

## DÉTERMINATION DES ÉNERGIES D'ACTIVATION LORS DE L'OXYDATION DES SOUS-OXYDES DE TITANE

GUY GARNAUD

*Université de Poitiers, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, Chimie I,*

*Thermodynamique et Cinétique Chimiques, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 27 septembre 1974)

### ABSTRACT

Before studying the problems of the oxydation of titanium, the oxydation of the suboxides of titanium has been followed. The values of the activation energies found seem to indicate that the oxydation mechanisms are the same, whatever the initial oxyde,  $TiO$  or  $Ti_2O_3$ .

### RÉSUMÉ

Devant la difficulté d'étudier l'oxydation du titane, l'oxydation des sous-oxydes du titane a été suivie. Les valeurs des énergies d'activation trouvées semblent indiquer que les mécanismes de l'oxydation sont les mêmes quel que soit l'oxyde de départ,  $TiO$  ou  $Ti_2O_3$ .

### INTRODUCTION

Après avoir étudié l'oxydation de métaux simples, tels que le nickel et le cuivre<sup>4</sup>, le nickel donnant un seul oxyde et le cuivre deux, il nous avait paru intéressant de suivre l'oxydation d'un métal possédant trois oxydes, par exemple le titane<sup>5</sup>.

Devant le résultat de cette étude, le titane se comportant grossièrement comme un métal ne possédant qu'un oxyde, nous avons tenté de suivre l'oxydation des sous-oxydes de cet élément afin de voir si une explication pouvait en être déduite au niveau de l'oxydation du métal pur.

L'oxyde stable étant, ici, le dioxyde  $TiO_2$ , nous avons successivement suivi l'oxydation d'un mélange de  $Ti_2O_3$ - $TiO_2$ , de  $Ti_2O_3$  seul et de  $TiO$ .

### I PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les oxydes utilisés sont des produits Merck, leur nature a été contrôlée par roentgenographie. Les spectres obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature<sup>1,2</sup>.

Les prises d'essais de 500 mg ont été placées dans un creuset de forme cylindrique, en silice. L'état des poudres utilisées est celui de poudres broyées au mortier.

Les mélanges ont été réalisés sur des quantités plus importantes que celle d'une prise d'essai et la reproductibilité des mesures a été vérifiée.

La thermobalance utilisée est une thermobalance Chevenard-Adamel. Les mesures de pesées sont effectuées, après contrôle continu de la sensibilité, au dixième de milligramme. Le thermocouple en platine-platine rhodié à 10 % est placé au contact de la paroi du creuset.

## II OXYDATION DU MÉLANGE $Ti_2O_3-TiO_2$

Nous avons préalablement oxydé un mélange  $Ti_2O_3-TiO_2$ .  $TiO_2$  a été ajouté à  $Ti_2O_3$  pour apporter à  $Ti_2O_3$  un complément d'oxygène, afin de compenser éventuellement la présence de  $TiO$  et espérer que la réaction ne porte que sur  $Ti_2O_3$ .

Si  $TiO_2$  n'a aucune influence, nous trouverons pour l'oxydation de  $Ti_2O_3$  les mêmes résultats, que ce composé soit ou ne soit pas en présence de  $TiO_2$ .

La courbe TG obtenue a été analysée selon la méthode déjà définie à l'occasion de l'étude sur le nickel<sup>3</sup>. Cette méthode consiste à ignorer progressivement les premiers instants de l'oxydation, à déterminer l'énergie d'activation pour plusieurs valeurs du degré d'avancement voisines de 1 et ensuite à extrapoler ces valeurs pour  $x = 1$ : en effet, l'oxydation dans ce cas, comme dans beaucoup d'autres, étant très lente au début, il est difficile de définir précisément l'instant zéro où le degré d'avancement devient différent de 1.

Le premier pointé précis correspond ici à  $x = 0,980$  à la température de 653 K, les pointés suivants ont été effectués à des intervalles de température de 20 °C.

