



HAL
open science

Étude cinétique d'une voie de synthèse du titanate de baryum à partir de réactants (nitrate de baryum et dioxyde de titane) à l'état solide

Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat, Michel Soustelle

► To cite this version:

Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat, Michel Soustelle. Étude cinétique d'une voie de synthèse du titanate de baryum à partir de réactants (nitrate de baryum et dioxyde de titane) à l'état solide. Journal de Chimie Physique, 1997, 94 (1), pp.159-180. emse-00610248

HAL Id: emse-00610248

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00610248v1>

Submitted on 12 Feb 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.

Étude cinétique d'une voie de synthèse du titanate de baryum à partir de réactifs (nitrate de baryum et dioxyde de titane) à l'état solide

F Valdivieso*, M Pijolat, M Soustelle

Centre SPIN, CRESA, École nationale supérieure des mines, 158, cours Fauriel,
42023 Saint-Étienne cedex 2, France

(Reçu le 22 février 1996 ; accepté le 5 août 1996)

* Correspondance et tirés à part.

Résumé

L'objet de ce travail est l'étude d'une voie de synthèse du titanate de baryum à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane à l'état solide.

Une première étape a consisté à identifier les chemins réactionnels, c'est-à-dire, les produits intermédiaires qui peuvent se former au cours de la réaction, par une étude thermodynamique et expérimentale du système $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 / \text{TiO}_2$.

Un domaine de température et de pression de monoxyde d'azote et d'oxygène (principaux gaz émis pendant la réaction) a été déterminé, pour lequel BaTiO_3 est la phase stable.

Les courbes cinétiques expérimentales ont été obtenues par thermogravimétrie, en isotherme (500°C), sous des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène contrôlées. On note un effet ralentisseur de ces deux gaz.

Une interprétation qualitative du déroulement de la transformation est proposée, ainsi qu'une modélisation géométrique conduisant aux variations du degré d'avancement avec le temps.

Nous avons tenté également de rendre compte de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de la réaction grâce à une modélisation physico-chimique.

Abstract

The aim of this work is to study the solid state synthesis of barium titanate, from barium nitrate and titanium dioxide.

The reaction path was initially identified, i.e. the intermediate phases that appear during the reaction, from a thermodynamical and experimental point of view.

Experimental conditions of temperature and partial pressures of nitrogen monoxide and oxygen (which are the main gases released during the reaction) have been found, such as BaTiO₃ is the stable phase.

The experimental kinetic curves have been obtained using thermogravimetry, under isothermal conditions (500°C), under controlled partial pressures of nitrogen monoxide and oxygen. These two gases have an inhibiting effect on the reaction.

A qualitative interpretation for the transformation is proposed, as well as a geometrical modeling which leads to the variation of the fractional conversion with time.

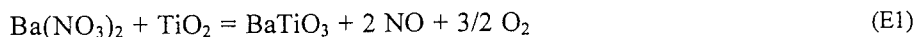
We have also tried to account for the influence of the gaseous atmosphere on the reaction rate via a physico-chemical modeling.

Mots clés : chemin réactionnel, courbes cinétiques, modélisation géométrique
Key-words : Reaction path, kinetic curves, geometrical modeling.

Introduction

Le titanate de baryum est un solide dont les propriétés diélectriques font qu'il est largement utilisé comme constituant des condensateurs céramiques. Ces propriétés dépendant du solide employé (taille de grains, structure cristalline, pureté,...) [1-4], les procédés de synthèse des poudres de titanate de baryum doivent être suffisamment bien maîtrisés pour conduire à un solide de qualité, tant du point de vue de ses propriétés diélectriques que de sa stabilité thermique et sa reproductibilité.

En général, le titanate de baryum est obtenu par voie solide à partir de carbonate de baryum et de dioxyde de titane [5]. L'objet de ce travail est l'étude cinétique d'une voie de synthèse moins connue, à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane, afin d'en identifier le chemin réactionnel et de déterminer l'influence de contraintes physico-chimiques (pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène) sur la vitesse de la réaction. Celle-ci s'écrit :



Seule la réaction entre les réactifs à l'état solide a été envisagée, ce qui a limité la température des expériences en dessous de 575°C , température de fusion du nitrate de baryum.

I - Conditions expérimentales

1) Les mélanges de réactifs

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 montre que la poudre est constituée de grains sphériques d'environ $1\mu\text{m}$ de diamètre (figure 1).

