

REMARQUES SUR LA CINÉTIQUE DE L'OXYDATION À L'AIR DU MONOXYDE DE TITANE

M. J. BLAIS, B. BEDEN ET G. VALENSI

*Laboratoire de Thermodynamique chimique et Electrochimie de l'Université,
40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 22 septembre 1975)

ABSTRACT

Thermogravimetric results on the oxidation of TiO by air obtained by one of the authors (M. J. Blais) and untimely exploited by Garnaud¹ are placed in bibliographical outline, described more in detail and carefully rediscussed.

RÉSUMÉ

Prématurément exploités par Garnaud¹, les résultats thermogravimétriques de l'un des auteurs (M. J. Blais) sur l'oxydation de TiO à l'air, sont situés dans leur cadre bibliographique, décrits plus en détail et rediscutés attentivement.

INTRODUCTION

Dans un mémoire récent¹, Garnaud a tenté d'interpréter les résultats expérimentaux qu'a obtenus l'un de nous² par voie thermogravimétrique, sur l'oxydation à l'air des oxydes inférieurs du titane. Cette publication, pour le moins anticipée et qui ne s'étaye d'ailleurs sur aucune donnée bibliographique, n'a ni tenu compte de certains aspects des dits résultats, ni même situé la question dans un contexte théorique plus général.

Nous nous sommes donc proposés, tout en rectifiant quelques erreurs, de combler de telles lacunes. Ces problèmes étant cependant difficiles, nous n'étudierons ici que l'oxydation de TiO, celles de Ti₂O₃ seul, ainsi que des mélanges Ti₂O₃ + TiO₂ étant réservées à une analyse ultérieure.

PRÉCÉDENTS TRAVAUX

Rappelons (Fig. 1) le diagramme thermique du système titane–oxygène, tel que l'ont synthétisé de Vries et Roy³ d'après diverses données expérimentales.

Quel que soit le corps de départ (Ti ou oxyde inférieur), l'équilibre en présence d'oxygène implique la phase quadratique légèrement hypo-stoechiométrique TiO_{2-x} (0 < x < 0,1), de structure anatase au-dessous de 780°C et rutile au-dessus, jusqu'à

son point de fusion situable vers 1800°C. S'il y a excès d'oxygène sous une atmosphère, elle prend exactement la composition TiO_2 .

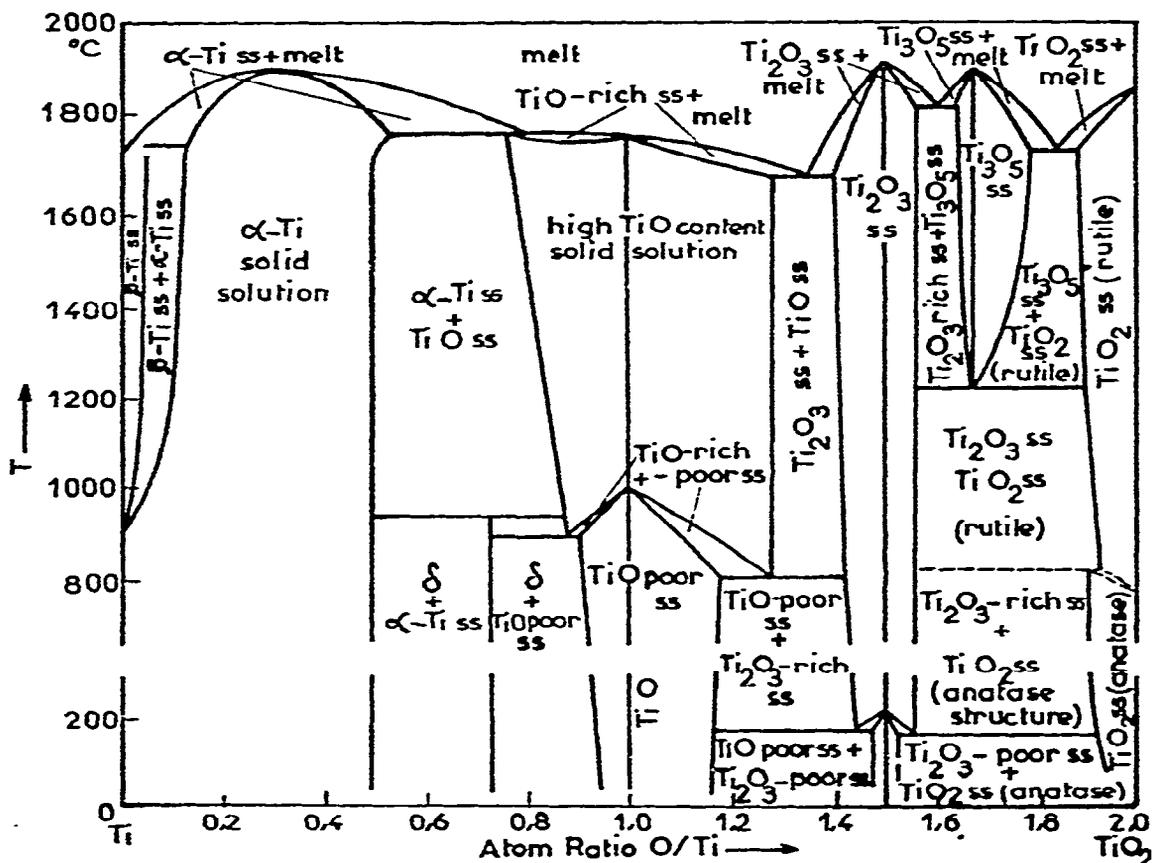


Fig. 1. Diagramme probable de phases du système Ti-TiO₂ selon de Vries et Roy³.

