituant le mécanisme, ainsi que les pressions partielles des gaz éventuellement.

La démonstration générale de l'expression de la vitesse d'une étape élémentaire dans le cas des régimes purs est donnée en Annexe A.7.

Dans chaque cas pur, l'étude des variations du rapport :

$$\frac{v_{[i]}}{\left(1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}\right)}$$

avec les pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène doit permettre d'obtenir les contributions de ces pressions à la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$. Celle-ci étant caractéristique de l'étape limitante pour un mécanisme donné, la connaissance explicite de ses variations est nécessaire pour valider un modèle physico-chimique.

Remarque :

Les valeurs de l'écart à l'équilibre :

$$\left(1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}\right)$$

sont rassemblées dans le tableau IV.4., pour les différentes expériences réalisées.

Nous constatons que le terme :

$$\frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}$$

est toujours très inférieur à 1, donc que les expériences ont été effectuées dans des conditions éloignées de celles de l'équilibre thermodynamique.

L'étape limitante envisagée étant ici une étape de diffusion, la vitesse spécifique $v_{[i]}$ est le flux de diffusion, qui s'écrit, d'après l'équation (4.1.) comme le produit de $D(c_i - c_e)/r_0$ par une fonction λ notée $h(\lambda)$:

$$J_i = D \frac{c_i - c_e}{r_0} h(\lambda) \quad (4.8.)$$

Le terme $D(c_i - c_e)/r_0$ se déduit de la pente α des droites représentées sur les figures IV.33a. à IV.33h.

Conditions expérimentales	$\frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}$	$1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}$
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 1000 \text{ Pa}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	0,999993
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,999972
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 4500 \text{ Pa}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	0,999933
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 6667 \text{ Pa}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,99998
$P_{NO} = 1000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 13333 \text{ Pa}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,99966
$P_{NO} = 1500 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,999938
$P_{NO} = 2000 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,99989
$P_{NO} = 2500 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,99983
$P_{NO} = 3333 \text{ Pa}$ $P_{O_2} = 2500 \text{ Pa}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,9997

Tableau IV.4. : valeurs de l'écart à l'équilibre pour les différentes expériences réalisées à 500 C (K vaut $1,436 \cdot 10^{-2}$).

En effet, nous avons :

$$\alpha = \frac{3 V_{M_{TiO_2}}}{r_0^2} D (c_i - c_e) \quad (4.9.)$$

Nous étudierons donc en fait les variations de la quantité :

$$\frac{\alpha}{3 V_{M_{TiO_2}}} \frac{h(\lambda)}{\left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right]} = \frac{k_i(\lambda)}{r_0} g(P_{NO} - P_{O_2})$$

avec la pression de monoxyde d'azote ou d'oxygène (l'autre étant maintenue constante), ce qui conduit aux variations de la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ avec ces pressions (au facteur $k_i(\lambda)/r_0$ près, r_0 étant le rayon initial des grains de dioxyde de titane).

Les résultats sont indiqués sur les figures IV.36a. et IV.36b. (en fonction de P_{NO}) et IV.37a. et IV.37b. (en fonction de P_{O_2}) pour différents degrés d'avancement. Les symboles sont les points expérimentaux et les courbes continues ont été obtenues grâce à un ajustement de la forme :

$$y = A x^\gamma \quad (4.10.)$$

Les coefficients A et γ qui correspondent au meilleur ajustement possible étant mentionnés pour chaque courbe.

Nous remarquons que le coefficient A dépend du degré d'avancement (comme la vitesse spécifique J) tandis que l'exposant γ est constant pour chaque série de courbes.

Nous pouvons donc écrire la fonction $k_i(\lambda) g(P_{NO}, P_{O_2})$ sous la forme :

$$k_i(\lambda) g(P_{NO}, P_{O_2}) = A(\lambda) P_{NO}^{-1,49} P_{O_2}^{-0,27} \quad (4.11.)$$

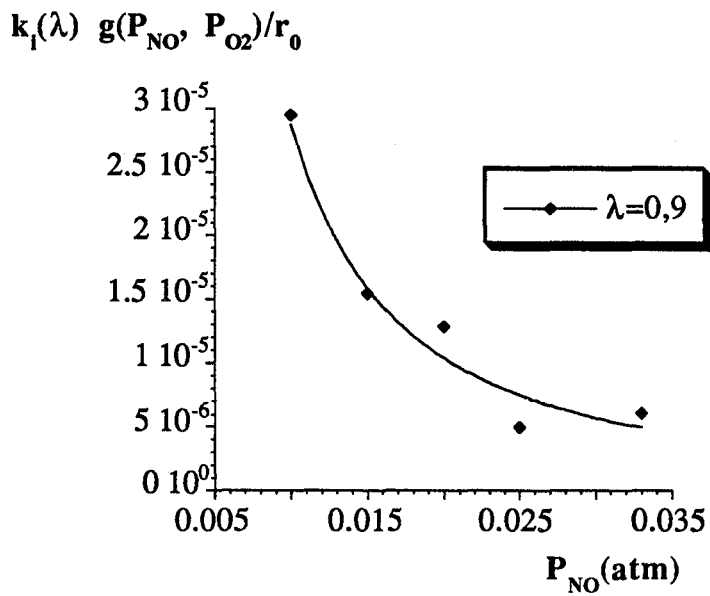
IV.4.2. Le modèle de croissance limitée par une réaction d'interface interne

Dans ce cas, la pente β des droites représentant la vitesse absolue $d\lambda/dt$ en fonction de $(1 - \lambda)^{2/3}$ est directement proportionnelle à la vitesse spécifique de croissance v :

$$\beta = \frac{3 V_{M_{TiO_2}}}{r_0} v$$

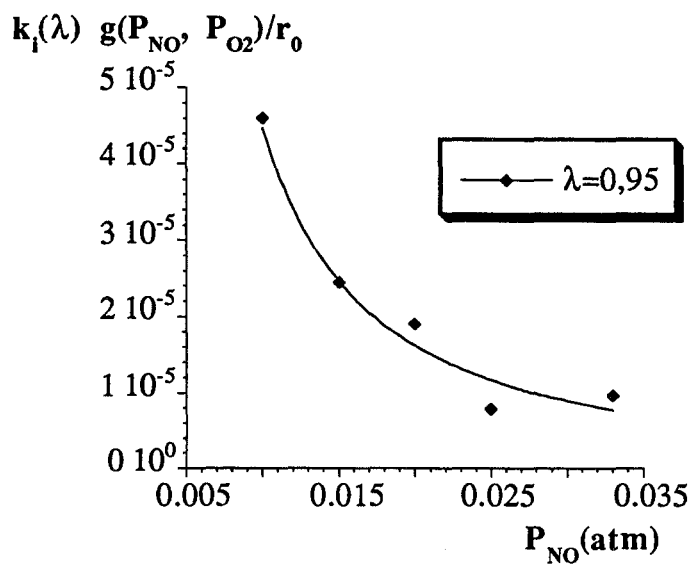
En reprenant le raisonnement précédent, cette vitesse peut s'écrire sous la forme :

$$v = k_i p(P_{NO}, P_{O_2}) \left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right] = \frac{r_0 \beta}{3 V_{M_{TiO_2}}} \quad (4.12.)$$



(a)

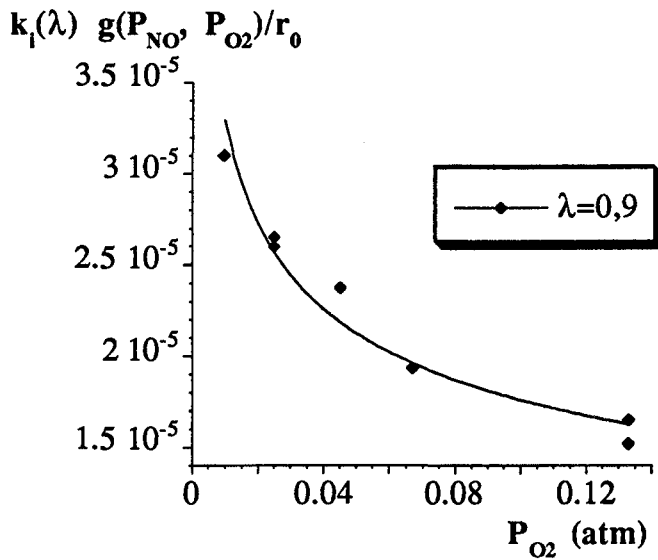
$Y = A X^\gamma$	
A	3.308e-08
γ	-1.487
R	0.982



(b)

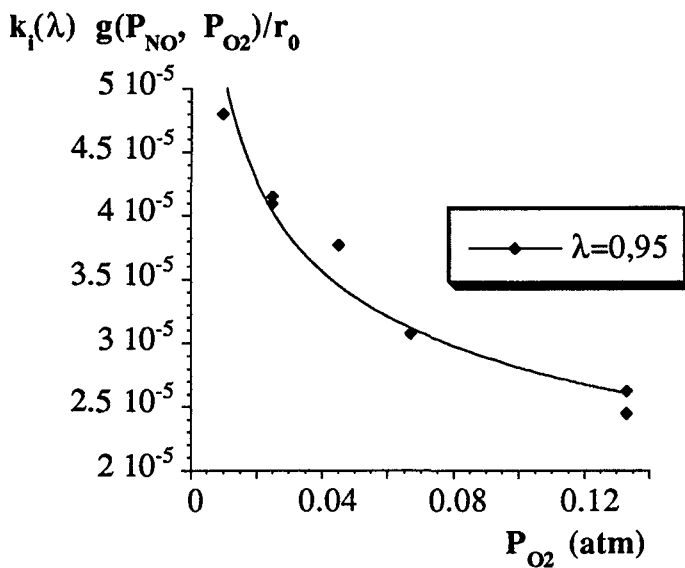
$Y = A X^\gamma$	
A	5.27e-08
γ	-1.487
R	0.986

Figure IV.36. : fonction $(k_i(\lambda)/r_0) g(P_{NO}, P_{O_2})$ en fonction de la pression de monoxyde d'azote, pour différents degrés d'avancement ($\lambda = 0,9$ (a) et $\lambda = 0,95$ (b)) (cas du régime diffusionnel).



(a)

Y = A X ^γ	
A	9.388e-06
γ	-0.272
R	0.978



(b)

Y = A X ^γ	
A	1.542e-05
γ	-0.272
R	0.974

Figure IV.37. : fonction $(k_i(\lambda)/r_0) g(P_{NO}, P_{O_2})$ en fonction de la pression d'oxygène, pour différents degrés d'avancement ($\lambda = 0,9$ (a) et $\lambda = 0,95$ (b)) (cas du régime diffusionnel).

Ainsi tracer la quantité :

$$\frac{\beta}{3 V_{M_{TiO_2}}} \left[\frac{1}{1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K}} \right]$$

en fonction des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène conduit aux variations de la fonction $p(P_{NO}, P_{O_2})$ avec ces pressions (au facteur k_i/r_0 près).

Les figures IV.38a. et IV.38b. montrent que cette fonction est décroissante avec la pression de monoxyde d'azote et n'est pas monotone avec la pression d'oxygène (elle passe par un maximum pour une pression d'oxygène de l'ordre de 3000 Pa).

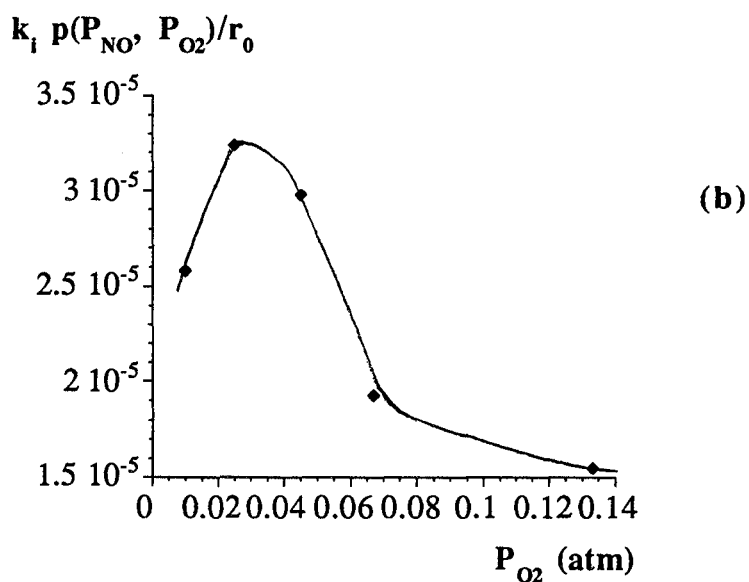
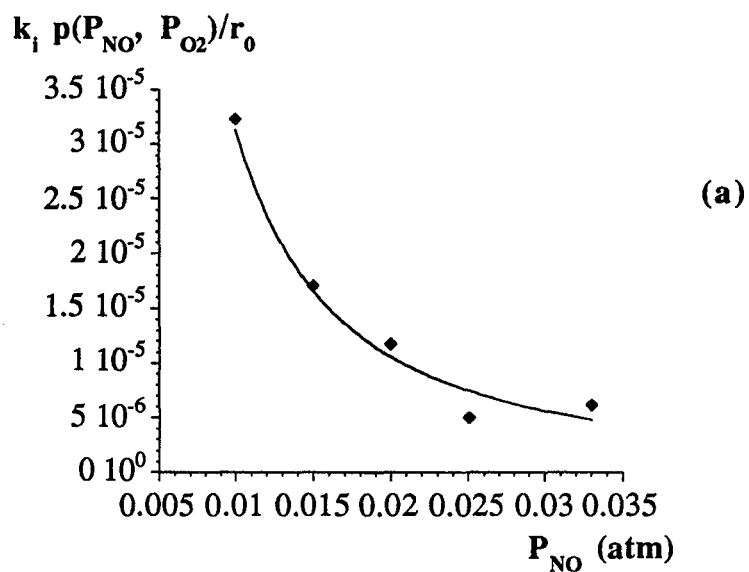


Figure IV.38. : fonction $(k_i/r_0) p(P_{NO}, P_{O_2})$ en fonction de la pression de monoxyde d'azote (a) et d'oxygène (b) dans le cas du régime de réaction d'interface interne.

IV.5. Conclusion

Au cours de ce paragraphe, nous avons tenté d'interpréter l'allure des courbes cinétiques expérimentales par différents phénomènes :

- Le début de la réaction, pour lequel la vitesse est très importante, pourrait être lié à une diffusion rapide des éléments de structure du nitrate de baryum, du fait de la température des expériences proche de sa température de fusion. Une telle diffusion expliquerait également que l'on retrouve du baryum dans l'ensemble de la poudre dès le début de la réaction.
- La partie suivante des courbes, mettant en évidence un ralentissement de la transformation, plus ou moins accentué selon la pression de monoxyde d'azote ou d'oxygène, pourrait être due à un blocage thermodynamique de la réaction, du fait de fortes pressions locales, liées à des problèmes de diffusion des gaz dans la poudre.
- Enfin, la dernière partie des courbes, située après le second maximum de vitesse, traduit une reprise de la transformation, après évacuation des gaz produits. Seule cette partie de la transformation se déroule dans des conditions isothermes et isobares.