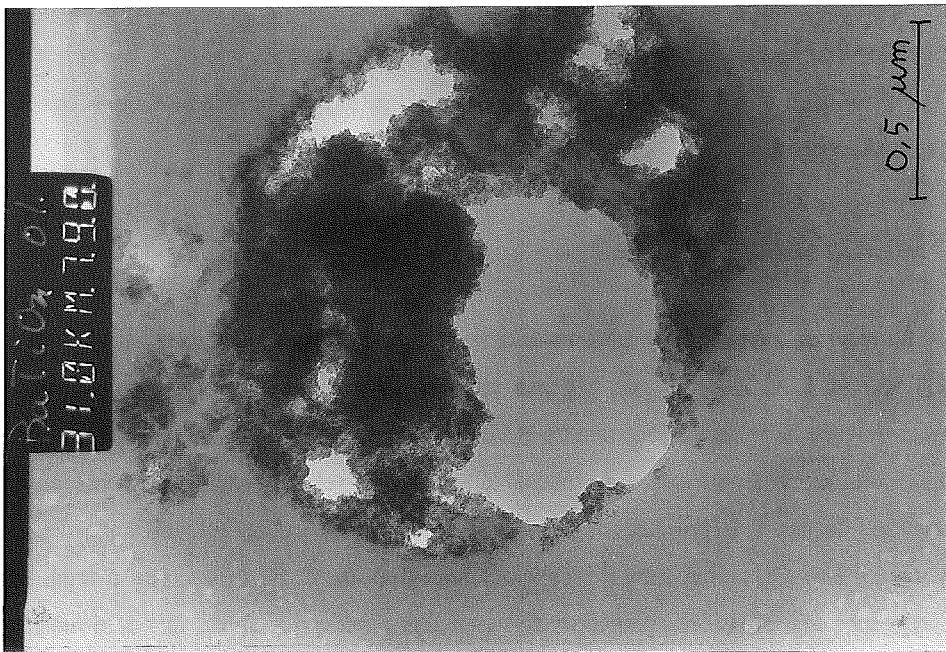


Figure 1 : Micrographie du mélange A initial

Ce sont des agglomérats dans lesquels on retrouve les particules de nitrate de baryum (0,5 μ m de diamètre environ : zones claires sur la figure 1) et de dioxyde de titane (20 - 50nm). De plus, le nitrate de baryum se trouve davantage au centre des grains qu'en périphérie.

D'autre part, le diffractogramme de ce mélange [6] ne présente que les raies caractéristiques du nitrate de baryum, et un léger massif au niveau de la raie d'intensité maximale du dioxyde de titane. Cela est en accord soit avec une très faible taille des cristallites de cet oxyde, soit une mauvaise cristallinité des grains.

Nous avons également étudié un second mélange de même rapport Ba/Ti, préparé au laboratoire dans un mélangeur de type "Turbula", à partir de poudres commerciales de nitrate de baryum et de dioxyde de titane (poudres PROLABO). Ces poudres ont des granularités plus importantes donc présentent des diffractogrammes bien définis (les grains de nitrate de baryum et de dioxyde de titane ont des diamètres de l'ordre de 100 μ m et 0,1 μ m respectivement, évalués à partir de mesures de surface spécifique et de clichés de microscopie électronique à balayage).

Ce mélange sera qualifié dans la suite de mélange B par opposition au précédent, que nous appellerons mélange A.

2) Les techniques expérimentales

La réaction a été suivie expérimentalement par thermogravimétrie (thermobalance SETARAM TAG 24), les gaz dégagés au cours du chauffage étant analysés par spectrométrie de masse (spectromètre BALZERS QMG 420 C). Les expériences ont été conduites de façon isotherme, à 500°C ou 520°C selon le mélange utilisé, sous balayage de gaz à la pression atmosphérique : l'atmosphère de calcination est soit inerte (hélium C), soit constituée d'un mélange d'hélium C, de monoxyde d'azote et d'oxygène, les pressions partielles des gaz étant fixées à l'aide de débitmètres massiques BROOKS, de type 5850 E. Elles varient de 1 à 13,3kPa, pour l'oxygène et le monoxyde d'azote. Pour les calcinations sous monoxyde d'azote, la thermobalance

a été équipée de tubes de quartz fournis par SETARAM, spécialement conçus pour l'utilisation de gaz corrosifs.

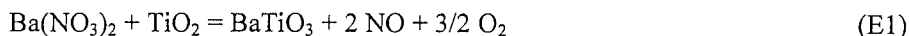
Les différentes phases formées au cours de la transformation ont été identifiées par diffraction des rayons X (Diffractomètre SIEMENS D 5000, $\text{CuK}\alpha$). Certains échantillons ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (microscope PHILIPS CM30 à 300kV).

II - Identification du chemin réactionnel

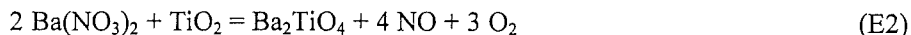
1) Etude thermodynamique

Une étude thermodynamique du système $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 / \text{TiO}_2$ a été effectuée, pour des températures inférieures à 575°C (température de fusion du nitrate de baryum), en tenant compte des réactions suivantes :

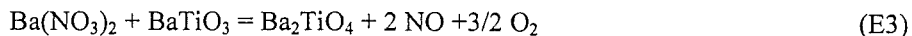
- réaction directe de formation du titanate de baryum



- réaction directe de formation du tétraoxotitanate de dibaryum Ba_2TiO_4



- réaction entre BaTiO_3 et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$



La réaction de décomposition du nitrate de baryum en oxyde BaO n'a pas été envisagée car nous avons vérifié expérimentalement que le nitrate de baryum ne se décompose pas avant sa température de fusion.

Les tables thermodynamiques [7] permettent d'obtenir les variations de la pression de monoxyde d'azote en fonction de la pression d'oxygène, à une température fixée. Ces variations sont représentées sur les figures 2a et 2b pour deux valeurs de la température (500°C et 520°C) auxquelles ont été effectuées les expériences, et pour les réactions indépendantes (E1) et (E3). Nous avons représenté sur les deux figures le domaine de pression choisi pour effectuer les expériences. Dans les deux cas, BaTiO₃ est la phase thermodynamiquement stable.