Les valeurs ainsi obtenues sont reportées sur la Fig. 1 : la courbe (a) est relative à une courbe TG enregistrée à  $150^\circ C h^{-1}$ , tandis que la courbe (b) correspond à une

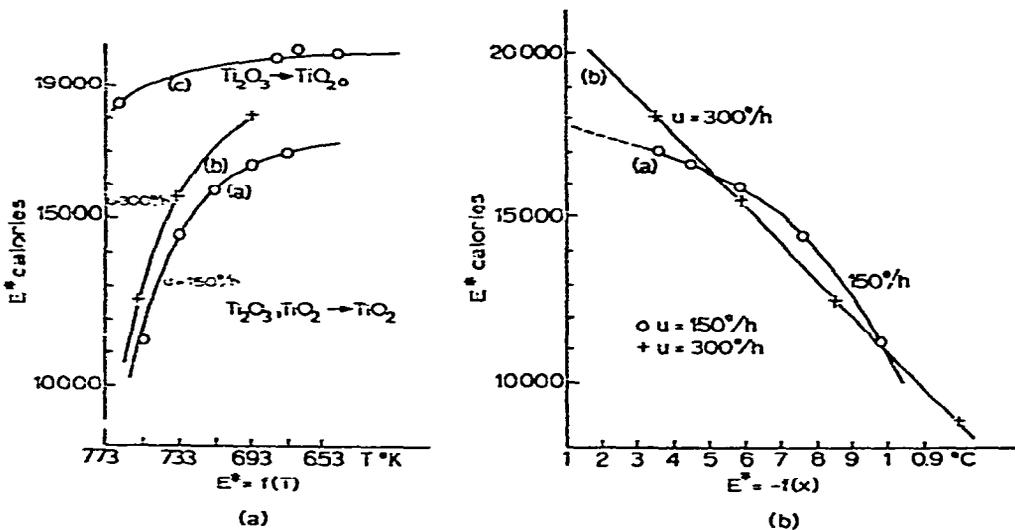


Fig. 1. Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la valeur du degré d'avancement pris comme origine.

courbe TG enregistrée à  $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . On constate que les valeurs obtenues sont d'autant plus élevées que la vitesse de chauffe est élevée. Il aurait été intéressant d'avoir les valeurs correspondant à  $30^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , mais dans ce cas l'oxydation est très lente et les pointés trop imprécis pour être reportés ici.

La valeur de l'énergie d'activation, correspondant à la réaction globale d'oxydation, serait de l'ordre de 17 500 cal, pour  $x = 1$ , en tenant compte de l'oxydation complète.

Pour étudier maintenant la variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement, la Fig. 1 montrant nettement que cette valeur n'est pas constante, nous avons déterminé  $E^*$  pour des temps d'oxydation de plus en plus longs, en prenant comme origine  $x_0 = 0,980$ . Les résultats obtenus sont consignés par la courbe (a) de la Fig. 2 où  $E^*$  est représentée en fonction du degré d'avancement,  $n$  a été porté