Deux modèles géométriques ont été proposés pour interpréter quantitativement cette partie des courbes. Ils correspondent à une transformation pour laquelle la germination des instantanées et la croissance est limitée soit par une diffusion, soit par une réaction d'interface interne. Le modèle décrivant un régime diffusionnel est en meilleur accord avec l'expérience. Toutefois, le régime d'interface rend mieux compte des résultats expérimentaux dans le cas des transformations les plus lentes (fortes pressions de monoxyde d'azote, supérieures à 2000 Pa).

Ces modèles conduisent également aux variations de la vitesse spécifique de croissance avec les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène.

Il est intéressant dès lors de confronter ces résultats à ceux obtenus grâce à une modélisation physico-chimique de la transformation (plus précisément de la croissance de la nouvelle phase).

V. Modélisation physico-chimique de la croissance

V.1. Le modèle physico-chimique

Un modèle physico-chimique a déjà été proposé dans la littérature [62], à propos de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de carbonate de baryum et de dioxyde de titane. Il permet d'interpréter qualitativement l'influence des pressions partielles de dioxyde de carbone et d'oxygène, mais il n'a pas été validé de manière quantitative.

Nous l'avons néanmoins utilisé et transposé à notre étude, dans la mesure où ces deux réactions présentent des analogies (en particulier il a été mis en évidence (paragraphe I.) que le titanate de baryum se forme à l'intérieur des grains de dioxyde de titane dans les deux cas).

La disposition des phases en symétrie plane et les différents interfaces réactionnels sont indiqués sur la figure IV.39. Nous affecterons des indices 1, 2 et 3 les espèces appartenant respectivement aux phases nitrate de baryum, titanate de baryum et dioxyde de titane. L'interface réactionnelle sera précisée par la lettre correspondante : a, b, c ou d.

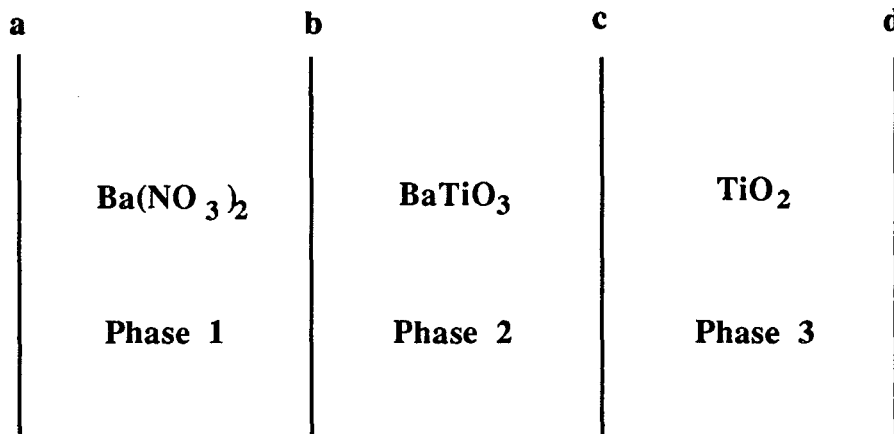


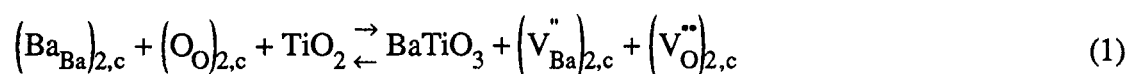
Figure IV.39. : disposition des phases et des interfaces réactionnelles au cours de la transformation.

Le mécanisme détaillé dans la suite n'est valable que lorsque du titanate de baryum est déjà formé, autrement dit il ne décrit que la croissance de la nouvelle phase, et non pas sa germination (pour laquelle il faudrait envisager un autre modèle physico-chimique). Cela est d'ailleurs cohérent avec les modèles géométriques proposés au paragraphe IV., qui sont des modèles limites où la germination est instantanée. Ils décrivent donc uniquement la croissance.

Le mécanisme de croissance est le suivant :

* A l'interface c :

Nous écrivons qu'un baryum et un oxygène de la phase 2 attaquent le réseau du dioxyde de titane (phase 3) :



Cette réaction traduit bien l'observation que l'interface c avance aux dépens du dioxyde de titane.

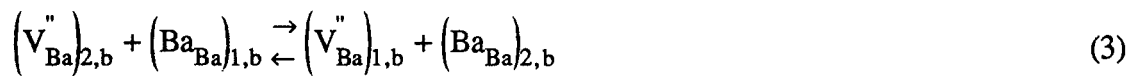
* Diffusion de l'interface c vers l'interface b :

Les lacunes créées par la réaction (1) diffusent ensuite vers l'interface b, à travers la couche de titanate de baryum :

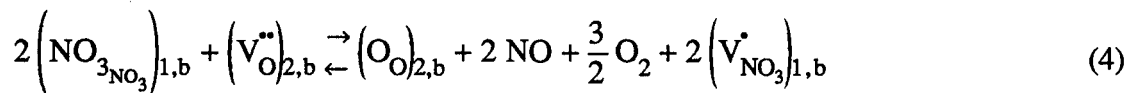


* Interface b :

La lacune de baryum arrivant à proximité du nitrate de baryum représente un site d'accueil pour les cations de ce réseau :



La coexistence des lacunes de baryum et d'oxygène à l'interface b favorise la décomposition des ions nitrates voisins. Simultanément, un oxygène remplit la lacune créée par la réaction (1) :



* Diffusion de l'interface b vers l'interface a :

Les lacunes créées dans le nitrate de baryum par les réactions (3) et (4) diffusent vers l'interface a :



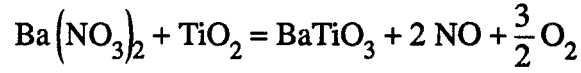
* Interface a :

Les lacunes s'annihilent à cette interface selon la réaction :

$$2 \left(V_{\text{NO}_3}^{\bullet} \right)_{1,a} + \left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{1,a} \rightarrow 0 \quad (6)$$

L'interface a avancé donc aux dépens du nitrate de baryum qui disparaît ainsi.

La somme des réactions précédentes conduit bien à la réaction bilan :



Il s'agit à présent de déterminer l'expression de la vitesse spécifique de croissance à partir de ce mécanisme, dans le cas d'un régime pur de diffusion ou de réaction d'interface interne.

V.2. Détermination de la vitesse spécifique de croissance

V.2.1. Expressions des constantes d'équilibre et des vitesses des étapes élémentaires

La loi "d'action des masses", appliquée aux équilibres (1), (3), (4) et (6) s'écrit en considérant égales à 1 les activités des éléments normaux des différents réseaux.

$$K_1 = \left[\left(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \right)_{2,c} \right] \left[\left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{2,c} \right]$$

$$K_3 = \frac{\left[\left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{1,b} \right]}{\left[\left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{2,b} \right]}$$

$$K_4 = P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2} \frac{\left[\left(V_{\text{NO}_3}^{\bullet} \right)_{1,b} \right]^2}{\left[\left(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \right)_{2,b} \right]}$$

$$K_6 = \frac{1}{\left[\left(V_{\text{NO}_3}^{\bullet} \right)_{1,a} \right]^2 \left[\left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{1,a} \right]}$$

Les vitesses des différentes étapes élémentaires sont :

$$v_1 = k_1 - k_1' \left[\left(V_{\text{NO}_3}^{\bullet} \right)_{2,c} \right] \left[\left(V_{\text{Ba}}^{\bullet\bullet} \right)_{2,c} \right]$$

On note k_i et k'_i les constantes de vitesse des réactions directe et inverse respectivement.

En reprenant la notation utilisée au Chapitre III pour les étapes de diffusion, nous avons :

$$\begin{aligned}
 v_2 &= J_2 = k_2 \left(\left[\left(V_{Ba}'' \right)_{2,c} \right] - \left[\left(V_{Ba}'' \right)_{2,b} \right] \right) \\
 \dot{v}_2 &= \dot{J}_2 = k'_2 \left(\left[\left(V_{O}'' \right)_{2,c} \right] - \left[\left(V_{O}'' \right)_{2,b} \right] \right) \\
 v_3 &= k_3 \left[\left(V_{Ba}'' \right)_{2,b} \right] - k'_3 \left[\left(V_{Ba}'' \right)_{1,b} \right] \\
 v_4 &= k_4 \left[\left(V_{O}'' \right)_{2,b} \right] - k'_4 P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2} \left[\left(V_{NO_3}^\bullet \right)_{2,b} \right]^2 \\
 v_5 &= J_5 = k_5 \left(\left[\left(V_{NO_3}^\bullet \right)_{1,b} \right] - \left[\left(V_{NO_3}^\bullet \right)_{1,a} \right] \right) \\
 \dot{v}_5 &= \dot{J}_5 = k'_5 \left(\left[\left(V_{Ba}'' \right)_{1,b} \right] - \left[\left(V_{Ba}'' \right)_{1,a} \right] \right) \\
 v_6 &= k_6 \left[\left(V_{NO_3}^\bullet \right)_{1,a} \right]^2 - \left[\left(V_{Ba}'' \right)_{1,a} \right] - k'_6
 \end{aligned}$$

V.2.2. Calcul de la vitesse spécifique de la transformation

Le calcul est conduit de la même manière qu'au Chapitre III, c'est-à-dire dans le cas des régimes purs.

Les vitesses des étapes élémentaires ne sont alors pas indépendantes, elles sont reliées par :

$$v_1 = J_2 = \dot{J}_2 = v_3 = v_4 = J_5 = \frac{\dot{J}_5}{2} = v_6$$

Compte tenu des modèles géométriques décrits au paragraphe IV, nous envisagerons comme étape limitante soit une diffusion dans la couche de titanate de baryum (étapes (2) ou (2')), soit une réaction d'interface interne (l'étape (1)).

Remarque :

La diffusion limitante serait plus probablement celle des lacunes de baryum, car d'après la littérature, les lacunes d'oxygène diffusent beaucoup plus rapidement que les lacunes de baryum dans le titanate de baryum [49].

Le système d'équations à résoudre est obtenu en écrivant que toutes les étapes du mécanisme sont à l'équilibre, sauf l'étape limitante, et en considérant une équation supplémentaire d'électroneutralité dans le nitrate de baryum, qui s'écrit :

$$2 \left[V_{\text{Ba}}'' \right] = \left[V_{\text{NO}_3}' \right]$$

On obtient alors un système de huit équations à huit inconnues.

La résolution est conduite de la manière décrite au Chapitre III, dans le cas du grossissement de grains (cf. Chapitre III, paragraphe II.).

Les expressions des vitesses spécifiques de croissance correspondant aux diverses étapes limitantes envisagées sont rassemblées dans le tableau IV.5.

Etape limitante	Vitesse spécifique
Réaction d'interface interne (étape (1))	$v = k_1 \left[1 - \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2}}{K} \right]$
Diffusion des lacunes de baryum (étape (2))	$v = k_2 2^{-2/3} K_1 K_4 K_6^{2/3} P_{\text{NO}}^{-2} P_{\text{O}_2}^{-3/2} \left[1 - \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2}}{K} \right]$
Diffusion des lacunes d'oxygène (étape (2'))	$v = k_2' 2^{2/3} K_1 K_3 K_6^{1/3} \left[1 - \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2}}{K} \right]$

Tableau IV.5. : expressions des vitesses spécifiques de croissance en régime d'interface interne et en régime de diffusion.

Nous constatons que les vitesses spécifiques de croissance s'écrivent bien sous la forme (4.7.) ; la fonction $g(P_{\text{NO}}, P_{\text{O}_2})$ (qui précède le terme d'écart à l'équilibre) dépend des pressions de gaz seulement dans le cas de l'étape de diffusion des lacunes de baryum.

Dans ce cas, la fonction $g(P_{\text{NO}}, P_{\text{O}_2})$ est décroissante avec les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène.

Cependant, les exposants affectant ces pressions diffèrent de ceux obtenus expérimentalement, à partir du modèle géométrique correspondant. L'expérience donne en effet

une fonction $f(P_{NO}, P_{O_2})$ proportionnelle à $P_{NO}^{-1,49} P_{O_2}^{-0,27}$, tandis que la fonction issue du modèle physico-chimique est de la forme $P_{NO}^{-2} P_{O_2}^{-1,5}$.

Le modèle proposé fournit donc seulement une interprétation qualitative des résultats expérimentaux, mais il ne permet pas de les interpréter quantitativement.

On retrouve ici l'ambiguïté avec un régime mixte de diffusion et réaction non stationnaire, qui donnerait des lois de pression complexes (qui ne seraient plus des lois de puissance, comme dans les cas purs). De telles lois traduiraient sans doute une influence moindre de la pression, compte tenu que le facteur précédent le terme d'écart à l'équilibre n'est pas fonction de la pression des gaz pour la réaction d'interface.

L'influence du terme correspondant à la diffusion serait ainsi probablement diminuée par celle du terme correspondant à la réaction d'interface.

V.3. Conclusion

Ce paragraphe a été consacré à une tentative de modélisation physico-chimique de la transformation, en utilisant un modèle précédemment établi pour la réaction voisine mettant en jeu le carbonate de baryum.

Le modèle a montré que seule une étape limitante de diffusion des lacunes de baryum dans la couche de titanate de baryum formée, permet de rendre qualitativement compte de l'influence des pressions partielles de gaz sur la fin de la transformation.

D'autre part, nous avons vu au paragraphe IV., que le modèle géométrique pour lequel l'accord avec l'expérience est le meilleur est celui qui correspond à une croissance limitée par une diffusion à travers la couche de produit formé.

Les modélisations géométrique et physico-chimique sont donc cohérentes. Cependant, le modèle physico-chimique ne permet pas de retrouver quantitativement l'influence des pressions partielles des gaz sur la vitesse spécifique de croissance.

Il fournit néanmoins une interprétation qualitative des résultats expérimentaux, car il conduit à une expression de vitesse traduisant l'effet ralentisseur du monoxyde d'azote et de l'oxygène.

VI. Conclusion du chapitre

Ce dernier chapitre a été consacré à l'étude d'une réaction solide-solide, selon une méthodologie précise.

La première étape de l'étude a consisté à identifier le chemin réactionnel, de manière à trouver un ensemble de conditions expérimentales telles que seule la réaction de synthèse du titanate de baryum soit possible, sans l'intervention de produits intermédiaires.

Nous avons alors pu obtenir des courbes cinétiques expérimentales avancement-temps, en faisant varier les contraintes physico-chimiques influant sur le système (ici les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène, la température étant maintenue constante).

Une modélisation a été développée conjointement à l'étude expérimentale et ces courbes ont pu être interprétées quantitativement par un modèle géométrique (dans un domaine donné de degré d'avancement). Ce modèle a en outre permis d'accéder aux variations de la vitesse spécifique de croissance (un flux de diffusion) avec les pressions partielles des gaz.