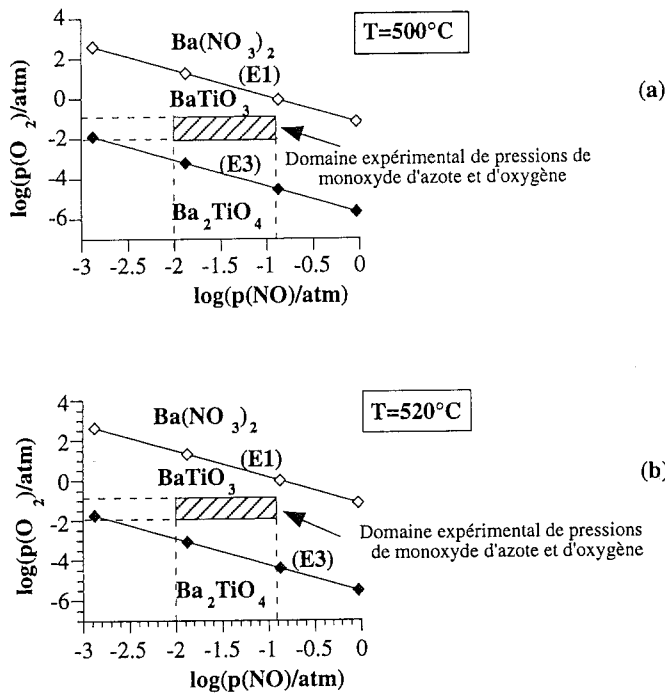


Figure 2 : Domaines de stabilité des phases Ba(NO₃)₂, BaTiO₃ et Ba₂TiO₄ en fonction des pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène à 500°C (a) et 520°C (b).

2) Etude expérimentale

Des expériences de thermogravimétrie ont été réalisées de façon isotherme après une montée en température rapide (30°C/min), sous atmosphère inerte (hélium C, ce qui revient (compte tenu des teneurs en impuretés indiquées par Air Liquide) 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 des deux mélanges A et B ont été analysés par spectrométrie de masse.

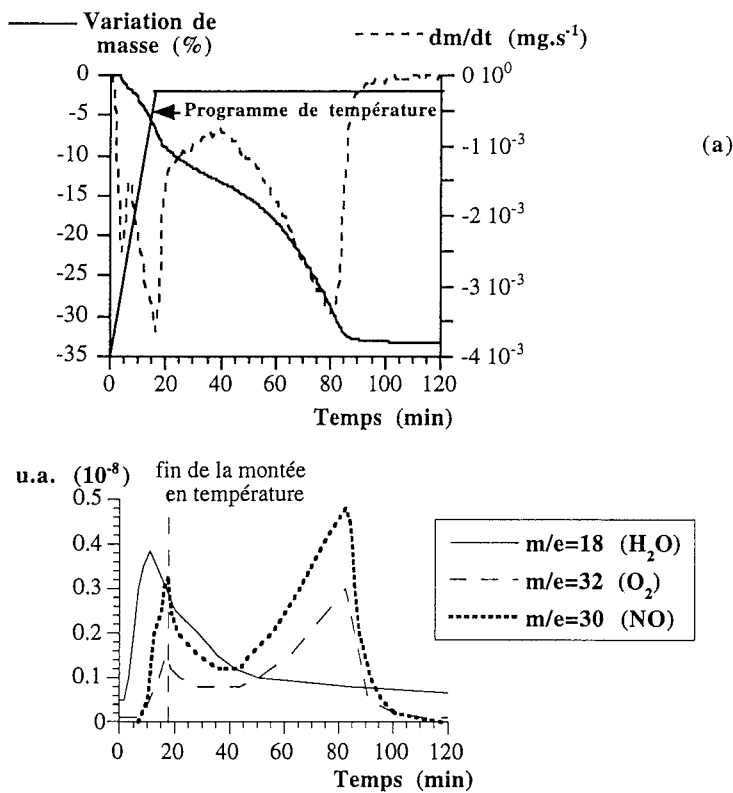


Figure 3 : Courbe de perte de masse en fonction du temps à 500°C (mélange A), sous atmosphère inerte (a) et analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés (b).

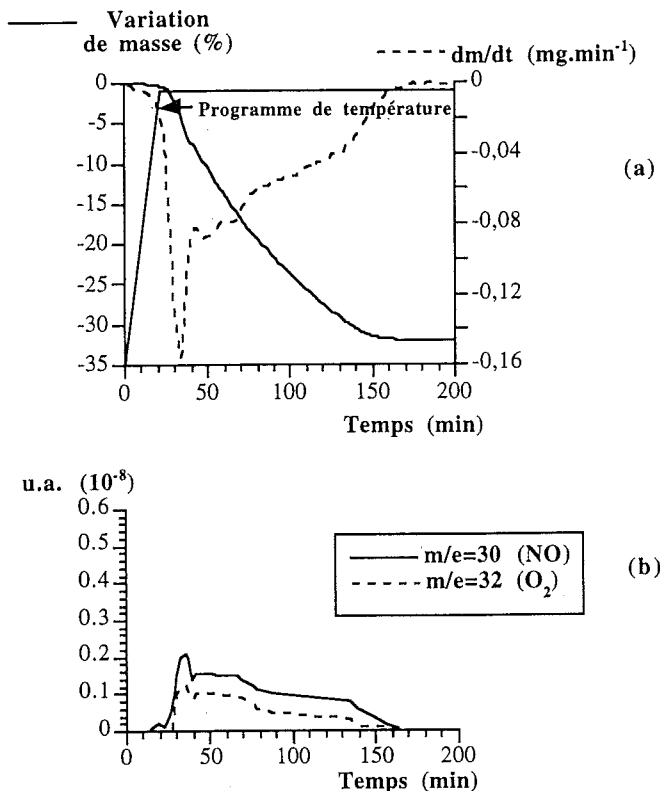


Figure 4 : Courbe de perte de masse en fonction du temps à 520°C (mélange B), sous atmosphère inerte (a) et analyse par spectrométrie de masse des gaz dégagés (b).