Quant au monoxyde de titane (phase de départ dans le présent travail), c'est une solution solide TiO_y , de structure cubique, dont les limites sont plus voisines au-dessous d'un point de transformation vers 1000°C ($0,9 < y < 1,2$) qu'au-dessus ($0,8 < y < 1,3$) et ceci jusqu'à son point de fusion propre, également situable vers 1800°C. Au-dessous de 1200°C (condition effective de nos expériences) l'oxyde intermédiaire Ti_2O_3 , hexagonal et quasi-stoechiométrique, est seul thermodynamiquement possible.

Du point de vue *cinétique*, les domaines fins des compositions des phases TiO_{2-x} et TiO_y , compliquent *a priori* l'interprétation selon l'un de nous⁴ du mécanisme des réactions hétérogènes $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightarrow C_{\text{solide}}$ quand elles sont susceptibles de fournir deux produits *stables* C, AB_n et $\text{AB}_{n'}$ ($n' > n$): en cours d'évolution, l'on peut cependant *ici* s'attendre soit à la seule couche recouvrante anatase TiO_{2-x} (aux températures relativement peu élevées), soit à la superposition des deux couches

Ti₂O₃ hexagonale et TiO_{2-x} anatase (aux températures intermédiaires), soit à la seule couche Ti₂O₃ hexagonale (aux températures relativement élevées). Dans ces deux dernières éventualités, on observerait d'ailleurs dans une *seconde étape*, l'oxydation de Ti₂O₃ en TiO₂.

En fait, les précédents auteurs n'ont étudié que l'oxydation du titane métallique. Au-dessous de 800°C, le revêtement en voie d'édification dans l'oxygène consiste exclusivement en TiO_{2-x}^{5,6}, comme en témoigne l'étude röntgenographique⁷. Selon la région de températures, la loi d'avancement horaire est cependant différente : à surface constante une expression cubique conviendrait au-dessus de 350°C⁸, mais une expression logarithmique au-dessous⁹.

L'expression parabolique classique pourrait cependant aussi s'adapter entre 250 et 600°C, avec cette réserve que la vitesse initiale serait alors anormalement grande¹⁰. Au-dessus du point de transformation anatase-rutile, l'expression linéaire connue conviendrait par ailleurs parfaitement^{11,12}.

Ces constatations, qui impliquent les natures lentes de l'oxydation de Ti en TiO par Ti₂O₃ comparativement à celle de TiO en Ti₂O₃ par TiO₂, ainsi que de l'oxydation de TiO en Ti₂O₃ par TiO₂ comparativement à celle de Ti₂O₃ en TiO₂ par O₂, autorisent semble-t-il la supposition qu'aux températures modérées, bien que la loi d'évolution soit compliquée, l'oxydation de TiO en TiO_{2-x} s'effectue en une seule étape, presque exclusivement génératrice de la couche TiO_{2-x}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Conditions opératoires

L'oxyde TiO utilisé est un produit « Alfa » dont nous avons précédemment contrôlé la pureté au moyen de ses paramètres cristallographiques¹³.

L'oxydation à l'air de diverses prises d'essais de 0,5 g environ a été suivie au moyen d'une thermobalance Chevenard-Adamel, Type TH 59, Modèle IC⁴, d'une part en température linéairement croissante, d'autre part isothermiquement.

Chaque expérience a été répétée au moins une fois : sa reproductibilité est effective. Notons cependant que l'état mécanique des échantillons a été celui de poudres finement rebroyées au mortier d'agate, puis introduites dans un creuset cylindrique en silice, sans calibrage dimensionnel.

Thermogrammes en température linéairement croissante

Nous avons comparé (Fig. 2) entre 100°C (seuil pratique de la réaction) et 1050°C (maximum compatible avec le four employé), les diagrammes obtenus aux vitesses d'ascension thermique respectives, 30 K h⁻¹ et 150 K h⁻¹. La première, qui aboutit à la composition limite TiO₂, n'accuse pas d'accident ; la seconde, qui aboutit aussi à cette composition, accuse par contre une discontinuité à 480°C, l'absorption d'oxygène passant brusquement de 0,10 à 0,24 at.-g d'O par mole TiO. Elle manifeste d'ailleurs aussi de légères ondulations à 540 et 625°C lesquelles, bien que reproductibles, ne correspondent à aucune composition stoechiométrique. Nous n'avons

pas cherché à les interpréter : des contrôles röntgenographiques ont en effet été pratiqués sur des échantillons « trempés » à partir de températures convenablement échelonnées et seules les phases TiO_y et TiO_{2-x} y apparaissent. Conformément au diagramme de la Fig. 1, la seconde présente effectivement la structure anatase au-dessous de 780°C et la structure rutile au-dessus.