La dernière partie de l'étude a alors été de tenter de rendre compte de ces variations à l'aide d'un modèle physico-chimique de la croissance de la nouvelle phase. Cependant, celui-ci n'a pas permis d'interpréter quantitativement les résultats expérimentaux. Il fournit toutefois une interprétation qualitative des phénomènes, car il conduit effectivement à une vitesse spécifique décroissante avec les pressions de gaz.

Cette limite de la modélisation peut sans doute s'expliquer par les hypothèses simplificatrices que nous avons adoptées. Nous avons en effet supposé que la germination de la nouvelle phase était instantanée, sur tous les grains de dioxyde de titane simultanément. En réalité, tous ces grains ne sont probablement pas recouverts immédiatement d'une couche de titanate de baryum, et ne sont pas au même état d'avancement au même moment.

Ainsi, il faudrait sans doute tenir compte de la germination pour aboutir à une interprétation quantitative de tous les phénomènes.

D'autre part, on pourrait aussi envisager un cas mixte de diffusion-réaction non stationnaire, qui conduirait à des lois de pressions complexes, mais avec sans doute un effet moindre des pressions de gaz. On peut donc penser que ce régime mixte rendrait mieux compte des résultats expérimentaux (le cas pur de diffusion donnant une influence trop forte des pressions par rapport à l'expérience).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objet de ce travail était d'une part l'étude de l'évolution texturale d'une poudre de d'oxyde ternaire, le titanate de baryum, d'autre part l'étude cinétique d'une voie de synthèse de cet oxyde, à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane à l'état solide.

La surface spécifique s'est avérée adaptée pour mesurer l'avancement du grossissement de grains du titanate de baryum, en dépit de valeurs relativement faibles, qui ont nécessité une multiplication des mesures.

En ce qui concerne la réaction de synthèse, le suivi expérimental est la variation de masse observée au cours de la transformation.

Dans les deux cas, des observations microscopiques ont également été utilisées.

Nous avons montré que la vitesse d'évolution de la grandeur expérimentale choisie pouvait être reliée à la vitesse spécifique du phénomène, calculée à l'aide d'une modélisation physico-chimique et qui s'exprime en fonction des contraintes expérimentales.

Dans le cas du grossissement de grains, la vitesse expérimentale de chute de surface spécifique, considérée à surface spécifique constante (c'est-à-dire à avancement constant), est directement proportionnelle à la vitesse de transport de matière, définie par le nombre d'unités de construction du solide transportées par unité de temps.

Une modélisation géométrique, dans le cas de la réaction de synthèse du titanate de baryum, a permis d'obtenir les lois d'évolution du degré d'avancement λ en fonction du temps et de relier la vitesse absolue $d\lambda/dt$ à la vitesse spécifique de croissance, à germination instantanée, du titanate de baryum.

Les vitesses spécifiques issues des modèles physico-chimiques s'exprimant en fonction des contraintes expérimentales, nous avons déterminé ces contraintes pour chacune des transformations.

En ce qui concerne le grossissement de grains, nous avons choisi les pressions partielles de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et d'oxygène, ainsi que le rapport Ba/Ti de stoechiométrie en baryum et titane (ρ).

L'étude expérimentale de l'influence de ces contraintes sur la chute de surface spécifique a montré un effet accélérateur de la vapeur d'eau et du rapport Ba/Ti ; par contre, l'oxygène et le dioxyde de carbone n'ont pas d'effet notable.

En ce qui concerne la réaction de synthèse du titanate de baryum, les contraintes choisies sont les pressions partielles des gaz dégagés au cours de la transformation (monoxyde d'azote et oxygène).

L'étude expérimentale a mis en évidence un effet très fortement ralentisseur du monoxyde d'azote, et un effet ralentisseur moindre de l'oxygène.

Nous avons alors proposé, pour rendre compte de ces résultats, des modèles physico-chimiques qui ont permis d'exprimer, en faisant l'approximation des régimes purs, les vitesses théoriques.

Dans le cas du grossissement de grains, les vitesses théoriques isothermes de transport de matière, calculées en supposant la transformation loin de l'équilibre, sont de la forme :

$$\frac{dN}{dt} = f(\rho) P_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha P_{\text{O}_2}^\beta$$

où $f(\rho)$, α et β dépendent de l'étape limitante et des défauts prédominants considérés.

Nous avons ainsi montré que, dans le cas des poudres sous-stoechiométriques en baryum ($\text{Ba}/\text{Ti} < 1$), l'étape limitante du grossissement de grains est la diffusion des lacunes de titane, tandis que quand le rapport Ba/Ti est supérieur à 1, l'étape limitante est soit la diffusion des ions hydroxydes, soit l'adsorption ou la désorption d'eau.

Nous avons également mis en évidence l'existence d'un mécanisme parallèle se déroulant en l'absence de vapeur d'eau, par l'intermédiaire des défauts intrinsèques (les lacunes d'oxygène). Ce second mécanisme donnant lieu à des vitesses du même ordre de grandeur que les vitesses observées en présence de vapeur d'eau, il est à prendre en compte dans le contrôle du grossissement de grains du titanate de baryum.

En ce qui concerne la réaction de synthèse du titanate de baryum, la germination étant supposée instantanée à la surface des grains de dioxyde de titane, le modèle physico-chimique de la croissance du titanate de baryum conduit (pour des conditions isothermes et toujours dans le cas des régimes purs) à des lois de vitesse qui sont le produit d'une fonction des pressions partielles de gaz par le terme d'écart à l'équilibre, selon :

$$v = k g(P_{\text{NO}}, P_{\text{O}_2}) \left[1 - \frac{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}^{3/2}}{K} \right]$$

Le calcul des différentes lois de vitesse montre que seule une étape de diffusion des lacunes de baryum dans la couche de titanate de baryum formée permet d'interpréter qualitativement les résultats expérimentaux.

On peut penser qu'un régime mixte de diffusion et réaction, non stationnaire (le cas stationnaire ayant été envisagé et ne s'avérant pas satisfaisant) fournirait une meilleure interprétation des résultats.

Ainsi, deux transformations très différentes, l'une physique, sans changement de la nature chimique de la poudre, l'autre physico-chimique, au cours de laquelle peuvent avoir lieu à la fois une évolution texturale et une réaction chimique, mettant en jeu des processus de germination et de croissance de la nouvelle phase, ont pu être étudiées en adoptant la même démarche.

Références bibliographiques

- [1] G. Arlt, D. Hennings, G. de With
J. Appl. Phys., (1985), **58** (4), 1619
- [2] K. Kinoshita, A. Yamaji
J. Appl. Phys., (1976), **47** (1), 371
- [3] M. Prin, Thèse, Saint-Etienne, 1991
- [4] A. Méthivier, Thèse, Saint-Etienne, 1992
- [5] J.L. Hébrard, M. Pijolat, M. Soustelle
C. R. Acad. Sci., Paris, (1987), t **305**, série II, 1185
- [6] G.C. Kuczynski
Trans. AIME, (1949), **185**, 169
- [7] R.M. German, Z.A. Munir
J. Am. Ceram. Soc., (1976), **59**, 379
- [8] R.M. German, Z.A. Munir
Met. Trans. A, (1975), **6A**, 2229
- [9] R.M. German, D.M. Ney
Sci. of Sintering, (1979), **11** (2), 83
- [10] "Sintering and heterogeneous catalysis",
Material Science Research, Vol. 16, (1984)
Ed. G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent, Plenum Press New-York
- [11] F.A. Nichols, W.W. Mullins
J. Appl. Phys., (1965), **36** (6), 1826
- [12] J.L. Hébrard, M. Pijolat, M. Soustelle
J. Am. Ceram. Soc., (1990), **73**, 79
- [13] M. Pijolat, M. Dauzat, M. Soustelle
Solid State Ionics, (1992), **50**, 31
- [14] M. Pijolat, A. Méthivier
J. Catal., (1993), **139**, 329
- [15] M.Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, P. Nortier
J. Chim. Phys., (1994), **91**, 51
- [16] K. Uchino, E. Sadanagra, T. Hirose
J. Am. Ceram. Soc., (1989), **72** (8), 1555
- [17] S. Malbe, J.C. Mutin, J.C. Niepce
J. Chim. Phys., (1992), **89**, 825
- [18] F. Gruy, Thèse, Saint-Etienne, 1991

- [19] Jong Sun Choi
J. Mat. Sci., (1992), **27**, 1285
- [20] Tsai Fa Lin
J. Am. Ceram. Soc., (1990), **73**, 531
- [21] F. Kulcsar
J. Am. Ceram. Soc., (1956), **39** (1), 13
- [22] B. Hoffmann, D. Hennings
"Sintering - Theory and practise"
Material Science Monographs, Vol. 14, 349, (1982)
Ed. S. Pejovnik, M.M. Ristic, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- [23] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann
dans "Introduction to ceramics", Seconde édition,
Ed. John Wiley and Sons, New-York, (1976)
- [24] H. Yamada, G.R. Miller
J. Solid State Chem., (1973), **6**, 169
- [25] Kröger
"The Chemistry of Imperfect Crystals", North Holland Publishing Company,
Amsterdam, (1964)
- [26] S.A. Long, R.N. Blumenthal
J. Am. Ceram. Soc., (1971), **54**, 515 et 577
- [27] A.M.J.H. Seuter
Philips Res. Repts Suppl. 3 (1974)
- [28] N.H. Chan, D.M. Smyth
J. Electrochem. Soc., (1976), **123** (10), 1584
- [29] N.H. Chan, D. M. Smyth, R.K. Sharma
J. Am. Ceram. Soc., (1981), **64** (9), 556
- [30] N.G. Eror, D.M. Smyth
J. Solid State Chem., (1978), **24**, 235
- [31] J. Nowotny, M. Rekas
Solid State Ionics, (1991), **49**, 135
- [32] J. Nowotny, M. Rekas
J. Eur. Ceram. Soc., (1989), **5**, 173
- [33] P. Coufova, J. Novak
J. Chem.Phys., (1966), **45** (9), 3171
- [34] S. Kapphan, G. Weber
Ferroelectrics, (1981), **37**, 673
- [35] D. Hennings, S. Schreinemacher
J. Eur. Ceram. Soc., (1992), **9**, 41
- [36] R. Waser

- J. Am. Ceram. Soc.*, (1988), **71** (1), 58
- [37] L.H. Little
"Infrared Spectra of adsorbed Species", Academic press - London - New York (1966)
- [38] K. Morishige, F. Karno, S. Ogawara
J. Phys. Chem., (1985), **89**, 4404
- [39] Y. Suda, T. Morimoto
Langmuir, (1987), **3** (5), 786
- [40] G. Busca, H Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley
Appl. Catal., (1985), **14**, 245
- [41] M. Primet, Thèse, Lyon, 1970
- [42] I. Laulicht, A. Raizmann, J. Suss
Ferroelectrics, (1989), **29**, 217
- [43] G. Busca, V. Buscaglia, M. Leoni, P. Nanni
Sous presse dans *Chem. Mater.*
- [44] S. Kapphan, G. Weber
Ferroelectrics, (1989), **25**, 585
- [45] H. Uchida, H. Yoshikawa, H. Iwahara
Solid State Ionics, (1989), **35**, 229
- [46] T. Yajima, H. Iwahara
Solid State Ionics, (1992), **53-56**, 983
- [47] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara
Solid State Ionics, (1992), **51**, 101
- [48] M. Soustelle
"Modélisation Macroscopique des Transformations Physico-chimiques"
Masson, Paris, (1990)
- [49] W.R. Buessem, M. Kahn
J. Am. Ceram. Soc., (1971), **54** (9), 458
- [50] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow
J. Am. Ceram. Soc., (1985), **68** (10), 555
- [51] Tsang-Tse Fang, H.L. Hsieh
J. Mat. Sci. Letters, (1991), **10**, 276
- [52] S. Shirasaki, H. Haneda
J. Mat. Sci., (1987), **22**, 4439
- [53] S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda
J. Chem. Phys., (1980), **73** (9), 4640
- [54] C.A. Kleint, U. Stöpel, A. Rost
Phys. Stat. Sol. (a), (1989), **115**, 165
- [55] J.F. Fernandez, P. Duran, C. Moure

Ferroelectrics, (1992), **127**, 53

- [56] N.H. Chan, D.M. Smyth
J. Electrochem. Soc., (1976), **123** (10), 1584
- [57] J.G. Park, T.S. Oh, Y.H. Kim
J. Mat. Sci., (1992), **27**, 5713
- [58] J. Daniels, K. Härdtl
Philips Res. Repts, (1976), **31**, 489
- [59] L.K. Templeton, J.A. Pask
J. Am. Ceram. Soc., (1959), **42** (5), 212
- [60] "Thermochemical properties of inorganic substances, I and II"
Ed. O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Springer-Verlag, Berlin,
Heidelberg, New-York (1991)
- [61] "BaTiO₃ : Matériau de base pour les condensateurs céramiques", Volumes I et II
Coordinateurs J.C. Niepce et J.M. Haussonne, Ed. Septima, Paris (1994)
- [62] M. Cournil, Thèse, Saint-Etienne, 1980
- [63] G. Valensi, *C. R. Acad. Sci.*, (1970), **272 C**, 1917
R.E. Carter, *J. Phys. Chem.*, (1961), **34**, 2010
d'après D. Ingrain, Thèse, Saint-Etienne, 1983
- [64] M. Soustelle, Communication personnelle

Annexes



ANNEXE A.1.

La synthèse hydrothermale de poudres céramiques

Les méthodes hydrothermales mettent en oeuvre une solution aqueuse à une température comprise le plus souvent entre 100C et 350C, dans un réacteur sous pression.

Ces réactions se déroulent généralement de la façon suivante : dissolution des précurseurs, puis précipitation des produits, la solubilité des réactifs (sels, hydroxydes) étant plus élevée dans le milieu que celle des produits formés.

Le rôle de la pression et de la température est de favoriser la cristallinité des particules solides formées ; la synthèse hydrothermale conduit donc en général directement à des poudres submicroniques cristallisées, ayant de bonnes propriétés pour le frittage.

Cette méthode permet également l'introduction de dopants ou l'obtention de solutions solides ((Ba,Sr)TiO₃ ou Ba(Ti,Zr)O₃ par exemple), avec une grande homogénéité des particules solides formées.

De nombreux brevets industriels ont été déposés sur des procédés de synthèse hydrothermale de poudres de titanate de baryum, et plus généralement de poudres d'oxydes de type perovskite de composition plus ou moins complexe, utilisées pour leurs propriétés diélectriques.

La synthèse d'un oxyde de type ABO₃ consiste à mélanger des précurseurs inorganiques (sels, oxydes, hydroxydes) des éléments A et B, et à réaliser le traitement hydrothermal en milieu fortement basique.

La poudre de titanate de baryum que nous avons utilisée est commercialisée par la société Cabot, sa principale caractéristique étant sa distribution granulométrique bien définie (la taille moyenne des particules est de 0,1µm).