Dans le cas du mélange A, pour lequel la température atteinte était de 500°C, la courbe de perte de masse et sa dérivée sont indiquées sur la figure 3a. La figure 3b montre l'évolution des masses 18 (vapeur d'eau), 32 (oxygène) et 30 (monoxyde d'azote).

On remarque que l'évolution des dégagements d'oxygène et de monoxyde d'azote correspond à la courbe dérivée, le premier maximum de cette courbe étant dû à un dégagement de vapeur d'eau très intense au début de la montée en température (il est

probablement lié au mode de préparation de la poudre). L'oxygène et le monoxyde d'azote sont donc les principaux gaz émis au cours de la réaction.

Une expérience comparable a été réalisée avec le mélange B, à une température plus élevée (520°C), car ce mélange est moins réactif. Les dégagements gazeux majoritaires sont, là encore, ceux de monoxyde d'azote et d'oxygène, comme le montrent les figures 4a et 4b.

Le diffractogramme du produit final obtenu sous hélium C à 520°C avec le mélange B (cf. Figure 4a) est indiqué sur la figure 5. On note la présence des phases BaTiO_3 (quadratique) et Ba_2TiO_4 . La présence de Ba_2TiO_4 est en accord avec la thermodynamique, car le point représentatif de telles conditions expérimentales est situé sous la droite de l'équilibre (E3) de formation de Ba_2TiO_4 (figure 2b).

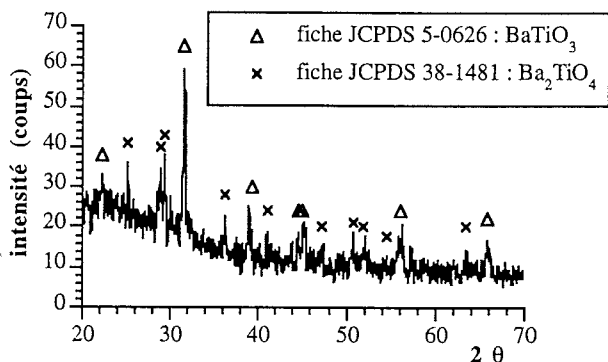


Figure 5 : Diffractogramme du produit final obtenu à 520°C sous atmosphère inerte avec le mélange B.

Dans le cas du mélange A, seule la phase BaTiO_3 est détectée, pour des taux de conversion supérieurs à 20.% (les raies du titanate de baryum n'apparaissent pas avant).

L'ensemble de ces résultats montre que sous atmosphère inerte, l'apparition des phases BaTiO_3 et Ba_2TiO_4 est possible, leur présence effective au cours de la transformation dépendant vraisemblablement de leurs vitesses de formation respectives, et donc de la morphologie du mélange réactionnel.

Sous atmosphère contrôlée de monoxyde d'azote et d'oxygène au contraire, seule la réaction (E1) est thermodynamiquement possible (cf Figures 2a et 2b). Nous avons analysé par diffraction des rayons X les échantillons dont les thermogrammes sont représentés sur les figures 6a (mélange A) et 6b (mélange B), les pressions de monoxyde d'azote et d'oxygène étant fixées respectivement à 3333Pa et 2500Pa.

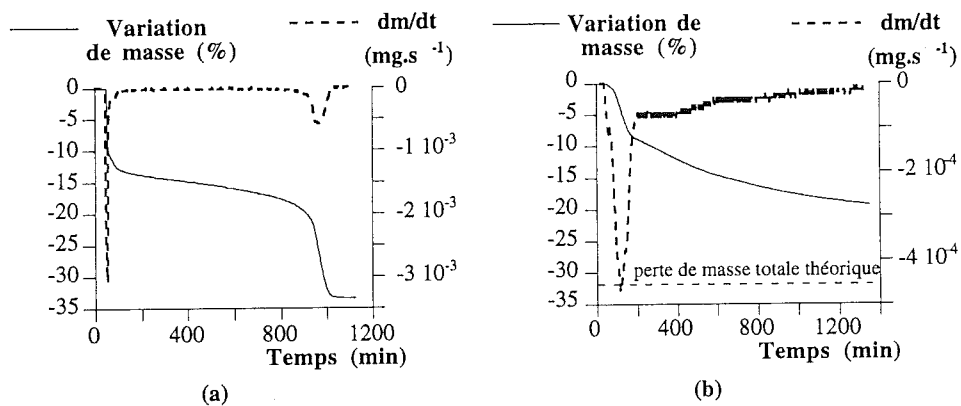


Figure 6 : Courbes de perte de masse en fonction du temps, obtenues sous atmosphère contrôlée ($P_{NO} = 3333$ Pa, $P_{O_2} = 2500$ Pa), avec le mélange A ($T=500^{\circ}C$, (a)) et le mélange B ($T=520^{\circ}C$, (b)).

Le premier échantillon est uniquement composé de $BaTiO_3$; dans le second, on retrouve les réactifs et $BaTiO_3$, la réaction n'étant pas terminée.

Nous avons également vérifié sur le mélange B qu'après le premier extremum de vitesse (figure 6b), seul $BaTiO_3$ est détecté comme produit formé.

3) Détermination de la topographie réactionnelle.