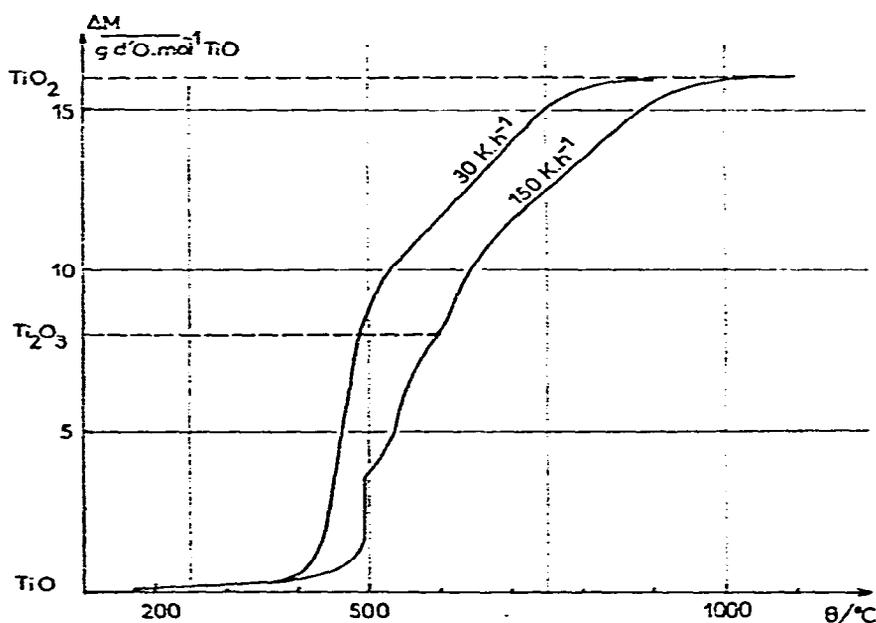


Fig. 2. Thermogrammes d'oxydation de TiO à l'air entre 100 et 1050°C aux vitesses de chauffe 30 et 150 K h^{-1} : variation thermique de la masse d'oxygène absorbée par mole initiale.

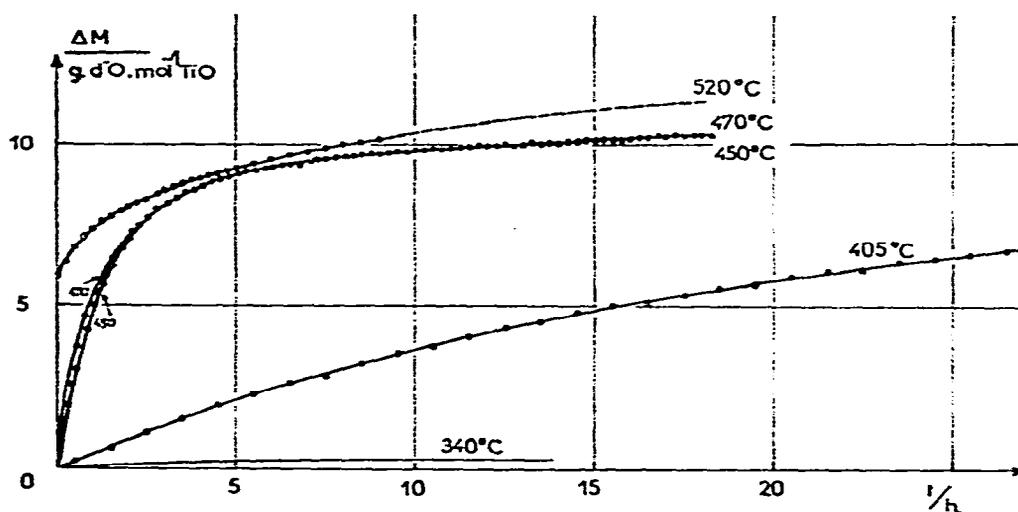


Fig. 3. Isothermes d'oxydation de TiO à l'air : variation chronométrique de la masse d'oxygène absorbée par mole initiale.

Thermogrammes isothermes

Après avoir vérifié que la vitesse d'oxydation était encore négligeable à 135 et à 235°C, nous avons établi les isothermes d'absorption aux températures successives de 340 (où la vitesse de réaction commence à devenir significative), 405, 450, 470 et 520°C. Ces isothermes sont représentées sur la Fig. 3.

A de telles températures, la réaction n'est pas encore terminée au bout de 30 h, l'examen röntgenographique dénotant effectivement le mélange des phases TiO_2 et TiO_{2-x} , les raies de la première étant d'autant plus faibles que la température est élevée. Au-dessous de 400°C, cependant, on observe exclusivement les raies de TiO_2 .