Le procédé d'obtention de cette poudre est décrit sur la figure A1-1. Il consiste essentiellement à introduire une solution d'hydroxyde de baryum déjà chauffée entre 70C et 110C, dans une bouillie d'oxyde de titane hydraté (entre 60C et 150C) soumise à forte agitation. Plusieurs paramètres expérimentaux (vitesse d'introduction de la solution d'hydroxyde de baryum, température de la réaction hydrothermale, concentration des réactifs, surface spécifique de l'oxyde de titane précurseur...) peuvent influencer sur la granulométrie des particules finales, par le nombre de noyaux formés lors de la germination initiale. Le contrôle de ces paramètres doit donc permettre de contrôler les phénomènes de germination et de croissance des particules de titanate de baryum formées.

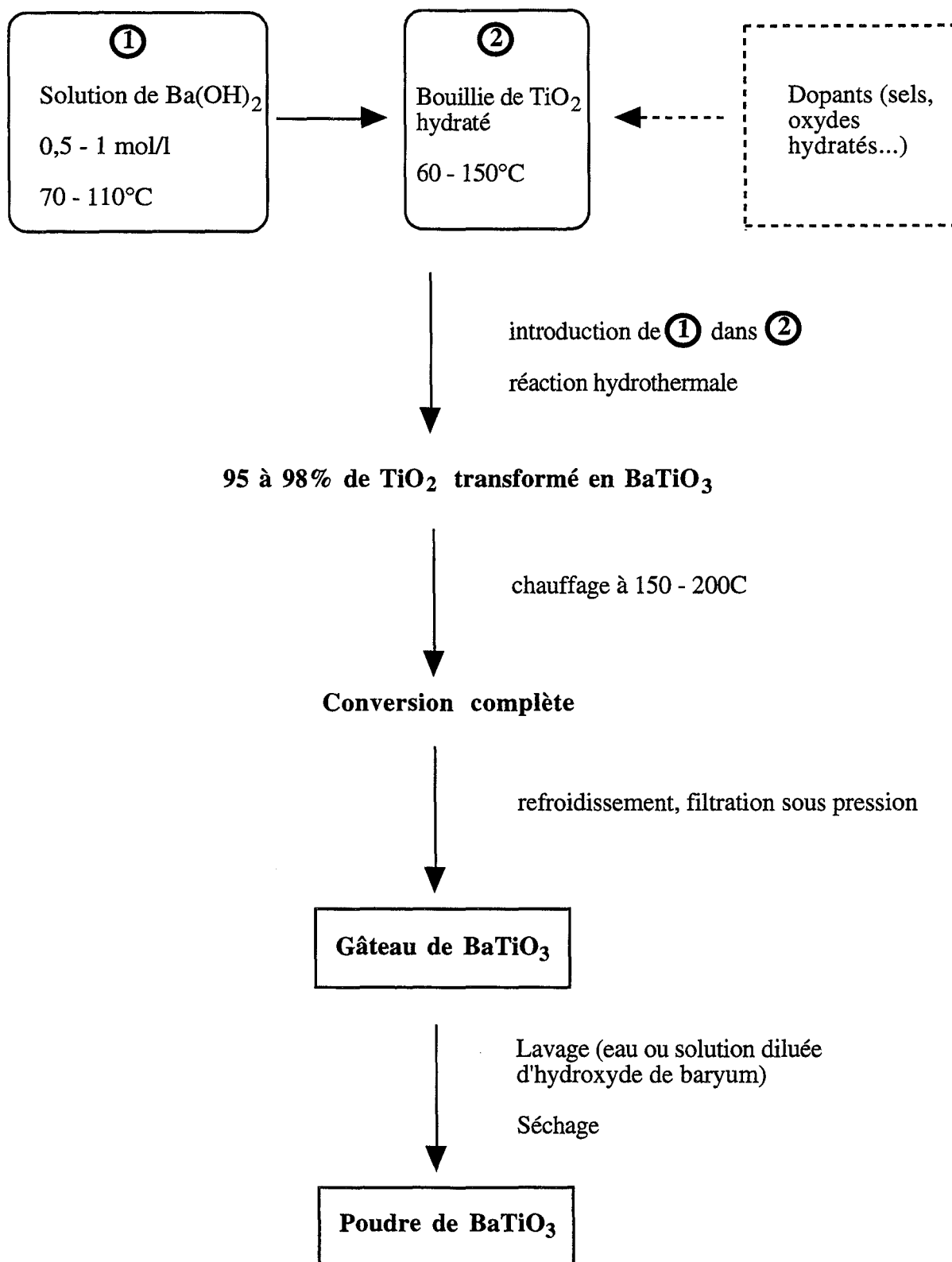


Figure A1-1 : schéma du procédé hydrothermal d'élaboration de poudres de titanate de baryum proposé par CABOT Corp. (d'après [61]).

ANNEXE A.2.

Techniques expérimentales

I. Spectrométrie de fluorescence X.

Cette méthode est surtout destinée à l'analyse chimique élémentaire, qualitative et quantitative.

Elle consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement X, susceptible d'extraire du matériau des électrons des couches internes, les places vacantes étant alors comblées par des électrons issus de couches supérieures, avec émission de raies X, caractéristiques des éléments présents dans le matériau.

L'analyse qualitative résulte donc d'un simple balayage en longueur d'onde ou en énergie, de sorte à obtenir plusieurs raies caractéristiques de chaque élément, afin de lever les éventuelles ambiguïtés dues à des recouvrements de pics.

L'analyse quantitative nécessite une préparation soignée des échantillons et un étalonnage préalable.

Ainsi, les échantillons sont en général inclus dans une matrice par la méthode des perles. Ces perles sont élaborées par fusion d'un mélange, de proportions connues, de l'échantillon et d'un fondant peu absorbant. Le dosage des éléments recherchés est réalisé en traçant préalablement une courbe d'étalonnage, à partir d'échantillons de composition connue et préparés tous de manière identique.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer les rapports Ba/Ti de volume des différents échantillons de titanate de baryum dopés. Les analyses ont été effectuées au Centre de Recherches de Rhône-Poulenc à Aubervilliers.

II. Mesure de porosité par porosimétrie au mercure.

La porosimétrie au mercure consiste à faire pénétrer du mercure (liquide non mouillant) dans les pores d'un solide, en exerçant une pression P . Cette pression doit être d'autant plus forte que le rayon des pores (r) est petit.

On obtient ainsi une distribution volumique de pores $V(r)$.

Un calcul basé sur un modèle de pores cylindriques conduit à la répartition poreuse.

L'appareil utilisé est un porosimètre 2000 series, de CARLO ERBA. Il permet d'accéder à des pores de rayon compris entre 3,7 et 7500 nm, la pression de mercure variant de 0,1 à 2000 bar.

III. Expériences de thermogravimétrie

III-1 : Couplage analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse.

Les expériences de thermogravimétrie au cours desquelles les gaz dégagés ont pu être analysés ont été réalisées avec un dispositif comprenant deux appareils :

- une thermobalance SETARAM de type "TAG24"

- un spectromètre de masse quadripolaire BALZERS de type "QMG 111A"

Le schéma général de l'installation est représenté sur la figure A2-1.

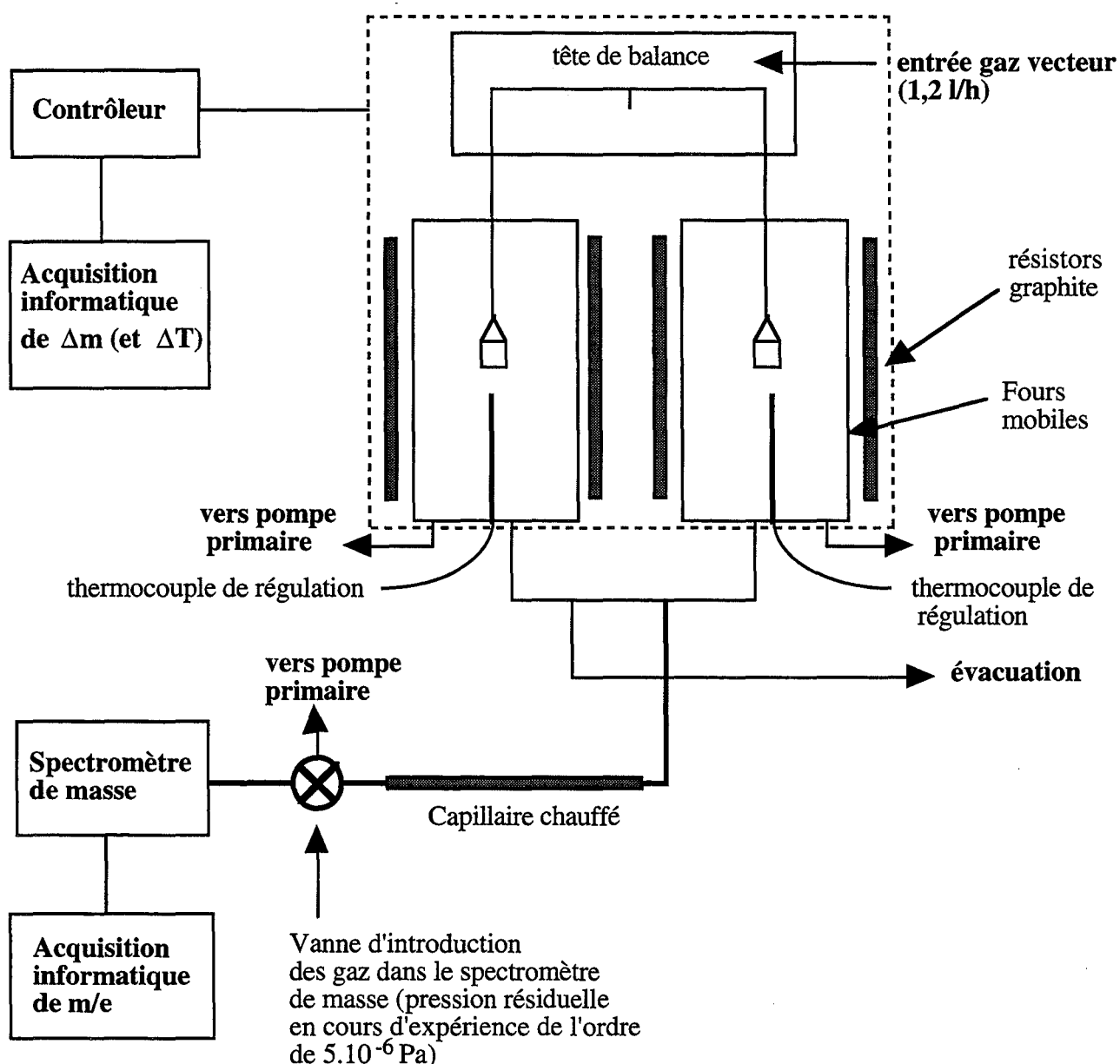


Figure A2-1 : Schéma du montage permettant le couplage analyse thermogravimétrique - spectrométrie de masse

La thermobalance est équipée de deux fours symétriques et d'une pompe primaire (permettant d'atteindre une pression résiduelle de 1Pa environ). Une canne (ATD) spéciale permet d'effectuer une analyse thermique différentielle simultanément à l'analyse thermogravimétrique. Nous avons le plus souvent travaillé en thermogravimétrie seule. Dans ce cas, les creusets en alumine sont suspendus au fléau par des suspensions en alliage métallique. La taille des creusets (8 mm de diamètre et 6 mm de hauteur) permet d'utiliser environ 30 à 40 mg d'échantillon.

Le gaz de balayage est amené de la thermobalance (pression atmosphérique) vers le spectromètre de masse (pression de l'ordre de 10^{-8} Pa) grâce à un capillaire chauffé (afin

d'éviter les problèmes de condensation). Une vanne spéciale d'introduction permet de conserver la composition initiale du mélange gazeux, sans discrimination.

Les masses de $m/e=1$ à $m/e=100$ peuvent être analysées. Au cours d'une expérience, il suffit d'indiquer les masses à considérer et la durée d'acquisition pour chacune d'elles.

Le protocole expérimental est le suivant :

- mise en place de l'échantillon
- balayage d'hélium C (gaz vecteur) pendant 45 minutes sous fort débit (environ 30 l/h), afin de purger l'ensemble de la thermobalance
- balayage d'hélium C pendant 10 minutes sous faible débit (1,2 l/h environ) qui est le débit conservé au cours de l'expérience
- montée en température du four et éventuellement palier isotherme, avec acquisition de la perte de masse
- simultanément, analyse par spectrométrie de masse des gaz émis .

III-2 : Thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée contenant du monoxyde d'azote.

Les expériences ont été réalisées à l'aide de la thermobalance décrite ci-dessus (paragraphe III-1). Celle-ci a néanmoins été équipée de tubes de quartz (fournis par SETARAM), spécialement conçus pour l'utilisation de gaz corrosifs. Le schéma du montage est représenté sur la figure A2-2.

Le dispositif en quartz est composé de deux parties :

- une pièce fixée à la tête de la balance, permettant l'introduction latérale du mélange gazeux, sans risque de remontée gazeuse au niveau de la tête
- un tube en quartz, pénétrant dans le four. Il a été rallongé par rapport au tube initial fourni par SETARAM, pour que le four, mobile, puisse être préchauffé en position basse sans que l'échantillon ne le soit.

Les deux parties sont reliées par un rodage sphérique.

Les calcinations sont faites à la pression atmosphérique, sous balayage de gaz vecteur (ici l'hélium C), dans lequel les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène sont fixées à l'aide de débitmètres massiques BROOKS, de type 5850E . Le débit total est de 2 l/h.

Une partie du gaz vecteur entre par la tête de la balance (comme c'est le cas en utilisation usuelle de la thermobalance, le débit est 1,1 l/h environ).

L'autre partie, ainsi que l'oxygène et le monoxyde d'azote, entre latéralement dans les tubes en quartz et est entraîné par le flux d'hélium arrivant de la tête.

Ainsi, la tête de la balance n'est pas en contact avec le monoxyde d'azote, de façon à être protégée de la corrosion. De même, l'ensemble des fours est également protégé, car le mélange gazeux circule uniquement dans les tubes en quartz. Les suspensions et les creusets utilisés sont aussi en quartz.