Afin de déterminer la topographie réactionnelle de formation du titanate de baryum, des pastilles de nitrate de baryum et de dioxyde de titane (poudres Prolabo), accolées l'une à l'autre, ont été calcinées pendant plusieurs heures à $500^{\circ}C$ sous

Argon. Le produit de réaction se présente sous forme d'excroissances disséminées sur la pastille de TiO_2 , qui contiennent la phase Ba_2TiO_4 .

Sous ces excroissances qui se détachent facilement, on observe que la pastille est légèrement creusée : le produit apparaît donc aux dépens du dioxyde de titane, comme dans le cas de la réaction, très étudiée, entre cet oxyde et le carbonate de baryum [5].

Par analogie avec le mécanisme proposé pour cette réaction [8], nous supposons que le transport de matière se fait à travers la couche de BaTiO_3 formée, probablement via des lacunes de baryum et d'oxygène, créées à l'interface $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$.

III - Courbes cinétiques expérimentales

Les expériences ont été réalisées par thermogravimétrie isotherme, le protocole utilisé a été décrit précisément par ailleurs [6].

L'étude systématique de l'influence des pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène a été faite dans le cas du mélange A, le mélange B posant d'importants problèmes de reproductibilité (probablement liés à son hétérogénéité).

1) Influence du monoxyde d'azote

Les courbes cinétiques obtenues à 500°C , sous une pression d'oxygène fixée à 2500Pa et une pression de monoxyde d'azote comprise entre 1000 à 3333Pa, sont représentées sur la figure 7.

On observe un effet fortement ralentisseur du monoxyde d'azote, observable après la première perte de masse très rapide. Celle-ci n'est pas influencée par la pression de monoxyde d'azote, et représente toujours environ 8 % de la masse totale.

Au-delà de 3333 Pa, la réaction est considérablement ralentie et n'a pu être menée à son terme.

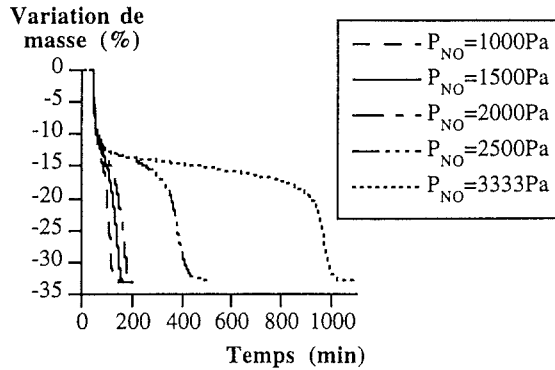


Figure 7 : Courbes de perte de masse en fonction du temps à 500°C, pour le mélange A ; influence de la pression de monoxyde d'azote.

2) Influence de l'oxygène

Les courbes cinétiques obtenues sous une pression de monoxyde d'azote de 1000Pa et une pression d'oxygène variant de 1000 à 13333Pa sont indiquées sur la figure 8.

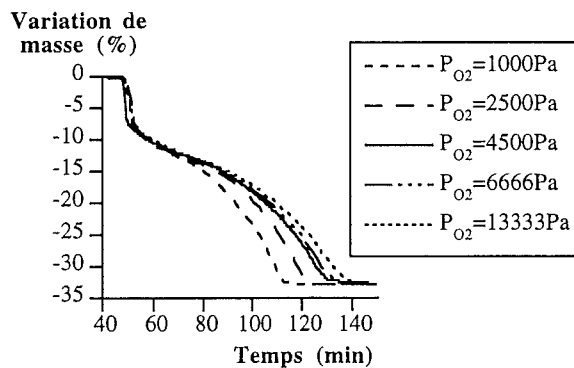


Figure 8 : Courbes de perte de masse en fonction du temps à 500°C, pour le mélange A ; influence de la pression d'oxygène.

On observe un effet ralentisseur de l'oxygène, moindre cependant que celui du monoxyde d'azote. L'influence de l'oxygène (de même que celle du monoxyde d'azote) n'est notable qu'après la première perte de masse rapide.

IV - Modélisation géométrique de la transformation

1) Interprétation qualitative de l'allure des courbes

Les courbes cinétiques obtenues sous monoxyde d'azote et oxygène présentent deux maxima de vitesse : la réaction commence très vite, puis ralentit, et finalement reprend avec une vitesse inférieure à la vitesse initiale.

Aucune phase autre que BaTiO_3 n'ayant été détectée dans ces conditions expérimentales, en particulier avec le mélange B et compte tenu du fait qu'il faut considérer la totalité de la courbe pour satisfaire au bilan théorique de la transformation, nous supposons que la première perte de masse rapide n'est pas due à la formation d'une phase intermédiaire ni à une période pré-réactionnelle.

Le degré d'avancement α , défini comme le rapport de la perte de masse mesurée à un instant t à la perte de masse totale, sera donc calculé en considérant l'ensemble d'une courbe cinétique, puisque ces courbes sont représentatives dans leur totalité de la seule réaction (E1). De plus, compte tenu de la faible quantité d'eau (1% environ) perdue au début des expériences, l'erreur commise sur la détermination du degré d'avancement est très faible.

La vitesse initiale élevée pourrait être consécutive à une diffusion superficielle très rapide des éléments de structure du nitrate de baryum, liée à la mobilité des espèces dans ces conditions expérimentales proches de celles de la fusion. Ces éléments de structure se répartissent alors autour des grains de dioxyde de titane, ce qui induit une surface réactionnelle importante et donc une réaction qui débute avec une grande vitesse de conversion. Lors des analyses par microscopie électronique, l'élément

baryum a d'ailleurs été détecté dans l'ensemble des particules du mélange A calciné et non pas particulièrement à proximité des grains de nitrate de baryum.

