



HAL
open science

Mécanismes de formation par voie aérosol de particules sphériques de taille contrôlée

Olivier Amiel

► **To cite this version:**

Olivier Amiel. Mécanismes de formation par voie aérosol de particules sphériques de taille contrôlée : Application à la préparation d'oxydes, caractérisation et comportement au frittage. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10549 . tel-01229453

HAL Id: tel-01229453

<https://theses.hal.science/tel-01229453>

Submitted on 23 Nov 2015

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Olivier Amiel

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences des Matériaux

Mécanismes de formation par voie aérosol de particules sphériques de taille contrôlée. Application à la préparation d'oxydes, caractérisation et comportement au frittage

Soutenue le : 14 Mai 1992

Devant la commission d'examen formée de :

M. P. HAGENMULLER
M. E. ARQUIS
M. J. ETOURNEAU
M. J.-M. HEINTZ
M. R.A. LAUDISE
M. J. LIVAGE
M. P. MIRABEL
M. A. ROUSSET
M. R. SALMON

Président
Examineur(s)

A Frédérique pour son soutien et sa patience

A mes parents

A Cathy et Christophe

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS.

Que Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Messieurs les Professeurs Jacques LIVAGE et Abel ROUSSET ont bien voulu me consacrer un peu de leur temps précieux pour juger ce travail, je les en remercie très sincèrement.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Philippe MIRABEL, Directeur du Laboratoire de Physico-chimie de l'Atmosphère (Université de Strasbourg) pour sa disponibilité et ses compétences. Sa collaboration a permis de mener à bien l'étude des mécanismes de formation de l'aérosol.

Monsieur Eric ARQUIS du Laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et des Ecoulements Réels (Maître de Conférence à l'ENSCP de Bordeaux I) m'a apporté une aide précieuse pour la modélisation des phénomènes de transport. Sa collaboration a toujours été efficace et sympathique. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Jean-Marc HEINTZ, Chargé de Recherches au CNRS, pour ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et ses nombreux conseils. Je tiens à l'assurer de ma très profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur le Professeur Roger SALMON qui a dirigé mes recherches avec beaucoup de compétences et de disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur R.A. LAUDISE, Directeur de Recherches à BELL TELEPHONE LABORATORIES, a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury de thèse, je l'en remercie très vivement.

Mes très sincères remerciements vont également à Messieurs les Professeurs Jean-Pierre BONNET et Marc ONILLON ainsi qu'aux doctorants du groupe pour leur soutien amical et pour l'ambiance agréable qu'ils ont su faire régner : Christophe , Pierre, Elisabeth et Zhigao. Une mention particulière à Mademoiselle Nathalie DOLET pour ses qualités humaines et sa disponibilité. Je lui exprime toute mon amitié.

Je ne saurais oublier tous les membres du laboratoire, permanents ou non, pour leur aide et leur aimable collaboration durant ces trois années. Merci à tous.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION	4
CHAPITRE I: PRESENTATION DU PROCESSUS DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL	5
I-1- PRINCIPAUX PROCEDES DE SYNTHESE DE POUDRES	6
I-1-1- Précipitation contrôlée à partir de solutions	6
I-1-2- La méthode Sol-Gel	7
I-1-3- La voie gazeuse	7
I-1-4- La synthèse solvothermale	9
I-2- METHODES DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL	9
I-2-1- Atomisation Haute Température	10
I-2-2- Réactions liquide-gaz	10
I-3- DESCRIPTION DE LA PREPARATION	12
I-4- LES PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENCANT LA PREPARATION	14
I-4-1- Concentration initiale C du précurseur	14
I-4-2- Débit du gaz vecteur Q	14
I-4-3- Température de la sphère T_s	15
I-4-4- Température du tube de condensation T_c	15
I-4-5- Température de la cellule d'hydrolyse T_h	15
I-5- TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	15
I-5-1- La microscopie électronique	16
I-5-2- Analyse radiocristallographique	16
I-5-3- Analyses thermiques	16
I-5-4- Analyse granulométrique	17
I-5-5- Mesure de surface spécifique	18
I-5-6- Mesure de densité	18
I-5-7- Analyse par spectroscopies	18
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	19
CHAPITRE II: MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSPORT INTERVENANT DANS LE PROCESSUS DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL	
II-1- INTRODUCTION	24
II-2-MISE EN EQUATIONS ET HYPOTHESES	24
II-2-1- Position du problème	24
II-2-2- Hypothèses et équations générales de conservation	25
II-2-3- Adimensionnalisation	26
II-2-4- Conditions aux limites	28
II-3-METHODOLOGIE NUMERIQUE	30
II-3-1- Description du maillage	30
II-3-2- Méthode de résolution	32

II-4- ETUDE DES ECOULEMENTS ET DES TEMPERATURES DANS LA SPHERE DE CHAUFFAGE	35
II-4-1- Nature des écoulements	35
II-4-2- Profil de température	40
II-5- ETUDE DES ECOULEMENTS ET DES TEMPERATURES DANS LE TUBE DE CONDENSATION	43
II-5-1- Conditions d'entrée	44
II-5-2- Influence du type de profil de vitesse initial	44
II-5-3- Résultats et discussion	46
II-6- CONCLUSIONS	51
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	53
CHAPITRE III: MATERIAU D'ETUDE : L'OXYDE DE TANTALE Ta ₂ O ₅	54
III-1- CHOIX DU MATERIAU : PROPRIETES ET STRUCTURE DE L'OXYDE DE TANTALE	55
III-1-1- Propriétés de l'oxyde de tantale	55
III-1-2- Structures de l'oxyde de tantale	55
III-2- PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENCANT LA TAILLE ET LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES	57
III-2-1- Caractéristiques physico-chimiques du précurseur	57
III-2-2- Influence de la concentration initiale C du précurseur	58
III-2-3- Influence du débit du gaz vecteur Q	60
III-2-4- Influence de la température de la sphère T _s	66
III-2-5- Influence de la température du tube de condensation T _c	67
III-2-6- Influence de la température de la cellule d'hydrolyse T _h	69
III-2-7- Sélection de la partie centrale de l'aérosol	72
III-3- CARACTERISATION DES POUDRES PREPAREES	75
III-3-1- Analyse par diffraction des rayons X	75
III-3-2- Microscopie électronique à balayage et à transmission	75
III-3-3- Mesure de surface spécifique	77
III-3-4- Analyses thermiques	83
III-3-5- Analyses par spectroscopies	86
III-3-5-1- Infra-rouge	86
III-3-5-2- Résonance magnétique nucléaire	88
III-3-6- Formulation chimique de l'oxyde de tantale brut de préparation	90
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	91
CHAPITRE IV: PREPARATION D'OXYDES MIXTES : ETUDE DE DEUX VOIES D'ELABORATION PARALLELES	93
IV-1- INTRODUCTION	94
IV-2- VOIE AEROSOL	94
IV-2-1- Conditions requises pour la préparation	94
IV-2-2- Exemples d'oxydes mixtes préparés par voie aérosol	95
IV-2-3- Les tantalates de lithium	97
IV-2-3-a- Conditions de préparation des particules	97
IV-2-3-b- Interprétation des résultats expérimentaux	98
IV-2-4- Particules composites : tentatives de coating	100

IV-3- VOIE MIXTE AEROSOL - ORGANOMETALLIQUE	105
IV-3-1- Intérêt de la méthode	105
IV-3-2- Principe de la méthode	105
IV-3-3- Résultats expérimentaux	108
IV-3-4- Proposition d'un mécanisme réactionnel	110
IV-3-5- Application de cette méthode de préparation à l'élaboration d'un oxyde triple : $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$	
Mise en évidence et caractérisation d'une nouvelle variété cristallographique	112
IV-3-5-a- Préparation	112
IV-3-5-b- Etude cristallographique	112
IV-3-5-c- Discussion	117
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	 120
 CHAPITRE V: ETUDE DE LA DENSIFICATION DE POUDRES DE Ta_2O_5 PREPAREES PAR VOIE AEROSOL	 122
V-1- INTRODUCTION	123
V-2- ANALYSE DILATOMETRIQUE	123
V-2-1- Préparation des échantillons	123
V-2-2- Comportement des poudres lors de la compaction	124
V-3- INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE INTERNE DES PARTICULES SUR LEUR FRITTAGE	126
V-3-1- Résultats de l'étude dilatométrique	126
V-3-2- Interprétation des résultats expérimentaux	129
V-3-2-a- Différences dans le processus de densification des échantillons P_1 , P_2 et P_3	129
V-3-2-b- Mécanisme de densification proposé	135
V-3-2-c- Modèle de COBLE	137
V-4- INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LE FRITTAGE	141
V-4-1- Résultats de l'étude dilatométrique	141
V-4-2- Interprétation des résultats expérimentaux	143
V-5- CONCLUSION	144
 BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	 145
 CONCLUSIONS	 147
 ANNEXE 1 : ANALYSE GRANULOMETRIQUE	 150
I- LES DIFFERENTS DIAMETRES UTILISES	151
II- REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES	151
II-1- Histogramme ou distribution différentielle	151
II-2- Distribution cumulée	153
III- REPRESENTATIONS MATHEMATIQUES D'UNE DISTRIBUTION	153
III-1- Distribution de type normale	153
III-2- Distribution de type log-normale	155

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE Ta(OEt)₅ et de iPrOH	156
I- ETHANOLATE DE TANTALE Ta(OEt) ₅	157
II- PROPANOL-2 iPrOH	158
III- EXPRESSION DE LA PRESSION DE VAPEUR P EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	158
BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 2	159
ANNEXE 3 : DESCRIPTION DU PROCESSUS DE NUCLEATION HOMOGENE EN PHASE VAPEUR	160
I- ASPECT THERMODYNAMIQUE	163
I-1- Enthalpie libre de formation des embryons	163
I-2- Taille critique d'embryon et équation de KELVIN	167
II- ASPECT CINETIQUE	171
II-1- Vitesse de croissance et d'évaporation des embryons	171
II-2- Croissance des embryons	172
II-3- Cas de l'état d'équilibre contraint	173
II-4- Etat stationnaire	174
III- DESCRIPTION DU PROCESSUS DE CROISSANCE DES GOUTTELETTES	178
III-1- Régime de croissance moléculaire	178
III-2- Régime de croissance diffusionnel	179
III-3- La théorie de croissance de FUKUTA et WALTER	179
BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 3	182
ANNEXE 4 : LISTE DES SYMBOLES	184
LISTE DES FIGURES	189
LISTE DES TABLEAUX	194
BIBLIOGRAPHIE GENERALE (PAR ORDRE ALPHABETIQUE)	196

•Par souci de simplification, les abréviations suivantes ont été utilisées :

Et = C₂H₅

iPr = (CH₃)₂ - CH

•La bibliographie est classée par chapitre (le premier chiffre de chaque référence désigne le numéro du chapitre). Il existe également une bibliographie générale (par ordre alphabétique) à la fin de la thèse.

Un classement analogue a été adopté pour les figures et les tableaux.

INTRODUCTION

Le développement de matériaux de haute technicité nécessite une parfaite reproductibilité de leurs propriétés, ce qui implique le contrôle des divers paramètres d'élaboration définissant la microstructure. Parmi ceux-ci la pureté et l'homogénéité chimique, la morphologie et la distribution de taille des particules des poudres de départ s'avèrent indispensables à maîtriser.

Le besoin de procédés de synthèse permettant d'élaborer des poudres vérifiant ces critères s'est fait ressentir dans de nombreux domaines d'application comme la catalyse, l'optique ou le magnétisme pour citer quelques exemples. Ces méthodes de préparation par chimie douce ou chimie fine ont eu un impact vraiment important dans le domaine des matériaux céramiques.

Le rôle primordial joué par les propriétés d'une poudre dans la détermination des propriétés mécaniques, thermiques ou électroniques des matériaux céramiques a été clairement démontré. RHODES (1) et BARRINGER (2) ont montré que la diminution des défauts de compaction, liés aux caractéristiques de la poudre de départ, augmentait l'aptitude au frittage. Selon BARRINGER (3), des particules sphériques, monodisperses et non agglomérées permettent la préparation de céramiques dont la microstructure avant frittage est uniforme en taille et distribution de taille de pores. D'un point de vue théorique ces types de poudre constituent des systèmes expérimentaux pour lesquels des modèles mathématiques peuvent être établis pour conduire à une meilleure compréhension des mécanismes de frittage. De cette manière, des

températures de densification plus basses et des compacités plus élevées pourront être obtenues (4).

La poudre idéale serait donc constituée de particules sphériques, non agglomérées, de composition parfaitement contrôlée et de taille uniforme, typiquement dans la gamme 0.1-1 μm (5). Alors que le débat reste ouvert pour savoir si une poudre monodisperse est vraiment optimale, il est clair que le contrôle des paramètres morphologie, taille et distribution de taille des particules, composition est primordial pour le développement de matériaux céramiques à haute valeur ajoutée.

Ces nouveaux concepts sont à l'origine de l'intérêt porté, ces dernières années, aux nombreuses méthodes d'élaboration des solides pulvérulents. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au procédé de préparation par voie aérosol car il permet d'obtenir des poudres possédant les caractéristiques définies précédemment. Les objectifs de ce travail de thèse étaient les suivants:

- mettre au point cette méthode de préparation au Laboratoire de Chimie du Solide.
- comprendre et contrôler les différents phénomènes physiques et chimiques intervenant lors de la synthèse.
- élaborer et caractériser des particules d'oxydes simples et mixtes.
- déterminer les potentialités de cette technique et plus particulièrement étudier l'intérêt des poudres "aérosol" dans le domaine céramique.

Une présentation des principales techniques de préparation de poudres répondant aux caractéristiques précédentes est faite au début du **chapitre I**. Les procédés de préparation par voie aérosol sont plus précisément détaillés dans la suite de ce chapitre et l'accent est mis sur les réactions chimiques entre un aérosol liquide et une vapeur. La présentation du processus de préparation est ensuite suivie d'une approche qualitative de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la formation des particules solides.

Afin de comprendre les différents mécanismes physiques et chimiques intervenant lors de la préparation, nous avons entrepris l'étude théorique des phénomènes de transport et des processus de nucléation et de croissance. Ce travail de modélisation, présenté dans le **chapitre II**, permet de déterminer les paramètres expérimentaux fixant les conditions d'élaboration de la poudre désirée et donc de préparer des particules de taille parfaitement contrôlée.

La synthèse par voie aérosol de poudres d'oxyde de tantale Ta_2O_5 et leur caractérisation font l'objet du **chapitre III**. Celui-ci comprend également l'étude

de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la granulométrie des poudres obtenues. Afin de tester la validité de la modélisation, la taille des particules mesurée expérimentalement est comparée à celle calculée d'après les relations établies précédemment.

Le **chapitre IV** est consacré à la préparation d'oxydes mixtes. Deux voies d'élaboration ont été étudiées: une voie originale mettant en jeu les propriétés même des particules de Ta_2O_5 obtenues précédemment et une voie plus classique utilisant comme précurseur des alcoolates mixtes.

Enfin, les poudres issues de cette méthode de synthèse ayant les caractéristiques requises, une étude du frittage a été entreprise. Les résultats, présentés au **chapitre V**, sont comparés à ceux obtenus avec des poudres élaborées par d'autres procédés. Un mécanisme de densification permettant d'expliquer le frittage des poudres obtenues par voie aérosol est également proposé dans ce dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- 1 RHODES W.H., "Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 64 (1), 19-22 (1981).
- 2 BARRINGER E.A. and BOWEN H.K., "Formation, packing and sintering of monodisperse TiO₂ powders", J.Am.Ceram.Soc., 65 (12), C199-C201 (1982).
- 3 BARRINGER E.A., JUBB N., FEGLEY B., POBER R.L. and BOWEN H.K., "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", (Edited by HENCH L.L. and ULRICH D.R.), New York, 315 (1984).
- 4 YAN M.F., "Advances in ceramics", (Edited by MESSING G.L., MAZDIYASNI K.S., McCAULEY J.W. and HABER R.A.), Westerville, 21, 635 (1987).
- 5 BOWEN H.K., "Basic research needs on high temperature ceramics for energy applications", Mater.Sci.Eng., 44, 1 (1980).

CHAPITRE I

PRESENTATION DU PROCESSUS DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL

I-1- PRINCIPAUX PROCÉDES DE SYNTHÈSES DE POUDRES

Ce paragraphe est consacré à la présentation des différentes techniques d'élaboration de poudre, son but étant de situer la voie aérosol par rapport aux autres méthodes de préparation. L'accent sera mis, dans le paragraphe suivant, sur les méthodes de préparation par voie aérosol et plus particulièrement sur les réactions liquide-gaz que nous avons utilisés dans ce travail.

I-1-1- Précipitation contrôlée à partir de solutions

La formation de précipités résultant d'un processus de nucléation et de croissance (théorie de LA MER et DINEGAR), la composition, la concentration de la solution initiale et la température doivent être impérativement maîtrisées si l'on veut contrôler la nature des noyaux formés et leur croissance (1.1). Cette technique permet d'obtenir des particules relativement monodisperses qui sont pour la plupart du temps des oxydes hydratés amorphes. Un traitement thermique est alors nécessaire pour obtenir l'oxyde recherché.

La technique de précipitation, qui a été extrêmement étudiée, a permis de préparer, pour citer quelques exemples, des colloïdes inorganiques de TiO_2 (1.2, 1.3), Fe_2O_3 (1.4), CeO_2 (1.5), SnO_2 (1.6), ZnO (1.7)...mais aussi d'oxydes mixtes comme BaTiO_3 (1.8). MATIJEVIC a montré, qu'en fonction de la nature du précurseur et des conditions expérimentales utilisées, il était possible d'obtenir, pour un même oxyde, des dispersions colloïdales uniformes de particules de taille et morphologie différentes (1.9 - 1.11). FIGLARZ a également préparé, par cette technique, des particules métalliques de cobalt et de nickel en réduisant les hydroxydes correspondants dans l'éthylèneglycol (1.12).

C'est également une méthode de choix pour réaliser des dépôts à la surface de particules ainsi que l'a montré MATIJEVIC en recouvrant un cœur

Chapitre I

d'hématite de silice (1.13), de zircon (1.14) ou d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (1.15).

Cependant, l'utilisation de solutions diluées ne permet d'obtenir que de faibles quantités de produit au terme de réactions relativement longues. Par ailleurs, la préparation est limitée, comme pour toutes les méthodes en solution, au volume du réacteur.

I-1-2- La méthode Sol-Gel

Ce procédé connaît depuis quelques années un intérêt grandissant car il permet de concevoir des matériaux sous différentes formes : poudre fine, verre, fibre, couche mince...(Fig. 1.1). Deux voies principales peuvent être distinguées suivant la nature du précurseur utilisé (1.16 - 1.19):

- la première utilise des composés organométalliques (alcoolates) en solution dans un solvant qui conduisent, après hydrolyse, à la formation d'hydroxydes métalliques, lesquels polymérisent sous forme d'un gel (polymérique).

- la seconde fait intervenir des sels métalliques en solution dans l'eau. Dans ce cas, le sol qui résulte de l'hydrolyse des cations métalliques est obtenu par déplacement du pH. Les paramètres influençant la transition du sol au gel (colloïdal) sont le pH, la température, la concentration et la taille des particules en suspension.

Dans les deux cas, des réactions de polymérisation permettent l'obtention d'un sol puis d'un gel dont le volume diminue lors de l'évaporation du solvant. L'oxyde cristallisé est obtenu après séchage et traitement thermique du gel. Ces poudres ont permis d'obtenir, après frittage, des céramiques denses à des températures nettement inférieures à celles requises par la voie solide (1.20 - 1.23). Elles sont également caractérisées par une homogénéité et une pureté chimique importante mais le coût élevé des précurseurs limite la transposition de la méthode sol-gel à l'échelle industrielle.

I-1-3- La voie gazeuse

Les besoins récents en poudres non-oxydes sont à l'origine du développement des procédés de préparation en phase gazeuse. Ils consistent à faire réagir des espèces gazeuses entre elles dans un réacteur porté à haute température, la réaction chimique donnant naissance à de fines particules, typiquement dans la gamme 1-100 nm. Il est possible de préparer des corps

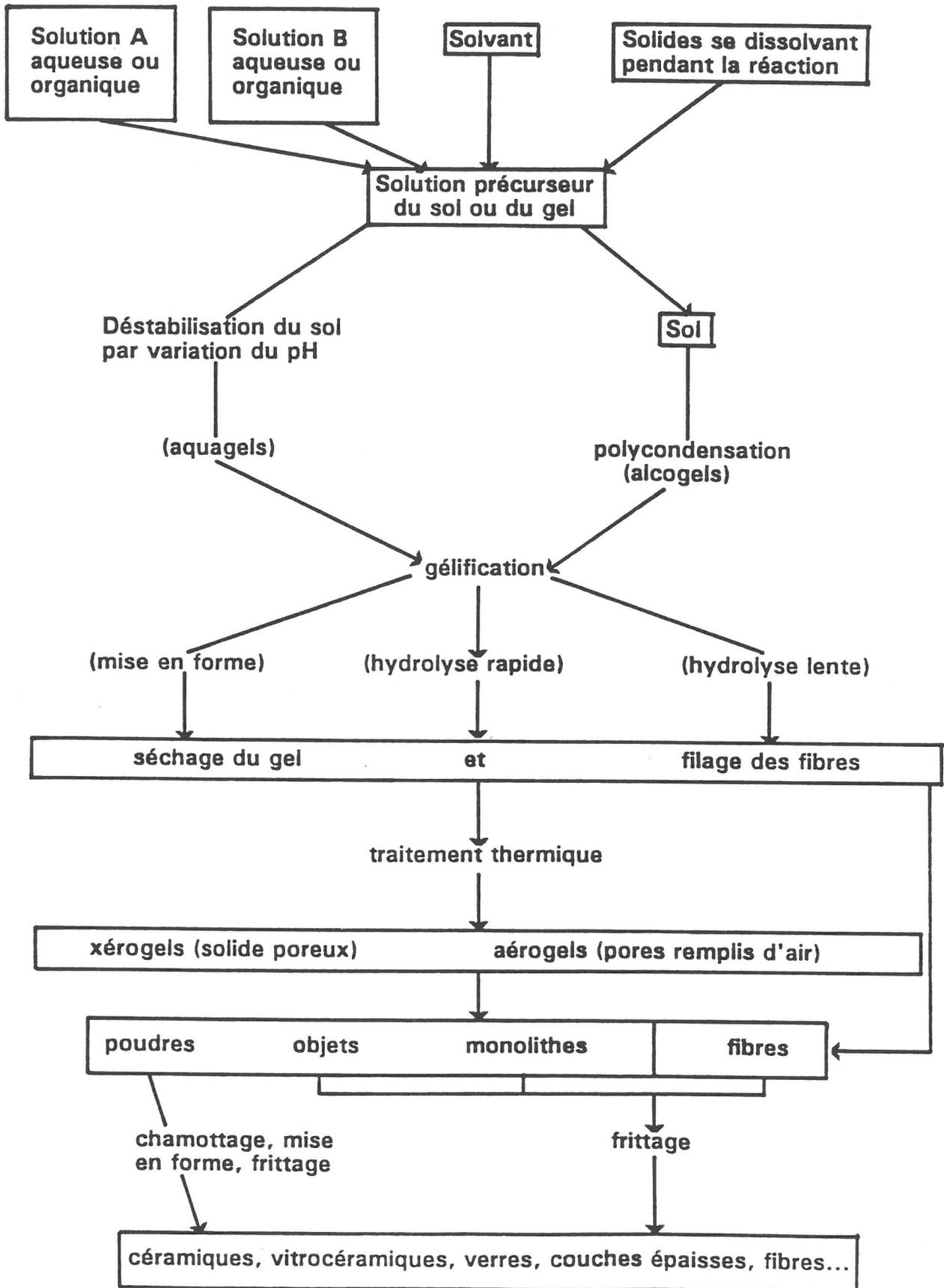


Figure 1.1 : Schéma général de la méthode sol-gel (d'après N. PUYOO-CASTAINGS)

Chapitre I

simples (Si, C), des combinaisons binaires (SiC) mais aussi des mélanges polyphasés (SiC + C ou SiC + Si). De plus, pour un même matériau, plusieurs précurseurs gazeux peuvent être utilisés. Par exemple, il est possible de former le carbure de silicium à partir des mélanges $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4$, $\text{SiHCl}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ ou $\text{SiCH}_3\text{Cl}_3/\text{H}_2$. Les réactions sont faites en général dans un four mais d'autres sources d'énergie sont parfois utilisées: flamme (1.24, 1.25), laser (1.26, 1.27), plasma (1.28, 1.29).

Ainsi, des poudres de TiO_2 (1.30), SiO_2 (1.31), ZrO_2 (1.32) et Al_2O_3 (1.33) ont été obtenues par réaction entre le chlorure précurseur de l'oxyde à former, l'hydrogène et le dioxyde de carbone. De nombreux carbures et nitrures (SiC, TiC, Si_3N_4 , BN...) ont également été préparés par cette méthode (1.34, 1.35).

Il est à noter que les procédés de CVD (Chemical Vapor Deposition) et de CVI (Chemical Vapor Infiltration) utilisent le même principe. Dans les deux cas, la réaction entre les espèces gazeuses se produit au contact d'un substrat porté à haute température.

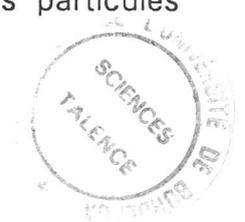
I-1-4- La synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale est une méthode d'élaboration de fines particules qui est réalisée dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. Cette méthode d'élaboration résulte d'une variation brutale des propriétés physiques régissant l'équilibre soluté-solvant près du point critique de la solution. Elle permet de préparer des poudres monodisperses bien cristallisées, de grande pureté et homogénéité chimiques et présentant une réactivité importante lors du frittage. Les particules obtenues par cette technique peuvent présenter des tailles et des morphologies différentes en fonction de la nature chimique du précurseur, du solvant et des conditions expérimentales (1.36).

De nombreux oxydes simples (CeO_2 , CrO_2 , MnO_2 ...) et mixtes (SrTiO_3 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$...) ont été préparés par cette méthode (1.37, 1.38).