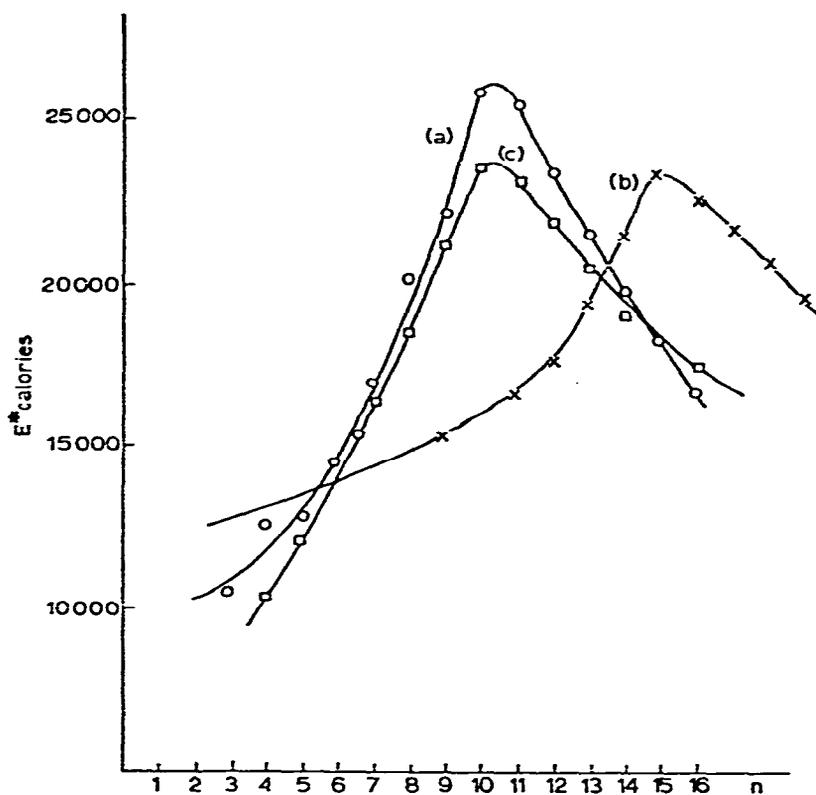


Fig. 2. Variation de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de l'oxydation, l'origine étant constante : Courbe (a) :  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$  ( $u = 150^{\circ}\text{ h}^{-1}$ ,  $f(x) = \log 1/x$ ); courbe (b) :  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$  ( $u = 150^{\circ}\text{ h}^{-1}$ ,  $f(x) = \log 1/x$ ); courbe (c) :  $\text{TiO} \rightarrow \text{TiO}_2$  ( $u = 30^{\circ}\text{ h}^{-1}$ ,  $f(x) = \log 1-x^{1/3}$ ).

en abscisse pour faciliter l'écriture ( $n$  est défini au paragraphe suivant) : pour la réaction globale  $E^*$  est de 17 000 cal, cette valeur correspond au thermogramme considéré dans son entier; c'est bien sûr la même valeur que celle portée sur les courbes (a) de la Fig. 1 pour  $x = 0,980$  ou 653 K.

Les pointés sont effectués sur le thermogramme pour des intervalles de température  $\Delta T$  de 20 K.  $x_0$  correspond à l'origine,  $x_1$  correspond à la température de 673 K et d'une façon générale  $x_n$  correspond à  $653 \text{ K} + n\Delta T$ .  $x_{16}$  est très voisin de zéro, mais comme nous l'avons déjà signalé pour le début de la réaction, la fin de la réaction est elle-même très difficile à noter et l'on peut simplement dire que  $x = 0$  pour une température légèrement inférieure à  $653 \text{ K} + 17 \Delta T$ .

L'énergie d'activation passerait par un maximum de l'ordre de 26 000 cal, puis tendrait vers 17 500 cal, après avoir été initialement de 9 000 cal.

### III OXYDATION DE $\text{Ti}_2\text{O}_3$ SEUL

Les résultats relatifs à l'oxydation de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  seul ont permis de tracer la courbe (c) de la Fig. 1, ainsi que les courbes (b) et (c) de la Fig. 2. On note la grande analogie des résultats obtenus, bien que les valeurs pour  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  seul soient légèrement plus faibles que celles obtenues avec le mélange  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

Les courbes (b) et (c) de la Fig. 2 montrent bien qu'une vitesse de chauffe rapide retarde la réaction d'oxydation mais que les valeurs des énergies d'activation sont les mêmes au début et à la fin de la réaction d'oxydation, ainsi que les valeurs maximales obtenues.

Nous avons vérifié, là, l'influence du moment pris comme origine de l'oxydation, en prenant diverses valeurs de  $x$  comme origine et en considérant, en plus, des