Ce début de réaction extrêmement rapide entraîne une forte production de gaz pouvant conduire au ralentissement observé, lié à un blocage thermodynamique de la réaction, du fait de pressions partielles locales très élevées dans la poudre.

Une fois que les gaz produits ont été évacués, la réaction peut reprendre et donner lieu au second maximum de vitesse (observé pour des degrés d'avancement supérieurs à 0,85).

La première partie de la réaction se déroule donc dans des conditions non isothermes (réaction endothermique) et non isobares ; la seconde partie (entre les deux maxima de vitesse), se fait dans des conditions isothermes mais non isobares ; enfin, la dernière partie est isotherme et isobare.

2) Modélisation géométrique de la fin de la transformation

Seul le cas des transformations isothermes et isobares est prévu par les modèles, aussi avons-nous tenté d'interpréter la dernière partie des courbes par un modèle géométrique de germination infiniment rapide et de croissance limitée par une diffusion chimique stationnaire à travers la couche de titanate de baryum formée. La figure 9 représente le schéma d'un grain de TiO_2 attaqué par le nitrate de baryum, le développement de BaTiO_3 se produisant vers l'intérieur du grain.

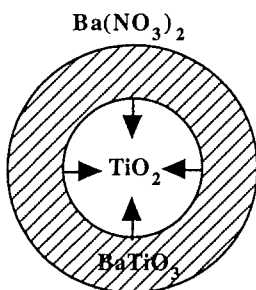


Figure 9 : Développement de la couche sphérique de titanate de baryum à l'intérieur des grains de dioxyde de titane.

Le calcul, classique, a été mené par Carter et Valensi [9 - 10]. La vitesse définie à partir du degré d'avancement de la transformation, $d\alpha/dt$, s'écrit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3 V_{\text{MTiO}_2}}{r_0^2} D (C_i - C_e) \frac{(1-\alpha)^{1/3} (1-(1-z)\alpha)^{1/3}}{(1-(1-z)\alpha)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}} \quad (1)$$

où V_{MTiO_2} est le volume molaire de TiO_2 , r_0 le rayon des grains de TiO_2 (supposés sphériques et de même rayon), D le coefficient de diffusion des espèces diffusantes dans le titanate de baryum, C_i et C_e leurs concentrations aux interfaces interne et externe respectivement, z est le coefficient d'expansion volumique (égal à 1.86).

Pour valider le modèle, il suffit de tracer la vitesse expérimentale $d\alpha/dt$ en fonction de la quantité : $f(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1/3} (1-(1-z)\alpha)^{1/3}}{(1-(1-z)\alpha)^{1/3} - (1-\alpha)^{1/3}}$: on doit obtenir une droite.

Un exemple des résultats obtenus est indiqué sur la figure 10, pour un degré d'avancement compris entre celui correspondant au maximum de vitesse (de l'ordre de 0,85) et 0,99.

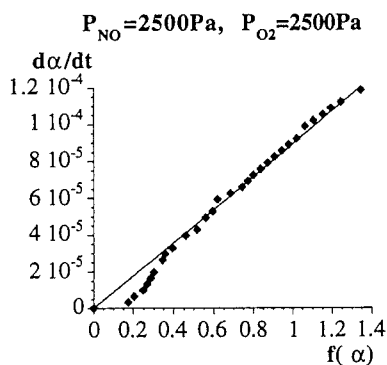


Figure 10 : Vitesse expérimentale en fonction de

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

Nous constatons que la linéarité est correcte, l'écart entre les points expérimentaux et les droites théoriques à partir d'un degré d'avancement de l'ordre de 0,985 ($f(\alpha) \approx 0,3$) pouvant s'expliquer par une distribution granulométrique du dioxyde de titane.

La pente des droites, égale à $\frac{3 V_{M_{TiO_2}} D}{r_o^2} (C_i - C_e)$, peut dépendre des pressions de gaz par l'intermédiaire du terme $(C_i - C_e)$.

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 11a et 11b).

Nous retrouvons ainsi l'effet ralentisseur de ces gaz observé expérimentalement.

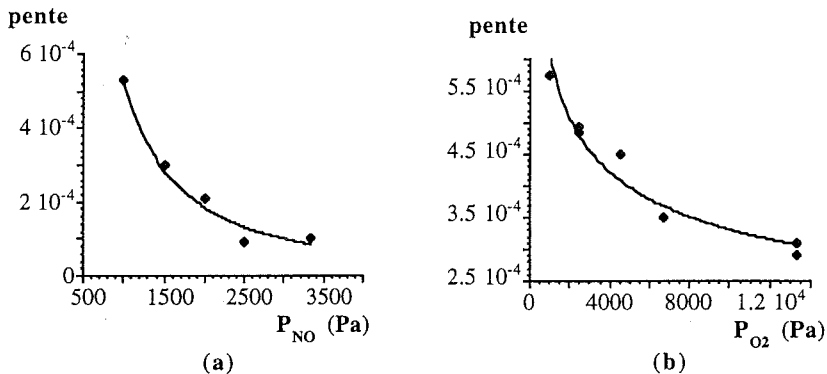


Figure 11 : Variation de la pente des droites représentant $d\alpha/dt$ en fonction de $f(\alpha)$ avec la pression de monoxyde d'azote (a) et d'oxygène (b) (la pente vaut $\frac{3 V_{M_{TiO_2}} D}{r_o^2} (C_i - C_e)$).

Nous allons aborder maintenant la dernière étape de l'étude de la transformation : l'élaboration d'un modèle physico-chimique, qui conduit aux variations du terme $C_i - C_e$ avec les pressions partielles de gaz.