Le début de l'avancement horaire est toujours linéaire, avec une pente d'autant plus grande que la température est élevée : elle devient pratiquement infinie au-dessus de 500°C et de telles allures s'apparentent sans doute à celles obtenues par Gulbransen et Andrew¹⁰ en oxydant Ti.

INTERPRETATION DES RÉSULTATS

Discussion qualitative

Ainsi se trouvent confirmées les prévisions seion lesquelles, aux températures envisagées, le recouvrement est toujours exempt de la couche Ti_2O_3 , le produit engendré en cours d'évolution ne consistant qu'en la phase TiO_{2-x} , bien que la loi d'avancement horaire soit généralement compliquée : partant de la phase stoechiométrique TiO , il semble, en effet, que dans une première étape, d'autant plus rapide que la température est élevée, cette phase se surcharge en oxygène sans changer de structure, jusqu'à un certain degré de sursaturation, à partir duquel la nouvelle phase TiO_{2-x} commencera à apparaître¹⁵. Au-dessous de 400°C cependant, la vitesse d'édification de la seconde phase étant encore trop petite, seule cette première étape se manifeste, nettement étalée dans le temps et ceci permet de vérifier qu'effectivement

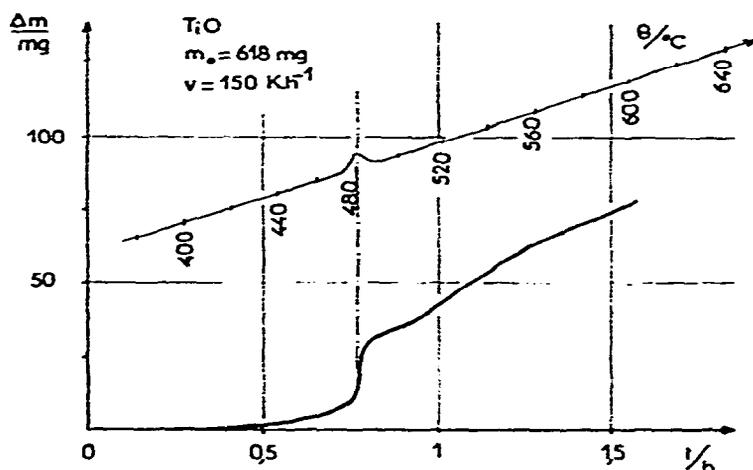


Fig. 4. Thermogramme d'oxydation de TiO à l'air entre 400 et 600°C, à la vitesse de chauffe 150 K h^{-1} : variations chronométriques de la masse ($m_0 = 0,618 \text{ g}$) et de la température.

la maille se contracte progressivement quand augmente la teneur en oxygène, ce qui est conforme à la constatation d'Ehrlich¹⁶. Dans une seconde étape *éventuelle*, succédant presque immédiatement à la première quand elle se manifeste (c'est-à-dire au-dessus de 400°C), la phase TiO_2 , à sa teneur d'équilibre en oxygène, donne naissance en s'oxydant à la phase recouvrante TiO_{2-x} . Il est en outre à remarquer que cette formation, nettement exothermique (ce qui s'accorde avec la sursaturation présumée), donne lieu à une surtempérature initiale, qu'accuse effectivement le thermo-couple, comme on le voit sur la Fig. 4, qui est un agrandissement d'une partie de la Fig. 2, où se trouve aussi représentée l'élévation thermique horaire.

En outre, la discontinuité à 480°C du thermogramme à 150 K h⁻¹ (Fig. 2) est ainsi convenablement expliquée par le passage de la première étape à la seconde. Enfin, la Fig. 5 schématise les corrélations existantes entre thermogrammes (Fig. 2) et isothermes (Fig. 3) : on y comprend, en particulier, pourquoi le gain de masse à l'origine de l'isotherme 520°C se répercute sur le thermogramme à 150 K h⁻¹, mais non pas sur celui à 30 K h⁻¹.

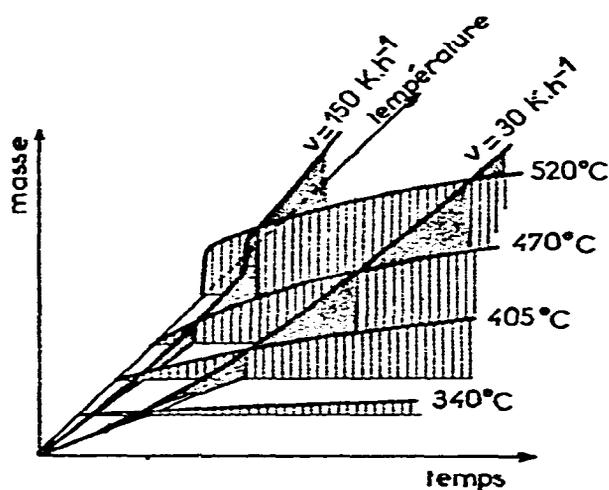


Fig. 5. Avancement de l'oxydation de TiO à l'air. Corrélations entre variations chronométriques de la masse : (a) le long de diverses isothermes; (b) le long de thermogrammes à diverses vitesses de chauffe.