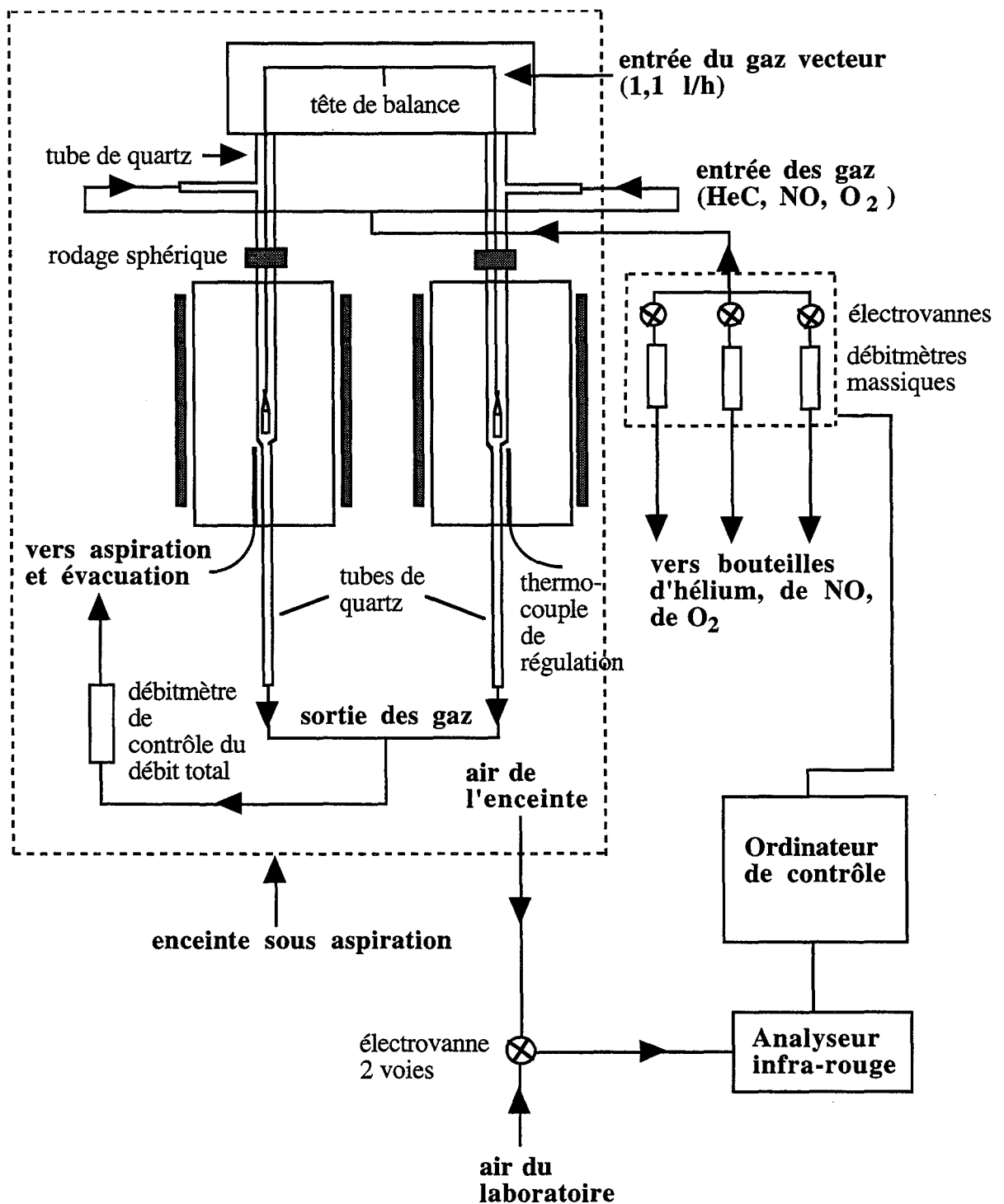


Figure A2-2 : Dispositif permettant les expériences de thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée.

D'autre part, le monoxyde d'azote étant un gaz toxique, il a été nécessaire de concevoir un dispositif de surveillance visant à assurer la sécurité dans le laboratoire.

L'ensemble de la thermobalance est donc placé dans une enceinte confinée, dans laquelle se trouve un extracteur qui évacue les gaz à l'extérieur du bâtiment. Les gaz en sortie de balance sont amenés directement dans le conduit d'évacuation par un tuyau en inox.

De plus, chaque débitmètre massique d'introduction de gaz est relié en sortie à une électrovanne, et un débitmètre total est situé en sortie de la balance, le tout étant piloté par ordinateur. Une électrovanne est également placée à la sortie du détendeur de la bouteille de monoxyde d'azote (stockée à l'extérieur) ; elle est contrôlée simultanément avec celle reliée au débitmètre massique correspondant.

Le débit total mesuré en sortie doit être égal (compte tenu d'une certaine tolérance) à celui calculé à partir des différents débits fixés en entrée. Si ce n'est pas le cas, par exemple s'il y a une fuite, les électrovannes se ferment et coupent l'alimentation en gaz.

De même, si la ventilation ne fonctionne pas, les électrovannes se ferment (ou ne s'ouvrent pas lors de la mise en route de l'expérience).

Enfin, un analyseur infra-rouge HARTMANN ET BRAUN, de type URAS 10E, est également connecté à l'ordinateur de contrôle et mesure en permanence la concentration de monoxyde d'azote dans l'air et dans l'enceinte alternativement (toutes les 20 secondes). Si l'une des concentrations dépasse le seuil fixé (15ppm), le circuit gazeux est coupé par les électrovannes.

Remarque : L'analyseur infra-rouge est sensible à la vapeur d'eau et doit analyser de l'air sec pour indiquer une mesure correcte de la concentration en monoxyde d'azote. Aussi avons-nous placé sur le circuit d'entrée de l'air dans l'appareil un piège constitué de "Silicagel", qu'il faut renouveler toutes les 24 heures environ.

Ceci explique la difficulté de mener à leur terme des expériences de durée supérieure à 24 heures, car la concentration mesurée par l'analyseur devient rapidement supérieure au seuil limite de sécurité imposé lorsque le "Silicagel" est saturé en eau.

Une expérience sous atmosphère contrôlée est conduite selon le protocole opératoire suivant:

- mise en place de l'échantillon dans la balance,
- balayage d'hélium en fort débit pendant 45 minutes (entrée par la tête de la balance uniquement),
- balayage d'hélium en faible débit pendant 20 minutes (environ 1,1 l/h) et mesure de ce débit par le débitmètre massique de sortie,
- introduction d'un balayage supplémentaire d'hélium par l'intermédiaire du débitmètre massique correspondant (entrée latérale du gaz),
- recherche de fuites éventuelles à l'aide du spectromètre de masse,
- chauffage du four en position basse et établissement de l'atmosphère gazeuse,
- montée du four chaud (le programme de température du four a été ajusté pour que la température ne dépasse pas de plus de 3°C la température de consigne lors de la montée du four).

La masse est enregistrée pendant ces deux dernières étapes.

A la fin de l'expérience, avant de retirer l'échantillon, il est nécessaire de laisser circuler un balayage d'hélium pur pendant environ une heure, afin de purger complètement le volume de la balance du monoxyde d'azote présent.

IV. Analyse et dosage des phases par diffraction des rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre "SIEMENS D5000". La plupart des clichés ont été enregistrés avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 1 seconde.

Des clichés plus précis ont cependant été nécessaires pour le dosage des phases présentes au cours de la réaction de synthèse du titanate de baryum.

Le principe de la méthode de dosage est de mesurer l'aire de raies simples et assez voisines, caractéristiques des phases à doser, ici le nitrate de baryum et le titanate de baryum

par exemple. Les raies utilisées sont la raie 222 ($2\theta=38,37^\circ$) pour le nitrate de baryum, et la raie 111 ($2\theta=38,88^\circ$) pour le titanate de baryum.

L'acquisition des diffractogrammes a donc été effectuée dans un domaine angulaire compris entre 35° et 40° , avec un pas de $0,005^\circ$ et un temps de comptage de 4 secondes.

Le rapport R des aires de ces pics est proportionnel au rapport des fractions molaires des constituants correspondants dans le mélange :

$$R = \frac{A_{\text{BaTiO}_3}}{A_{\text{Ba(NO}_3)_2}} = \alpha \frac{y_{\text{BaTiO}_3}}{y_{\text{Ba(NO}_3)_2}} \quad (1)$$

où $A_{\text{Ba(NO}_3)_2}$ et A_{BaTiO_3} sont les aires des raies caractéristiques du nitrate de baryum et du titanate de baryum respectivement, et $y_{\text{Ba(NO}_3)_2}$ et y_{BaTiO_3} leurs fractions molaires. α est un coefficient de proportionnalité qui dépend du choix des raies et de la nature des produits.

Nous avons donc préparé plusieurs mélanges étalons de composition connue, à partir d'une poudre de nitrate de baryum commerciale (Prolabo), et de titanate de baryum obtenu par calcination à 600°C pendant 2 heures du mélange "intime". Ces deux poudres donnent des clichés de diffraction correspondant très bien aux fiches JCPDS 24-0053 et 5-0626 respectivement, sans décalage angulaire des pics.

Il suffit alors de calculer les aires des pics caractéristiques des constituants, pour les différents mélanges étalons, grâce à une fonction composée de deux termes, l'un de type Gauss ($h e^{-bx^2}$), l'autre de type Lorentz $\left(\frac{h}{1+bx^2}\right)$.

Si l'on trace le rapport R en fonction du rapport des fractions molaires de titanate de baryum et de nitrate de baryum, on obtient une droite d'étalonnage dont la pente donne le coefficient α (se reporter à la figure A2-3).

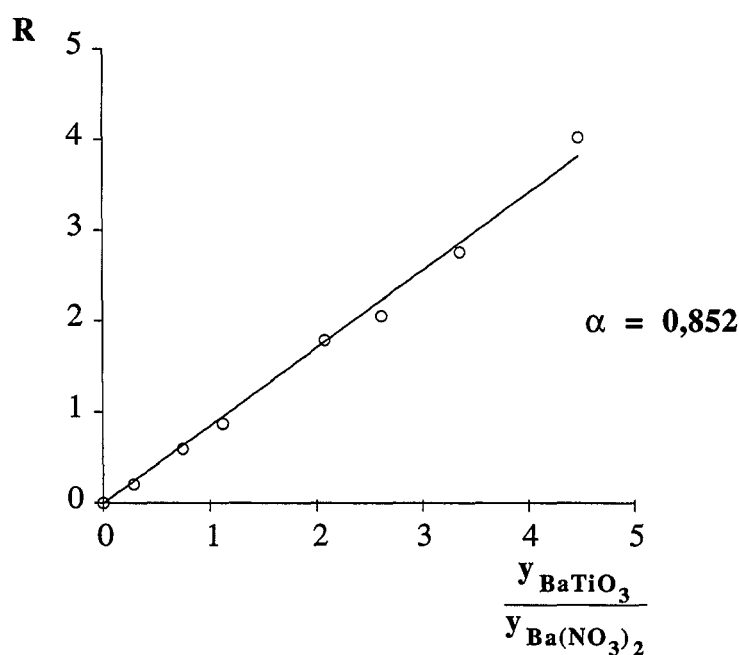


Figure A2-3 : Droite d'étalonnage : rapport R en fonction du rapport des fractions molaires

Dans le cas du mélange "intime", les raies du dioxyde de titane n'apparaissent pas sur les diffractogrammes, aussi du point de vue du dosage des phases par diffraction des rayons X, considérons-nous ce mélange comme un mélange binaire et non pas ternaire (le dosage de la proportion de dioxyde de titane au cours de la réaction étant impossible).

Alors, nous pouvons écrire la relation (1) sous la forme :

$$R = \alpha \frac{y_{\text{BaTiO}_3}}{y_{\text{Ba(NO}_3)_2}} = \alpha \frac{y_{\text{BaTiO}_3}}{1 - y_{\text{BaTiO}_3}}$$

Pour un mélange donné de composition inconnue, il suffit de déterminer le rapport R des aires des pics du titanate de baryum et du nitrate de baryum, puis de déduire de la droite d'étalonnage la quantité $\frac{y_{\text{BaTiO}_3}}{1 - y_{\text{BaTiO}_3}}$, et donc la fraction molaire de titanate de baryum dans le mélange.

Le fait de négliger la fraction molaire du dioxyde de titane revient à surestimer la quantité de titanate de baryum formée.

V. Spectroscopie de photoélectrons ESCA.

La spectroscopie de photoélectrons ESCA consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une surface irradiée par un rayonnement électromagnétique (XPS pour un rayonnement X et UPS pour un rayonnement ultra-violet).

Elle permet d'accéder à l'énergie de liaison des niveaux électroniques atomiques, de coeur et de valence.

L'énergie de liaison d'un niveau de coeur est caractéristique d'un élément. La distribution en énergie des électrons de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

Cette méthode fournit donc à la fois une analyse élémentaire semi-quantitative et une analyse de la structure chimique et électronique.

La profondeur analysée n'excédant pas quelques dizaines d'angströms, la spectroscopie ESCA est essentiellement une méthode d'étude de surface.

Elle a été utilisée dans notre cas pour déterminer une éventuelle ségrégation superficielle du baryum introduit lors du dopage des échantillons de titanate de baryum. Les analyses ont été effectuées au Centre de Recherches de Rhône-Poulenc à Aubervilliers.

VI. Calcinations sous atmosphère contrôlée.

Le dispositif de calcination sous atmosphère contrôlée est détaillé sur la figure A2-4. Il est composé de:

- Un four vertical PYROX B80, équipé d'un régulateur "WEST 2050".

- Un système de distribution de gaz composé de trois débimètres "BROOKS SHORATE 150", qui permettent de fixer les débits et donc les pressions partielles d'oxygène,

de dioxyde de carbone et d'argon (l'argon est le gaz vecteur). Le débit total a été fixé à 13l.h^{-1} .

- Un bain d'eau thermorégulé entre 25C et -18C par un "LAUDA RC6" permet de faire varier la pression partielle de vapeur d'eau entre 133 et 2133 Pa. Le passage du mélange gazeux dans le bain d'eau thermorégulé permet de fixer la pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange.

Un capteur d'humidité et de température relié à un hygromètre "CORECI HUMICOR HRT" permet de mesurer directement l'humidité relative et donc la pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange gazeux. Cela permet de vérifier que la pression partielle de vapeur d'eau fixée par la température du bain thermorégulé est bien la pression effectivement mesurée dans le mélange de gaz.

- Une pompe à palettes permet de faire un vide primaire dans le four.

Le protocole expérimental est le suivant :

- chauffage du four et stabilisation de la température,
- établissement des pressions partielles dans le gaz vecteur ; le balayage gazeux circule dans le four,
- introduction de l'échantillon dans le four qui est à la température de calcination,
- mise sous vide primaire du four pendant environ une minute (le balayage gazeux est dévié vers l'extérieur du four par un circuit annexe),
- introduction de l'atmosphère gazeuse et remplissage du four (7 minutes environ),
- retrait de l'échantillon du four et refroidissement à la température ambiante.

La surface spécifique initiale S_0 considérée est celle déterminée après le remplissage du four par l'atmosphère gazeuse voulue (c'est-à-dire après les sept premières minutes environ de l'expérience).