I-2- METHODES DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL

Ces méthodes dont le développement est récent, consistent à disperser la solution réactive sous forme de fines gouttelettes. Une fois le brouillard formé, deux types de réaction sont alors envisageables pour obtenir des particules solides.



I-2-1- Atomisation Haute Température

Dans ce procédé d'élaboration, le brouillard formé est introduit dans un four (ou dans une flamme) où le séchage des gouttelettes (évaporation du solvant) est aussitôt suivi de la décomposition en atmosphère oxydante des précipités.

Les poudres obtenues par cette technique sont souvent constituées de particules creuses et sphériques ou de fragments semblables à des coquilles. L'étude de ces procédés a montré que la morphologie des particules était fortement dépendante de la nature des sels précurseurs et du solvant.

Les précurseurs utilisés sont généralement des solutions de sels métalliques (nitrate, chlorure, acétate et sulfate principalement) très solubles et de températures de décomposition peu élevées. De nombreux oxydes simples comme Al_2O_3 (1.39), Fe_2O_3 (1.40), ZnO (1.41), NiO (1.42) ont été élaborés par cette méthode ainsi que des oxydes mixtes tels que BaTiO_3 (1.43), NiFe_2O_4 (1.44) ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (1.45).

Des composés tels que les chélates sont également utilisés comme produit de départ. Leur utilisation a notamment conduit à la formation de particules de Fe_2O_3 (1.46), ZrO_2 (1.47) et Ln_2O_3 (Ln = lanthanide) (1.48).

Lorsque la décomposition thermique s'effectue en atmosphère non oxydante, on parle alors de pyrolyse. Celle-ci concerne essentiellement les précurseurs organiques de type alcoolate métallique. Des poudres de TiO_2 (1.49) et ZrO_2 (1.50) constituées de particules sphériques et denses ont été préparées de cette manière.

Cette voie d'élaboration n'a pas été étudiée dans ce travail.

I-2-2- Réactions liquide-gaz

Le brouillard résultant de la dispersion de la solution initiale est porté au contact d'une vapeur réactive. Bien entendu, la nature chimique de la vapeur dépend de celle du précurseur. Ainsi, des gouttelettes de chlorure métallique ont été hydrolysées par de la vapeur d'eau pour former des particules de SiO_2 (1.51) et TiO_2 (1.52). Les précurseurs alcoolates ont également été utilisés pour préparer des oxydes simples comme TiO_2 (1.52), Al_2O_3 (1.53) et SnO_2 (1.54). Ce type de réaction permet aussi d'obtenir des oxydes composites comme $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (1.55) et $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.56) par hydrolyse des gouttelettes contenant un mélange des deux alcoolates correspondants.

Chapitre I

Nous pouvons schématiser la réaction liquide-gaz par l'équation suivante:



La simplicité de cette réaction montre que ce type de préparation peut être appliqué à tout précurseur liquide du moment qu'il existe une vapeur réactive correspondante. Les résultats qui sont présentés dans ce mémoire concernent des précurseurs de type alcoolate métallique mais la méthode de préparation pourrait tout aussi bien être étendue à des chlorures ou des nitrates par exemple.

Ce procédé d'élaboration nous a semblé intéressant à développer car il présente de nombreux avantages par rapport aux diverses méthodes de préparation en solution:

- ***contrôle de la morphologie***

Les particules solides étant issues de gouttelettes, elles conservent systématiquement la morphologie sphérique au cours de la réaction liquide-gaz. C'est pourquoi, il n'est pas possible de préparer par cette méthode des particules de morphologie autre que la morphologie sphérique.

- ***contrôle de la taille des particules solides***

Les gouttelettes qui réagissent avec la vapeur subissent une réduction de taille qu'il est possible d'évaluer, comme nous le verrons dans le chapitre II. En d'autres termes, cela signifie que le contrôle de la taille initiale des gouttelettes constituant l'aérosol permet de prédéterminer la taille finale des particules solides. L'influence des divers paramètres expérimentaux (température, débit...) sur les caractéristiques de l'aérosol formé et donc sur la taille et la distribution de taille des particules préparées est illustrée au chapitre III.

- ***autres avantages***

Dans ce procédé d'élaboration, chaque gouttelette agit comme une entité réactive élémentaire qui joue en fait le rôle d'un mini-réacteur. Celui-ci contient un volume de liquide dont la composition et l'homogénéité sont identiques à celles du précurseur. C'est pourquoi ce type de synthèse permet d'obtenir, en limitant les sources de pollution, des matériaux de pureté chimique élevée.

Chapitre I

De plus, le processus de préparation peut fonctionner "en continu" à partir du moment où le nébuliseur est alimenté en solution de départ. C'est un avantage par rapport aux méthodes de préparation en solution qui sont généralement limitées au volume du réacteur initial.

I-3- DESCRIPTION DE LA PREPARATION

L'appareillage que nous avons conçu et utilisé est représenté dans sa version finale à la figure 1.2. Le processus de formation des particules peut être décomposé en plusieurs étapes:

▪ nébulisation

La solution réactive est introduite à l'intérieur du nébuliseur pneumatique. Le gaz vecteur utilisé est de l'azote (qualité U), préalablement séché par passage dans une colonne Chromosorb puis filtré sur une membrane Durapore (Millipore) de $0.22 \mu\text{m}$. Ce gaz, dont le débit Q est contrôlé, arrive par une tubulure latérale et crée une dépression au sommet de la colonne centrale. Ceci a pour conséquence de faire monter le liquide qui est ensuite dispersé sous forme de fines gouttelettes. A ce stade de la préparation, le brouillard formé est caractérisé par une distribution de taille de gouttelettes inhomogène.

▪ vaporisation de l'aérosol

L'aérosol provenant de la nébulisation pneumatique est ensuite vaporisé à l'intérieur de la sphère dont la température T_S est également contrôlée. La géométrie sphérique, nous le verrons plus tard, est à l'origine de mouvements convectifs intenses qui ont pour effet d'homogénéiser la température, c'est pourquoi le gaz atteint la température T_S très près de l'entrée de la sphère.

▪ condensation de la vapeur

La vapeur pénètre alors à l'intérieur du tube de condensation dont les parois sont à la température T_C . Cette température étant très inférieure à celle de la vapeur, il se produit dès l'entrée du tube un phénomène de nucléation homogène en phase vapeur qui entraîne la formation d'un nouvel aérosol. La condensation est suivie d'une phase de croissance qui se produit tout le long du tube. A la sortie du tube, la distribution de taille de gouttelettes est beaucoup plus homogène que celle de l'aérosol formé par nébulisation pneumatique. La séquence évaporation-condensation a donc pour unique but d'affiner la distribution de taille de gouttelettes de l'aérosol initial (1.57).

NEBULISEUR SPHERE DE VAPORISATION (T_s) TUBE DE CONDENSATION (T_c) CELLULE D'HYDROLYSE (T_h)

D_{s,z} = D_{s,y} = 21 cm
D_{s,x} = 24 cm

L_t = 60 cm
D_t = 1.2 cm

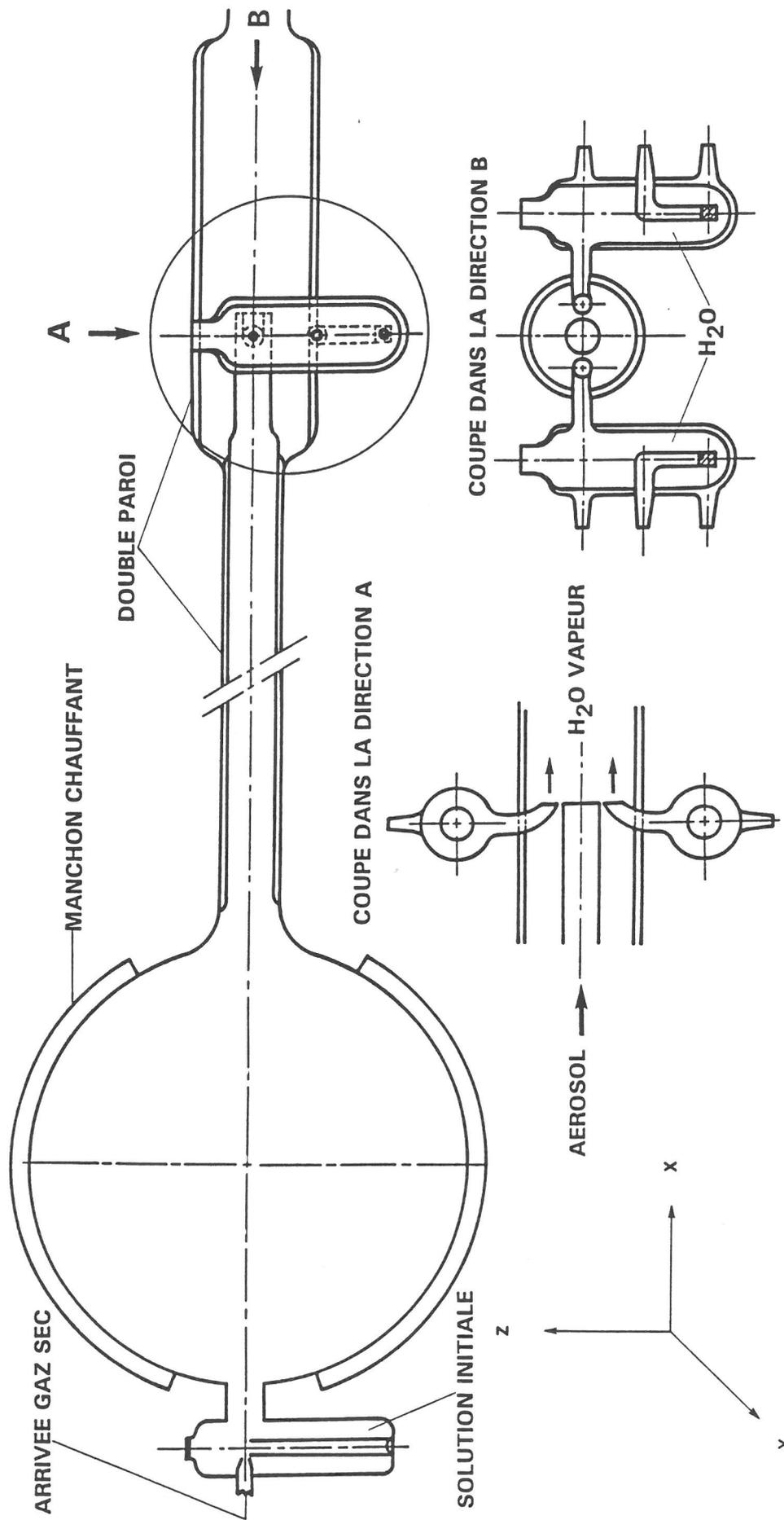


Figure 1.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

▪ **hydrolyse de l'aérosol**

L'aérosol quitte le tube de condensation et arrive dans la cellule d'hydrolyse où il réagit à la température T_H avec la vapeur d'eau provenant des deux injecteurs latéraux. Une vue dans la direction A permet de mieux visualiser l'intérieur de la cellule d'hydrolyse. La réaction liquide-gaz entre les gouttelettes et la vapeur réactive conduit à la formation de particules solides, sphériques et de taille contrôlée.

I-4- LES PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENÇANT LA PREPARATION

Le procédé de préparation par voie aérosol est très sensible aux paramètres expérimentaux qui fixent les conditions de formation de l'aérosol et donc les caractéristiques granulométriques des particules solides (taille et distribution de taille). L'influence de la nature chimique du précurseur ne sera pas abordée dans ce travail étant donné que nous avons toujours utilisé des précurseurs de type alcoolate métallique.

I-4-1- Concentration initiale C du précurseur

La solution réactive introduite dans le nébuliseur pneumatique est constituée d'un mélange alcoolate/alcool, l'alcool utilisé étant préalablement séché. L'influence de la nature du solvant alcoolique n'a pas été étudiée puisque dans nos conditions expérimentales l'alcool, une fois vaporisé à l'intérieur de la sphère, ne recondense pas à l'intérieur du tube. Il est uniquement utilisé pour diluer l'alcoolate dont la concentration fixe le nombre de moles nébulisées et donc la valeur de la pression de vapeur. La valeur du paramètre C définit l'état de saturation du système et par voie de conséquence le processus de nucléation homogène en phase vapeur et la taille des particules solides obtenues.

I-4-2- Débit du gaz vecteur Q

Le débit du gaz vecteur intervient à la fois dans les processus de nucléation et de croissance.

En effet, il conditionne la quantité de matière nébulisée par unité de temps, c'est-à-dire la valeur de la pression de vapeur de l'alcoolate. Il est donc, comme la concentration initiale, un paramètre influençant l'étape de nucléation.

Chapitre I

Le débit imposant la vitesse du fluide à l'intérieur du tube de condensation, il agit donc sur l'étape de croissance des nuclei en déterminant leur temps de résidence dans la zone de condensation.

I-4-3- Température de la sphère T_s

La température de la sphère doit vérifier deux conditions. Elle doit être suffisamment élevée pour que la vaporisation du mélange alcoolate/alcool soit complète. Cependant elle doit être inférieure à la température de décomposition du précurseur organométallique.

I-4-4- Température du tube de condensation T_c

Les autres paramètres étant constants, à chaque valeur de la température du tube de condensation correspond un profil de pression de vapeur saturante de l'alcoolate. La valeur de T_c définit l'état de saturation du système et donc la taille des nuclei formés.

I-4-5- Température de la cellule d'hydrolyse T_h

Cette variable agit sur la réaction d'hydrolyse dont la vitesse est une fonction de la température. De plus, elle doit être suffisamment élevée pour éviter tout problème de recondensation de la vapeur d'eau.

L'influence relative des différents paramètres expérimentaux sur la taille et la distribution de tailles des particules obtenues sera illustrée dans le chapitre III relatif à la préparation de notre matériau d'étude, l'oxyde de tantale.

I-5- TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

La structure cristallographique, la microstructure et les propriétés physico-chimiques des composés préparés ont été étudiées à l'aide de différentes techniques d'analyse et de caractérisation :

I-5-1- La microscopie électronique

Deux types de microscopie électronique ont été utilisés pour étudier nos matériaux :

▪ *la microscopie électronique à balayage (MEB)*

Les analyses ont été réalisées à l'aide de deux microscopes différents, un Siemens type Etec et un Jeol type 840 A. Cette technique permet d'apprécier la morphologie, l'état de surface, la taille et la dispersion de taille des particules observées.

▪ *la microscopie électronique à transmission (MET)*

Nous avons travaillé avec deux microscopes de tension d'accélération maximale différente: un 200 kV (Jeol type FX) et un 120 kV (Jeol type EX). La microscopie électronique à transmission permet d'étudier la microstructure des matériaux de manière plus précise car les tensions d'accélération utilisées permettent d'obtenir des grossissements plus importants qu'en balayage (≈ 20 kV). D'autre part, il est possible d'accéder à des informations d'ordre structural (éléments de symétrie, système cristallin, groupe d'espace...) en réalisant des manipulations de diffraction, micro diffraction et faisceau convergent.

I-5-2- Analyse radiocristallographique

Les spectres de diffraction X ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips PW1050 utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre. L'enregistrement est effectué en 2θ , de 5 à 70 degrés.

I-5-3- Analyses thermiques

Différentes techniques ont été utilisées afin d'étudier le comportement thermique des matériaux préparés:

▪ *analyse thermogravimétrique ATG*

Les pertes de masse observées en fonction de la température ont été détectées à l'aide d'une thermobalance Setaram de type MTB-10-8. Les mesures ont été effectuées, suivant les cas, sous air ou sous atmosphère inerte d'argon sec.

Chapitre I

▪ *analyse thermique différentielle ATD*

Cette technique permet de mettre en évidence les transitions de phase intervenant au sein d'un matériau. Les expériences ont été réalisées au moyen d'un appareil mis au point au laboratoire.

▪ *ATG couplée à un spectromètre de masse*

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse quantitative qui devient très puissante lorsqu'elle est couplée à une technique d'analyse qualitative comme la spectrométrie de masse ou des techniques de chromatographie. En effet, il est alors possible de déterminer la nature chimique des composés correspondant aux pertes de masse observées. Ces mesures ont été effectuées au Centre de Recherches d'Alcatel-Alsthom à Marcoussis.

▪ *dilatométrie*

Ce type d'analyse, appliqué plus particulièrement aux matériaux céramiques, permet de suivre l'évolution du retrait (ou de l'expansion) linéaire de l'échantillon en fonction de la température. Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un dilatomètre différentiel Netzsch type 402 ED.

I-5-4- Analyse granulométrique

La taille et la distribution de taille des particules préparées ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre Micromeritics du type Sedigraph 5000 ET. Les poudres analysées sont préalablement dispersées aux ultra-sons dans une solution eau/métaphosphate de sodium (surfactant).

Ce granulomètre utilise le principe de la sédimentation naturelle en phase liquide. Une particule de densité déterminée en suspension dans un liquide de densité et viscosité connues sédimente à une vitesse constante qui est fonction de son diamètre, conformément à la loi de Stokes. En mesurant la vitesse de sédimentation des particules, on accède donc à leur diamètre. Pour déterminer le nombre de particules dans chaque classe de population, le granulomètre mesure également l'intensité transmise par un faisceau de rayons X à travers la suspension car cette grandeur est fonction de la concentration des particules.

Un rappel de la définition de quelques termes utilisés en analyse granulométrique est également proposé à l'annexe 1.

I-5-5- Mesure de Surface Spécifique

La surface spécifique des poudres préparées a été mesurée par adsorption d'azote à 77 K suivant la méthode de Brunauer-Emmet-Teller à l'aide d'un analyseur de surface Micromeritics 2100E. Cette technique de caractérisation nous renseigne sur l'état de surface (taille et distribution de taille des pores) et sur la taille des particules.

I-5-6- Mesure de densité

En science des matériaux, cette analyse permet d'accéder de manière relativement simple à la porosité interne des particules. Les poudres étudiées sont dispersées dans du bromobenzène puis dégazées sous vide à température ambiante.

I-5-7- Analyse par spectroscopies

Divers types de spectroscopies ont été utilisés pour mettre en évidence l'existence de certaines liaisons ou groupements chimiques au sein de nos matériaux.

▪ *DRIFT (Diffuse Reflectance Infra-red Fourier Transform)*

Une étude infra-rouge par transformée de Fourier a été menée en réflexion diffuse sur les échantillons de poudre. C'est une technique de choix pour analyser les vibrations de certaines liaisons dans les solides pulvérulents. Les échantillons sont mélangés à une poudre de KBr puis étudiés au moyen d'un interféromètre Bruker type 113V dans la gamme spectrale $600-4500\text{ cm}^{-1}$.

▪ *RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)*

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (fréquence de résonance = 200 MHz) et du deutérium (fréquence de résonance = 30.7 MHz) apporte des renseignements sur la dynamique et l'environnement électronique de certaines molécules présentes dans la structure des particules. Les spectres sont enregistrés en statique ou en rotation (MAS) à l'aide d'un spectromètre Brüker type MSL 200.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1.1 LA MER V.K. and DINEGAR R., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", J.Am.Chem.Soc., 72, 4847-4854 (1950).
- 1.2 MATIJEVIC E., BUDNIK M. and MEITES L., "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", J.Colloid Interface Sci., 61 (2), 302-311 (1977).
- 1.3 RING T.A., "Characterization, properties and processing of ceramic powders", Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials, (Edited by DUFOUR L.C. et al.), 459-484 (1989).
- 1.4 MATIJEVIC E. and SCHEINER P., "Ferric hydrous oxydes sols", J.Colloid Interface Sci., 63 (3), 509-524 (1978).
- 1.5 HSU W.P., RONNQUIST L. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds-2-cerium (IV)", Langmuir, 4 (1), 31 (1988).
- 1.6 OCANA M. and MATIJEVIC E., "Well-defined colloidal tin (IV) oxide particles", J.Mater.Res., 5 (5), 1083-1091 (1990).
- 1.7 TSUCHIDA T. and KITAJIMA S., "Preparation of uniform zinc oxide particles by homogeneous precipitation from zinc sulfates and nitrates solutions", Chem.Let., 1769-1772 (1990).
- 1.8 GHERARDI P. and MATIJEVIC E., "Homogeneous precipitation of spherical colloidal barium titanate particles", Colloids Surf., 32, 257-274 (1988).
- 1.9 MATIJEVIC E., "Colloid science of ceramic powders", Pure and Appl.Chem., 60 (10), 1479-1491 (1988).
- 1.10 MATIJEVIC E., "Monodispersed colloids: art and science", Langmuir, 2, 12 (1986).
- 1.11 MATIJEVIC E., "Monodispersed metal (hydrous) oxides - a fascinating field of colloid science", Acc.Chem.Res., 14, 22-29 (1981).
- 1.12 FIEVET F., LAGIER J.P., BLIN B., BEAUDOIN B. and FIGLARZ M., "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub micron size metal particles", Solid State Ionics, 32/33, 198-205 (1989).
- 1.13 ISHIKAWA T. and MATIJEVIC E., "Formation of monodispersed pure and coated spindle-type iron particles", Langmuir, 4, 26 (1988).
- 1.14 GARG.A. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles", J.Colloid Interface Sci., 126 (1), 243-250 (1988).
- 1.15 GARG.A. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of uniformly coated inorganic colloidal particles-2-chromium hydrous oxide on hematite", Langmuir, 4, 38 (1988).
- 1.16 HENCH L.L. and WEST J.K., "The sol-gel process", Chem.Rev., 90, 33-72 (1990).

Chapitre I

- 1.17 TURNER C.W., "Sol-gel process - Principles and applications", *Ceram.Bull.*, 70 (9), 1487-1490 (1991).
- 1.18 PIERRE A.C., "Sol-gel processing of ceramic powders", *Ceram.Bull.*, 70 (8), 1281-1288 (1991).
- 1.19 LIVAGE J., HENRY M. and SANCHEZ C., "Sol-Gel chemistry of transition metal oxides", *Prog.Solid State Chem.*, 18 (4), 259-341 (1988).
- 1.20 RABARDEL L., PUYOO-CASTAINGS N., DUBOUDIN F. and RAVEZ J., "Interêt des mesures dilatométriques pour l'étude comparative du frittage de poudres de LiNbO_3 et de LiTaO_3 obtenues par la méthode Sol-Gel ou par réaction à l'état solide", *Calorimétrie et Analyse Thermique*, 18, 35-37 (1987).
- 1.21 SMITH J.S., DOLLOFF R.T. and MAZDIYASNI K.S., "Preparation and characterization of alkoxy-derived SrZrO_3 and SrTiO_3 ", *J.Am.Ceram.Soc.*, 53 (2), 91-95 (1970).
- 1.22 DEBSIKDAR J.C., "Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process", *J.Mater.Sci.*, 20, 4454-4458 (1985).
- 1.23 BLUM J.B. and GURKOVICH S.R., "Sol-gel-derived PbTiO_3 ", *J.Mater.Sci.*, 20, 4479-4483 (1985).
- 1.24 ULRICH G.D., "Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames", *Combust.Sci.Techno.*, 4, 47 (1971).
- 1.25 FORMENTI M., JUILLET F., MERIAUDEAU P., TEICHNER S.J. and VERGNON P., "Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles", *J.Colloid Interface Sci.*, 39 (1), 79-89 (1972).
- 1.26 CANNON W.R., DANFORTH S.C., FLINT J.H., HAGGERTY J.S. and MARRA R.A., "Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions -I- Process, description and modeling", *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, 324-330 (1982).
- 1.27 CANNON W.R., DANFORTH S.C., HAGGERTY J.S. and MARRA R.A., "Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions -II- Powder characteristics and process variables", *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, 330 (1982).
- 1.28 KAGAWA M., HONDA F., ONODERA H. and NAGAE T., "The formation of ultrafine Al_2O_3 , ZrO_2 and Fe_2O_3 by the spray-ICP technique", *Mat.Res.Bull.*, 18, 1081-1087 (1983).
- 1.29 KAGAWA M., KIKUCHI M. and OHNO R., "Preparation of ultrafine MgO by the spray-ICP technique", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1, C7-C8 (1981).
- 1.30 GHOSTAGORE R.N., "Mechanism of heterogeneous deposition of thin film rutile", *J.Electrochem.Soc.*, 117 (4), 529-534 (1970).
- 1.31 WATANABE K., TANIGAKI T. and WAKAYAMA S., "The properties of LPCVD SiO_2 film deposited by SiH_2Cl_2 and N_2O mixtures", *J.Electrochem.Soc.*, 128 (12), 2630-2635 (1981).
- 1.32 MINET J., LANGLAIS F. and NASLAIN R., "On the chemical vapour deposition of zirconia from $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{-CO}_2\text{-Ar}$ gas mixture -II- An experimental approach", *J. Less-Common Met.*, 132, 273-287 (1987).