Une dernière remarque : nos expériences sur l'oxydation de TiO ont été effectuées à l'air, c'est-à-dire sous une pression d'oxygène d'environ $\frac{1}{3}$ d'atmosphère; celles des précédents auteurs dont nous avons fait état ont par contre été effectuées dans l'oxygène pur (sous des pressions variées), à partir du titane. D'autres travaux, décrits dans la bibliographie, se rapportent aussi à l'oxydation à l'air du titane⁷ : le revêtement est alors compliqué par la formation possible de nitrures. C'est donc bien aux expériences du premier genre (Ti dans l'oxygène pur) qu'il convient de comparer les nôtres (TiO dans l'air), la génération de nitrures ne pouvant se concevoir par l'action de l'azote sur le monoxyde de titane.

Traitement quantitatif

Pour un traitement quantitatif, nos idées directrices ont été les suivantes :

(a) il convient de considérer *séparément* les cinétiques des deux étapes, la première correspondant à la simple dissolution *homogène* de l'oxygène dans TiO et la seconde à la réaction *hétérogène* de l'oxygène sur TiO₂. Pour cette seconde, l'origine du temps sera rapportée à la discontinuité de pente de la transformée de l'isotherme correspondante.

(b) L'expression *théorique* de la vitesse de la première est a priori compliquée (diffusion *hors régime* d'un gaz dans un solide). Pour une première approximation nous avons donc posé *empiriquement* qu'à de même conditions physiques (P, T), la dite vitesse est de la forme

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$$

k étant une constante isotherme-isobare et α le *degré de dissolution*, c'est-à-dire le nombre d'at.-g O absorbé par mole de TiO à l'instant t , divisé par sa valeur maximale, correspondant à la discontinuité de pente de l'isotherme envisagée. La marche de cette première étape serait donc régie par l'équation

$$g(\alpha) = \log(1-\alpha) = -kt$$

(c) Pour la seconde étape (d'origine décalée, ainsi que nous l'avons vu), compte-tenu des écarts stoechiométriques relativement faibles de la phase TiO_{2-x}, nous l'avons considérée comme un processus mixte conjointement contrôlé par la diffusion à l'intérieur de la dite phase et par une réaction interfaciale (pouvant a priori être interne ou externe), justifiable de la théorie de Billy-Valensi¹⁷. Cette manière de voir paraît en effet en accord, d'une part avec les observations de Gulbransen et Andrew¹⁰, selon lesquels, à surface constante, la loi parabolique ordinaire s'applique après une période initiale anormalement rapide (cela serait notre première étape); d'autre part, avec celles de Davies-Birchenall¹¹ ainsi que de Kornilov¹², selon lesquels la loi devient linéaire au-dessus de 600°C : une loi parabolique mixte paraîtrait dès lors plus généralement applicable.

La Fig. 6 rend compte de l'application ainsi faite à la première étape, aux températures successives de 405 et 470°C : on y voit que la représentation [$g(\alpha), t$] est effectivement rectiligne. La Fig. 7 exprime, par ailleurs, en coordonnées ($\log_{10} k, 1/T$) la variation de la constante de vitesse avec la température. La loi d'Arrhénius y apparaît pratiquement satisfaite et l'énergie d'activation calculée de l'ordre de $E^* \approx 44 \text{ kcal mol}^{-1}$. Cette valeur relativement élevée implique un mécanisme de pénétration *intra-réticulaire*, c'est-à-dire à la faveur des défauts de structure de TiO⁷.

Passant maintenant à l'étude de la seconde étape, conformément à la manière de procéder de Billy et al.¹⁸, nous écrirons (à une même température) l'équation horaire

$$t = EF_E + IF_I + DF_D$$

(E, I, D étant les « constantes de lenteur » respectivement appropriées à la réaction interfaciale externe, la réaction interfaciale interne, la diffusion et F_E , F_I , F_D , les transformées du degré d'avancement α , respectivement appropriées à chacune de ces composantes cinétiques.