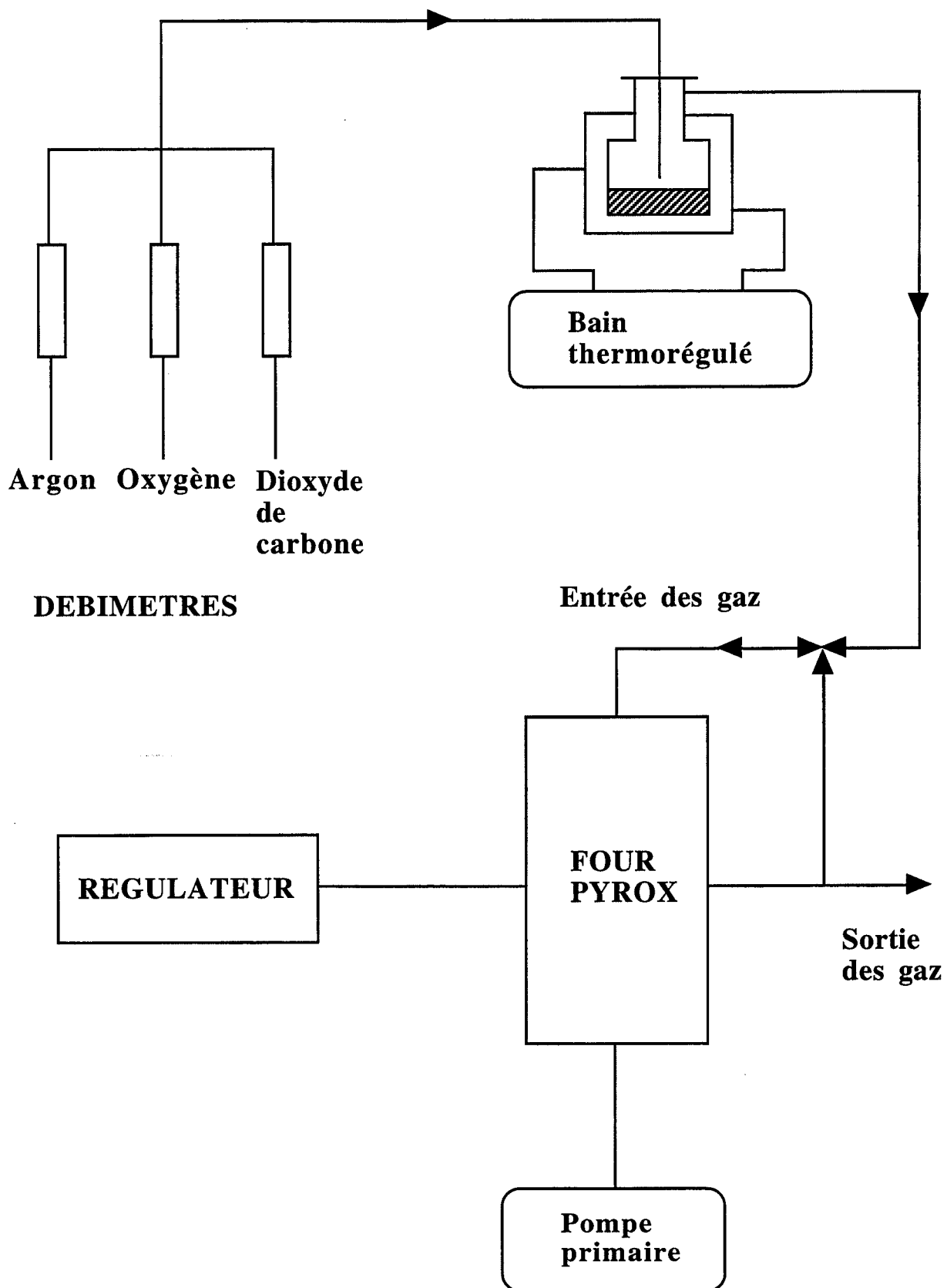


Figure A2-4 : schéma du dispositif de calcination sous atmosphère contrôlée.

VII. Mesure de surface spécifique par la méthode B.E.T.

La surface spécifique des échantillons est mesurée par adsorption successive en multicouche d'azote à 77K.

Le principe de la méthode est de déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbé à la surface du solide.

D'après la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} P/P_0$$

où V est le volume adsorbé à la température T et sous la pression P

P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail

V_m est le volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche

C est une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz (C est positif)

Cette fonction est linéaire dans un domaine de pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,33, et permet de déterminer V_m et donc la surface spécifique S par :

$$S = \frac{\sigma V_m N}{V_M} \frac{1}{m}$$

où V_M est le volume molaire du gaz

σ est l'aire du maître-couple d'une molécule de gaz adsorbée

N est le nombre d'Avogadro

m est la masse de l'échantillon dégazé

L'appareil utilisé est un Sorptomatic 1800 de CARLO ERBA.

Les échantillons de titanate de baryum ont été dégazés à 150C pendant 2 heures, avant la mesure de surface spécifique.

VIII. Granulométrie.

Les expériences ont été réalisées avec un granulomètre submicronique NICOMP 200, selon le principe de l'auto-corrélation de photons.

L'analyse effectuée est une analyse gaussienne, qui suppose que la distribution des diamètres des particules est approximativement une distribution log-normale. La procédure consiste à comparer par la méthode des moindres carrés, le logarithme de la fonction d'auto-corrélation avec une fonction quadratique du temps.

* Préparation des échantillons :

La préparation est une partie importante de l'analyse car elle conditionne à la fois la précision et la reproductibilité des mesures.

La poudre de titanate de baryum est hétérogène et formée d'agglomérats. Il a donc été nécessaire de broyer les échantillons avant l'analyse granulométrique.

Le broyage est fait manuellement, dans un mortier en agathe, pendant 5 minutes pour 500mg de poudre environ. Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent alors que les plus gros agglomérats sont cassés, les agglomérats restants ayant une taille maximale de 100 μ m.

*Préparation des suspensions :

Deux précautions importantes doivent être prises en compte :

- la bonne dispersion des particules, obtenue en soumettant la suspension aux ultra-sons,

- la dilution suffisante de la suspension (ici $5 \cdot 10^{-3}$ g/l), car la mesure ne peut se faire qu'à partir de suspensions très diluées (et non opaques).

Les quelques gouttes nécessaires à la mesure sont prélevées dans la suspension diluée, sous ultra-sons, de sorte à ne récupérer que les plus fines particules, les agglomérats restant au fond du bécher. On n'observe d'ailleurs pas de dépôt au fond de la cellule de mesure pendant la durée de l'analyse.

IX. Mesures de conductance électrique.

Le principe de la méthode est de mesurer la différence de potentiel aux bornes d'une résistance r connue, le circuit électrique étant celui de la figure A2-5.

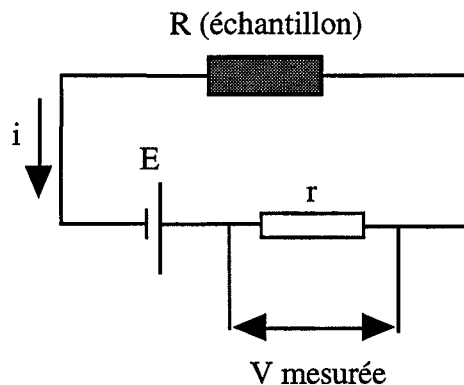


Figure A2-5 : Montage utilisé pour les mesures de conductance électrique

La f.e.m. E est imposée, elle vaut 1V et la résistance R est celle de l'échantillon.

Dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$V = r i = \frac{E}{R + r} r$$

La résistance r est choisie pour être négligeable devant R (ici $r=10\text{k}\Omega$). Il vient alors :

$$V = \frac{E}{R} r = G E r$$

où G est la conductance de l'échantillon. Elle est proportionnelle à la conductivité σ par un facteur géométrique homogène à l'inverse d'une longueur.

Les échantillons sont des pastilles de poudre de titanate de baryum, à la surface desquelles ont été déposées deux couches d'or adjacentes, afin d'assurer les contacts électriques.

Les expériences sont réalisées grâce à un dispositif mis au point au laboratoire par C.Pijolat. Il permet de mesurer la conductivité des échantillons jusqu'à 600°C, sous balayage de gaz (air sec, azote, oxygène dans notre cas).

X. Spectroscopie infra-rouge.

Les analyses ont été effectuées soit par réflexion diffuse sous air, soit par transmission sous vide.

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier du type DIGILAB FTS 40.

Les expériences en transmission ont été faites sur des pastilles minces (250mg) de titanate de baryum. La cellule utilisée est équipée de fenêtres de fluorure de calcium, traversées par le faisceau infra-rouge pendant l'acquisition du spectre.

Elle permet de dégazer les échantillons sous vide dynamique primaire jusqu'à 600C, puis d'acquérir les spectres en conservant les échantillons sous vide.

Chaque acquisition a été faite après dégazage des échantillons et refroidissement à température ambiante.

XI. Microscopie électronique en transmission.

Les analyses ont été effectuées au Centre de Recherches de Rhône-Poulenc à Aubervilliers (CRA), par Monsieur Y. Montardi.

L'appareil utilisé est un microscope PHILIPS CM30 à 300kV.

Les échantillons ont été préparés par ultramicrotomie après enrobage des poudres dans une résine époxy. Les coupes sont récupérées par flottation dans un liquide non mouillant, habituellement l'eau. Cependant, le nitrate de baryum étant très soluble dans l'eau, l'éthylène glycol a été retenu comme donnant les moins mauvais résultats. Cela n'empêche pas toutefois la dissolution du nitrate de baryum lors de la préparation des échantillons.

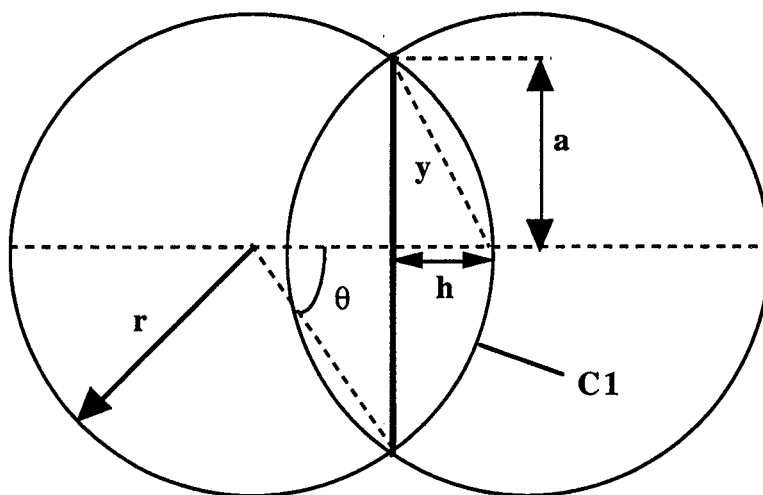
La caractérisation chimique des poudres a été réalisée par microanalyse par perte d'énergie des électrons (spectromètre PEELS 666 de GATAN), qui permet une bonne séparation des raies L du titane et M du baryum.

ANNEXE A.3.

Calcul de la surface spécifique BET dans le cas de la formation de joints de grains

Nous avons limité le calcul au cas de particules sphériques identiques, ce qui est approximativement vérifié pour la poudre de titanate de baryum étudiée.

La configuration du système est représentée sur la figure A3-1.



r : rayon des grains
a : rayon du joint de grains

Figure A3-1 : Schéma de deux grains reliés par un joint de grains

La surface spécifique BET est :

$$S_{\text{BET}} = \frac{\text{Surface libre des grains (notée } S_T)}{\rho \times \text{Volume total des grains (noté } V_T)}$$

(ρ est la masse volumique du solide)

Pour un grain, la surface libre est S_{T1} :

$$\begin{aligned} S_{T1} &= \text{surface du grain sphérique} - \text{surface de la calotte sphérique } C_1 \\ &= 4\pi r^2 - S_{C1} \end{aligned}$$

L'aire de la calotte sphérique est :

$$S_{C1} = \pi y^2 = \pi (a^2 + r^2 (1 - \cos\theta)^2)$$

$$\text{avec } \cos\theta = \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}$$

$$\text{d'où } S_{C1} = \pi r^2 \left(\frac{a^2}{r^2} + \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)^2 \right) = 2\pi r^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)$$

$$\text{Il vient donc : } S_{T1} = 4\pi r^2 - 2\pi r^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)$$

On en déduit la surface libre totale des deux grains : $S_T = 2 S_{T1}$ soit

$$S_T = 4\pi r^2 \left(1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)$$

Calculons le volume total des deux grains V_T :
Pour un grain, le volume est :

$$V_{T1} = \text{volume du grain sphérique} - \text{volume de la calotte sphérique } C_1 \\ = \frac{4}{3}\pi r^3 - V_{C1}$$

Le volume de la calotte sphérique C_1 est :

$$V_{C1} = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right) \text{ avec } h = r(1 - \cos\theta) = r \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)$$

$$\text{d'où } V_{C1} = \frac{\pi r^3}{3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)^2 \left(2 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)$$

On en déduit V_{T1} et $V_T = 2 V_{T1}$:

$$V_T = \frac{2\pi r^3}{3} \left(4 - \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right)^2 \left(2 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}} \right) \right)$$

On calcule alors la surface spécifique S_{BET} :

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{T}}}{\rho V_{\text{T}}} = \frac{6}{\rho r} \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}}{4 - \left(1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}\right)^2 \left(2 + \sqrt{1 - \frac{a^2}{r^2}}\right)}$$

Annexe A.4.

Répartition du volume poreux d'un échantillon du mélange "intime".

La répartition du volume poreux du mélange "intime" a été déterminée par porosimétrie au mercure. Elle est donnée sur la figure A4-1.

Le volume poreux est de $601\text{mm}^3/\text{g}$.

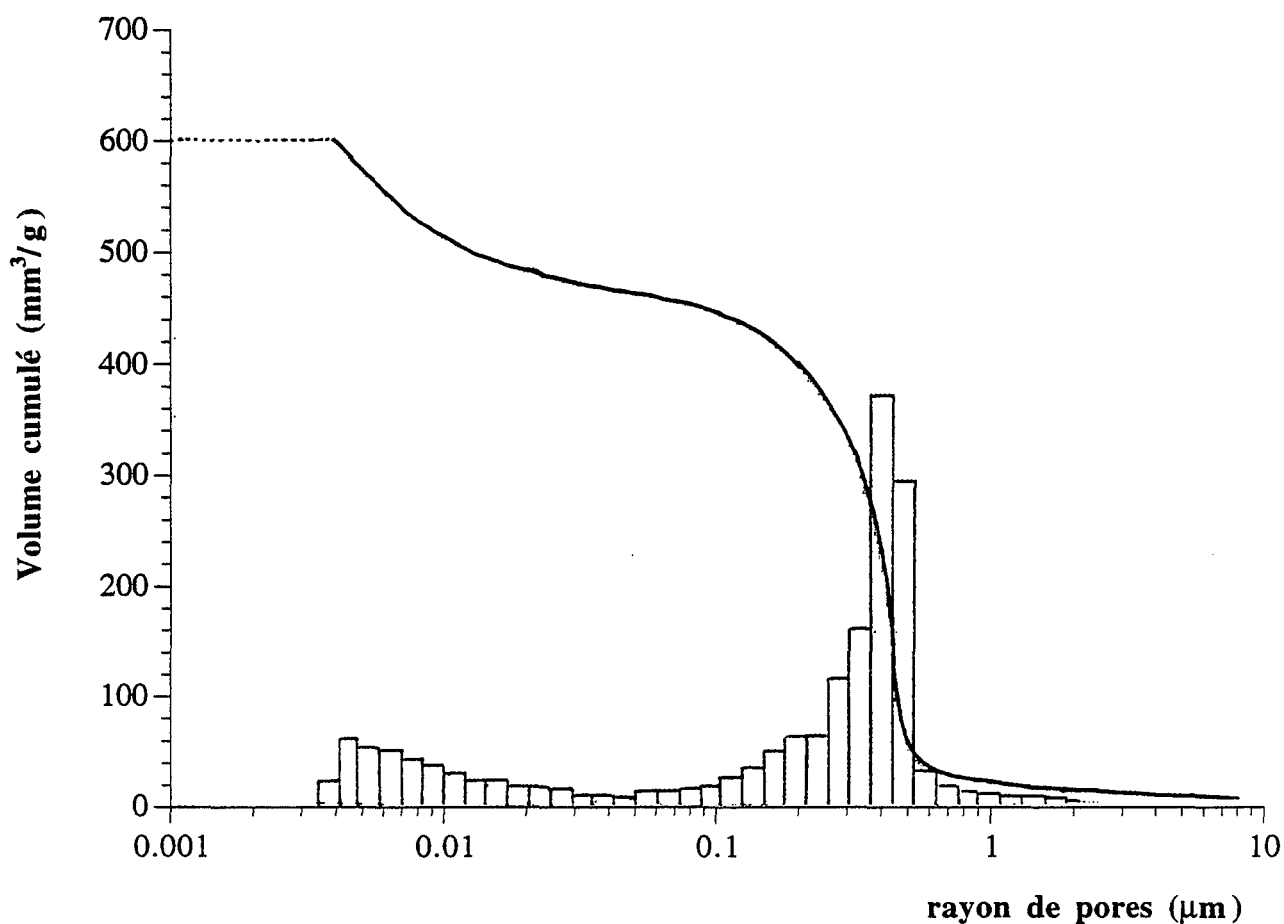


Figure A4-1 : répartition du volume poreux d'un échantillon du mélange "intime"

ANNEXE A.5.