V - Modélisation physico-chimique de la croissance.

Un modèle physico-chimique a déjà été proposé dans la littérature [8], à propos de la réaction de synthèse du titanate de baryum à partir de carbonate de baryum et de dioxyde de titane. Nous l'avons transposé à notre étude, les deux réactions

présentant des analogies (en particulier, le titanate de baryum se forme à l'intérieur des grains de dioxyde de titane dans les deux cas).

La disposition des phases et des interfaces réactionnelles est indiquée sur la figure 12.

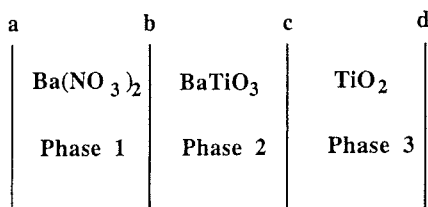


Figure 12 : Disposition des phases et des interfaces réactionnelles au cours de la transformation.

Le mécanisme proposé n'est valable que lorsque du titanate de baryum est déjà formé, autrement dit il ne décrit que la croissance de cette phase, et pas la germination. Cela est d'ailleurs cohérent avec le modèle géométrique proposé précédemment, qui est un modèle limite de croissance, la germination étant supposée instantanée. Les différentes étapes du mécanisme sont rassemblées dans le tableau I.

La vitesse théorique de la transformation est calculée dans le cas des régimes purs, les flux de diffusion étant déterminés à partir de la première loi de Fick, dans l'approximation de l'état stationnaire. Le système d'équations à résoudre est alors obtenu en écrivant que toutes les étapes du mécanisme sont à l'équilibre sauf une (l'étape limitante), et en considérant une équation supplémentaire d'électroneutralité dans le nitrate de baryum, qui s'écrit, selon la notation de Kröger-Vink [11]:

$$2 [V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}] = [V_{\text{NO}_3}^{\cdot}] \quad (2)$$

Les expressions des vitesses théoriques de croissance correspondant à une étape limitante de diffusion sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau I : Mécanisme de croissance du titanate de baryum.

Etape élémentaire	Réaction quasi-chimique
1) Interface c : réseau de TiO ₂ attaqué par un baryum et un oxygène de la phase 2 (l'interface c avance aux dépens de la phase 3)	$(BaBa)_{2,c} + (O_O)_{2,c} + TiO_2 \rightleftharpoons BaTiO_3 + (V_{Ba}^{''})_{2,c} + (V_O^{\cdot})_{2,c}$
2) Diffusion des lacunes de baryum et d'oxygène ainsi créées dans la phase 2 de l'interface c vers l'interface b.	
3) Interface b : la lacune de baryum est un site d'accueil pour les cations de la phase 1,	$(V_{Ba}^{''})_{2,b} + (BaBa)_{1,b} \rightleftharpoons (V_{Ba}^{''})_{1,b} + (BaBa)_{2,b}$
4) décomposition des ions nitrate.	$2 (NO_3)_{1,b} + (V_O^{\cdot})_{2,b} \rightleftharpoons (O_O)_{2,b} + 2 (V_{NO_3}^{\cdot})_{1,b} + 2NO + \frac{3}{2}O_2$
5) Diffusion des lacunes de nitrate et de baryum vers l'interface a	
6) Interface a : annihilation des lacunes (l'interface a avance aux dépens du nitrate de baryum qui disparaît).	$2 (V_{NO_3}^{\cdot})_{1,a} + (V_{Ba}^{''})_{1,a} \rightleftharpoons 0$

Tableau II : Expressions des vitesses théoriques de croissance en régime de diffusion.

Etape limitante	Vitesse théorique
Diffusion des lacunes de baryum (de c vers b)	$v = k_2 2^{-2/3} K_1 K_4 K_6^{2/3} P_{NO}^{-2} P_{O_2}^{-3/2} \left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right]$
Diffusion des lacunes d'oxygène (de c vers b)	$v = k_2 2^{2/3} K_1 K_3 K_6^{1/3} \left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right]$

Nous constatons que la vitesse s'écrit sous la forme du produit d'une fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ (qui fait intervenir les constantes d'équilibre K_i de certaines des étapes constituant le mécanisme et les pressions partielles de gaz éventuellement) et d'un terme d'écart à l'équilibre (K est la constante d'équilibre de la réaction globale à la température considérée ($K = (P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2})_e$)). On peut d'ailleurs montrer [6] que cette forme est vraie quelle que soit l'étape limitante considérée, la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ étant caractéristique de l'étape limitante pour un mécanisme donné.

La fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ dépend des pressions de gaz seulement dans le cas où l'étape limitante est la diffusion des lacunes de baryum à travers la couche de titanate de baryum formé : $g(P_{NO}, P_{O_2})$ est bien décroissante avec les pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène, comme observé expérimentalement

Cependant, pour comparer quantitativement cette loi théorique aux résultats expérimentaux, il faut déterminer la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ expérimentale. Le terme $D(C_i - C_e)$ se déduit de la pente des droites représentant la vitesse $d\alpha/dt$ en fonction de $f(\alpha)$ (voir figure 10). L'étude des variations de la quantité :

$$\frac{\text{pente}}{3 V_{MTiO_2} \left[1 - \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}^{3/2}}{K} \right]}$$

étant maintenue constante) conduit donc aux variations de la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ (au facteur D/r_0^2 près). Les résultats sont indiqués sur les figures 13a (en fonction de P_{NO}) et 13b (en fonction de P_{O_2}). Les symboles sont les points expérimentaux, les courbes continues ayant été obtenues grâce à un ajustement de la forme : $y = A \cdot x^\gamma$ où A et γ sont des coefficients correspondant à la meilleure corrélation possible.