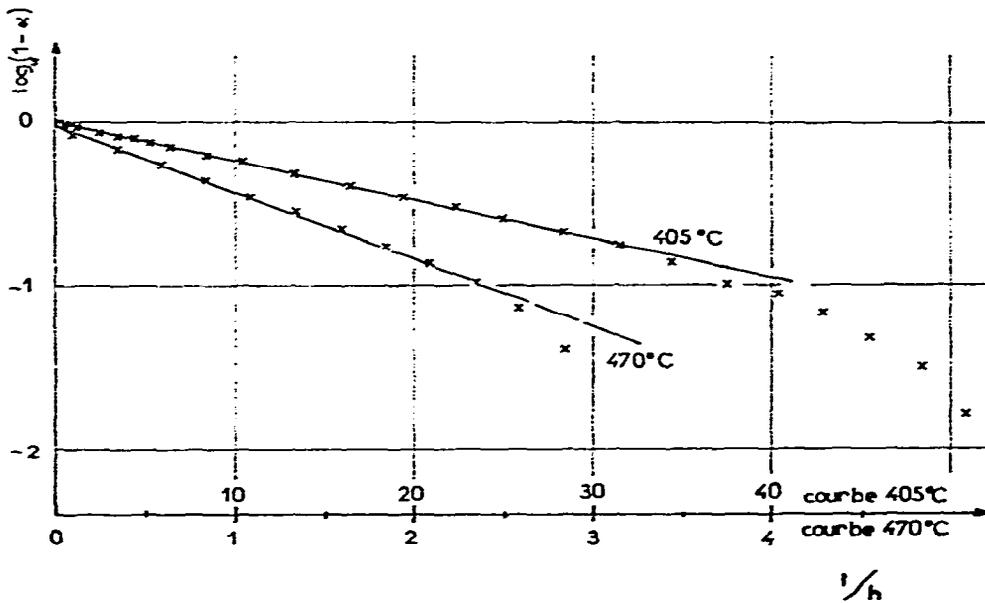


Fig. 6. Isothermes de dissolution de l'oxygène dans TiO : représentation en fonction du temps de la transformée $\log_{10}(1-\alpha)$ du degré d'avancement α .

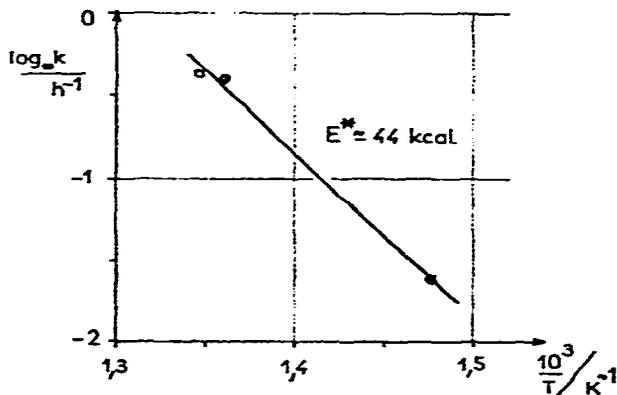


Fig. 7. Variation thermique de la constante de vitesse de dissolution de l'oxygène dans TiO, en coordonnées $(\log_{10} k, 1/T)$.

En régime pseudo-sphérique (échantillon pulvérulent), l'on aurait¹⁷

$$t = \frac{r_0}{V_0(\Delta-1)k_E} \{ [1+(\Delta-1)]^{1/3} \} + \frac{r_0}{V_0k_I} [1-(1-x)^{1/3}] + \\ + \frac{r_0^2}{2V_0k_D} \int \frac{\Delta}{\Delta-1} - (1+x)^{2/3} - \frac{1}{\Delta-1} [1+(\Delta-1)]^{2/3} dx$$

(r_0 = rayon initial moyen; V_0 = volume équivalent du solide initial; Δ = coefficient d'expansion, c'est-à-dire rapport volumique du solide engendré au solide initial; k_E, k_I, k_D = constantes de vitesses des trois processus, interfaciaux externe ou interne et diffusionnel), ce qui explicite les précédents symboles E, F_E , I, F_I , D, F_D .

La valeur *exacte* de Δ influe d'ailleurs relativement peu : nous avons adopté $\Delta = 1,45$, d'après les masses molaires et les densités respectives à 25°C de TiO et TiO₂, soient 63,90 g mol⁻¹; 79,90 g mol⁻¹; 4,93 g cm⁻³; 4,26 g cm⁻³.

Pour discriminer la participation éventuelle des trois composantes, on essaie alors successivement des représentations ($t/F_E, F_D/F_E$) et ($t/F_I, F_D/F_I$).

Conformément aux relations évidentes

$$\frac{t}{F_E} = E + \left(D + I \frac{F_I}{F_D} \right) \frac{F_D}{F_E}$$

$$\frac{t}{F_I} = I + \left(D + E \frac{F_E}{F_D} \right) \frac{F_D}{F_I}$$

si l'une des dites représentations se manifeste rectiligne, cela signifie (à moins qu'il ne s'agisse d'une parallèle à l'axe des abscisses, ce qui n'en impliquerait qu'une seule) que deux composantes concourent seules au mécanisme régulateur. Dans le premier cas, cela serait la diffusion et la réaction interfaciale externe; dans le second, la diffusion et la réaction interfaciale interne. L'ordonnée à l'origine et la pente permettraient alors de déterminer respectivement la constante apparente de la contribution interfaciale et celle de la contribution diffusionnelle.

Notons enfin qu'en vue de situer la nouvelle origine des temps, il est particulièrement commode de figurer les précédentes représentations depuis l'instant zéro proprement dit : l'on obtient une discontinuité de pente très nette, caractérisant le début de la seconde étape et précisant mieux, incidemment, la composition y alors acquise par la phase TiO₂.

Les Figs. 8 et 9 représentent les isothermes 405 et 520°C; on y voit notamment, que le couple *diffusion-réaction externe* est effectivement régulateur lors de la seconde étape.