Chapitre I

- 1.33 COLMET R., NASLAIN R., BERNARD C. and HAGENMULLER P., "Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ gas phase mixtures", *J.Electrochem.Soc.*, 129 (6), 1367-1372 (1982).
- 1.34 PROUHET S., GUETTE A. and LANGLAIS F., "An experimental kinetic study of boron nitride CVD from $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$ mixtures", *Journal de Physique II*, 1, 119-126 (1981).
- 1.35 ROSSIGNOL J.Y., "Sur les matériaux composites céramique-céramique à renfort bidirectionnel de fibres de carbone et à matrice hybride carbone-carbure ou carbone-nitride, élaborés par CVI", Thèse n°833, Université de Bordeaux I (1985).
- 1.36 MOTTET B., PICHAVANT M., BENY J.M. and ALARY J.A., "Morphology of hydrothermally synthesized zirconia", *J.Am.Ceram.Soc.*, en cours de parution.
- 1.37 VERDON E., DEVALETTE M. and DEMAZEAU G., "Elaboration of cerium dioxide microcrystallites through solvothermal synthesis : effect of the nature of the solvent", *J.Am.Ceram.Soc.*, en cours de parution.
- 1.38 DAWSON W.J., "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders", *Ceram.Bull.*, 67 (10), 1673-1678 (1988).
- 1.39 KODAS T.T. and SOOD A., "Alumina powder production by aerosol process", in *Handbook of Science and technologie of Alumina Chemicals*, (Edited by HART L., American Ceramic Society Inc.) (1988).
- 1.40 GADALLA A.M. and YU H.F., "Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol", *J.Mater.Res.*, 5 (6), 1233-1236 (1990).
- 1.41 SPROSON D.W., MESSING G.L. and GARDNER T.J., "Powder synthesis for electronic ceramics by evaporative decomposition of solutions", *Ceramurgia Int.*, 12 (1), 3-7 (1986).
- 1.42 NEILSON M.L., HAMILTON P.M. and WALSH R.J., "Ultrafine metal oxydes by decomposition of salts in flame", in *Ultrafine Particles*, (Edited by KUHN W.E., LAMPREY H. and SHER C.-Wiley and Sons), 181-195 (1963).
- 1.43 DELL R.M., "New routes to technical ceramics", *Chem.Ind.*, 34, 1101-1102 (1970).
- 1.44 GADALLA A.M. and YU H.F., "Preparation of fine, hollow, spherical NiFe_2O_4 powders", *J.Mater.Res.*, 5 (12), 2923-2927 (1990).
- 1.45 KODAS T.T., ENGLER E.M., LEE V.Y., JACOWITZ R., BAUM T.H., ROCHE K. and PARKIN S.S.P., "Aerosol flow reactor production of fine $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ powder : Fabrication of superconducting ceramics", *Appl.Phys.Lett.*, 52 (19), 1622-1624 (1988).
- 1.46 SAPIESZKO R.S. and MATIJEVIC E., "Preparation of well defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates-Iron oxides", *J.Colloid Interface Sci.*, 74, 405-422 (1980).
- 1.47 KANAPILLY G.M., RAABE O.G. and NEWTON G.J., "A new method for the generation of aerosols of insoluble particles", *Aerosol Sci.*, 1, 313-323 (1970).
- 1.48 KANAPILLY G.M., TU K.W., LARSEN T.B., FOGEL G.R. and LUNA R.J., "Controlled production of ultrafine metallic aerosols by vaporization of an organic chelate of the metal", *J.Colloid Interface Sci.*, 65 (3), 533-547 (1978).

Chapitre I

- 1.49 ISHIZAWA H., SAKURAI O., MIZUTANI N. and KATO M., "Preparation and formation mechanism of TiO₂ fine particles by spray pyrolysis of metal alkoxide", *Yogyo-Kyokai-Shi*, 93 (7), 382-386 (1985).
- 1.50 ZHANG S.C. and MESSING G.L., "Synthesis of solid, spherical Zirconia particles by spray pyrolysis", *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 (1), 61-67 (1990).
- 1.51 MOVILLIAT P., "Production et observation d'aérosols monodispersés - Application à l'étude de quelques propriétés physiques d'états dispersés", *Ann.Occup.Hyg.*, 4, 275-294 (1962).
- 1.52 VISCA M. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-I-Spherical particles of Titanium dioxide", *J.Colloid.Interface Sci.*, 68 (2), 308-319 (1979).
- 1.53 INGEBRETHSEN B.J. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-2-Spherical particles of Aluminium hydrous oxide", *J.Aerosol Sci.*, 11, 271-280 (1980).
- 1.54 OCANA M. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosol-V-Tin (IV) oxide", *J.Aerosol Sci.*, 21, 811-820 (1990).
- 1.55 BALBOA A., PARTCH R.E. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosol-IV-Mixed Silica/Titania particles", *Colloids Surf.*, 27, 123-131 (1987).
- 1.56 INGEBRETHSEN B.J., MATIJEVIC E. and PARTCH R.E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-III-Mixed Titania/Alumina Colloidal Spheres", *J.Colloid Interface Sci.*, 95 (1), 228-234 (1983).
- 1.57 NICOLAON G., COOKE D.D., DAVIS E.J., KERKER M. and MATIJEVIC E., "A new liquid aerosol generator -II- The effect of reheating and studies on the condensation zone", *J.Colloid Interface Sci.*, 35, 490-501 (1971).

CHAPITRE II

MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSPORT INTERVENANT DANS LE PROCESSUS DE PREPARATION PAR VOIE AEROSOL

II-1-INTRODUCTION

La préparation de particules par voie aérosol est un procédé très sensible aux caractéristiques thermiques du milieu dans lequel elle se produit.

En effet, la formation d'une phase liquide sous forme de gouttelettes au sein d'une phase gazeuse résulte d'un processus de nucléation qui est essentiellement gouverné par la température : toutes les grandeurs intervenant dans les calculs de nucléation (densité de la phase liquide, tension de surface, taux de saturation, pression de vapeur, enthalpie de vaporisation...) dépendent de la variable température. La connaissance du profil thermique dans le tube de condensation à l'intérieur duquel apparaissent les gouttelettes est donc une donnée essentielle pour la compréhension des mécanismes intervenant dans la formation de gouttelettes par voie aérosol.

Cette ambiance gazeuse étant en mouvement (écoulement dynamique), on est amené à étudier simultanément la thermique et l'hydrodynamique du système. Dans cette première phase de l'étude, relative à la modélisation des phénomènes de transport, nous considérerons deux zones distinctes : la sphère de chauffage et le tube de condensation. Evidemment, l'information donnée par la résolution du champ thermique dans la sphère fournira les conditions d'entrée pour le tube.

Si l'écoulement d'un fluide à l'intérieur d'un tube cylindrique est un phénomène parfaitement connu, il n'en est pas de même dans le cas d'une géométrie sphérique. En effet, les travaux concernant l'étude des mouvements d'un fluide dans une sphère sont peu nombreux et ne traitent que de convection naturelle en système fermé (2.1 - 2.4).

II-2-MISE EN EQUATIONS ET HYPOTHESES

II-2-1- Position du problème

Connaissant le débit d'injection du gaz, sa température d'entrée, ainsi que les températures de consigne de la sphère et du tube, on se propose de déterminer la distribution des températures dans le tube de condensation.

D'un point de vue thermique et hydrodynamique, on décomposera le système en deux sous-systèmes, évidemment couplés, la sphère de chauffage et le tube de condensation.

Chapitre II

Dans chacun de ces sous-systèmes, on est en présence d'un problème où thermique et écoulement sont intimement liés. En effet, l'état thermique local du fluide résulte d'une compétition entre les phénomènes de diffusion de la chaleur (conduction) et de transport convectif (convection forcée). A la convection forcée vient se superposer un mouvement spontané du fluide dont l'origine est liée à la variation de la masse volumique avec la température (convection naturelle). Le problème est alors qualifié de convection mixte, mais nous verrons qu'une analyse préliminaire permettra d'admettre, pour chaque sous-système, la prédominance d'un mode de transfert par rapport à l'autre et donc de simplifier la modélisation numérique.

II-2-2- Hypothèses et équations générales de conservation

Il convient en premier lieu de formuler les hypothèses de base adoptées:

Compte-tenu de la température maximale atteinte expérimentalement (250 °C) et de la nature transparente du milieu fluide, les effets radiatifs peuvent être négligés vis-à-vis de la modélisation. On admet donc que la température d'équilibre est atteinte sous les seuls effets de diffusion et convection. Par ailleurs, compte-tenu de la taille des gouttelettes et de leur concentration au sein de la phase gazeuse, nous supposons que la formation et la croissance de l'aérosol ne perturbent pas le profil de vitesse du fluide. C'est pourquoi le fluide réel, bien qu'étant en réalité un aérosol, sera assimilé au gaz vecteur seul (azote), incompressible et newtonien. Les propriétés thermophysiques du gaz (conductivité, viscosité) sont supposées constantes, seule la masse volumique dépend de la température suivant la relation suivante (idéalisée par une variation linéaire):

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta(T - T_0)]$$

Ces hypothèses étant faites, nous rappelons les équations locales volumiques de bilan de la masse, de l'énergie, et de la quantité de mouvement en milieu fluide (2.5):

■ Conservation de la masse

$$\partial\rho/\partial t + \text{div}(\rho.\vec{V}) = 0$$

flux de masse

Chapitre II

Lorsque ρ est constante, $\text{div } \vec{V} = 0$

■ Conservation de l'énergie

$$(\rho C_p) \cdot \partial T / \partial t = \lambda_t \nabla^2 T - (\rho C_p) \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T$$

terme transitoire diffusion convection

■ Conservation de la quantité de mouvement (Navier-Stokes)

$$\rho (\partial \vec{V} / \partial t) = \eta \nabla^2 \vec{V} - \rho \vec{V} \vec{\nabla} \vec{V} - \vec{\nabla} P + \rho \vec{g}$$

terme transitoire diffusion visqueuse inertie forces de pression forces gravitationnelles

Selon l'approximation de BOUSSINESQ, on ne considèrera les variations de ρ avec T que dans le terme de poussée ρg , ρ étant considérée constante dans les autres termes de l'équation.

II-2-3- Adimensionnalisation

Selon un processus usuel en mécanique des milieux continus et indispensable en vue du traitement numérique des équations, nous procédons à la mise sous forme adimensionnelle des équations précédentes (2.6). Ceci consiste à normaliser chacune des variables par une grandeur de référence, arbitraire, mais significative pour le problème (dimension caractéristique, écart de température...):

$$X = X / L_{ref}, \quad T = (T - T_{moy}) / (T_{max} - T_{min}), \quad V = V / V_{ref}$$

Moyennant cette transformation des variables, les équations précédentes prennent une forme plus contractée:

■ Conservation de la masse

L'approximation précédente permet de simplifier l'équation de conservation de la masse:

$$\text{div } \vec{V} = 0$$

■ Conservation de l'énergie

$$\nabla^2 T - \text{Rey.Pr.} \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = 0$$

Chapitre II

■ Conservation de la quantité de mouvement

$$\nabla^2 \vec{V} - \text{Rey} \cdot \vec{V} \nabla \vec{V} + \nabla P + (\text{Ray}/\text{Rey} \cdot \text{Pr}) T \vec{e}_z = 0$$

On fait notamment apparaître des groupements, ou **nombre adimensionnels**, qui caractérisent les phénomènes thermiques et hydrodynamiques:

- Nombre de Reynolds Rey :

$$\text{Rey} = V \cdot L_{\text{ref}} / \nu$$

Le nombre de Reynolds est utilisé pour caractériser un écoulement. Pour des nombres de Reynolds élevés, les forces d'inertie l'emportent sur les forces visqueuses alors que pour des nombres de Reynolds faibles c'est le phénomène inverse.

Pour des valeurs de Rey inférieures à une valeur critique, fonction de la géométrie considérée, l'écoulement est laminaire.

Par exemple, dans le cas d'un fluide se déplaçant dans une conduite cylindrique, on admet que l'écoulement est laminaire pour des valeurs de Rey inférieures à 2100. Lorsque le nombre de Reynolds est compris entre 2100 et 4000, l'écoulement est dit intermédiaire. Au delà de cette valeur limite, l'écoulement est turbulent.

- Nombre de Rayleigh Ray :

$$\text{Ray} = g\beta(T_s - T_e)(L_{\text{ref}})^3 / \nu a$$

Ce nombre permet d'estimer l'importance des effets convectifs naturels (mouvements provoqués par le gradient de densité lié aux différences de température).

Pour des valeurs de Ray inférieures à 1000, l'effet de la convection naturelle peut généralement être négligé. Au delà, son influence doit être prise en compte.

- Nombre de Prandtl Pr :

$$\text{Pr} = \nu / a$$

Ce nombre adimensionnel caractérise le rapport de la diffusivité dynamique sur la diffusivité thermique du gaz. Sa valeur dépend de la nature du fluide étudié.

Pour un gaz monoatomique : $\text{Pr} = 0.67$

Pour un gaz diatomique : $\text{Pr} = 0.74$

Pour l'air : $\text{Pr} = 0.71$

Chapitre II

L'introduction de ces nombres présente différents avantages: on peut notamment estimer les phénomènes dominants dans le problème que l'on analyse. Si le groupement $Ray/(Rey^2.Pr)$ est supérieur à l'unité, cela signifie que la dynamique des écoulements sera davantage conditionnée par des effets convectifs naturels que par l'inertie propre du fluide.

On peut alors évaluer pour chacun des deux sous-systèmes, la valeur respective des nombres de Reynolds et de Rayleigh en ayant choisi les grandeurs de référence appropriées ($L = D_{sphère}$ ou D_{tube} , $\Delta T = T_{sphère} - T_{entrée}$ ou $T_{sphère} - T_{tube}$). Le détail des calculs est présenté dans le tableau 2.1.

Pour le tube, on constate que le nombre de Reynolds est modéré ($Rey = 363$), ce qui laisse présager un écoulement laminaire. Le groupement $Ray/Rey^2.Pr$ qui vaut 0.32 est donc très nettement inférieur à l'unité. Pour ce sous-système, la convection naturelle est négligeable et on ne considère que l'effet de la convection forcée (dynamique du jet d'injection). On pourra de ce fait négliger l'influence du champ thermique sur le champ dynamique.

Pour la sphère ($Rey = 6360$), le groupement $Ray/Rey^2.Pr$ est de l'ordre de 5. Par conséquent la convection naturelle et la convection forcée sont d'amplitude comparable, ce qui interdit toute simplification. La modélisation, si elle se veut représentative des phénomènes, doit prendre en compte le couplage du champ de vitesse avec le champ thermique et ceci en géométrie tridimensionnelle.

Ceci a des conséquences pratiques pour la modélisation numérique. Autant on devra, pour une connaissance précise des phénomènes thermophysiques, résoudre dans la sphère les équations complètes (en dimension 3), que pour le tube nous pourrions supposer le découplage du champ dynamique avec le champ thermique, et considérer une axisymétrie des écoulements (et donc limiter le calcul à 2 dimensions).

Une autre information donnée par la valeur du nombre de Reynolds pour les deux sous-systèmes est que l'écoulement est laminaire, ce qui n'exclut cependant pas que celui-ci soit non-stationnaire.

II-2-4- Conditions aux limites

Les équations ayant été posées, il faut maintenant définir les conditions limites du problème: le fluide est supposé entrer dans le système à la

TABLEAU 2.1

PARAMETRES EXPERIMENTAUX

$$\text{Débit} = 210 \text{ l/h}$$

$$T_e = 20 \text{ °C}$$

$$T_s = 250 \text{ °C}$$

$$T_c = 60 \text{ °C}$$

$$D_t = 2.r_t = 0.012 \text{ m}$$

$$D_{s,z} = 0.21 \text{ m}$$

$$V_{\text{ref}} = 0.515 \text{ m/s}$$

$$\nu_{\text{air}} = 1.7 \text{ E-5 m}^2/\text{s}$$

$$a_{\text{air}} = 2.5 \text{ E-5 m}^2/\text{s}$$

VALEUR DES NOMBRES ADIMENSIONNELS (BASEE SUR LE DIAMETRE)

Pour la sphère: $\Delta T = T_s - T_e = 250 - 20 = 230 \text{ °C}$

$$\text{Re}_y = 6360$$

$$\text{Ray} = 1.6 \text{ E8} \quad \text{d'où } \text{Ray}/\text{Re}_y^2 \cdot \text{Pr} = 5.6$$

$$\text{Pr} = 0.71$$

Pour le tube: $\Delta T = T_s - T_c = 250 - 60 = 190 \text{ °C}$

$$\text{Re}_y = 363$$

$$\text{Ray} = 3 \text{ E4} \quad \text{d'où } \text{Ray}/\text{Re}_y^2 \cdot \text{Pr} = 0.32$$

$$\text{Pr} = 0.71$$

Chapitre II

température ambiante, avec une vitesse purement axiale et constante dans le temps. A la sortie de la sphère, on se donne des conditions libres (les gradients de vitesse et de température sont nuls dans la direction x): la valeur de la vitesse obtenue par le calcul devra être confrontée à celle obtenue par un simple bilan de conservation du débit. Pour la sphère proprement dite, on impose la température de consigne sur la zone correspondant au manchon de chauffage. Par rapport à la géométrie réelle, le ballon de chauffage a été idéalisé à une sphère alors que le volume réel est étiré vers la zone de sortie. Cette géométrie complexe pourrait être prise en compte, à condition bien sûr de découper la sphère en cellules élémentaires suffisamment petites (maillage fin).

II-3- METHODOLOGIE NUMERIQUE

Le code utilisé pour traiter ce problème est une transformation d'un code mis au point au MASTER par N. RICHARD (2.7), pour des écoulements isothermes dans des géométries complexes.

II-3-1- Description du maillage

Les équations précédentes sont des fonctions des coordonnées (x, y, z) . Pour résoudre ces équations, il convient de découper le volume étudié en mailles parallélépipédiques à base rectangle puis de résoudre les équations en chaque noeud du maillage. Plus le maillage est fin, meilleure est la connaissance de l'écoulement du fluide.

Pour la sphère, les équations sont résolues en coordonnées cartésiennes. Le volume est délimité suivant les trois directions de l'espace de la manière suivante (Fig. 2.1):

$$0 \leq X \leq D_{S,x}$$

$$0 \leq Y \leq D_{S,y}$$

$$0 \leq Z \leq D_{S,z}$$

La discrétisation de ces intervalles revient à faire un repérage avec des indices i, j, k correspondant respectivement aux coordonnées x, y, z .

Posons :

$$0 \leq i \leq i_{\max}$$

$$0 \leq j \leq j_{\max}$$

$$0 \leq k \leq k_{\max}$$

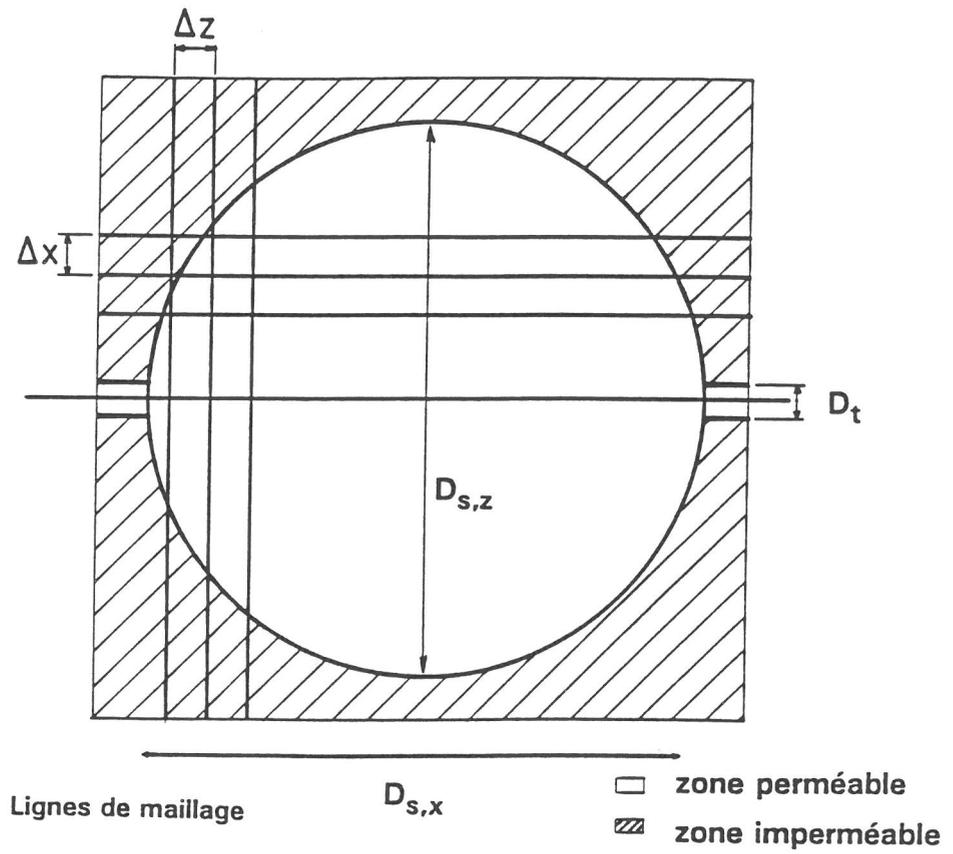


Figure 2.1 : Représentation du maillage dans la sphère de chauffage.

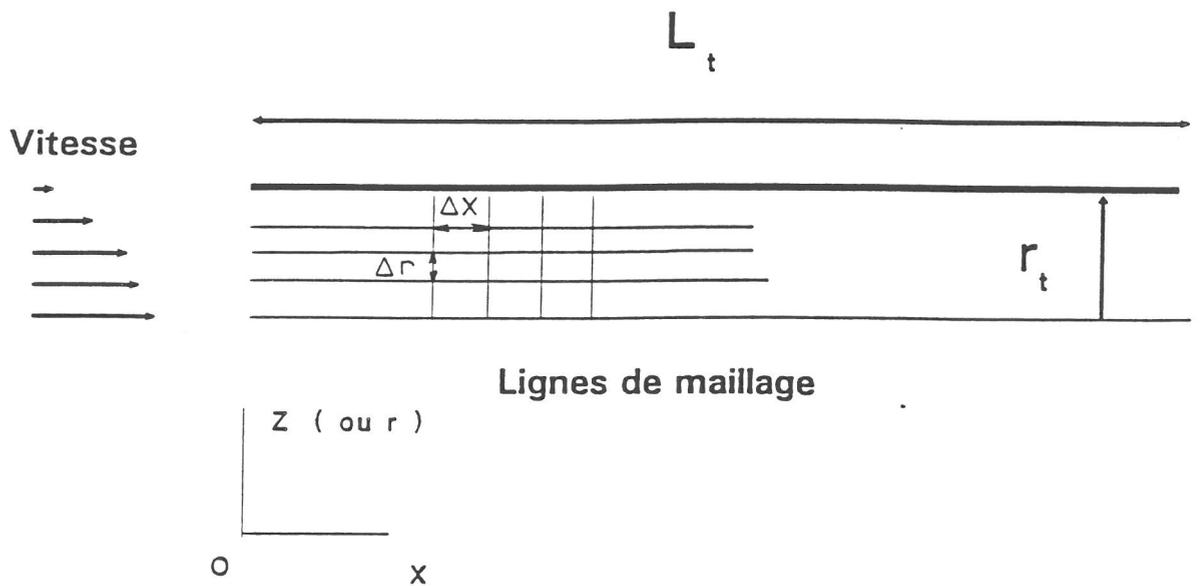


Figure 2.2 : Représentation du maillage dans le tube de condensation.

Chapitre II

Alors, si les dimensions caractéristiques d'une maille parallélépipédique sont ΔX , ΔY , ΔZ , un point quelconque de coordonnées (X_1, Y_1, Z_1) est repéré de la manière suivante.

$$X_1 = i_1 \cdot \Delta X$$

$$Y_1 = j_1 \cdot \Delta Y$$

$$Z_1 = k_1 \cdot \Delta Z$$

Pour le tube, les équations sont traitées en coordonnées cylindriques : tout point de l'espace est défini par les deux variables r et X . Le processus de discrétisation est alors analogue. Connaissant les dimensions caractéristiques du tube (longueur = L_t et rayon = r_t), on peut alors délimiter l'espace cylindrique (Fig. 2.2).

$$0 \leq X \leq L_t$$

$$0 \leq r \leq r_t$$

Si Δr et ΔX représentent respectivement les longueurs radiales et axiales de la maille rectangulaire, un point de coordonnées (X_2, r_2) est repéré par un jeu d'indice (i_2, j_2) .

$$X_2 = i_2 \cdot \Delta X$$

$$r_2 = j_2 \cdot \Delta r$$

Il convient ensuite de discrétiser les grandeurs étudiées, ce qui conduit à une ré-écriture des équations précédentes, nécessaire pour leur résolution.

II-3-2-Méthode de résolution

La technique numérique de discrétisation spatiale utilisée est celle dite des "volumes finis" (2.8). Le domaine de calcul est un cube, incluant la sphère et une partie des canalisations d'entrée et de sortie (Fig. 2.3). Le volume hachuré est rendu inactif par une technique d'imperméabilisation de zone (2.9, 2.10). Les équations de conservation sont donc traduites en bilan local sur des volumes élémentaires de forme parallélépipédique, ce qui permet une linéarisation du problème.

On doit ici faire deux remarques:

- Les phénomènes étant fortement non linéaires, la précision de la solution dépendra évidemment du nombre des cellules élémentaires constituant le maillage.

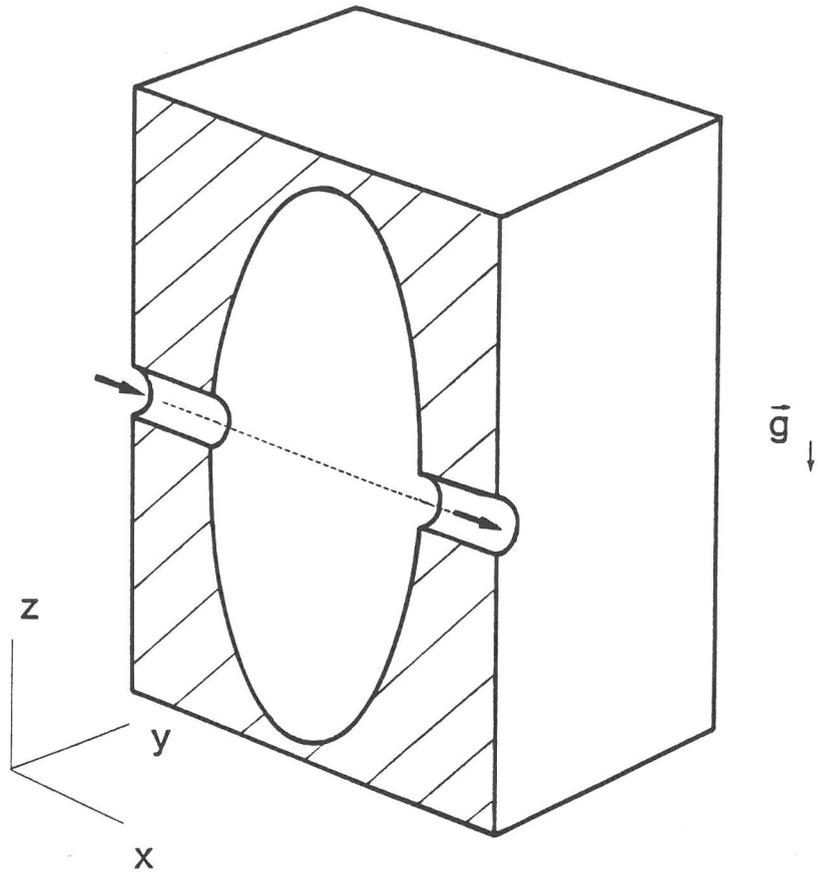


Figure 2.3 : Représentation du domaine de calcul utilisé pour l'étude de la sphère de chauffage. Mise en évidence d'une zone imperméable (hachurée).