Détermination de la vitesse expérimentale.

Les valeurs numériques de la vitesse expérimentale $d\lambda/dt$, utilisées pour valider les modèles géométriques (chapitre IV) peuvent être obtenues de trois manières.

1) Dérivation numérique et utilisation des valeurs brutes.

A partir des valeurs du degré d'avancement λ et du temps, enregistrées lors des expériences, on peut obtenir les valeurs de la dérivée $d\lambda/dt$ en tous points. La dérivation est faite grâce au logiciel "KALEIDAGRAPH", installé sur "MACINTOSH".

Cette méthode conduit à des courbes dérivées dont l'allure (en fonction du temps) est représentée sur la figure A5-1.

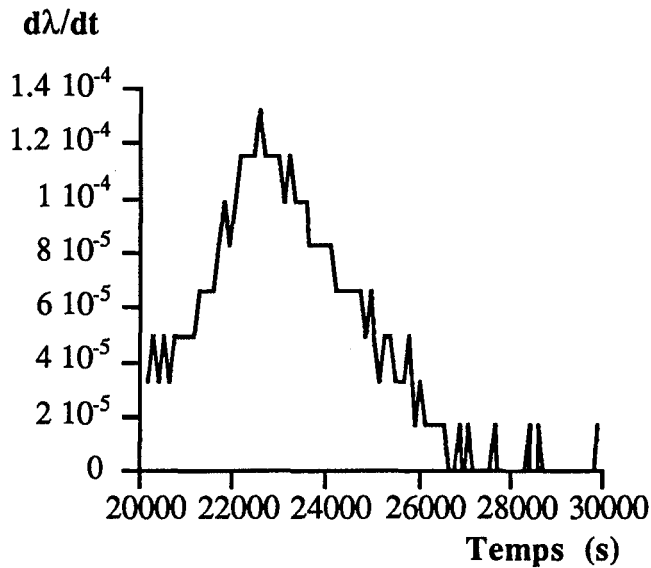


Figure A5-1 : Vitesse expérimentale en fonction du temps : courbe brute.

Afin d'éviter les irrégularités visibles sur la figure A4-1, on effectue un lissage à l'aide du logiciel "KALEIDAGRAPH". On obtient alors une courbe régulière, dont l'allure est indiquée sur la figure A5-2.

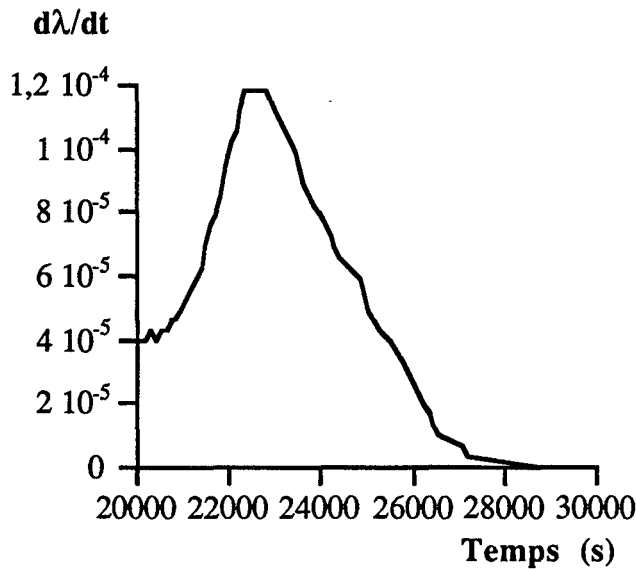


Figure A5-2 : Vitesse expérimentale en fonction du temps : courbe lissée.

2) Recherche d'une expression analytique de la courbe $\lambda(t)$ et dérivation analytique.

Une autre méthode consiste à rechercher une expression analytique de la partie des courbes $\lambda(t)$ pour laquelle les modèles géométriques s'appliquent (c'est-à-dire après le maximum de vitesse), sous la forme d'un polynôme de degré 9.

L'ajustement est réalisé avec le logiciel "KALEIDAGRAPH", qui recherche les coefficients du polynôme permettant d'obtenir la meilleure corrélation avec la courbe expérimentale.

A partir de ce polynôme, de la forme :

$$\lambda(t) = m_0 + m_1 t + m_2 t^2 + \dots + m_9 t^9$$

il est facile de déduire la dérivée $d\lambda/dt$, qui s'écrit :

$$\frac{d\lambda}{dt}(t) = m_1 + 2 m_2 t + \dots + 9 m_9 t^8$$

On peut alors calculer la valeur de $d\lambda/dt$ pour chaque valeur expérimentale du temps t .

Remarque : Cette méthode n'est possible que lorsqu'il y a suffisamment de points expérimentaux dans l'intervalle de temps considéré, c'est-à-dire si les expériences ne se terminent pas trop rapidement après le maximum de vitesse.

3) Validation des modèles géométriques - Utilisation des différentes méthodes.

La figure A5-3 compare les courbes $d\lambda/dt$ en fonction du temps, obtenues par les trois méthodes.

Nous constatons que les courbes issues du lissage et du calcul analytique sont assez proches, après le maximum de vitesse (qui est la seule partie des courbes à laquelle s'appliquent les modèles).

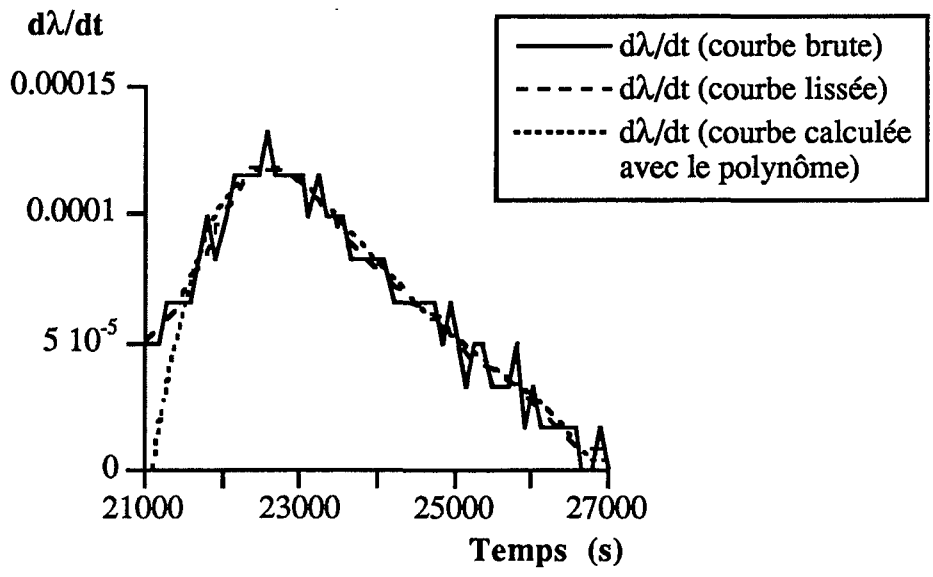


Figure A5-3 : Vitesse expérimentale en fonction du temps, déterminée par les trois méthodes.

Dans le cas des expériences sous faible pression partielle de monoxyde d'azote et d'oxygène, pour lesquelles il y a peu de points expérimentaux dans l'intervalle de temps considéré, nous avons utilisé les valeurs brutes.

En effet, la figure A5-4 montre que le lissage de la courbe $d\lambda/dt$ en fonction du temps déplace le maximum et conduit à une vitesse plus lente que celle observée expérimentalement.

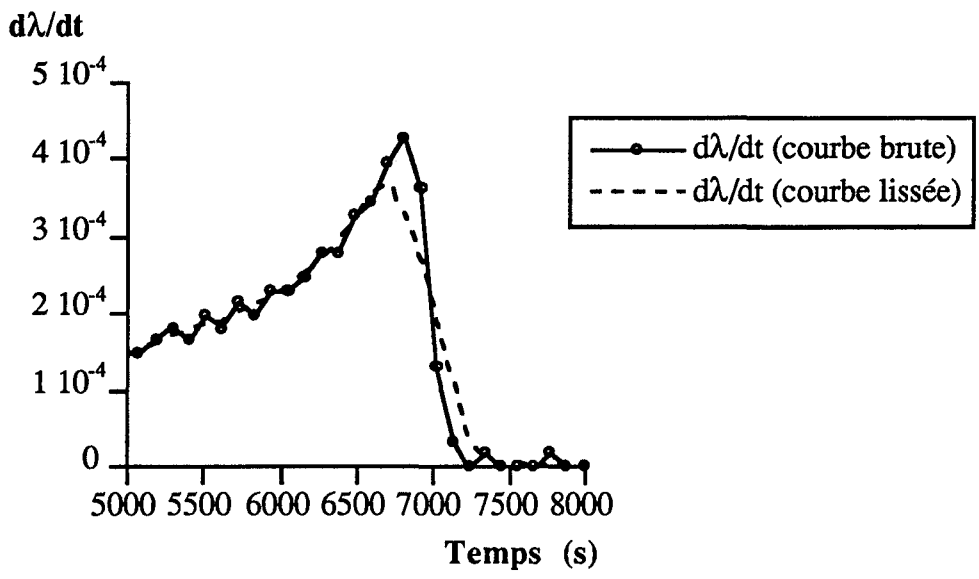


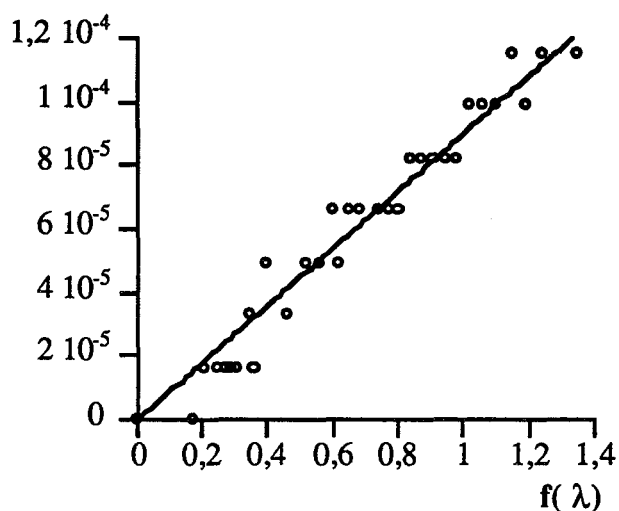
Figure A5-4 : Vitesse expérimentale en fonction du temps : comparaison des courbes brute et lissée pour une expérience de courte durée.

Aussi est-il préférable dans ce cas d'utiliser les valeurs brutes de la vitesse pour comparer les modèles géométriques à l'expérience.

Au contraire, dans le cas des expériences plus longues, pour lesquelles le nombre de points expérimentaux exploitables est supérieur, il est préférable d'utiliser les valeurs de la vitesse issues du lissage ou du calcul analytique.

Les figures A5-5a à A5-5c comparent les résultats obtenus avec chaque méthode, pour une expérience donnée, dans le cas de la validation du modèle géométrique de croissance limitée par la diffusion.

$d\lambda/dt$ (brut)

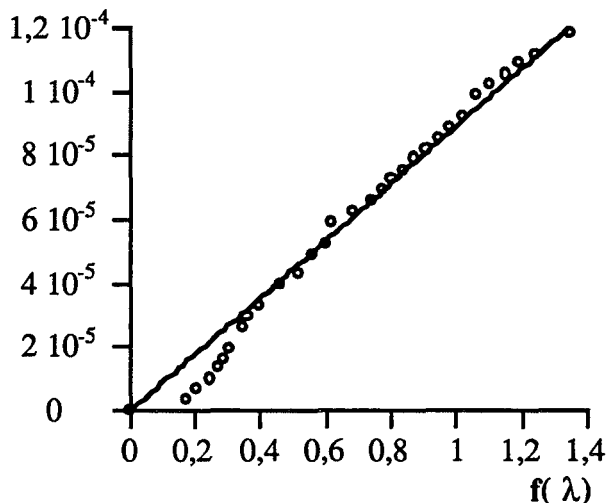


(a) $d\lambda/dt$ valeurs brutes

$y = m1 * m0$	
m1	8.9865e-05
R	0.98517

Figure A5-5a

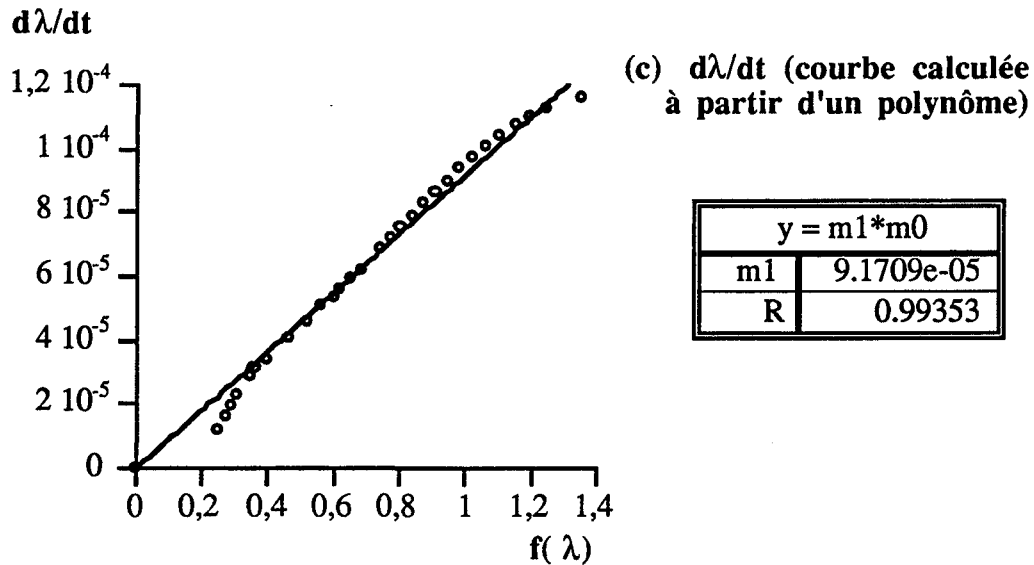
$d\lambda/dt$ (lissé)



(b) $d\lambda/dt$ (courbe lissée)

$y = m1 * m0$	
m1	8.9346e-05
R	0.99289

Figure A5-5b



Figures A5-5a à A5-5c : Confrontation d'un modèle géométrique à l'expérience en utilisant les valeurs de la vitesse expérimentale obtenues par les trois méthodes.