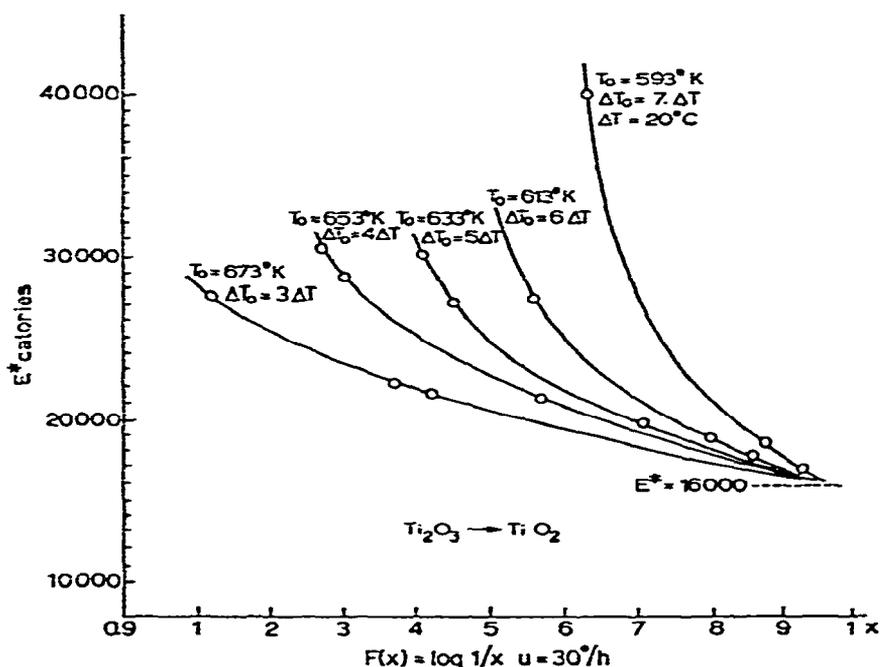


Fig. 3. Variation de l'énergie d'activation en fonction du moment pris comme origine et des temps d'oxydation variables.

temps d'oxydation variables. Les résultats reproduits sur la Fig. 3 indiquent clairement qu'il faut être très prudent lorsque l'on détermine une valeur de l'énergie d'activation.

Les valeurs ici obtenues sont très variables, mais les courbes tracées à partir des valeurs obtenues pour chaque origine considérée convergent toutes vers la même valeur  $E^* = 16\ 000$  cal pour  $x = 1$ .

#### IV OXYDATION DE TiO

##### (A) Oxydation en température linéairement croissante

La courbe (1) de la Fig. 4 est la reproduction du thermogramme enregistré. On y relève nettement la présence de deux régimes d'oxydation différents. Le premier correspondrait à la partie rectiligne, le second à la partie courbe; il est intéressant de noter que la fin de la partie rectiligne correspondrait théoriquement à la formation de  $Ti_2O_3$ .

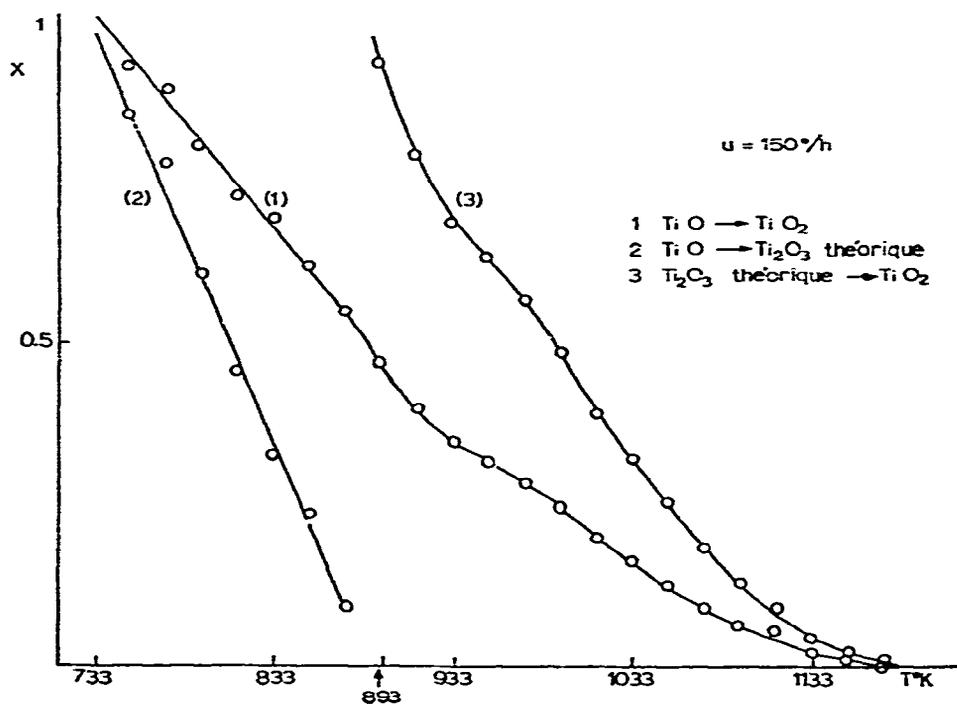


Fig. 4. Courbe TG obtenue en température linéairement croissante pour l'oxydation de TiO.

La courbe considérée dans son ensemble conduirait à une valeur de l'énergie d'activation de 10 845 cal; étudiée comme étant constituée de deux réactions distinctes, les valeurs de  $E^*$ , qui en découlent, seraient  $E_1^* = 24\ 320$  cal pour la première partie et  $E_2^* = 14\ 375$  cal pour la seconde.