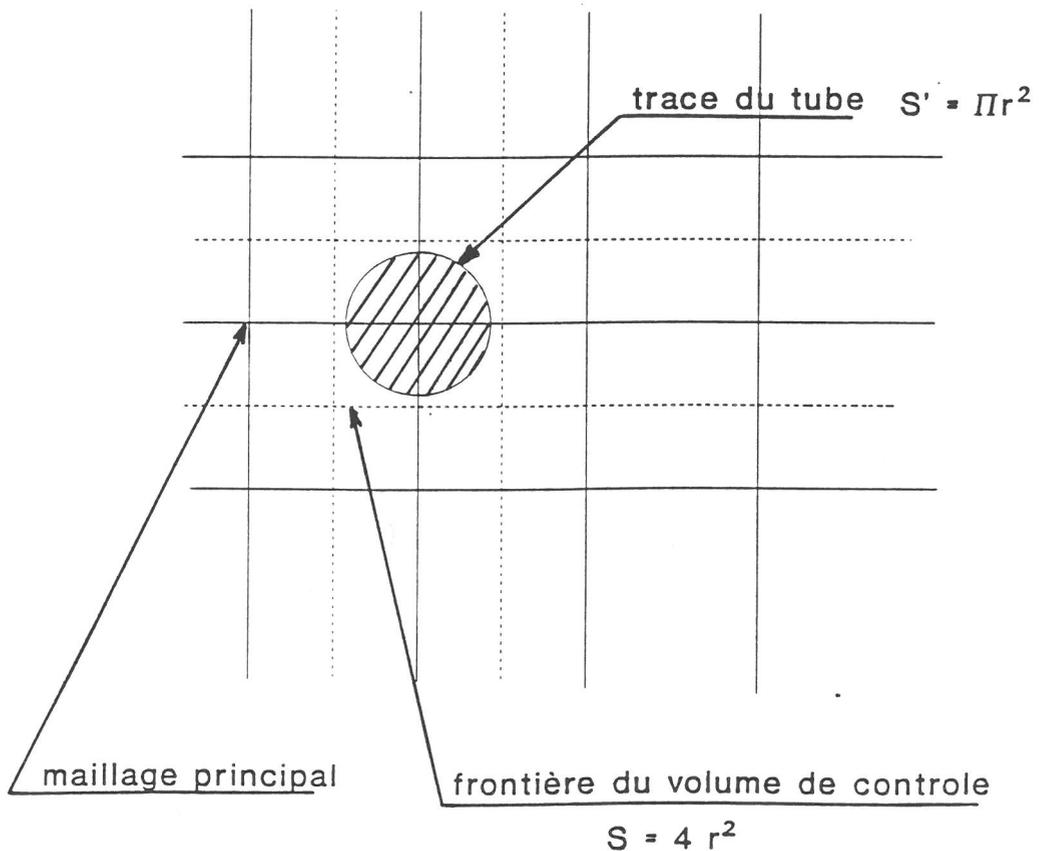


Figure 2.4 : Correction de surface pour les canalisations d'entrée et de sortie. Leur section est circulaire et non carrée comme celle qui est définie par le maillage.

Chapitre II

■La deuxième remarque porte sur la forme parallélépipédique des volumes de contrôle alors que les frontières du domaine sont sphériques. La forme réelle ne sera donc ici qu'approchée, cette approximation étant d'autant meilleure que le maillage est fin. Cette imperfection est également présente en ce qui concerne les zones d'entrée-sortie : en effet, par la forme même des volumes de contrôle, les tubes ont une section effective carrée et non circulaire (Fig. 2.4). Une correction de la vitesse introduite dans le modèle est alors faite en conséquence : $V_{COR} = V_{réelle} \cdot (\pi/4)$

Afin d'alléger les calculs, on suppose que le plan vertical médian P_{XZ} dans l'axe des canalisations d'entrée-sortie est un plan de symétrie. Compte-tenu de la géométrie du système, cette hypothèse ne semble pas abusive dans la mesure où les écoulements restent stationnaires.

Même si une solution stationnaire (indépendante du temps) est recherchée, le problème est traité sous forme non-stationnaire, les équations étant résolues itérativement selon une méthode dite des "directions alternées". D'un point de vue mathématique, on divise le temps en n pas: à chaque pas de temps, on résout 5 équations couplées (3 correspondant aux 3 composantes de la vitesse, 1 pour la température, 1 pour la pression). En réalité, les équations fondamentales ne fournissent pas une équation explicite pour la pression: c'est pourquoi on doit développer une technique adéquate pour en faire apparaître une. La technique en question est celle de PATANKAR (2.8). La convergence de la solution sera admise lorsque la variation de chaque variable (T, P, V_x, V_y, V_z) d'une itération à l'autre sera inférieure à 10^{-4} . La qualité de la solution est également contrôlée par la vérification de l'équation de conservation de la masse ($\text{div } V = 0$).

Le problème à résoudre est numériquement délicat: les écoulements étant très dynamiques dans les zones d'injection (phénomène de jet), ceci contraint à utiliser des pas de temps faibles pour que le schéma numérique reste stable (en pratique Δt adimensionnel de l'ordre de $0.1/\text{Re}_y$). D'autre part, le mouvement d'ensemble résulte d'une compétition entre convection et diffusion visqueuse, c'est pourquoi le temps d'établissement t des champs dynamiques et thermiques est lent (t adimensionnel de l'ordre de 1). Un calcul rapide nous permet d'estimer le nombre d'itérations N nécessaire à l'obtention d'une solution convergée à 10 000 ($t = N \cdot \Delta t$) pour notre problème. Ce nombre très important d'itérations, ajouté à la condition de finesse du maillage tridimensionnel (nombre de noeuds total de l'ordre de 10000) conduit à des temps de calculs considérables: un calcul mené avec un maillage 32 par 16

Chapitre II

(profitant de la symétrie) par 32, respectivement selon les directions x, y et z requiert 3 heures CPU sur IBM3090 du CNUSC.

II-4- ETUDE DES ECOULEMENTS ET DES TEMPERATURES DANS LA SPHERE DE CHAUFFAGE

Suite à la remarque précédente, nous analyserons finement les résultats à partir d'un calcul mené avec un degré de finesse du maillage optimal (32x16x32), afin de comparer expérimentation et modélisation. Ceci permettra de mettre en évidence l'effet du maillage sur la précision des résultats. Nous mènerons ensuite une étude paramétrique (effet de la variation de débit et de la température d'entrée du gaz) sur un maillage plus grossier (16x8x16).

II-4-1- Nature des écoulements

Dans un calcul tridimensionnel, indépendamment de la lourdeur des calculs, la difficulté réside dans la visualisation des résultats. En effet, en dimension 2, on peut représenter la trajectoire des particules sous la forme de lignes dénommées lignes de courant. En dimension 3, la structure complexe des écoulements ne peut pas être rendue de façon aussi simple (il faudrait tracer le vecteur vitesse local en différents points ou encore effectuer un lâcher de particules afin d'observer leur trajectoire). Nous allons utiliser la grandeur scalaire température comme "traceur" du champ de vitesse locale (puisque la forme des isothermes est représentative de l'écoulement du gaz). Nous sélectionnons trois plans d'observation, le plan médian vertical P_{XZ} , plan de symétrie, le plan médian vertical transverse P_{YZ} et enfin le plan médian horizontal P_{XY} .

■En l'absence de convection naturelle:

Afin de comprendre les phénomènes en situation réelle, nous présentons tout d'abord la cartographie des températures correspondant à un cas où la convection naturelle serait inexistante (obtenue en considérant un nombre de Rayleigh strictement nul). La figure 2.5 montre une vision dans le plan P_{XZ} : les isothermes dans la zone axiale se présentent sous forme de "langues", symétriques par rapport au plan P_{XZ} : le point froid est transporté très loin. Conjointement, une boucle toroïdale de recirculation se développe de part et d'autre du jet. Ce phénomène est mis en évidence par la déformation caractéristique en "S" des isothermes dans cette zone. La symétrie axiale est

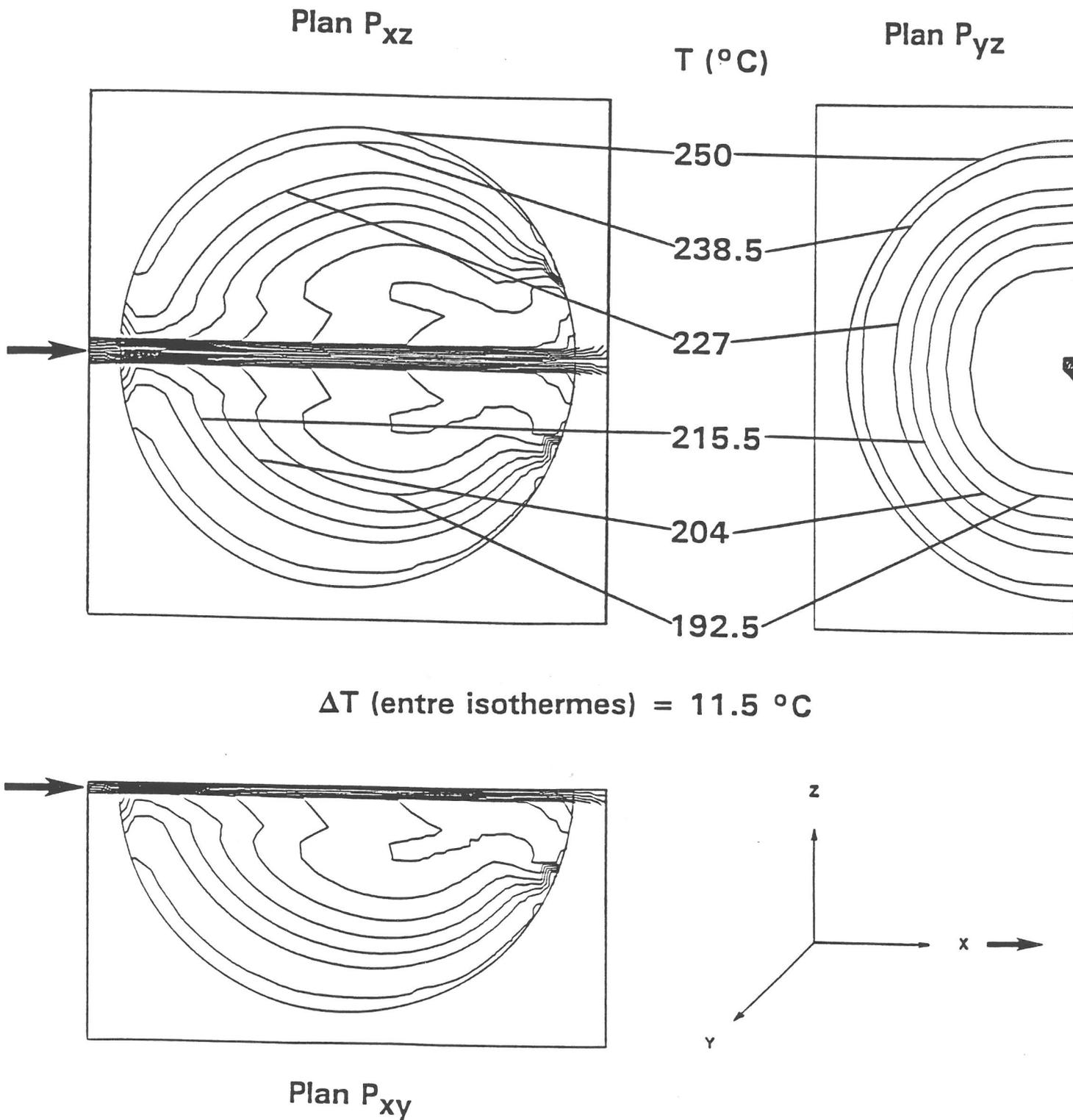


Figure 2.5 : Représentation des isothermes dans la sphère de chauffage en l'absence de convection naturelle. Les vues représentent les coupes dans les plans P_{xy} , P_{xz} et P_{yz} .

Chapitre II

confirmée par le tracé des isothermes dans le plan P_{xy} rigoureusement identique au précédent, tout comme par la forme circulaire caractéristique des isothermes dans le plan P_{yz} . La figure 2.6 représente l'évolution de la température le long de l'axe x : on constate qu'elle croît continûment de l'entrée à la sortie, la température de sortie étant d'ailleurs très inférieure à la température observée expérimentalement (63°C au lieu de 221°C). Ceci est normal car en l'absence de convection naturelle, le fluide, uniquement soumis à l'effet de la convection forcée, reste sous la forme d'un jet s'évasant peu et donc se réchauffant peu. Ce jet étant très dynamique, il transporte très loin sa température d'entrée et ne se réchauffe qu'à la sortie de la sphère, au contact des parois.

■ En convection mixte:

Nous considérons désormais les conditions d'expérimentations réelles:

.paramètres fixes:

température de la sphère : $T_s = 250^{\circ}\text{C}$

température d'entrée des gaz dans la sphère : $T_e = 20^{\circ}\text{C}$

.paramètres variables:

température du tube de condensation : $T_c = 30, 60, 90^{\circ}\text{C}$

débit du gaz vecteur : $Q = 100, 150, 207 \text{ l.h}^{-1}$

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II-3-2, le nombre de Reynolds Re_y introduit dans le modèle est corrigé d'un facteur $\pi/4$ (influence non négligeable). L'étude des isothermes dans les trois plans d'observation nous apporte des informations sur la structure des écoulements (Fig. 2.7).

■ La représentation dans le plan P_{xz} montre tout d'abord que le jet est fortement dévié vers la partie inférieure de la sphère dès son entrée dans le volume de chauffage (la masse volumique du fluide injecté étant plus élevée que celle du fluide contenu dans la sphère). Le fluide se réchauffe donc rapidement puisqu'il vient lécher les parois chaudes de la sphère. Ceci montre, comme nous l'avait laissé prévoir la valeur du groupement $Ray/Re_y^2 Pr$, l'importance de la convection naturelle. Les gradients de température (représentés par la densité des lignes isothermes) sont importants dans les zones d'entrée-sortie ainsi que près de la paroi inférieure de la sphère (l'aspect "marche d'escalier" des isothermes est imputable à un mauvais rendu de la courbure de la sphère). La majeure partie de la sphère semble isotherme, en particulier le long de l'axe x , car l'existence de mouvements convectifs complexes entraîne un brassage du fluide et donc une meilleure homogénéisation de la température.

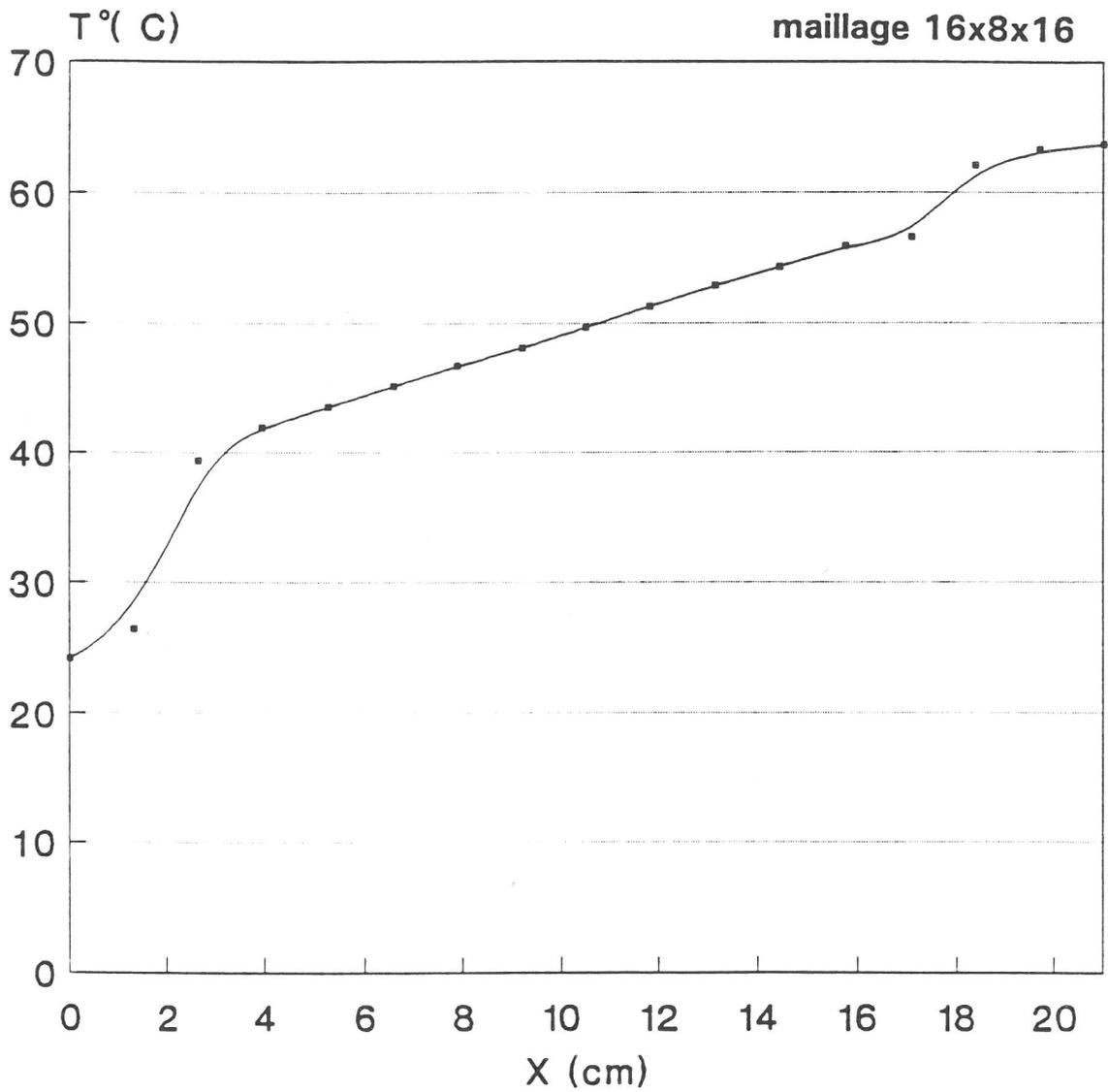


Figure 2.6 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en l'absence de convection naturelle.

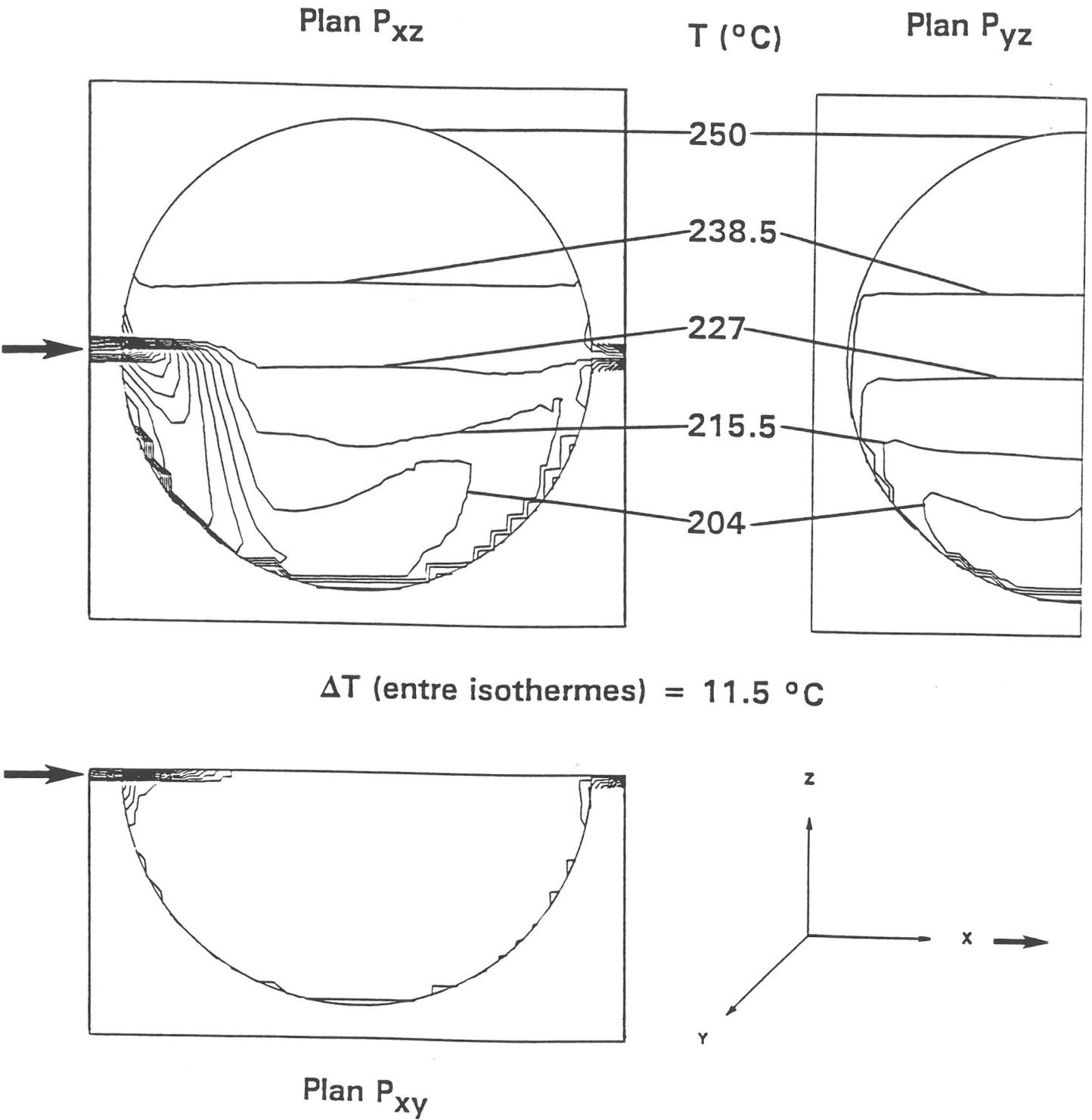


Figure 2.7 : Représentation des isothermes dans la sphère de chauffage en convection mixte. Les vues représentent les coupes dans les plans P_{xy} , P_{xz} et P_{yz} .

Chapitre II

■ Dans le plan P_{YZ} , l'isotherme la plus froide représente la trace du fluide injecté : il semblerait que le jet initial ait tendance à se scinder en deux sous l'effet d'une redescente très dynamique du fluide.

■ La représentation dans le plan P_{XY} confirme l'isothermicité de ce plan.

II-4-2- Profil de température

D'un point de vue quantitatif, nous pouvons tracer l'évolution de la température dans la direction de l'écoulement, et la comparer au relevé expérimental (Fig. 2.8).

Dans le modèle, nous avons inclu une partie des canalisations d'entrée et sortie, respectivement décrites par trois noeuds chacune. Dans le rodage d'entrée, la température s'élève modérément, ceci étant dû à un échauffement du verre par conduction. Cette faible élévation de la température du gaz à l'entrée est cohérente avec la dynamique de l'écoulement (étant donné sa vitesse élevée, le fluide n'a pas le "temps" de s'échauffer au contact des parois et conserve pratiquement sa température d'entrée). Un phénomène semblable se produit cette fois dans le rodage de sortie: la température de consigne du tube de condensation n'a qu'un faible effet sur la température de sortie du gaz, qui est beaucoup plus sensible aux conditions amont.

A l'intérieur de la sphère, on constate une élévation rapide de la température du gaz, passant de l'ambiante à une température proche de celle des parois de la sphère (221°C) en 5 cm seulement. C'est d'ailleurs à cette abscisse qu'est atteinte la température maximale, et non pas en sortie comme ce serait le cas en l'absence de convection naturelle. De ce point à la sortie, on observe de faibles variations de température. Si on compare ce profil à celui mesuré expérimentalement en déplaçant un thermocouple suivant l'axe d'écoulement, on constate une similitude des indications, mais aussi quelques différences : existence d'un palier à la même abscisse après une brusque élévation de température. Cependant, la valeur maximale calculée est légèrement supérieure à celle observée expérimentalement (221°C au lieu de 216 °C). Compte tenu du coût des calculs, nous avons également travaillé avec un maillage plus grossier (16x8x16), donc moins précis, qui a curieusement donné des résultats plus proches de l'expérience (Fig. 2.9).

La figure 2.10 illustre l'influence d'une réduction de débit (c'est-à-dire du nombre de Reynolds): la température maximale atteinte au milieu de la sphère augmente plus que la température de sortie, qui semble assez peu sensible à ce paramètre.