Nous constatons que la valeur de la pente des droites est très proche dans tous les cas. Néanmoins, les points issus du lissage ou de la méthode polynômiale sont plus correctement alignés.

Compte tenu que ces deux dernières méthodes donnent des résultats similaires en ce qui concerne la confrontation du modèle à l'expérience, nous avons essentiellement utilisé les valeurs de vitesse obtenues par lissage des courbes dérivées brutes. Cette méthode est en effet plus rapide que celle nécessitant le passage par un polynôme.

ANNEXE A.6.

Calcul des lois de vitesse dans le cas des modèles géométriques de germination instantanée et de croissance limitée par une réaction d'interface interne ou externe et développement interne de la couche sphérique

Dans l'hypothèse d'une germination infiniment rapide, la loi de vitesse absolue est donnée par la relation :

$$\frac{d\xi}{dt} = N_0 v S \quad (E1)$$

où ξ est l'avancement

N_0 est le nombre de grains initial

S est la surface interfaciale

v est la vitesse spécifique de croissance, supposée constante

1) Détermination de la surface interfaciale dans le cas de grains sphériques, avec développement interne de la couche sphérique.

La morphologie des grains du système est représentée sur la figure A6-1.

Les grains de produit A (le dioxyde de titane dans notre cas) non décomposé sont recouverts d'une couche sphérique et uniforme de produit B (le titanate de baryum).

On note z le coefficient d'expansion.

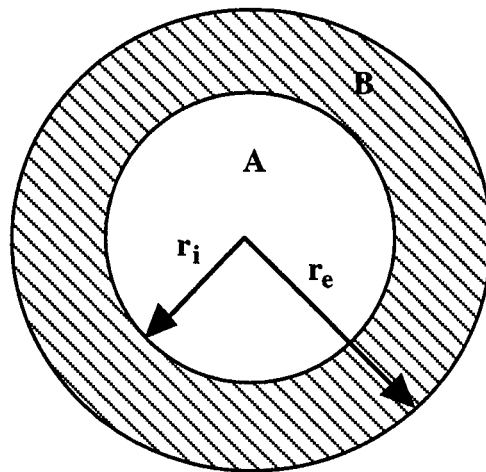


Figure A6-1 : Morphologie d'un grain dans le cas de la croissance en coquille.

Il faut calculer les aires interfaciales interne (S_i) et externe (S_e).

* Calcul de S_i :

Nous considérons que tous les grains sont identiques et que la germination et la croissance à la surface interphase sont très rapides. Tous les grains sont donc recouverts d'une coquille sphérique à l'instant initial ($t=0$).

Pour un grain, le volume de A restant à l'instant t est : $V_A = \frac{4}{3}\pi r_i^3 \quad (E2)$

La surface interphase est : $S_i = 4\pi r_i^2$ (E3)

En éliminant le rayon r_i entre ces deux expressions, il vient :

$$S_i = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} V_A^{2/3} \quad (E4)$$

et en dérivant par rapport au temps, on obtient :

$$\frac{dV_A}{dt} = \frac{\sqrt{S_i}}{4\sqrt{\pi}} \frac{dS_i}{dt} \quad (E5)$$

Or, on peut aussi écrire, pour un grain :

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V_{mA}} \frac{dV_A}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} \quad (E6)$$

où n_A est le nombre de moles de A restantes
et V_{mA} est le volume molaire de A

De plus, on a :

$$\frac{d\xi}{dt} = v S_i \quad (E7)$$

d'où :

$$\frac{dV_A}{dt} = -V_{mA} v S_i \quad (E8)$$

D'après (E4) et (E8), il vient :

$$\frac{\sqrt{S_i}}{4\sqrt{\pi}} \frac{dS_i}{dt} = -V_{mA} v S_i \quad (E9)$$

La solution de cette équation différentielle est, en prenant v indépendant du temps et avec la condition initiale : à $t=0$, $S_i = S_{i0} = 4\pi r_0^2$

$$S_i = (\sqrt{S_{i0}} - 2\sqrt{\pi} V_{mA} v t)^2 \quad (E10)$$

L'aire interfaciale interne s'écrit donc :

$$S_i = 4\pi r_0^2 \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0}\right)^2 \quad (E11)$$

*** Calcul de S_e :**

On peut écrire le volume de B formé V_B de la façon suivante :

$$V_B = z(V_{0A} - V_A) = \frac{4\pi}{3} z (r_0^3 - r_i^3) \quad (E12)$$

ou encore

$$V_B = \frac{4\pi}{3} (r_e^3 - r_i^3) \quad (E13)$$

D'après la relation (E11), on obtient une expression du rayon r_i sous la forme :

$$r_i = r_0 \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right) \quad (E14)$$

Des équations (E12), (E13), (E14), on déduit l'expression de r_e :

$$r_e = r_0 \left(z + (1-z) \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \right)^{1/3} \quad (E15)$$

d'où la surface externe :

$$S_e = 4\pi r_0^2 \left(z + (1-z) \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \right)^{2/3} \quad (E16)$$

2) Loi de vitesse dans le cas d'une transformation limitée par une réaction d'interface interne.

D'après les relations (E1) et (E11), la vitesse absolue de la transformation s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = N_0 v 4\pi r_0^2 \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^2 \quad (E17)$$

et la loi d'avancement, obtenue par intégration, sachant que v est indépendant du temps, est :

$$\xi = \frac{N_0 4\pi r_0^3}{3 V_{mA}} \left(1 - \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \right) \quad (E18)$$

On en déduit le degré d'avancement λ :

$$\lambda = \frac{\xi}{M_0} = \frac{V_{mA} \xi}{N_0 \frac{4\pi r_0^3}{3}} \quad (M_0 \text{ est le nombre initial de moles de A)}$$

de A)

$$\text{soit } \lambda = 1 - \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \quad (E19)$$

d'où la vitesse absolue :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{mA} v}{r_0} \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^2 \quad (E20)$$

Si on élimine le temps entre les expressions (E19) et (E20), il vient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{mA} v}{r_0} (1 - \lambda)^{2/3} \quad (E21)$$

3) Loi de vitesse dans le cas d'une transformation limitée par une réaction d'interface externe.

Dans ce cas, la vitesse absolue est, en utilisant (E16) :

$$\frac{d\xi}{dt} = 4\pi r_0^2 N_0 v \left(z + (1-z) \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \right)^{2/3} \quad (\text{E22})$$

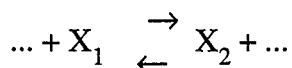
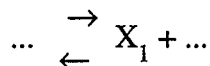
En passant au degré d'avancement, il vient :

$$\boxed{\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3 V_{mA} v}{r_0} \left(z + (1-z) \left(1 - \frac{V_{mA} v t}{r_0} \right)^3 \right)^{2/3}} \quad (\text{E23})$$

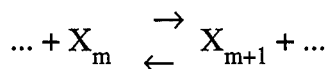
Annexe A.7.

Démonstration de l'expression générale de la vitesse d'une étape élémentaire dans le cas des régimes purs.

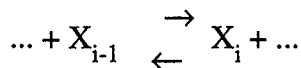
Considérons un système linéaire de $n+1$ étapes à n intermédiaires X_i . Chaque étape peut mettre en jeu, outre ces intermédiaires, des réactants (A_i) et des produits (A_j) de la transformation, dans l'un ou l'autre de ses membres.



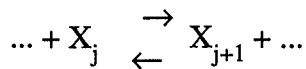
.....



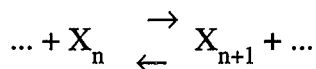
.....



.....



.....



L'étape limitante est l'étape [i]. La vitesse de cette étape s'écrit [48] :

$$v_{[i]} = f_i [X_{i-1}]_A \left(1 - \frac{[X_i]_B}{[X_i]_A} \right)$$

A est l'ensemble des étapes qui précèdent l'étape [i]. Toutes ces étapes sont à l'équilibre.

De même, B est l'ensemble des étapes (à l'équilibre également) qui suivent l'étape [i].

f_i est le facteur de vitesse de l'étape [i], c'est-à-dire le produit de la constante de vitesse k_i par les concentrations des substances autres que les intermédiaires.

$[X_{i-1}]_A$ est la concentration de X_{i-1} en équilibre avec tous les produits et les réactants qui interviennent dans les $i-1$ premières étapes, c'est-à-dire avec une réaction obtenue en faisant la combinaison linéaire des $i-1$ premières étapes (de façon à éliminer les $i-2$ premiers

intermédiaires). On notera K_A la constante de cet équilibre ($K_A = \prod_{m=1}^{i-1} K_m$, dans le cas de coefficients stoechiométriques égaux à 1, les K_m étant les constantes d'équilibre des $i-1$ étapes élémentaires).

$[X_i]_A$ est la concentration de X_i en équilibre avec tous les produits et les réactants qui interviennent dans les i premières étapes, l'ensemble A étant étendu d'un cran supplémentaire jusqu'à l'étape [i]. $K_A K_i$ est la constante d'équilibre correspondante.

De même, $[X_i]_B$ est la concentration de X_i en équilibre avec tous les produits et les réactants qui interviennent dans les étapes constituant le sous-ensemble B. On note K_B la constante d'équilibre correspondante.

On peut exprimer ces différentes concentrations à l'aide des facteurs de vitesse, dans le cas de coefficients stoechiométriques tous égaux à 1 :

$$[X_{i-1}]_A = \prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f'_k}$$

$$[X_i]_A = \prod_{k=1}^i \frac{f_k}{f'_k}$$

$$[X_i]_B = \prod_{k=i+1}^{n+1} \frac{f_k}{f'_k}$$

$$\text{d'où } v_{[i]} = f_i \left(\prod_{k=1}^{i-1} \frac{f_k}{f'_k} \right) \left(1 - \frac{\prod_{k=i+1}^{n+1} \frac{f_k}{f'_k}}{\prod_{k=1}^i \frac{f_k}{f'_k}} \right)$$

$$\text{soit } v_{[i]} = f_i K_A \left(\prod_{j=1}^{i-1} A_j^{-v_{jA}} \right) \left(1 - \frac{1}{\prod_{k=1}^{n+1} \frac{f_k}{f'_k}} \right)$$

où les v_j sont les coefficients stoechiométriques algébriques qui interviennent dans le bilan

$$0 = v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_n A_n + v'_1 A'_1 + \dots$$

$$\text{Or, } \prod_{k=1}^{n+1} \frac{f_k}{f'_k} = \left(\prod_{k=1}^{n+1} \frac{k_k}{k'_k} \frac{[A_1]^{-v_{1k}} \dots [A_n]^{-v_{nk}}}{[A'_1]^{+v'_{1k}} \dots [A'_n]^{+v'_{nk}}} \right) = K \prod_{j=1}^n [A_j]^{-v_j}$$

où K est la constante d'équilibre du bilan de la transformation, obtenu en faisant la combinaison linéaire de toutes les étapes élémentaires du mécanisme.

Il vient donc :

$$v_{[i]} = k_i \left[\prod_{v_k < 0} [A_k]^{-v_k} \right]_{[\text{étape } i]} K_A \prod_{j=1}^{i-1} [A_j]^{-v_{jA}} \left(1 - \frac{\prod_{j=1}^n [A_j]^{v_j}}{K} \right)$$

Le terme entre accolades est bien l'écart à l'équilibre, puisque la constante d'équilibre K est la valeur du produit $\prod_{j=1}^n [A_j]^{v_j}$ à l'équilibre :

$$K = \left(\prod_{j=1}^n [A_j]^{v_j} \right)_e$$

Le terme précédant l'accolade fait intervenir la constante de vitesse de l'étape limitante, les constantes d'équilibre des étapes précédant l'étape $[i]$ et les concentrations de réactants et de produits mis en jeu dans la transformation.

Remarques : 1) Tous ces constituants n'apparaissent pas nécessairement dans le bilan de la transformation, ils peuvent intervenir aussi de façon catalytique au cours du mécanisme et apparaître ainsi dans la vitesse d'étapes élémentaires.

2) Dans le cas où la transformation fait intervenir des gaz, ce sont en général les seuls constituants qui ne sont pas purs dans leur phase, les concentrations $[A_i]$ sont donc des pressions partielles.

Nom : Françoise VALDIVIESO

Titre : **MECANISMES DE TRANSFORMATIONS : SYNTHESE ET
GROSSISSEMENT DE GRAINS DU TITANATE DE BARYUM.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Titanate de baryum
Grossissement de grains
Synthèse
Nitrate de baryum
Dioxyde de titane
Atmosphère gazeuse
Rapport Ba/Ti
Modélisation cinétique

Résumé :

Ce travail a été consacré à l'étude de deux transformations : d'une part l'évolution texturale d'une poudre de titanate de baryum, d'autre part une voie de synthèse de cet oxyde à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane à l'état solide.

Nous avons montré que la vitesse absolue de chacune de ces transformations peut être reliée à la vitesse spécifique du phénomène, calculée à l'aide d'une modélisation physico-chimique et qui s'exprime en fonction des contraintes expérimentales (pressions partielles de gaz, rapport Ba/Ti, ...).

Une étude cinétique de l'influence de ces contraintes a donc été réalisée pour chaque transformation.

Dans le cas du grossissement de grains, cette étude a révélé un effet accélérateur de la vapeur d'eau et du rapport Ba/Ti sur la chute de surface spécifique du titanate de baryum.

En ce qui concerne la réaction de synthèse, l'étude expérimentale (par thermogravimétrie) a mis en évidence un effet très fortement ralentisseur du monoxyde d'azote et un effet ralentisseur moindre de l'oxygène.

Des modèles physico-chimiques ont été proposés, qui ont conduit à l'expression des vitesses théoriques pour chaque transformation, et ont permis de rendre compte des résultats expérimentaux, qualitativement dans le cas de la synthèse, et de manière quantitative pour le grossissement de grains.

Deux voies parallèles de transport de matière ont d'ailleurs été mises en évidence dans ce dernier cas, l'une faisant intervenir un effet catalytique de la vapeur d'eau, l'autre se déroulant par l'intermédiaire des défauts intrinsèques seulement (les lacunes d'oxygène).