**(B) Oxydation isotherme**

Nous avons dans ce cas repris l'étude isotherme afin de contrôler si le phénomène observé en température linéairement croissante se retrouvait. Les courbes enregistrées ont été considérées dans leur ensemble et un supposant la formation intermédiaire de  $Ti_2O_3$ .

Mais l'étude de ces isothermes, comme nous allons le dire pour chacune d'elles, est très difficile; aucune loi n'est rectiligne et les énergies qui peuvent en être déduites sont, semble-t-il, sans grande signification.

Nous avons cependant tenu à en signaler quelques-unes car elles ne sont pas sans rappeler l'oxydation du titane.

Les températures considérées sont : 405°C, 450°C, 470°C et 520°C (Figs. 5-7).

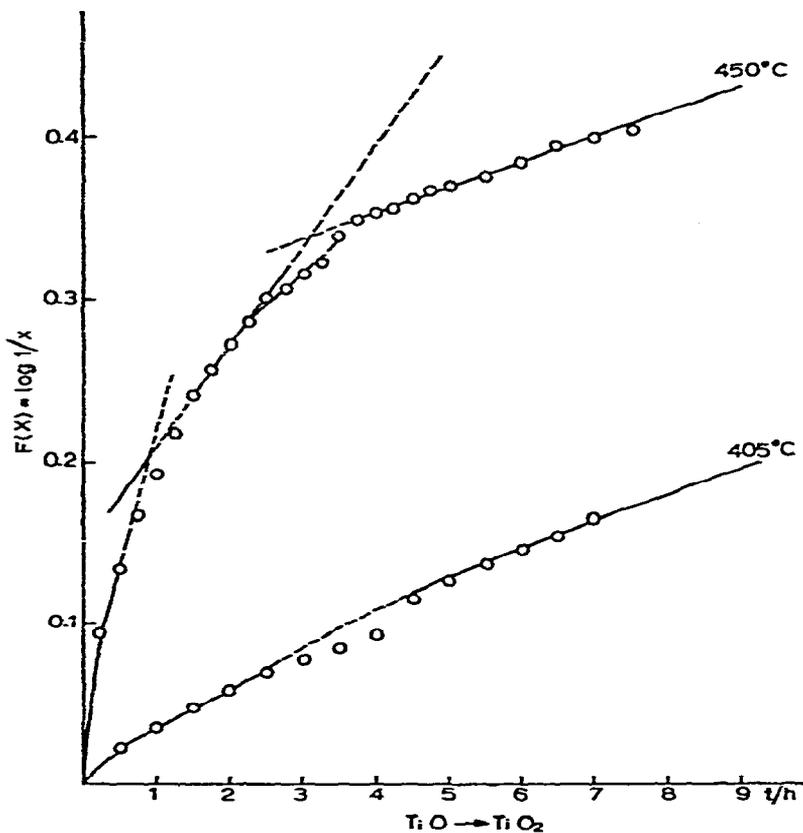


Fig. 5. Courbes TG isothermes obtenues pour l'oxydation de  $TiO$  en considérant l'oxydation dans son ensemble.

(1) *Isotherme 405°C.* L'oxydation de  $TiO$  à des températures inférieures à 405°C n'est pas nulle, mais elle est très faible. Nos mesures sont, pour ces températures, trop imprécises pour être notées ici.

A 405°C, l'oxydation suivie pendant 3 jours est régulière mais si, au début, elle

est relativement importante, par exemple 12 mg pour 3 h, au bout de trois jours l'oxydation est de 1 mg pour 3 h.

Aucune loi classique telle que  $F(x) = x^2$ ,  $\log 1/x$ ,  $1 - x^{1/3}$ ,  $1 - x^{2/3}$ , ne semble régir cette oxydation. Pour chacune de ces fonctions, on obtient une succession de segments de droite; cependant la loi parabolique est nettement à rejeter. La loi logarithmique peut être choisie, aussi bien que  $F(x) = 1 - x^{1/3}$  ou  $1 - x^{2/3}$ .

(2) *Isotherme 450°C.* Là aussi le choix pour la fonction  $F(x)$  est difficile.