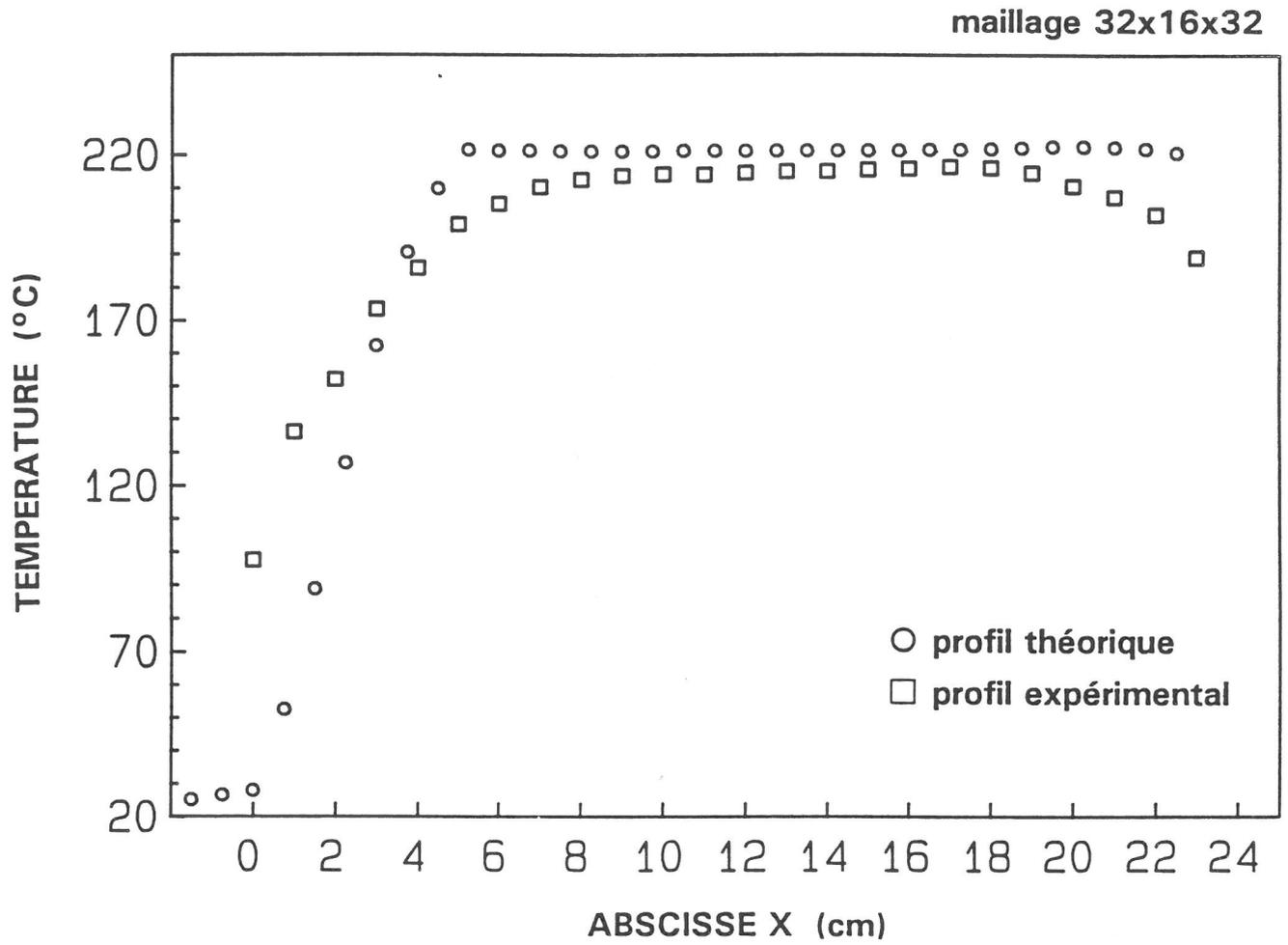


Figure 2.8 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte. Comparaison théorie - expérience.

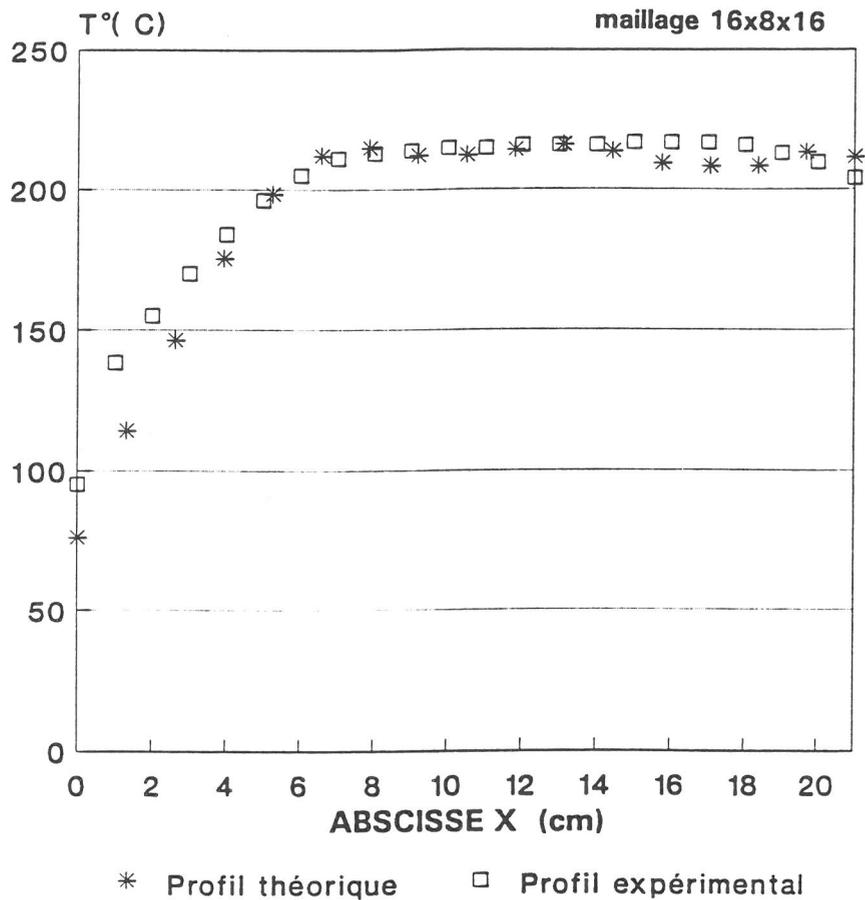


Figure 2.9 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte. Comparaison théorie - expérience : influence du maillage.

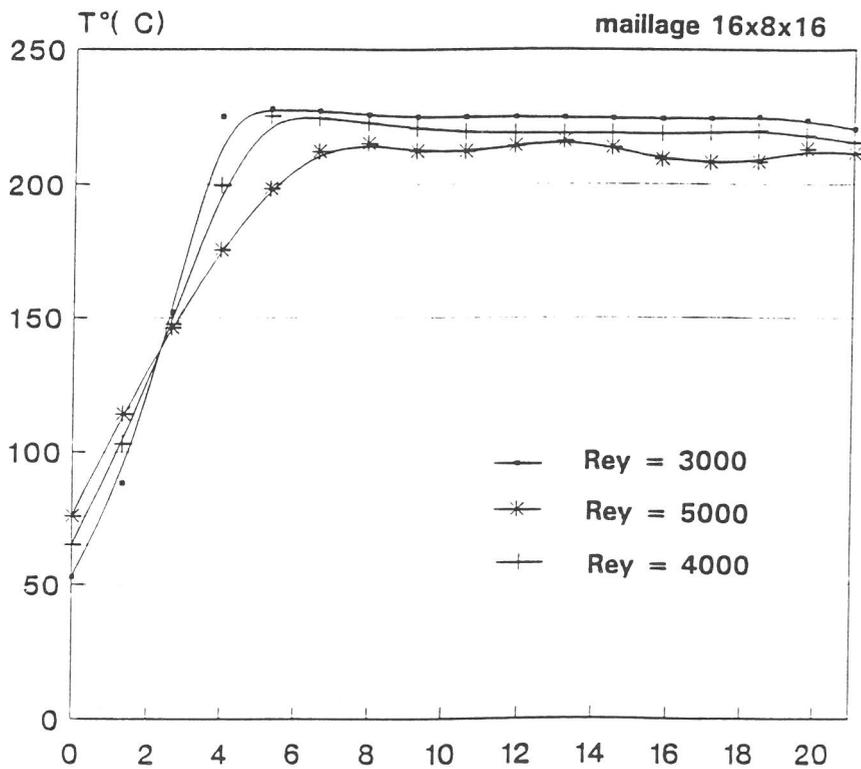


Figure 2.10 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte : Influence de la valeur du nombre de Reynolds Rey.

Chapitre II

Les distorsions modèle-expérience observées peuvent avoir de multiples raisons:

■ Pour ce qui est du modèle numérique, la description insuffisante des zones d'entrée et de sortie de la sphère semble être la source d'erreur majeure. Rappelons que l'injecteur est une partie géométriquement complexe qui exigerait une modélisation à part entière: en effet, la circulation de gaz, à très haute vitesse puisque sortant d'un capillaire, vient se mêler au liquide pulvérisé, ce qui laisse présager des écoulements turbulents. Pour la zone de sortie, nous avons vu que nous assimilions le domaine à une sphère parfaite, négligeant l'excroissance du volume. La forme profilée du réacteur réel permettant un écoulement plus naturel, il est probable que la modélisation induise des recirculations par butée du fluide sur l'étranglement brutal à la sortie de la sphère. Dans ce cas, le brassage convectif est plus important qu'en réalité, et par conséquent la température maximale plus élevée. Ceci expliquerait qu'un calcul effectué avec un maillage plus grossier, qui a pour conséquence de sous-estimer les écoulements convectifs, rende mieux compte de l'expérience.

■ Les erreurs d'origine expérimentale sont dues à l'imprécision sur la position du thermocouple qui est placé à l'intérieur d'une canne rigide en alumine. En effet, la modélisation montre que la température varie dans certaines zones dans des proportions importantes (Fig. 2.7 dans le plan P_{XZ}). Par ailleurs, un thermocouple n'est pas un système isolé, la canne et les conducteurs électriques constituant autant de ponts thermiques. Ceci pourrait expliquer la surestimation des températures mesurées par rapport à celles calculées notamment dans la zone de sortie.

II-5- ETUDE DES ECOULEMENTS ET DES TEMPERATURES DANS LE TUBE DE CONDENSATION

Comme nous l'avons démontré lors de l'étude générale du problème, la géométrie du tube permet de négliger les effets de convection naturelle et donc de conduire les calculs en dimension 2. Une autre conséquence pratique est le découplage partiel des équations. On va tout d'abord résoudre l'équation de conservation de la quantité de mouvement (indépendante du champ de température), ce qui permettra d'accéder aux vitesses locales. Ce champ de vitesse sera ensuite utilisé pour traiter l'équation de conservation de l'énergie convecto-diffusive, dont la résolution donnera le champ des températures à l'intérieur du tube.

II-5-1- Conditions d'entrée

La résolution de ce problème nécessite la connaissance des conditions d'entrée dans le tube. La précédente modélisation a fourni une température et une vitesse moyenne à la sortie de la sphère (qui est bien-entendu l'entrée du tube). En toute rigueur il faudrait connaître la distribution de ces deux variables selon la direction z .

En ce qui concerne la vitesse on peut adopter deux hypothèses: celle d'un profil non établi, plat, ou celle d'un profil établi, parabolique (l'écoulement réel étant vraisemblablement intermédiaire): seule une investigation expérimentale du champ des vitesses (anémométrie laser, fil chaud) permettrait de trancher. On conduira donc deux calculs afin de tester l'influence de cette hypothèse.

Pour la température, il semble légitime d'adopter une distribution radiale uniforme de la température, ceci à cause du brassage intense subi par le fluide dans la sphère.

II-5-2- Influence du type de profil de vitesse initial

La figure 2.11 montre l'influence du type de profil de vitesse initial sur la distribution des températures dans le tube. On constate que la différence est surtout marquée à proximité de l'entrée et que les deux courbes finissent par se rejoindre, ce qui est cohérent puisque le profil plat se transforme progressivement en profil parabolique.

Compte-tenu de la géométrie de l'appareillage, le fluide doit subir un effet de convergent lorsqu'il quitte la sphère pour pénétrer dans le tube de condensation. Ceci a pour effet d'homogénéiser les vitesses, c'est pourquoi on peut supposer que le gaz entre dans le tube avec un profil de vitesse plat. La figure 2.12 montre que ce profil plat évolue vers un profil parabolique très rapidement ($x = 15$ cm). On peut par ailleurs remarquer que la longueur de tube nécessaire à l'établissement du profil parabolique correspond à la distance d nécessaire à l'établissement d'un régime laminaire au-delà d'une perturbation (ici, l'entrée du fluide dans le tube). En effet, d qui est donnée par la relation (2.11) :

$$d = 0.035 \text{ Rey } D_t$$

vaut 15.2 cm dans les conditions expérimentales.

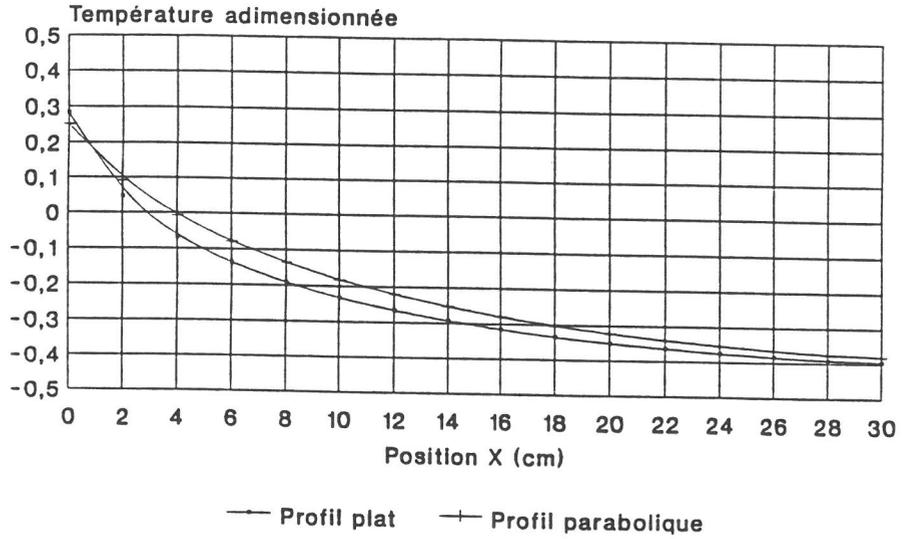


Figure 2.11 : Profil de température dans le tube de condensation : Influence du type de profil de vitesse initial.

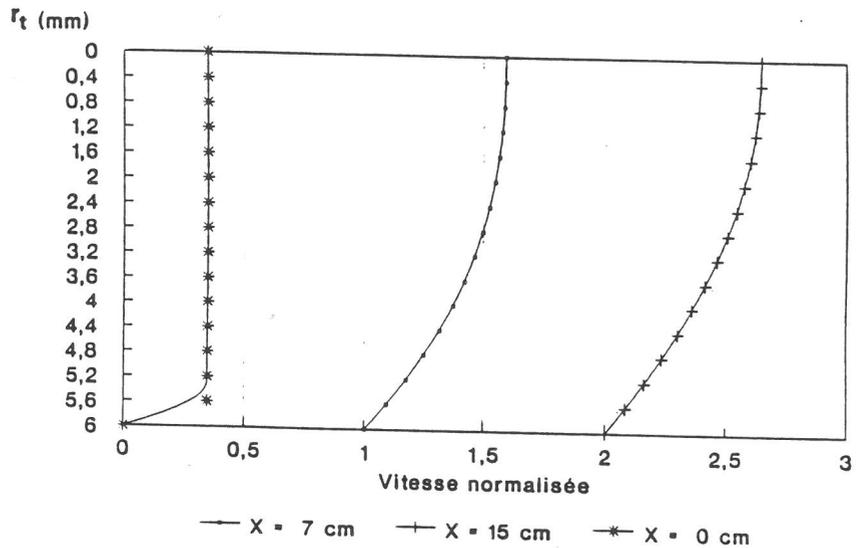


Figure 2.12 : Profil radial de vitesse dans le tube de condensation pour différentes valeurs de l'abscisse X.

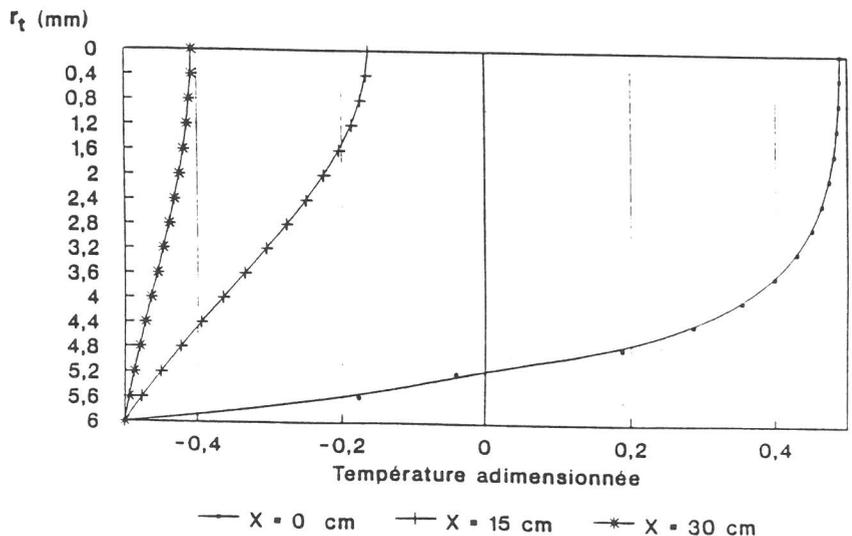


Figure 2.13 : Profil radial de température dans le tube de condensation pour différentes valeurs de l'abscisse X.

II-5-3- Résultats et discussion

■ Remarques

Les calculs ont été menés à l'aide d'un code axisymétrique (géométrie cylindrique), pour différentes valeurs du débit (100, 150 et 207 l.h⁻¹), de la température d'entrée dans le tube (donnée expérimentale) et de la température de consigne du tube T_C (30, 60 et 90 °C).

Le champ dynamique est établi et la distribution radiale de la température quasi-uniforme lorsque $x = 30$ cm environ (Fig. 2.13).

Les paramètres adimensionnels du problème sont le nombre de Reynolds calculé à partir du rayon intérieur du tube (respectivement 74, 110 et 154 pour les trois débits), le nombre de Prandtl ($Pr = 0.71$) sans oublier le rapport de forme (longueur du tube/ rayon du tube = 50). Une précision importante étant recherchée, le nombre de points de discrétisation est de 15 selon le rayon et de 150 dans la direction axiale x .

Comme nous l'avons vu dans la modélisation thermique de la sphère, la température à la sortie de celle-ci est d'autant plus froide que le débit est élevé. Cette constatation, logique d'un point de vue physique (puisqu'on apporte une masse de fluide froid plus importante dans le système), est en contradiction avec les relevés de température expérimentaux: la température à l'entrée du tube augmente avec le débit (Tableau 2.II). Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'une zone de transition entre la sphère et le tube (Fig. 2.14).

Pour un débit faible Q_1 , la température d'entrée du fluide T_1 est fortement conditionnée par la conduction : elle chute donc rapidement pour atteindre la température de consigne du tube.

Pour un débit Q_2 élevé, la température d'entrée T_2 est certes inférieure mais elle est conservée plus loin du fait du transport convectif marqué.

Par conséquent, les deux courbes se croisent et T_2 passe au dessus de T_1 . D'après cette observation, il est donc probable qu'à l'entrée du tube, la température ait déjà commencé à décroître. C'est pourquoi dans la modélisation il est préférable de prendre comme condition d'entrée, la température relevée expérimentalement en ce point et non celle calculée à partir du modèle précédent.

■ Influence des paramètres expérimentaux sur les profils de température

La première remarque que l'on peut faire à la vue des profils de température $T(r,x)$ (Figs. 2.15 et 2.16) concerne l'influence de la position radiale

TABLEAU 2.II

1- paramètres constants: $T_S = 250 \text{ °C}$, $T_C = 60 \text{ °C}$

Débit (l h ⁻¹)	Température d'entrée dans le tube (°C)
100	103
150	108
207	120

2- paramètres constants: $T_S = 250 \text{ °C}$, Débit = 207 l/h

T_C (°C)	Température d'entrée dans le tube (°C)
30	103
60	120
90	134

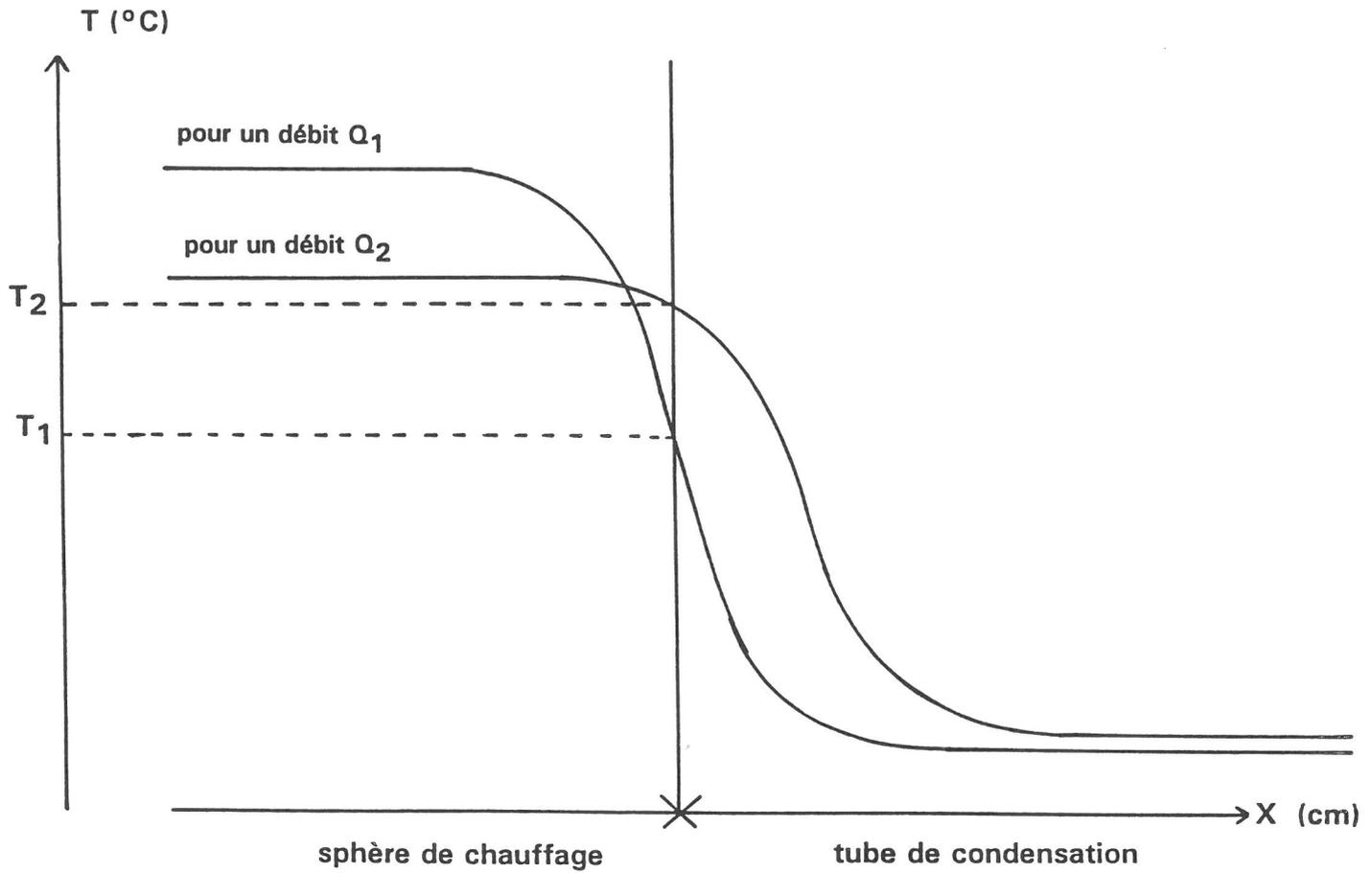


Figure 2.14 : Représentation qualitative de l'évolution de la température suivant l'axe X pour deux valeurs du débit Q_1 et Q_2 ($Q_1 < Q_2$).