Les Figs. 10 et 11 procèdent dès lors aux représentations ($t/F_E, F_D/F_E$), rapportées aux nouvelles origines appropriées, aux températures de 470 et 520°C. Elles permettent de déterminer les pourcentages respectifs de chacune des contributions

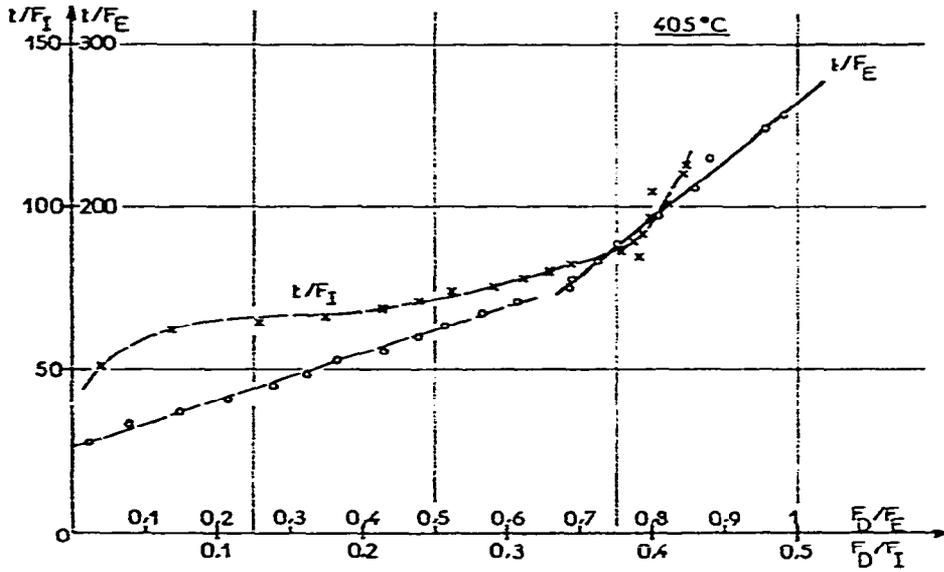


Fig. 8. Représentations $(t/F_E, F_D/F_E)$ et $(t/F_I, F_D/F_I)$ de l'avancement horaire de l'oxydation par l'air de TiO, à 405°C.

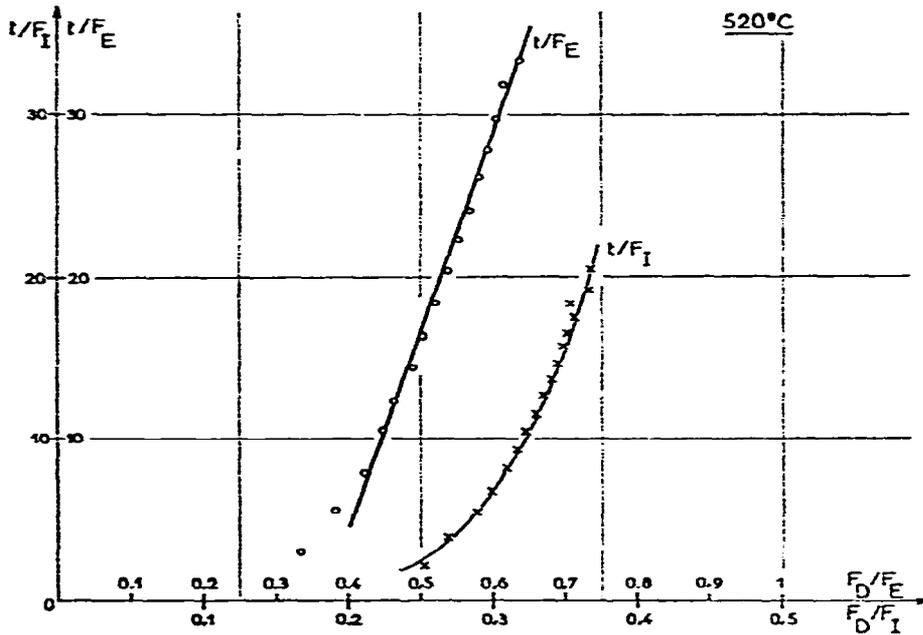


Fig. 9. Représentations $(t/F_E, F_D/F_E)$ et $(t/F_I, F_D/F_I)$ de l'avancement horaire de l'oxydation par l'air de TiO, à 520°C.

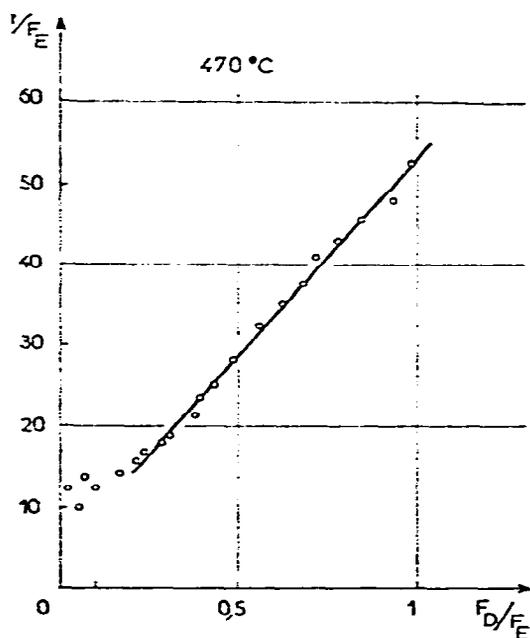


Fig. 10. Représentation corrigée d'origine (t/F_E , F_D/F_E) de la seconde étape de l'oxydation par l'air de TiO, en TiO_{2-x} à 470 °C.