Pendant les premières heures de l'oxydation, chaque fonction ne permet d'aligner que quelques points. La fonction  $F(x) = x^2$  est régulière mais n'est rectiligne qu'après 3 h d'oxydation.

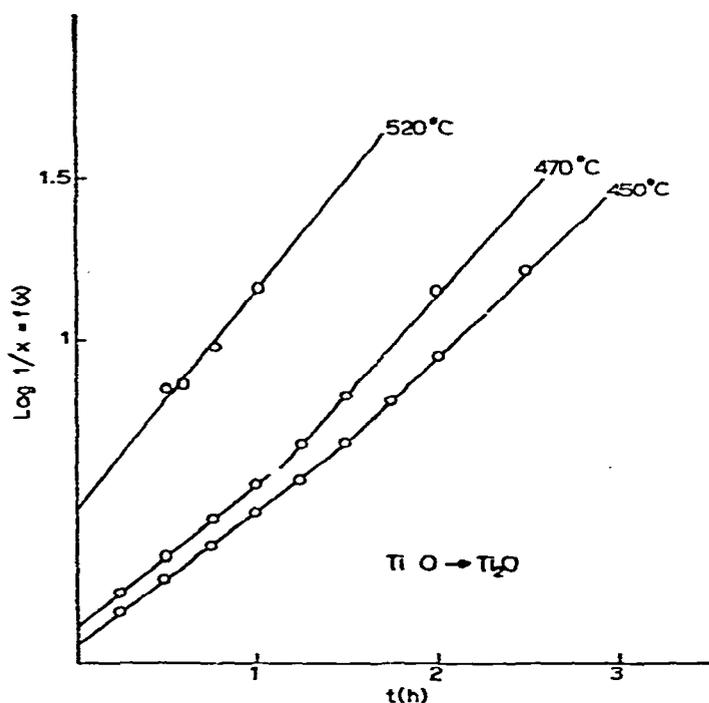


Fig. 6. Courbes TG isothermes obtenues pour l'oxydation de TiO en supposant que la réaction  $\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$  existe.

Nous avons alors pensé étudier la courbe isotherme en deux temps (la première étude correspondant aux trois premières heures).

Pour cette première phase,  $1 - x^{1/3}$  semble mieux convenir que  $\log 1/x$ . La représentation n'est cependant rectiligne que pendant la première heure.

Pour la deuxième partie, on retrouve la même difficulté que précédemment. La fonction parabolique ne convient pas et on obtient des segments de droite avec tous les types de fonction.

(3) *Isotherme 470°C.* L'oxydation est au début relativement rapide. 500 mg fixent, en 3 h, 60 mg d'oxygène, mais ensuite en 45 h, 80 mg sont fixés.

Aucune fonction n'est rectiligne. Cependant, en considérant l'oxydation en deux étapes, les fonctions  $\log 1/x$  et  $1-x^{1/3}$  sont linéaires pendant 2 h.

Les fonctions  $1-x^{1/3}$ ,  $\log 1/x$  et  $1-x^{1/2}$  sont nettement rectilignes pour la deuxième étape, de même que  $x^2$ .

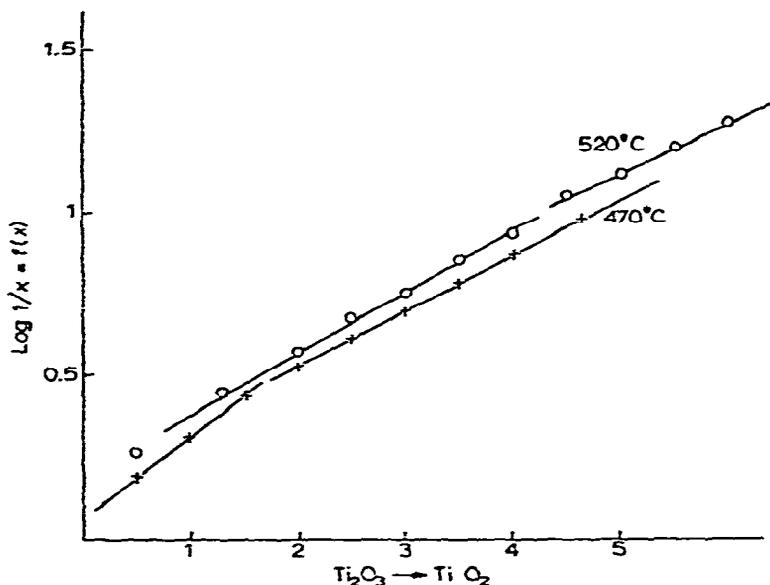


Fig. 7. Courbes TG isothermes obtenues pour l'oxydation de TiO en supposant que la réaction  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$  existe.