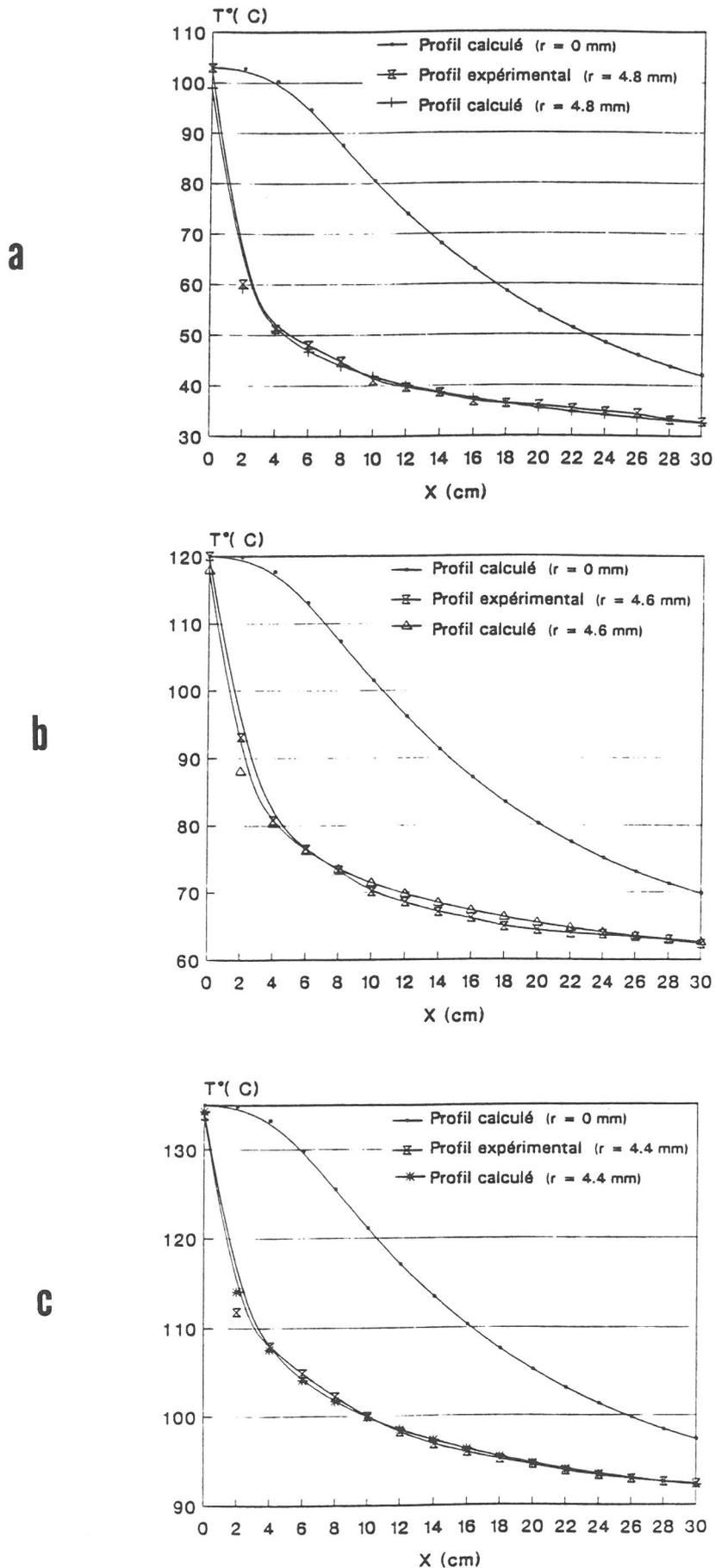
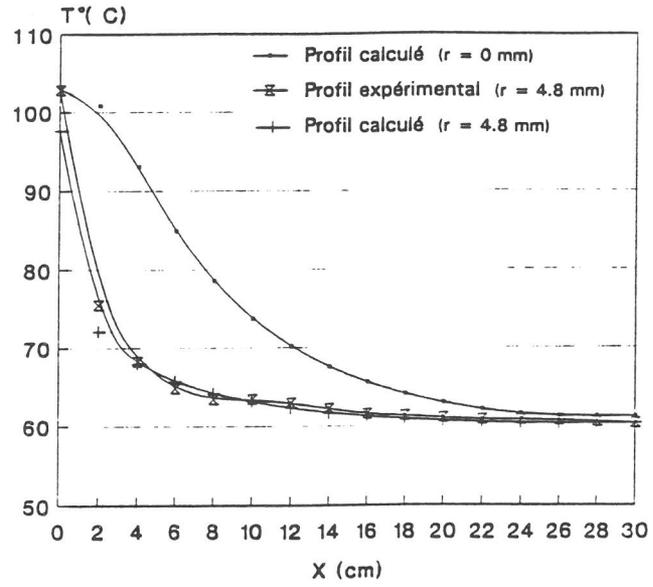
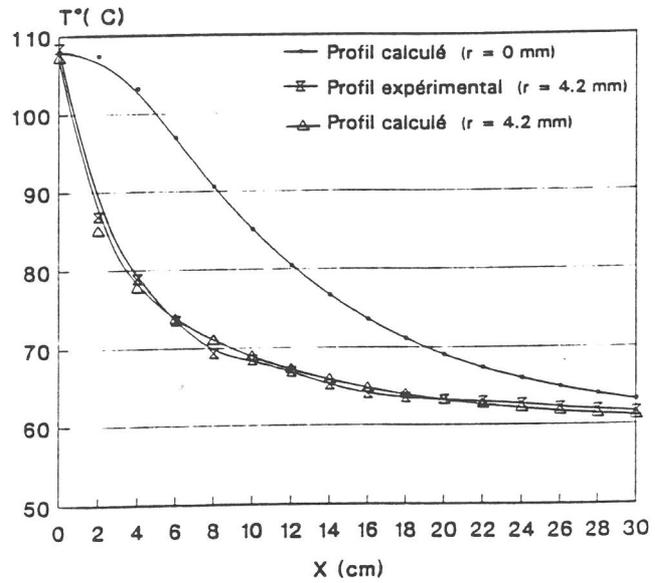


Figure 2.15 : Evolution de la température dans le tube de condensation pour 3 valeurs de T_C respectivement égales à 30°C (a), 60°C (b) et 90°C (c) : Comparaison théorie - expérience.

a



b



c

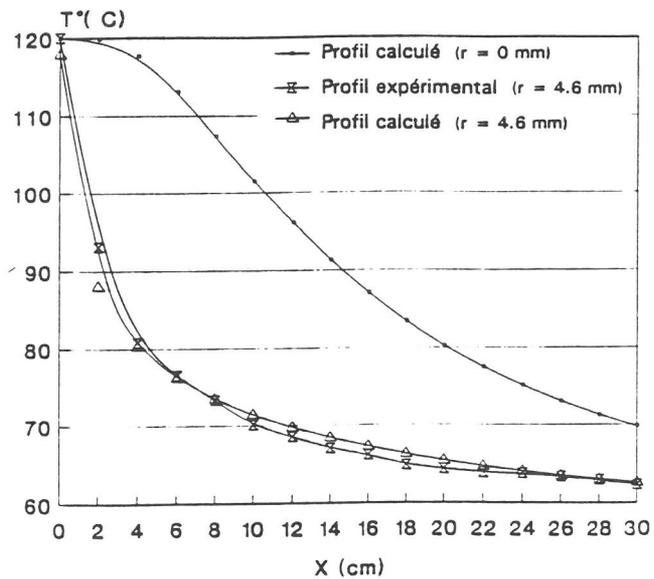


Figure 2.16 : Evolution de la température dans le tube de condensation pour 3 valeurs de débit Q respectivement égales à 100 lh^{-1} (a), 150 lh^{-1} (b) et 207 lh^{-1} (c) : Comparaison théorie - expérience.

Chapitre II

r sur l'allure de la courbe, notamment dans la zone proche de l'entrée du fluide. Sur l'axe ($r=0$), la température, conditionnée essentiellement par la convection forcée chute beaucoup plus lentement qu'à proximité des parois où la conduction présente un effet marqué. Comme il existe un fort gradient radial de température, les valeurs expérimentales peuvent différer dans des proportions importantes selon la position du thermocouple. Le thermocouple repose sur la paroi inférieure du tube comme le montre la figure 2.17. En supposant que son extrémité soit dans l'axe de la gaine d'alumine, on détermine la position de cette tête par rapport à l'axe du tube comme étant proche de 4.6 mm. L'observation des profils tracés à différents rayons montre que pour les différentes conditions expérimentales de débit et de température, la meilleure concordance est obtenue pour une localisation comprise entre $r= 4.2$ mm et $r= 4.8$ mm. Des différences minimales sont certes observées: les remarques faites lors de l'étude de la sphère sur la précision tant des calculs que des mesures restent valables. Dans le cas présent, la qualité des résultats numériques est meilleure (géométrie mieux définie, écoulement gazeux plus simple, finesse du maillage) et elle est confirmée par la bonne adéquation théorie/expérience.

II-6- CONCLUSIONS

La modélisation des écoulements fluides et des transferts thermiques couplés a permis de déterminer en tout point du système la température prise par le fluide. Le dispositif expérimental a été divisé en deux sous-domaines, la sphère de chauffage et le tube de condensation.

En ce qui concerne la sphère, une étude dimensionnelle préliminaire a montré la nécessité de mener une étude complète de convection mixte en dimension 3. La modélisation a permis d'interpréter les profils de température expérimentaux et de calculer, en fonction du débit du gaz, la température à la sortie de la sphère.

Pour le tube, un découplage partiel des phénomènes et l'absence de convection naturelle a permis de conduire les calculs dans des conditions plus simples et plus précises. A partir de la connaissance du débit et de la température d'entrée, le code a permis de déterminer le champ thermique dans la zone de condensation, information fondamentale pour pouvoir étudier les processus de nucléation et de croissance.

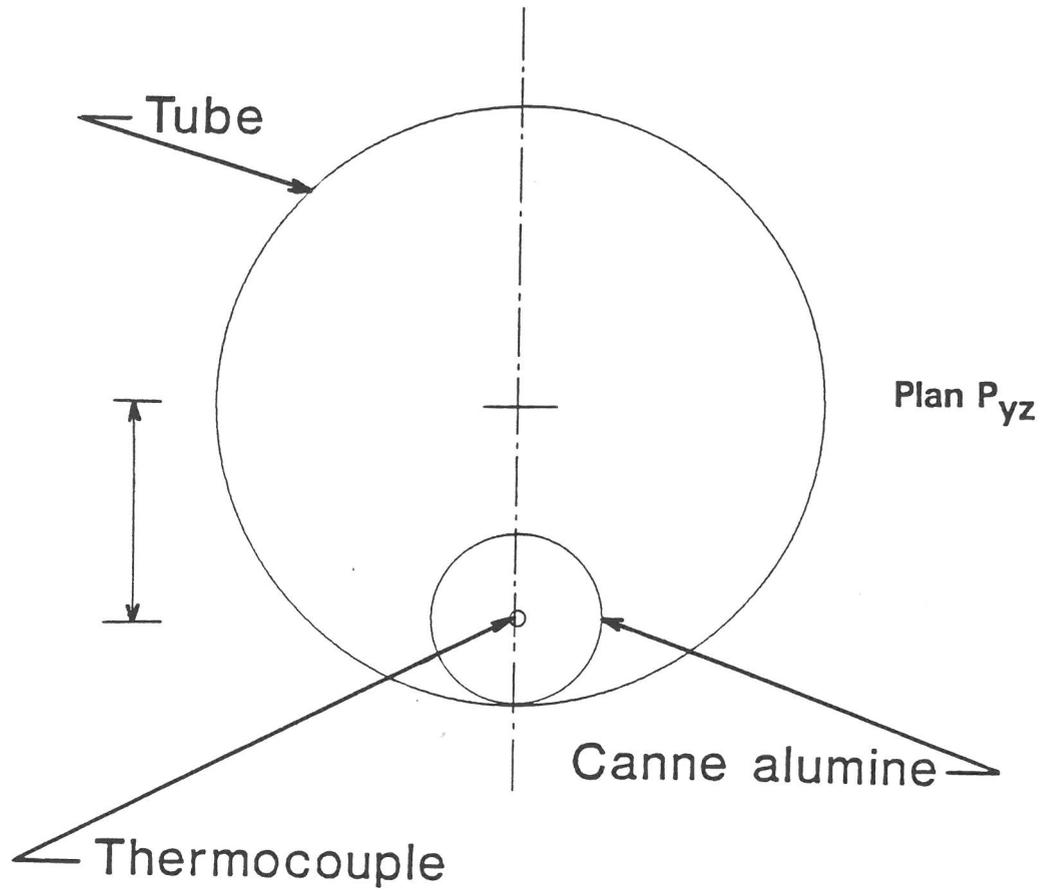


Figure 2.17 : Coupe représentant l'emplacement du thermocouple à l'intérieur du tube de condensation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 2.1 HEINRICH J.C. and PEPPER D.W., "Flow visualization of natural convection in a differentially heated sphere", ASME Trans., Proceeding of the Winter Annual Meeting, San Francisco, 135-141 (1989).
- 2.2 ROY S.K. and SENGUPTA S., "Gravity-assisted melting in a spherical enclosure: effects of natural convection", Int.J. Heat Mass Transfer, 33 (6), 1135-1147 (1990).
- 2.3 HUTCHINS J. and MARSCHALL E., "Pseudosteady-state natural convection heat transfer inside spheres", Int.J. Heat Mass Transfer, 32 (11), 2047-2053 (1989).
- 2.4 HARDEE H.C., "Natural convection in a spherical cavity with uniform internal heat generation", Internal Report of Sandia Labs, Albuquerque, New Mex., USA (1974).
- 2.5 TAINE J and PETIT J.P., "Transferts thermiques - Mécanique des fluides anisothermes", (Dunod Université, Bordas Edition) (1989).
- 2.6 SACADURA J.F., "Transferts de chaleur par convection", dans "Initiation aux transferts thermiques", (Edition CAST Techniques et Documentation), Paris, 185-266 (1980).
- 2.7 RICHARD N., Rapport DRET n°89243 (1990).
- 2.8 PATANKAR S.V., "Numerical heat transfer and fluid flow", (Edited by Hemisphere), New York (1980).
- 2.9 ANGOT P. "Contribution à l'étude des transferts thermiques dans des systèmes complexes: application aux composants électroniques", Thèse, Université de Bordeaux I (1989).
- 2.10 ARQUIS E. and CALTAGIRONE J.P., "Interacting convection between fluid and open porous layers", ASME Trans., n° 87-WA/HT-24, 1-9 (1987).
- 2.11 PREBENDE C., "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse n°347, Université de Bordeaux I, 141 (1989).

CHAPITRE III

MATERIAU D'ETUDE :
L'OXYDE DE TANTALE Ta_2O_5

III-1- CHOIX DU MATERIAU : PROPRIETES ET STRUCTURES DE L'OXYDE DE TANTALE Ta₂O₅

III-1-1- Propriétés de l'oxyde de tantale

Dans le cadre d'une étude réalisée au laboratoire concernant l'influence de la morphologie de poudres d'oxyde de tantale sur leur frittage, nous avons préparé, par voie aérosol des particules sphériques.

De part ses propriétés physiques et chimiques, l'oxyde de tantale est utilisé principalement dans les deux grands domaines que sont l'électronique et l'optique.

Dans l'industrie de l'électronique, les applications de l'oxyde de tantale sont diverses (3.1):

- matériau semi-conducteur
- matériau piézoélectrique

Déposé sur des matériaux semi-conducteurs III-V comme InSb ou InAs, il a permis de réaliser des structures Métal/Oxyde/Semi-Conducteur (3.2). A l'état de dopant, cet oxyde permet également de modifier la résistivité de films de TiO₂ (3.3).

Sous forme de couches minces, l'oxyde de tantale présente des performances optiques élevées (3.4). Il est notamment utilisé comme guide d'onde ou matériau anti-reflet (3.5). Depuis peu, Ta₂O₅ est aussi utilisé pour des applications dans l'électroluminescence.

Dans le domaine des céramiques, l'oxyde de tantale a permis, en tant qu'additif, d'abaisser la température de frittage de céramiques d'alumine (3.6). La résistance mécanique de céramiques de ZrO₂ quadratique a également été augmentée environ trois fois en substituant 1% de zircone par de l'oxyde de tantale.

Ta₂O₅ a également été utilisé comme ciment pour coller des céramiques d'alumine ou de Si₃N₄ par exemple. Déposé à la surface d'alliages métalliques sous forme de couche mince, il permet de protéger ces matériaux contre la corrosion (3.7).

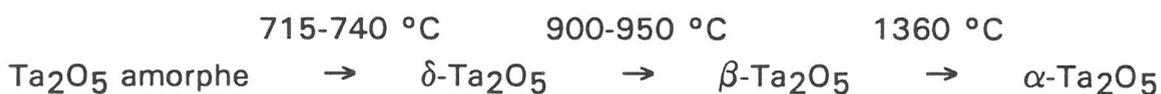
III-1-2- Structures de l'oxyde de tantale

D'un point de vue chimique, l'oxyde de tantale Ta₂O₅ est le seul oxyde de tantale thermodynamiquement stable (3.8). Il existe sous de nombreuses formes polymorphiques (3.9), mais les relations exactes qui existent entre ces

Chapitre III

polymorphes sont mal connues car la synthèse de monocristaux nécessaires pour caractériser correctement ces phases est difficile. Cependant, de nombreux auteurs (3.10 - 3.12) ont conclu que les variétés β -Ta₂O₅ (ou basse température) et α -Ta₂O₅ (ou haute température) sont des phases stables, caractérisées par une transformation réversible à 1360°C.

Au cours de notre étude, nous avons préparé les variétés δ , β et α . Selon YAMAGUCHI et al. (3.9, 3.13), l'ordre d'apparition de ces phases est le suivant:



Leurs caractéristiques cristallographiques sont comparées dans le tableau 3.1 suivant:

PHASE	SYSTEME	PARAMETRES	REFERENCES
δ -Ta ₂ O ₅	quadratique	a = 3.620 Å b = 3.620 Å c = 3.883 Å	Yamaguchi (3.13) Terao (3.14)
β -Ta ₂ O ₅	orthorhombique	a = 6.192 Å b = 3.666 Å c = 3.890 Å	Yamaguchi (3.13) Lehovec (3.15)
α -Ta ₂ O ₅	quadratique	a = 3.801 Å b = 3.801 Å c = 35.688 Å	Terao (3.14) Waring (3.10)

III-2- PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENCANT LA TAILLE ET LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES

III-2-1- Caractéristiques physico-chimiques du précurseur

Le précurseur que nous avons utilisé pour préparer les poudres de Ta_2O_5 était le pentaéthanolate de tantale $Ta(OC_2H_5)_5$ (produit commercial Aldrich 99.999 %). Ce composé est caractérisé comme beaucoup d'alcoolates par une température d'ébullition relativement élevée ($146^\circ C$ sous 0.15 mm Hg soit 20 Pa). La stabilité thermique du pentaéthanolate de tantale $Ta(OEt)_5$ a été étudiée à pression ordinaire par analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse.

Les résultats d'ATG n'indiquent aucune perte de masse tant que la température reste inférieure à $300^\circ C$. Au delà de cette température, la perte de masse est totale et brutale. L'analyse des gaz formés en fonction de la température a montré que l'alcoolate était thermiquement stable à $250^\circ C$. Au delà de $300^\circ C$, il se volatilise puis se décompose en libérant des groupements éthoxy sous forme d'éthanol.

A partir de ces observations, nous avons donc fixé la température maximale d'utilisation de l'éthanolate de tantale à $250^\circ C$ afin d'éviter toute décomposition de la vapeur.

Comme il est difficile de le vaporiser à l'état pur à pression atmosphérique, nous l'avons dilué dans le propanol-2 dans un rapport molaire variable. La température d'ébullition de ce solvant étant de $82.4^\circ C$, la variation brutale de température qui se produit lorsque le liquide nébulisé passe dans la sphère, provoque la vaporisation de l'alcoolate dont la pression partielle se trouve abaissée du fait de la dilution dans le propanol-2.

L'objet des paragraphes suivants est d'illustrer l'influence des divers paramètres expérimentaux (concentration du précurseur, débit du gaz vecteur, températures...) sur la granulométrie des particules solides obtenues (un rappel sur l'analyse granulométrique est présenté à l'annexe 1). Afin d'évaluer la validité de l'étude théorique, la taille mesurée expérimentalement est comparée à celle calculée à partir des relations établies à l'annexe 3 (équations 18 et 27).

III-2-2- Influence de la concentration initiale C du précurseur

A débit constant, la valeur de la concentration initiale détermine le nombre de moles n d'alcoolate nébulisées par unité de temps. Comme $C = n/V$, si $C \nearrow$ alors $n \nearrow$.

Si on suppose que la vapeur d'alcoolate se comporte comme un gaz parfait, une augmentation de C entraîne celle de la pression de vapeur du précurseur à l'entrée du tube de condensation. En effet, $P = f(n) \nearrow$ lorsque $C \nearrow$ (annexe 2).

En modifiant l'état de saturation du système ($S = P/P_S$), ce paramètre influence donc les processus de nucléation et de croissance.

L'alcoolate de tantale ayant une viscosité supérieure à celle du solvant alcoolique utilisé, la viscosité du mélange initial est donc fonction de sa concentration. C'est pourquoi, à débit et volume nébulisé constants, les durées de nébulisation varient en fonction de la concentration de la solution de départ.

D'autre part, les mélanges initiaux doivent être suffisamment dilués (typiquement de l'ordre de 1% molaire) pour que leur vaporisation soit complète. Par conséquent, l'utilisation de solutions plus concentrées diminue le taux de vaporisation et donc le nombre de moles nébulisées.

Pour apprécier l'influence de la concentration initiale du précurseur sur la granulométrie des poudres préparées, nous avons mesuré la taille et la distribution de taille des particules solides obtenues pour différentes valeurs de C , les autres paramètres étant conservés constants et respectivement égaux à :

$$Q = 207 \text{ l h}^{-1} ; T_S = 250^\circ\text{C} ; T_C = 60^\circ\text{C} ; T_H = 100^\circ\text{C}$$

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau 3.II suivant :

C (mol l ⁻¹)	1/10	1/50	1/100	1/500	1/1000
d_p (μm)	1.16	1.24	1.27	1.88	2.34
σ_g	1.72	1.48	1.52	1.58	1.55

La représentation graphique de ces résultats (Fig. 3.1) montre que le diamètre des particules solides augmente lorsque la concentration diminue. En effet, de faibles concentrations entraînent une diminution de la pression de vapeur de l'alcoolate et donc du taux de saturation. Cette tendance favorise de faibles vitesses de nucléation et la formation de grosses gouttelettes.

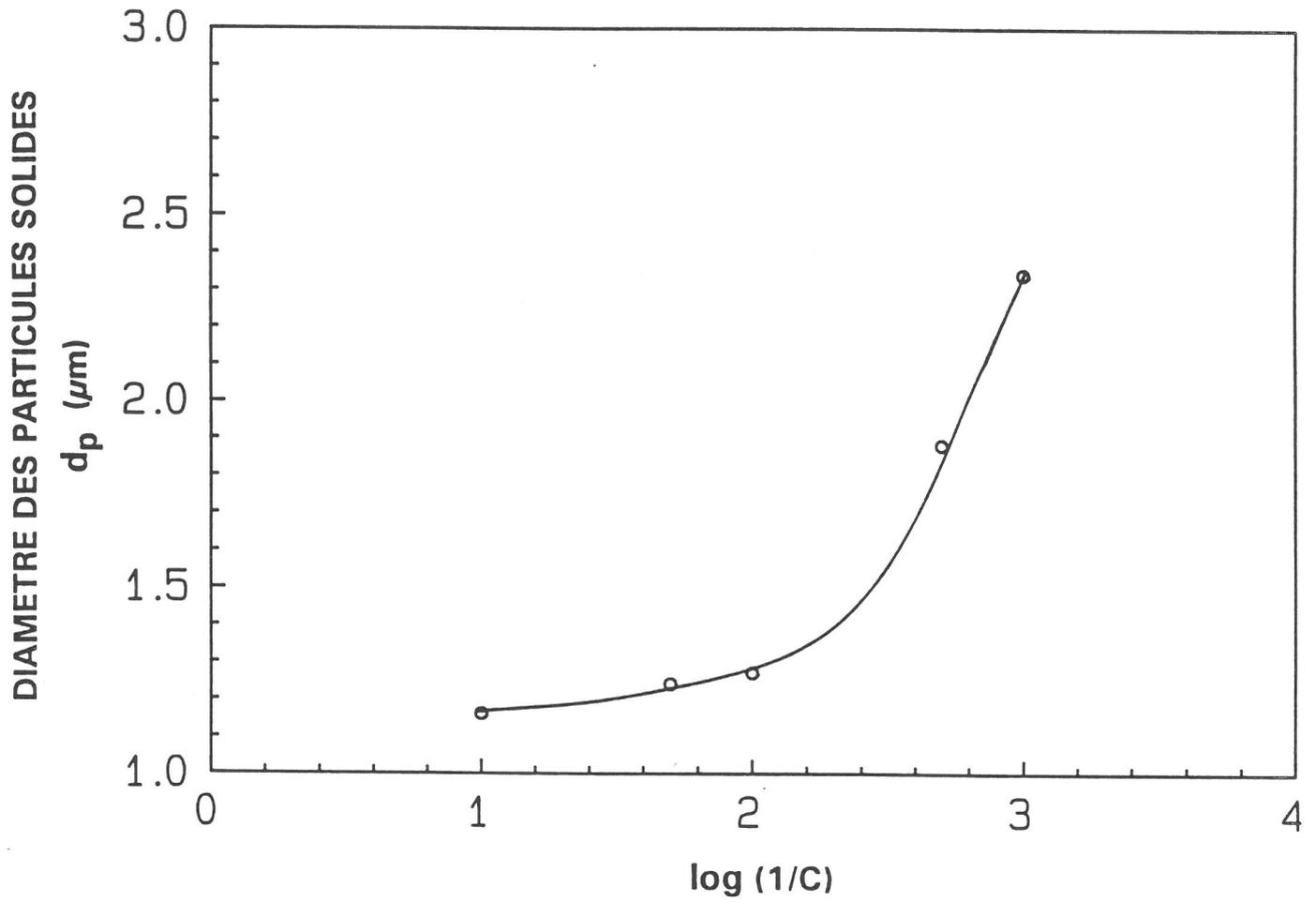


Figure 3.1 : Variation du diamètre moyen des particules solides en fonction de la concentration initiale en alcoolate.

III-2-3- Influence du débit du gaz vecteur Q

Ce paramètre intervient à deux niveaux dans le processus de formation des gouttelettes.

D'une part, il affecte l'état de saturation du système. Comme le montrent les calculs développés à l'annexe 2, la pression de vapeur de l'alcoolate augmente avec le débit :

$$P \text{ (mm Hg)} = \frac{n R T}{Q}$$

En effet, pour une même concentration initiale, le nombre de moles n nébulisées par unité de temps augmente avec le débit Q . Pour le système étudié, le rapport n/Q augmente avec Q , c'est pourquoi la pression de vapeur est une fonction croissante du débit.

D'autre part, il conditionne le temps de résidence de la vapeur et des gouttelettes dans la zone de nucléation.

Afin de comprendre le rôle joué par ce paramètre, nous allons comparer le comportement de la vapeur de $Ta(OEt)_5$ pour trois valeurs du débit, respectivement 100, 150 et 207 $l.h^{-1}$, tout autre paramètre étant constant :

$$C = 1/100 \text{ mol } l^{-1}; T_s = 250^\circ C; T_c = 60^\circ C; T_h = 100^\circ C$$

→ **Considérons tout d'abord le moment où la vapeur pénètre dans le tube de condensation ($x = 0$) :**

• La température du gaz à l'entrée du tube est, comme le montre la figure 3.2, d'autant plus élevée que le débit est important. Par ailleurs, lorsque la température augmente, il en résulte une diminution du taux de saturation S (la pression de vapeur saturante augmente toujours plus que sa pression de vapeur).

Par conséquent : $Q \nearrow \Rightarrow T \nearrow \Rightarrow S \searrow$

• D'autre part, nous venons de voir que la pression de vapeur de l'alcoolate augmente avec le débit, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de saturation :

On a donc : $Q \nearrow \Rightarrow P \nearrow \Rightarrow S \nearrow$

Sous l'effet de ces deux tendances antagonistes, le fluide entre, pour les trois débits étudiés, avec des valeurs de sursaturation quasi-identiques (Fig. 3.3).