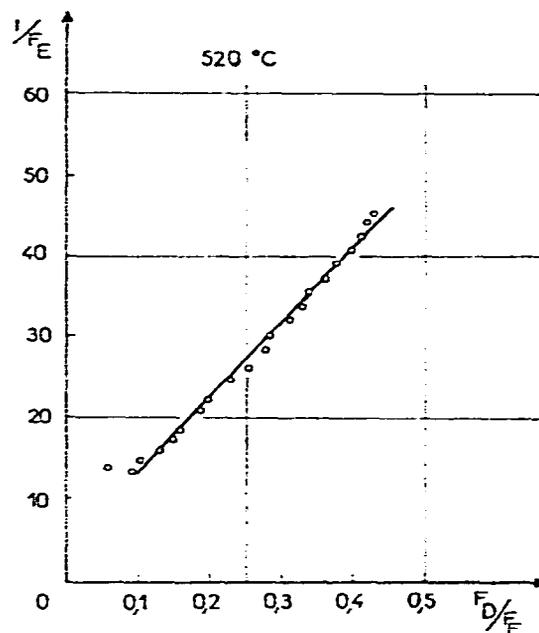


Fig. 11. Représentation corrigée d'origine de la seconde étape de l'oxydation par l'air de TiO, en TiO_{2-x} à 520 °C.

cinétiques, soit : 93% pour la diffusion et 7% pour la réaction externe à 470 °C; 97% pour la diffusion et 3% pour la réaction externe à 520 °C, ceci pour $\alpha=1$.

Enfin, l'énergie d'activation impliquée se manifeste faible (de l'ordre de 5 kcal mol⁻¹) pour la réaction externe et même négative (-14 kcal mol⁻¹) pour la diffusion, ce qui pourrait être attribué à un mécanisme de cheminement de l'oxygène à travers les craquelures de l'oxyde TiO_{2-x} , que provoquerait, selon Jenkins⁶, son éclatement intermittent.

Quoi qu'il en soit, le fait, ainsi mis en évidence que la contribution interfaciale externe s'accélère tandis que la contribution diffusionnelle se ralentit quand la température s'élève, explique la prédominance (à surface constante), d'une loi d'évolution purement linéaire à des températures suffisamment élevées^{11,12}.

CONCLUSION

Les difficultés d'interprétation du mécanisme de l'oxydation du titane et de ses oxydes inférieurs étaient évidemment à attendre des structures non stoechiométriques et relativement compliquées des couches recouvrantes thermodynamiquement autorisées.

L'application quantitative aux résultats expérimentaux de l'un de nous² d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, apporte cependant une première approximation certainement suggestive.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Garnaud, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 277.
- 2 M. J. Blais, Laboratoire de Chimie I de l'Université de Poitiers, Travaux en cours.
- 3 R. C. de Vries et R. Roy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 33 (1954) 370.
- 4 G. Valensi, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 203 (1936) 1354; *Rev. Métall.*, 45 (1948) 205; *Pittsburgh Intern. Conf. on Surface Reactions*, Corrosion Publ. CO, Pittsburgh, 1948, p. 156; *Met. Corros.*, 15 (1950) 283.
- 5 J. W. Hickman et E. A. Gulbransen, *J. Anal. Chem.*, 20 (1948) 158.
- 6 E. A. Jenkins, *J. Inst. Met.*, 82 (1953-54) 213; 84 (1955-56) 1.
- 7 P. H. Morton et W. M. Baldwin, *Trans. Am. Soc. Met.*, 44 (1952) 1004.
- 8 J. T. Waber, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 734.
- 9 P. Kofstad et K. Hauffe, *Werkst. Korros.*, 7 (1956) 642.
- 10 E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *Metals Trans.*, 185 (1949) 741.
- 11 M. H. Davies et C. E. Birchenall, *J. Metals*, 3 (1951) 877.
- 12 I. I. Kornilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 185 (1968) 1087.
- 13 M. J. Blais-Martin, *Thèse de spécialité n° 227*, Poitiers, France, 1968, p. 3.
- 14 P. Chevenard, X. Wache et R. de la Tullaye, *Met. Corros.*, 18 (1943) 121.
- 15 U. R. Evans, *Pittsburgh Intern. Conf. on Surface Reactions*, Corrosion Publ. CO, Pittsburgh, 1948, p. 71.
- 16 P. Ehrlich, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 363; *Z. Anorg. Chem.*, 247 (1941) 53.
- 17 M. Billy et G. Valensi, *Proc. CITCE*, Vol. 6, Butterworths, London, 1955, p. 371. *J. Chim. Phys.*, 53 (1956) 832.
- 18 M. Billy, G. Goursat et P. Raynaud, *J. Chim. Phys.*, 71 (1974) 37.