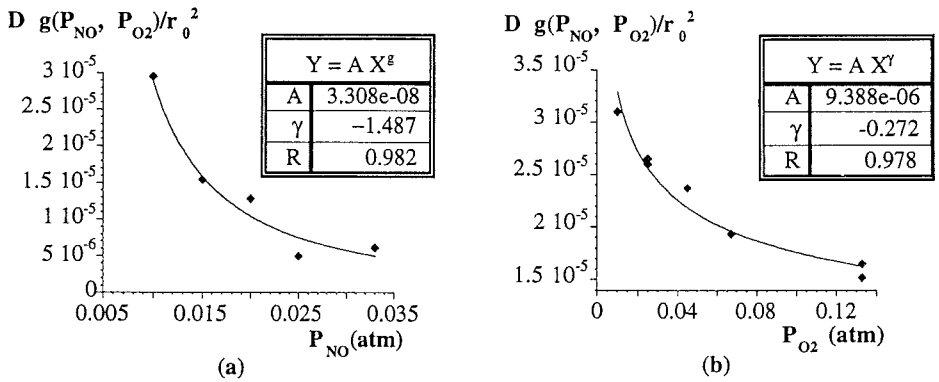


Figure 13 : Fonction $D g(P_{NO}, P_{O_2})/r_0^2$ en fonction de la pression de monoxyde d'azote (a) et d'oxygène (b).

Nous pouvons donc écrire la fonction $g(P_{NO}, P_{O_2})$ sous la forme :

$$g(P_{\text{NO}}, P_{\text{O}_2}) = A_0 P_{\text{NO}}^{-1,49} P_{\text{O}_2}^{-0,27} \quad (3)$$

Les exposants de la loi théorique diffèrent donc de ceux obtenus expérimentalement, à partir du modèle géométrique. Le modèle physico-chimique proposé fournit donc seulement une interprétation qualitative des résultats expérimentaux.

Cette limite de la modélisation peut sans doute s'expliquer par les hypothèses simplificatrices que nous avons adoptées (germination instantanée sur des grains de dioxyde de titane tous identiques). De plus, compte tenu des problèmes de diffusion gazeuse dans la poudre en début de réaction, les pressions locales restent peut-être différentes des pressions imposées, même dans la dernière partie de la transformation, d'où l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle physico-chimique.

Par ailleurs, ce modèle, bien que validé sur une petite partie des courbes expérimentales, peut néanmoins servir de base à la modélisation de la transformation dans un lit de poudre, puisqu'il fournit le terme source, en général mal connu, utilisé dans les bilans de matière et de chaleur des réacteurs.

Conclusion

La synthèse du titanate de baryum à partir de nitrate de baryum et de dioxyde de titane à l'état solide, a été étudiée en isotherme à 500°C, dans un domaine de pressions partielles de monoxyde d'azote et d'oxygène tel qu'il n'y ait pas formation de phases intermédiaires (en particulier le tétraoxotitanate Ba_2TiO_4)

Les courbes cinétiques, obtenues par thermogravimétrie, ont montré un effet très fortement ralentisseur du monoxyde d'azote, et un effet ralentisseur moindre de l'oxygène.

Une interprétation qualitative pour le déroulement de la transformation a été proposée, faisant intervenir des problèmes de diffusion gazeuse au sein de la poudre

en début de réaction ; la dernière partie des courbes (après évacuation des gaz) a fait l'objet d'une modélisation géométrique conduisant aux variations du degré d'avancement avec le temps.

Un modèle physico-chimique de la croissance du titanate de baryum a également été proposé. Le calcul des différentes lois de vitesse spécifique montre que seule une étape de diffusion des lacunes de baryum à travers la couche de titanate de baryum formée permet d'interpréter qualitativement les résultats expérimentaux.

L'ensemble de cette étude a souligné l'importance du contrôle d'une part de l'atmosphère gazeuse lors de la calcination du mélange réactionnel, d'autre part de la programmation de température des fours pour tenter de s'affranchir au mieux des problèmes de diffusion de gaz.

Références

- [1] G. ARLT, D. HENNINGS, G. De WITH
J. Appl. Phys., 58, 1619, (1985)
- [2] K. KINOSHITA, A. YAMAJI
J. Appl. Phys., 47, 371, (1976)
- [3] S. MALBE, J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE
J. Chimie Phys., 89, 825, (1992)
- [4] G. CABOCHE, F. CHAPUT, J. P. BOILOT, J. C. NIEPCE
Silicates Industriels, 5 - 6, 103, (1993)
- [5] "BaTiO₃ : matériau de base pour les condensateurs céramiques"
Volumes I et II
Coordinateurs J. C. NIEPCE et J.M. HAUSSONNE, Ed. Septima, Paris (1994)
- [6] F. VALDIVIESO, thèse, Saint Etienne, (1995)
- [7] "Thermochemical properties of inorganic substances, I and II"
Ed. O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN,
Springer - verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991)

[8] M. COURNIL, Thèse, Saint Etienne, (1980)

[9] R. E. CARTER, J. Phys. Chem., 34, 2010, (1961)

[10] G. VALENSI, C. R. Acad. Sci., 272 C, 1917, (1970)

[11] F.A. KRÖGER, in The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland, Amsterdam, (1964)