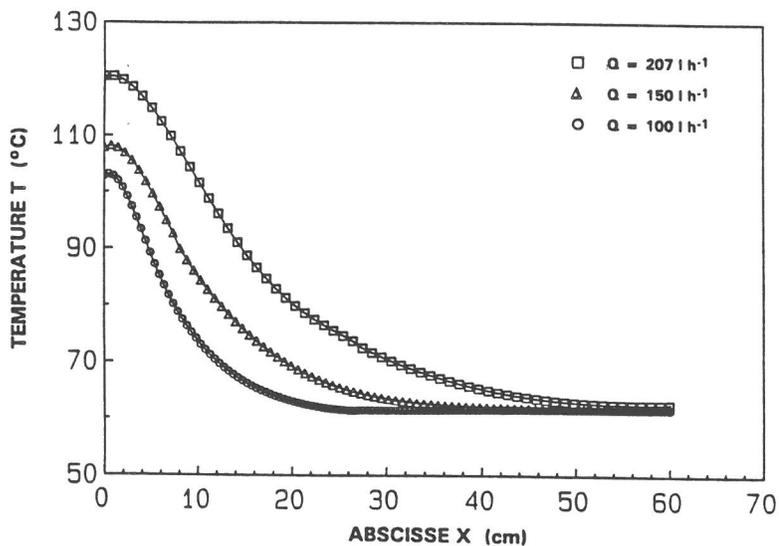


Figure 3.2 : Variation de la température en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

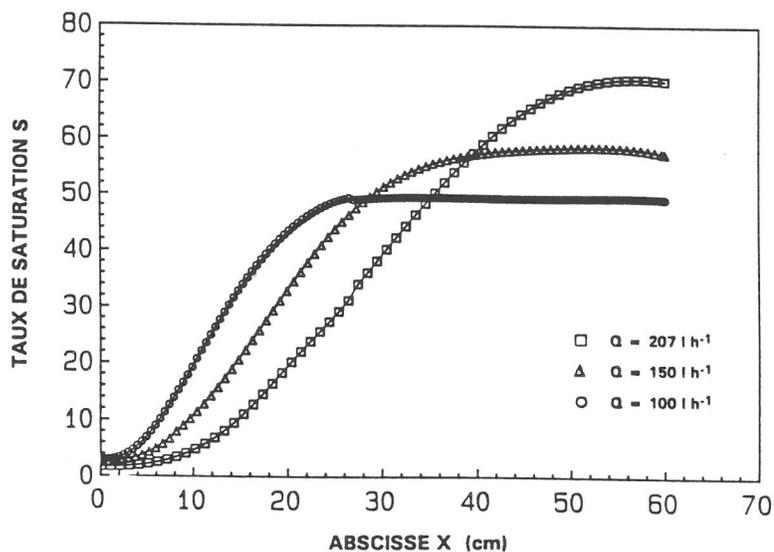


Figure 3.3 : Variation du taux de saturation non corrigé en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

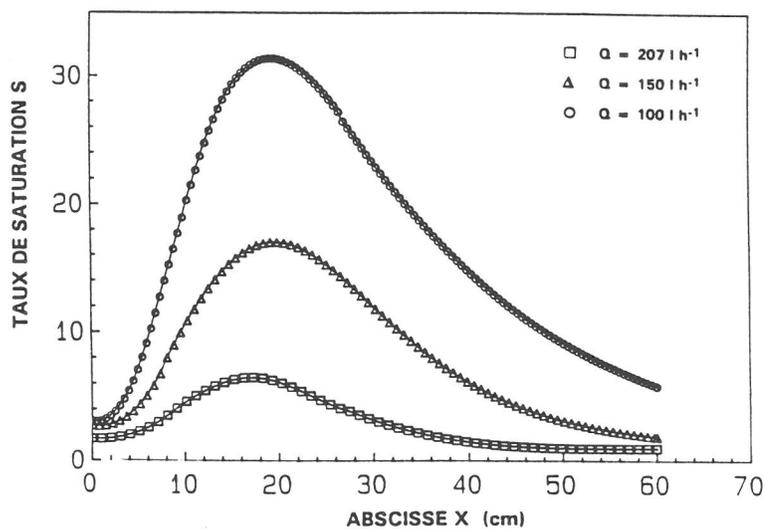


Figure 3.4 : Variation du taux de saturation réel en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

→ **Etudions maintenant le comportement de la vapeur à l'intérieur du tube de condensation ($x > 0$) :**

Une fois la zone d'entrée dépassée, le caractère prédominant de la température entraîne une augmentation du taux de saturation à mesure que la température diminue (Fig. 3.3). Ceci explique pourquoi la sursaturation associée au débit de 100 l.h^{-1} est tout d'abord supérieure aux autres. Il se produit ensuite une inversion de l'ordre des courbes car, la température devenant uniforme (vers $x = 30 \text{ cm}$), la sursaturation ne dépend plus que de la pression de vapeur qui augmente avec le débit.

Si l'on ne tient pas compte de la quantité de vapeur consommée lors des processus de nucléation et de croissance, on trouve donc une augmentation de S suivie d'un palier puisque la température devient stationnaire. En fait, au fur et à mesure que les gouttelettes apparaissent et croissent, la densité de vapeur et la sursaturation diminuent. C'est pourquoi la courbe, qui représente la variation réelle de S en fonction de l'abscisse x , présente un maximum (Fig. 3.4).

La vitesse de nucléation (qui représente le nombre d'embryons formés par unité de volume et de temps) est à la fois fonction de S et T (équation 18 de l'annexe 3) :

$$J = \left(\frac{\alpha}{P} \right) \left(\frac{2N^3\sigma M}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{SP_s}{RT} \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{16\pi}{3} \right) \left(\frac{M}{\rho_l \text{Ln}S} \right)^2 \left(\frac{\sigma}{RT} \right)^3 \right]$$

La seule comparaison des valeurs de sursaturation ne permet donc pas de prévoir l'évolution de la vitesse de nucléation. En effet à débit élevé, bien que S soit plus faible, le fait que la température soit plus élevée, justifie un J plus grand (Fig. 3.5). La phase de nucléation commence, pour les trois valeurs du débit, à la même abscisse (9,2 cm) du tube de condensation. Par ailleurs, la vitesse de nucléation chute rapidement à mesure que le débit diminue. La courbe de variation de J est également plus large car le domaine de sursaturation est plus étendu. Par conséquent, de faibles valeurs du débit favorisent la formation d'aérosols polydispersés.

La concentration volumique des gouttelettes est donc plus grande aux débits élevés car la nucléation est plus importante (Fig. 3.6). Le temps de résidence dans la zone de condensation étant inférieur, l'étape de croissance se trouve réduite ce qui entraîne la formation de petites gouttelettes (Fig. 3.7).

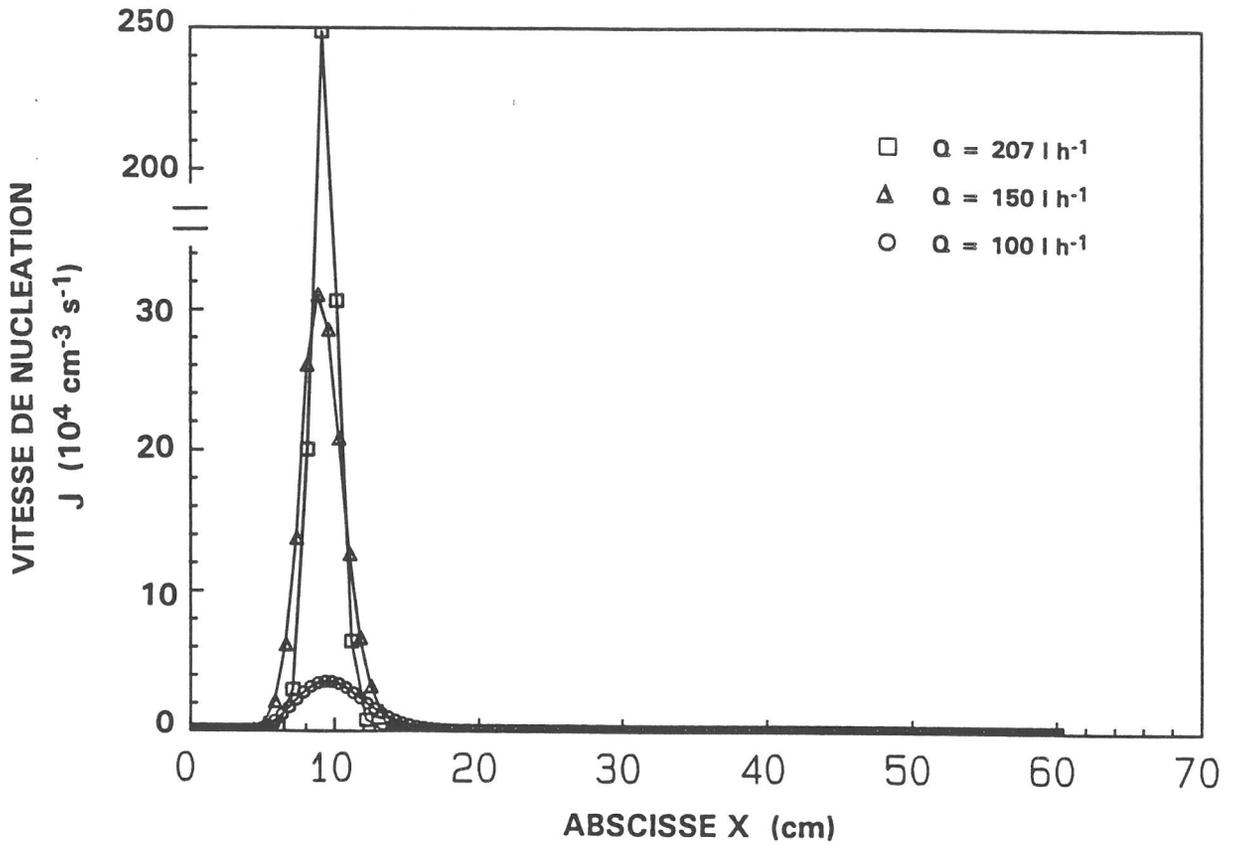


Figure 3.5 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

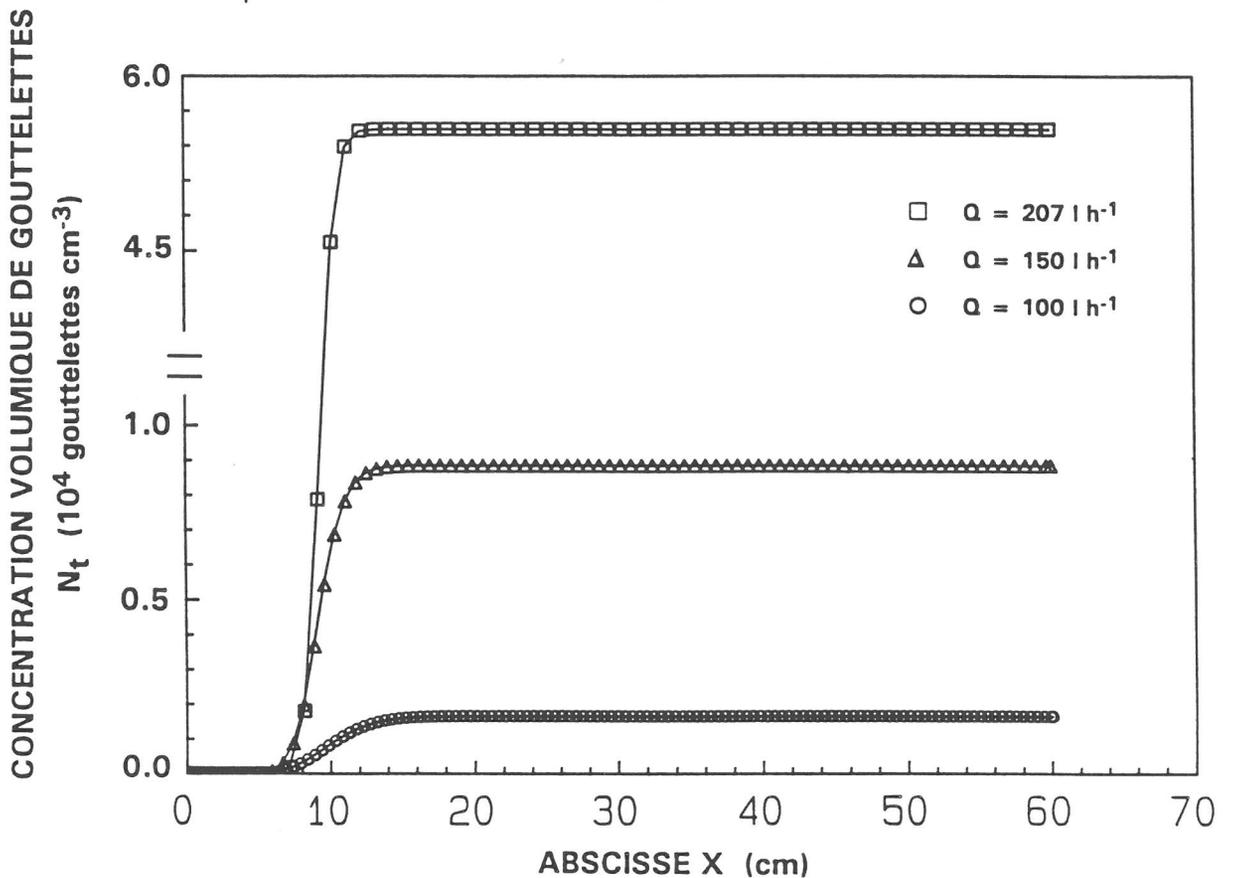


Figure 3.6 : Variation de la concentration volumique de gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

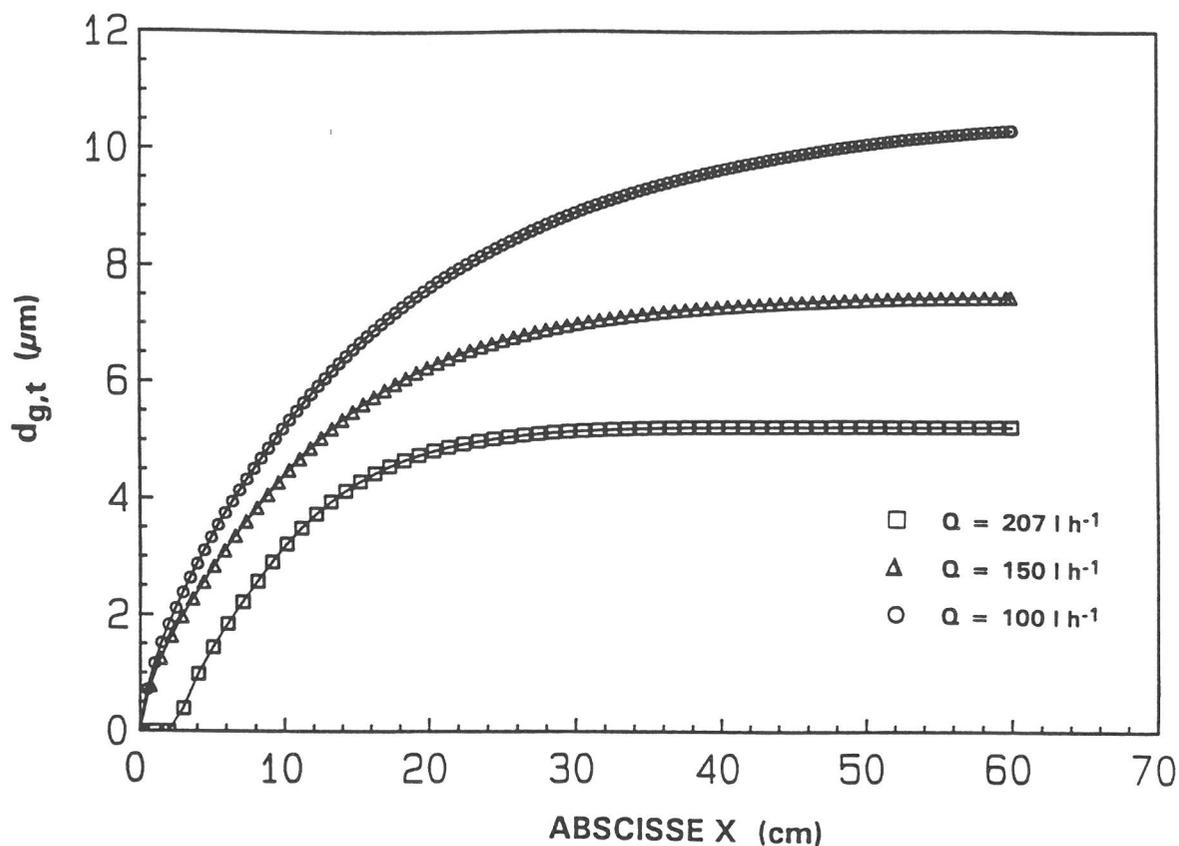


Figure 3.7 : Variation du diamètre théorique des gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

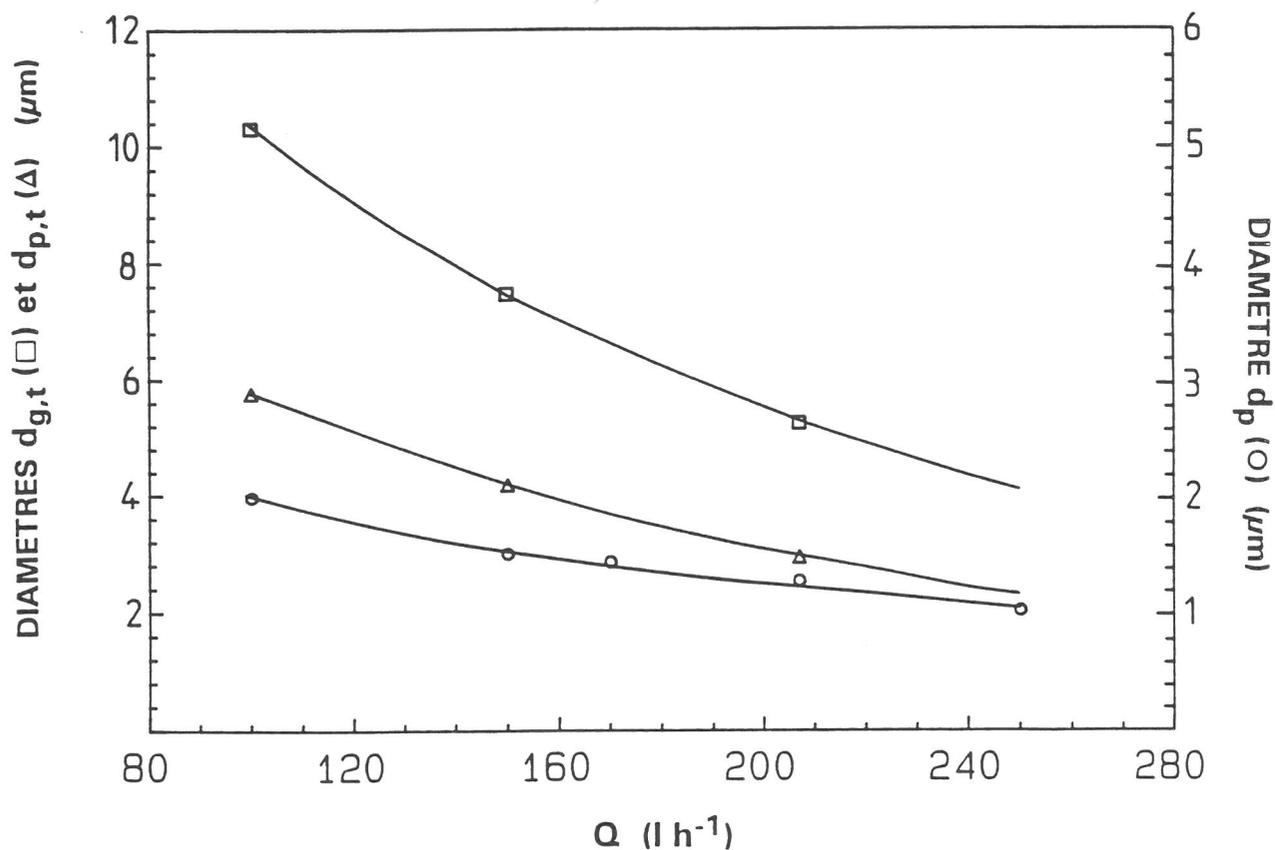


Figure 3.8 : Comparaison de l'évolution des différents diamètres en fonction du débit.

Chapitre III

A partir de la taille de gouttelette calculée $d_{g,t}$ (équation 27 de l'annexe 3) il est possible d'évaluer une taille théorique de particule solide $d_{p,t}$.

Lorsque l'aérosol constitué de gouttelettes d'alcoolate liquide est porté au contact de la vapeur d'eau, il se produit une réaction chimique qui conduit à la formation de particules solides d'oxyde hydraté.

Chaque gouttelette est un réacteur élémentaire dans lequel se produisent simultanément les processus chimiques suivants (3.16, 3.17):

· Diffusion de la vapeur d'eau vers la surface de la gouttelette.

· Réaction chimique à la surface puis diffusion du réactif et des produits de réaction à l'intérieur de la gouttelette. Au cours de l'hydrolyse, l'alcoolate forme vraisemblablement des espèces intermédiaires complexes constituées du précurseur partiellement hydrolysé et d'hydroxyde.

· Élimination de l'alcool (provenant de la réaction d'hydrolyse) dont le départ est plus difficile au fur et à mesure que s'effectue le changement de phase au sein de la gouttelette.

INGEBRETHSEN et MATIJEVIC (3.18) ont montré qu'il était possible d'évaluer la taille des particules solides résultant de la réaction d'hydrolyse, à condition de connaître la taille des gouttelettes avant réaction. Ils supposent seulement que le nombre de moles d'atome de tantale dans l'alcoolate est égal à celui dans l'oxyde hydraté.

Dans notre cas, la réaction d'hydrolyse s'écrit de la manière suivante:



Désignons par: - $V_{g,t}$ et $d_{g,t}$ respectivement le volume et le diamètre théorique de la gouttelette.

- $V_{p,t}$ et $d_{p,t}$ respectivement le volume et le diamètre théorique de la particule solide correspondante.

- $n_{g,t}$ et $n_{p,t}$ respectivement le nombre de moles de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ et de $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Si l'on applique l'hypothèse d'INGEBRETHSEN et MATIJEVIC, on peut alors écrire: $2n_{p,t} = n_{g,t}$

Or: $V_{g,t} = m_g/\rho_g = n_{g,t} \text{MMTa}(\text{OEt})_5/\rho_g$

$V_{p,t} = m_p/\rho_p = n_{p,t} \text{MMTa}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\rho_p$

D'où:
$$\frac{d_{g,t}}{d_{p,t}} = \left(2 \frac{\text{MMTa}(\text{OEt})_5}{\text{MMTa}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho_p}{\rho_g} \right)^{1/3}$$

Chapitre III

avec: - $\text{MMTa}(\text{OEt})_5$ et $\text{MMTa}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement les masses molaires de l'alcoolate et de l'oxyde hydraté.

- ρ_g et ρ_p sont respectivement les masses volumiques de l'alcoolate et de l'oxyde hydraté.

Cette expression permet de calculer la taille des particules solides à partir de celle des gouttelettes.

La comparaison de ces deux grandeurs avec le diamètre moyen des particules d_p déterminé expérimentalement, est présenté dans le tableau 3.III suivant :

Q (l h ⁻¹)	100	150	170	207	250
$d_{g,t}$ (μm)	10.30	7.46	/	5.24	/
$d_{p,t}$ (μm)	5.76	4.18	/	2.94	/
d_p (μm)	1.98	1.50	1.43	1.27	1.02
σ_g	1.67	1.58	1.51	1.52	1.48

La figure 3.8 permet de tirer les conclusions suivantes : bien que les tailles des particules solides mesurées et calculées ne soient pas identiques, on constate que les deux courbes suivent des évolutions analogues, ce qui montre que la description du problème est proche de la réalité.

III-2-4- Influence de la température de la sphère T_s

La température de la sphère doit vérifier deux conditions : elle doit être suffisamment élevée pour que la vaporisation du spray initial soit complète mais elle ne doit pas dépasser la température de décomposition du précurseur. Le problème revient donc à déterminer une plage de température d'utilisation en fonction de la nature du précurseur utilisé.

Nous avons donc mesuré la granulométrie de particules solides obtenues pour différentes valeurs de T_s , les autres paramètres étant constants :

$$Q = 207 \text{ l h}^{-1} ; C = 1/100 \text{ mol l}^{-1} ; T_c = 60^\circ\text{C} ; T_h = 100^\circ\text{C}$$

Les valeurs du diamètre moyen des particules d_p et de l'écart type σ_g correspondant sont regroupées dans le tableau 3.IV suivant :

Chapitre III

T_s (°C)	120	160	200	250	300
d_p (μm)	1.90	1.16	1.14	1.27	2.10
σ_g	1.98	1.69	1.58	1.52	1.66

Les faibles variations observées pour d_p et σ_g lorsque la température est comprise entre 160 et 250°C semblent indiquer une vaporisation totale de la solution initiale.

En dehors de cette plage de température, la décomposition de l'alcoolate ($T \geq 300^\circ\text{C}$) ou sa vaporisation incomplète ($T \leq 120^\circ\text{C}$) conduisent à une granulométrie moyenne supérieure et une distribution de taille plus large.

En conclusion, la température de la sphère doit être comprise entre 160 et 250°C pour assurer la vaporisation complète de la solution initiale tout en évitant la décomposition de l'alcoolate.

III-2-5- Influence de la température du tube de condensation T_C

La température du tube de condensation définit les valeurs de la pression de vapeur et de la pression de vapeur saturante de l'alcoolate. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de l'influence du débit, le taux de saturation du système diminue lorsque la température augmente.

Afin de déterminer l'influence de ce paramètre, nous avons étudié d'un point de vue théorique les processus de nucléation et de croissance pour trois valeurs de la température de condensation, respectivement 30, 60 et 90°C, tous les autres paramètres étant constants :

$$Q = 207 \text{ l h}^{-1} ; C = 1/100 \text{ mol l}^{-1} ; T_s = 250^\circ\text{C} ; T_h = 100^\circ\text{C}$$

Plus la température T_C est élevée, plus le fluide est soumis à un gradient thermique faible en sortant de la sphère (Fig. 3.9).

La courbe représentant la variation du taux de saturation non corrigé (sans tenir compte de la vapeur consommée lors de la nucléation) en fonction de l'abscisse X du tube montre, dans les trois cas, une augmentation de S due à la diminution de la température (Fig. 3.10). Pour les mêmes raisons que précédemment, l'évolution réelle du taux de saturation présente un maximum au delà duquel S diminue à cause de la perte de vapeur par condensation (Fig. 3.11). Il en résulte que la sursaturation est d'autant plus importante à l'entrée du tube que la température de condensation T_C est basse.