(4) *Isotherme 520°C.* L'échantillon mis brutalement à 520°C accuse immédiatement un accroissement de poids de 38 mg, alors que cet accroissement n'est que de 57 mg pendant les 30 h qui suivent.

Ici les fonctions sont bien rectilignes, que l'on considère l'oxydation enregistrée en une ou deux étapes.

(5) *Résultats obtenus.* Nous avons, à l'aide de ces isothermes, déterminé plusieurs droites d'Arrhenius et déduit les valeurs des énergies d'activation correspondantes (Tableau 1).

*Discussion des résultats obtenus.* Les résultats obtenus, en oxydant du  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  seul ou un mélange de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ , sont très semblables.

Au début de l'oxydation, l'énergie d'activation serait de l'ordre de 16 à 17 000 cal, puis passerait par une valeur maximale d'environ 25 000 cal, pour ensuite être égale à environ 9 000 cal.

L'oxydation de TiO conduit également aux mêmes résultats: globalement, en considérant la transformation de TiO en  $\text{TiO}_2$ ,  $E^*$  serait de l'ordre de 10 000 cal, alors que la transformation de TiO en un  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  hypothétique aurait une énergie de 25 000 cal, l'oxydation de ce " $\text{Ti}_2\text{O}_3$ " en  $\text{TiO}_2$  nécessitant une énergie d'activation de 15 000 cal.

TABLEAU 1

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES DIFFÉRENTES VALEURS DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION (cal) OBTENUES

<i>Isothermes</i>	<i>Température linéairement croissante</i>				
TiO	41 000	12-14 000		24 320	
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			10 845		
	26 900			14 375	16 000
	7 000	9 000			25 000
TiO <sub>2</sub>					9 000

Il faut remarquer que la valeur de 15 000 cal se trouve : au début de la transformation de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>, à la fin de la transformation de TiO en TiO<sub>2</sub>; et que la valeur de l'ordre de 25 000 cal se retrouve : au milieu de l'oxydation de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>, au milieu de l'oxydation de TiO en Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dans tous les cas, en fin d'oxydation, on a une énergie de l'ordre de 10 000 cal.

On peut rappeler que la valeur de 27 000 cal a été trouvée dans les premiers temps de l'oxydation du titane et a été définie comme la valeur de l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène dans le titane.

Ainsi l'oxydation des sous-oxydes de titane ressemble étrangement à l'oxydation du titane, elle se fait en trois étapes quel que soit l'oxyde considéré. De plus, l'allure des isothermes enregistrées dans le cas de l'oxydation de TiO semble indiquer que la couche d'oxyde formée serait périodiquement brisée.

Ainsi l'oxydation du titane ou de ses sous-oxydes conduit toujours immédiatement à la formation d'une couche de TiO<sub>2</sub>, et l'étude en est difficile, car cette couche se brise à partir d'une certaine épaisseur et des réactions inter-faciales apparaissent alors sur une surface très difficile à définir.

#### CONCLUSION

Les auteurs qui ont déjà suivi l'action de l'oxygène sur le titane ont toujours identifié entre la couche de TiO et celle de TiO<sub>2</sub> une couche de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxydation de TiO en TiO<sub>2</sub> se fait donc toujours par l'intermédiaire de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On est donc amené à dire que la prise en charge de l'oxygène par l'oxyde Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ferait avec une énergie de 16 000 cal, ensuite on aurait un phénomène de diffusion avec  $E^* = 26\ 000$  cal;  $E^* = 9\ 000$  cal serait attribuée à un phénomène d'inter-face entre TiO<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Ehrlich, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 363.
- 2 M. J. Martin, *Thèse de spécialité*, Poitiers, 1968.
- 3 J. Saint-Georges et G. Garnaud, *J. Therm. Anal.*, 5 (1973) 577.
- 4 G. Garnaud, *J. Therm. Anal.*, sous presse.
- 5 G. Garnaud, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 267.