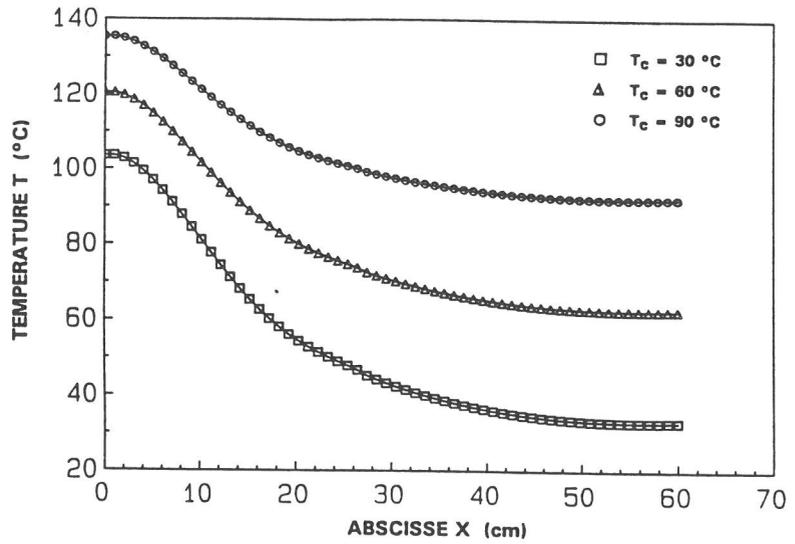


Figure 3.9 : Variation de la température en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

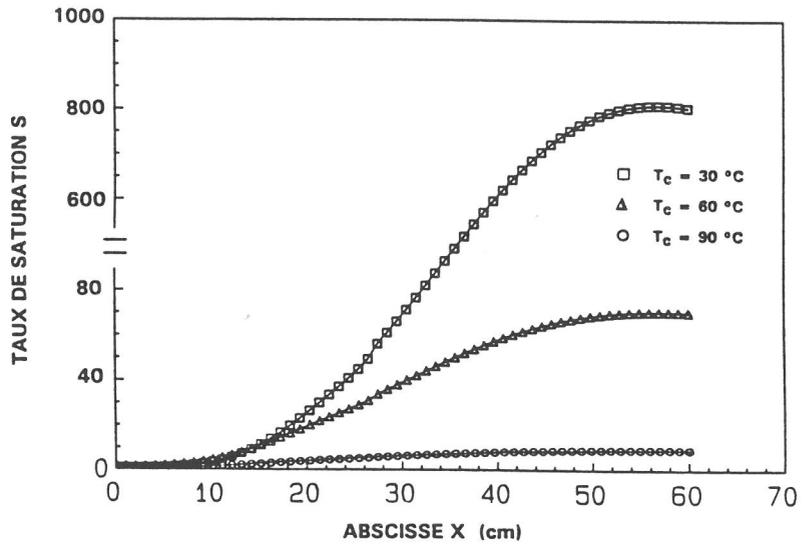


Figure 3.10 : Variation de taux de saturation non corrigé en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

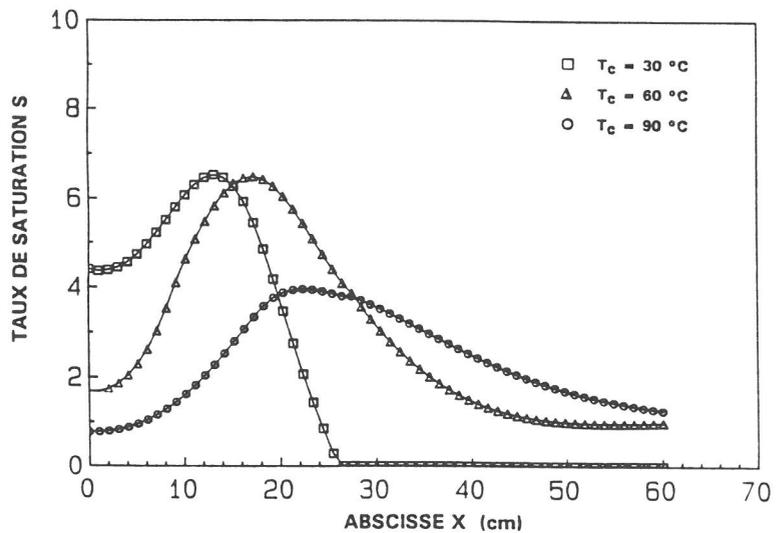


Figure 3.11 : Variation du taux de saturation réel en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

Chapitre III

Ces constatations concordent avec l'évolution des courbes de variation de la vitesse de nucléation en fonction de X (Fig. 3.12). En effet, plus T_C est basse, plus le processus de nucléation se produit près de l'entrée du tube et plus la vitesse de nucléation est élevée. La consommation très importante de vapeur entraîne la chute rapide de la sursaturation (Fig. 3.11).

De faibles températures de condensation favorisent donc la formation de petites gouttelettes qui apparaissent dès l'entrée du tube (Fig. 3.13). Leur concentration volumique est élevée car la quantité de vapeur qui doit condenser, pour stabiliser le système thermodynamiquement, est importante (Fig. 3.14). L'abscisse à laquelle les gouttelettes se forment correspond à la position du sommet des courbes de nucléation (Fig. 3.12) au delà duquel débute le processus de croissance.

Le tableau 3.V suivant compare les valeurs théoriques ($d_{g,t}$ et $d_{p,t}$) et expérimentale (d_p) de la taille des particules pour différentes valeurs de T_C .

T_C (°C)	30	40	60	80	90	100	120
$d_{g,t}$ (μm)	3.94	/	5.24	/	6.30	/	/
$d_{p,t}$ (μm)	2.22	/	2.94	/	3.50	/	/
d_p (μm)	/	1.13	1.27	1.42	/	1.56	1.82
σ_g	/	1.48	1.52	1.58	/	1.54	1.66

La représentation graphique de ces résultats (Fig. 3.15) permet de constater qu'ils suivent une évolution générale analogue. La description théorique du système semble en bon accord avec la réalité expérimentale.

III-2-6- Influence de la température de la cellule d'hydrolyse T_h

La vapeur d'eau est entraînée par passage d'un courant d'azote dans un injecteur contenant de l'eau thermostatée à la température T_h . A débit gazeux constant, ce paramètre détermine donc le nombre de moles de vapeur d'eau produites par unité de temps (puisque la pression de vapeur de l'eau augmente avec la température).

Les caractéristiques granulométriques des poudres obtenues pour différentes valeurs de la température d'hydrolyse sont regroupées dans le tableau 3.VI suivant, les autres paramètres étant respectivement égaux à :

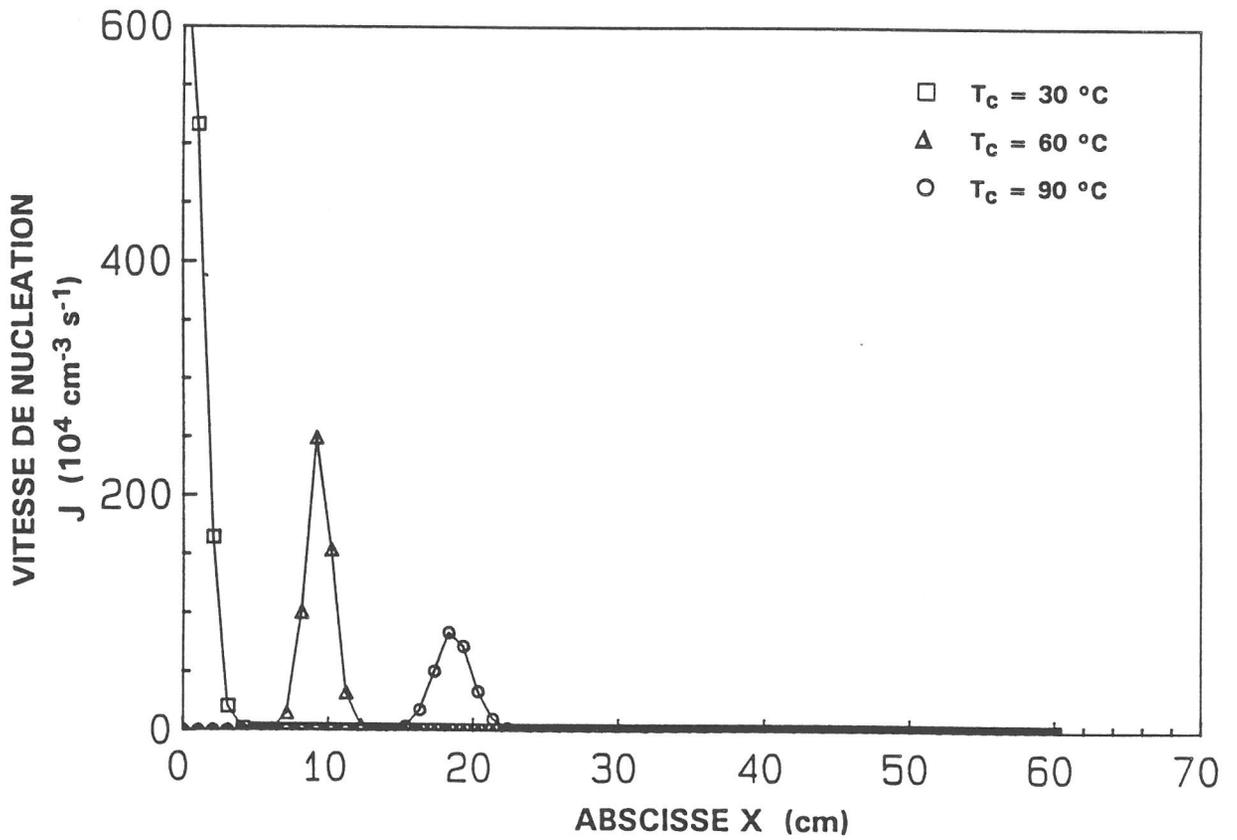


Figure 3.12 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

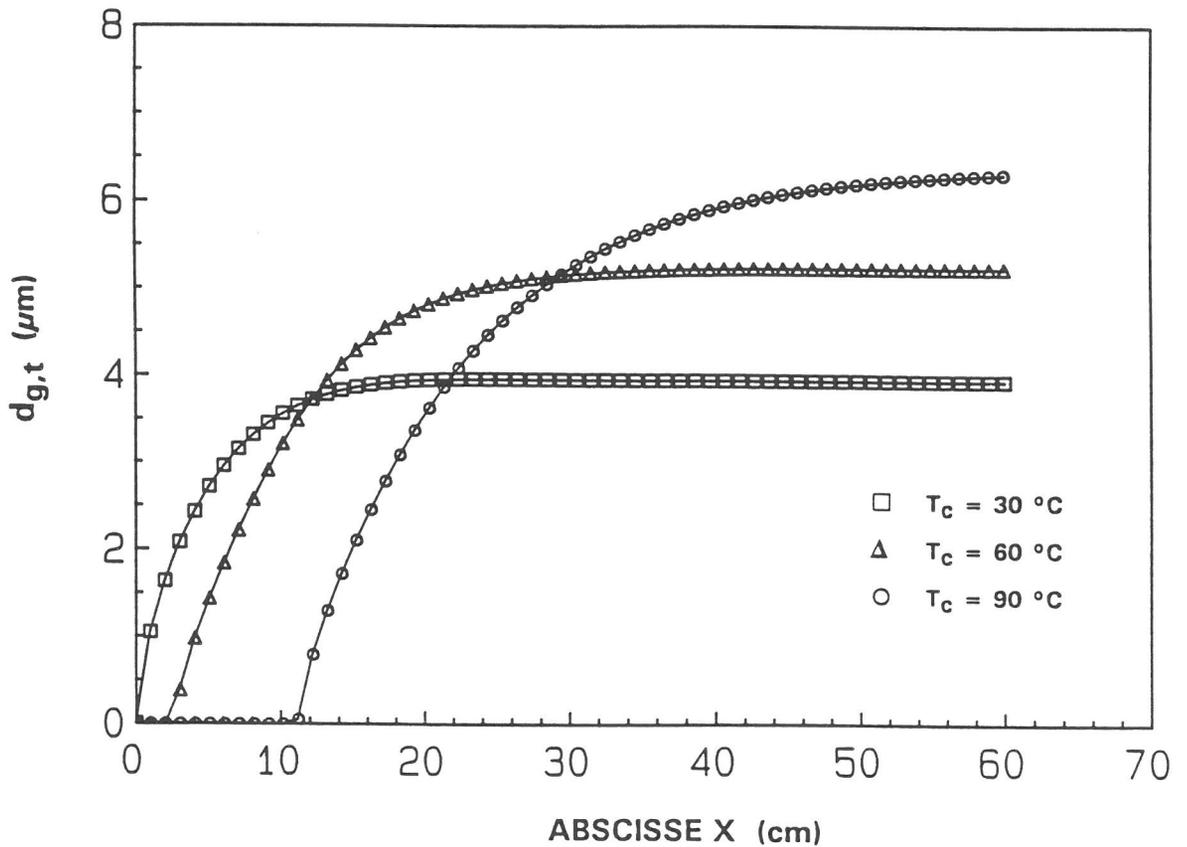


Figure 3.13 : Variation du diamètre théorique des gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

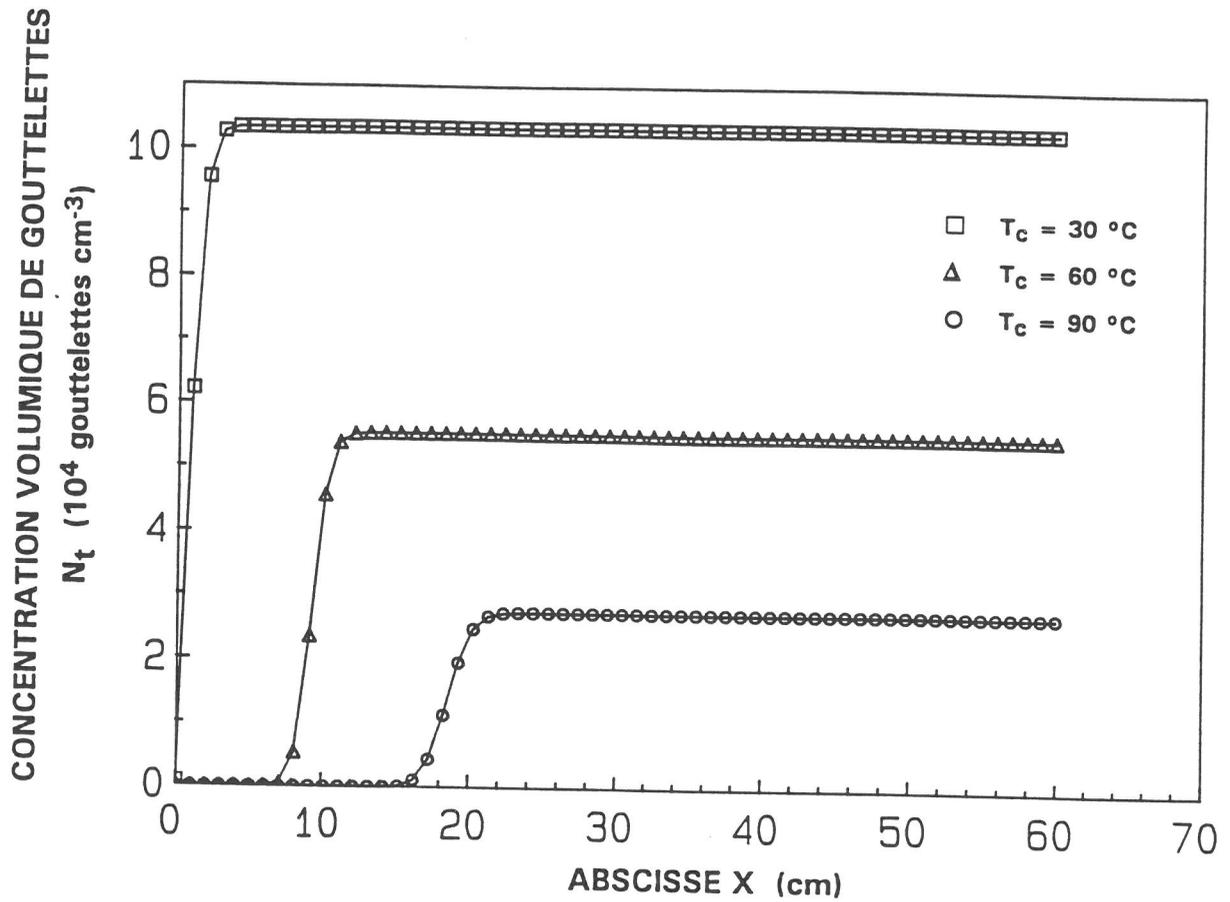


Figure 3.14 : Variation de la concentration volumique de gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

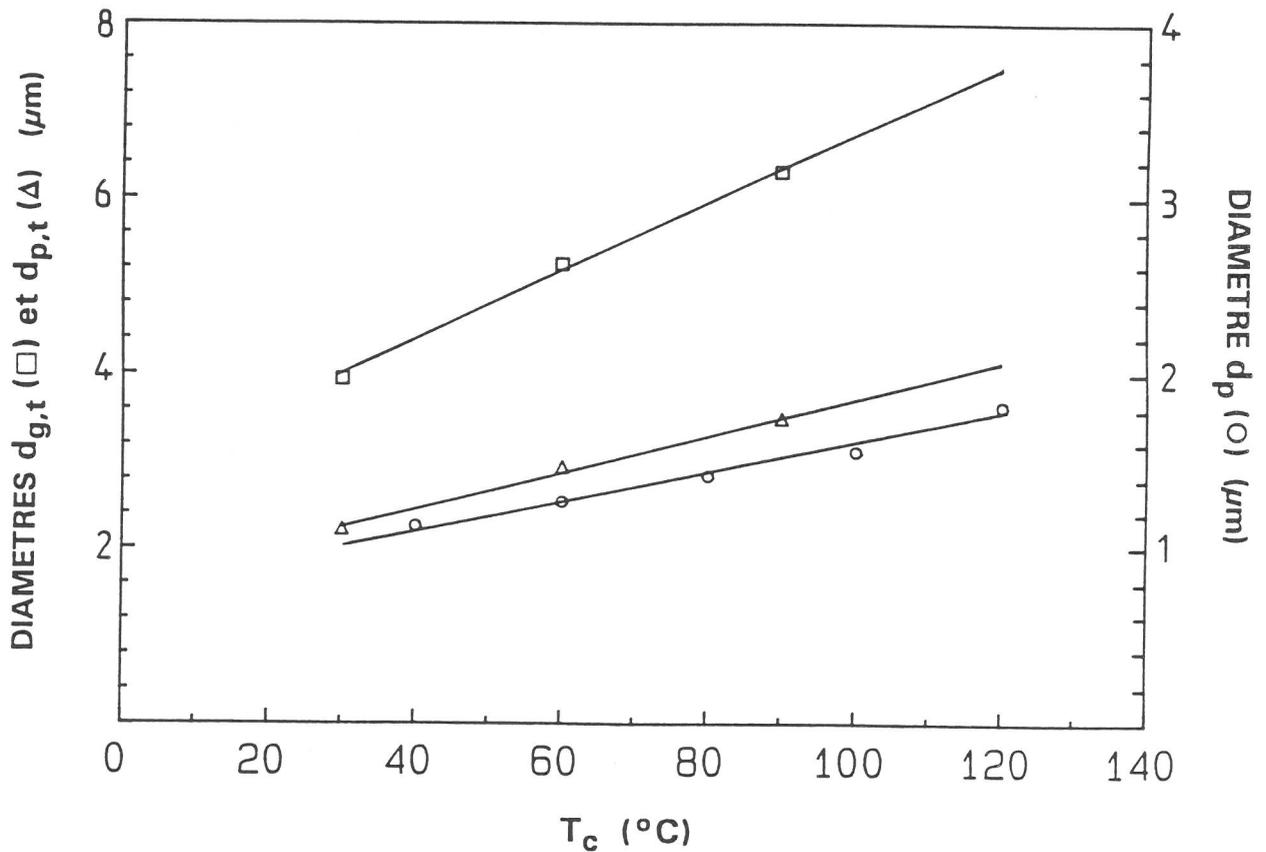


Figure 3.15 : Comparaison de l'évolution des différents diamètres en fonction de T_c .

$$Q = 207 \text{ l h}^{-1}; C = 1/100 \text{ mol l}^{-1}; T_S = 250 \text{ }^\circ\text{C}; T_C = 60 \text{ }^\circ\text{C}$$

T_h ($^\circ\text{C}$)	60	80	100	120	140
d_p (μm)	1.68	1.35	1.27	1.31	1.21
σ_g	1.64	1.57	1.52	1.56	1.53

A 60°C , on peut supposer que le flux de vapeur d'eau est insuffisant pour que l'hydrolyse soit complète ce qui expliquerait la formation d'agglomérats et donc la présence de grosses particules. La quantité d'eau nécessaire pour hydrolyser l'aérosol d'alcoolate étant suffisante lorsque la température de la cellule est supérieure à 80°C , les valeurs de d_p et de σ_g sont voisines (Fig. 3.16).

III-2-7- Sélection de la partie centrale de l'aérosol

Afin d'évaluer l'influence de la distribution radiale des vitesses sur la taille et la distribution de taille des particules, nous avons réalisé un diviseur de flux (Fig. 3.17) permettant de sélectionner la partie centrale de l'aérosol.

Deux effets antagonistes sont à prendre en compte :

D'une part, la résolution de l'équation de Navier-Stokes (II-2-2) montre que le profil de vitesse de l'aérosol à l'intérieur du tube de condensation est parabolique. Par conséquent les gouttelettes situées à proximité des parois ont une vitesse plus faible que celles situées au centre du tube. Elles auront donc un temps de résidence et de croissance plus long, ce qui favorise la formation de grosses gouttelettes.

D'autre part, la température étant plus froide à proximité des parois, la vitesse de nucléation y est plus importante, ce qui entraîne l'apparition d'un nombre plus élevé de petites gouttelettes.

Du point de vue de la distribution de taille, le gradient de vitesse étant plus faible au sommet de la parabole, l'aérosol central devrait être plus monodisperse que l'aérosol annulaire (3.19).

Les caractéristiques granulométriques des poudres obtenues sont comparées dans le tableau 3.VII suivant :

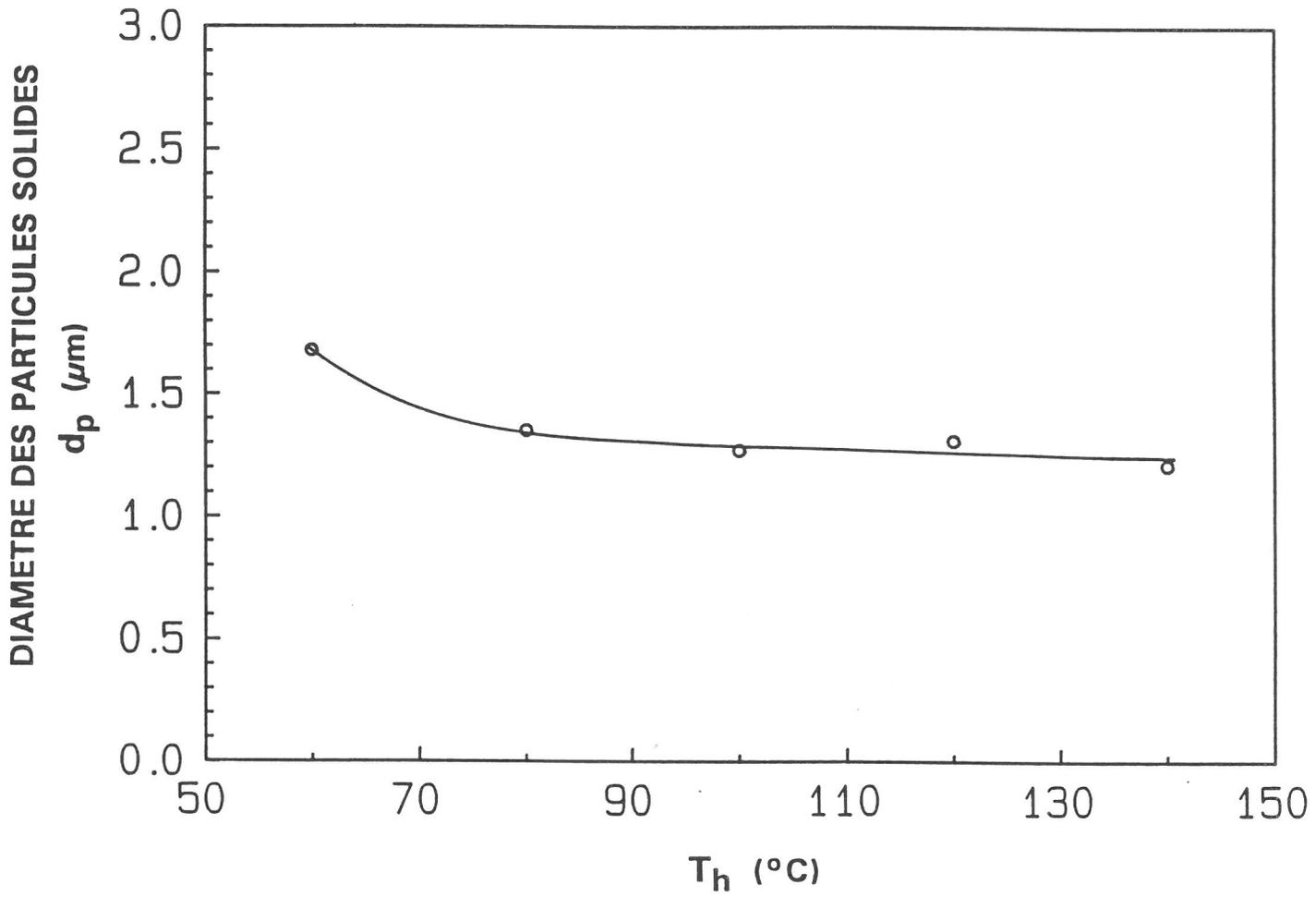


Figure 3.16 : Variation du diamètre des particules solides en fonction de la température d'hydrolyse T_h .

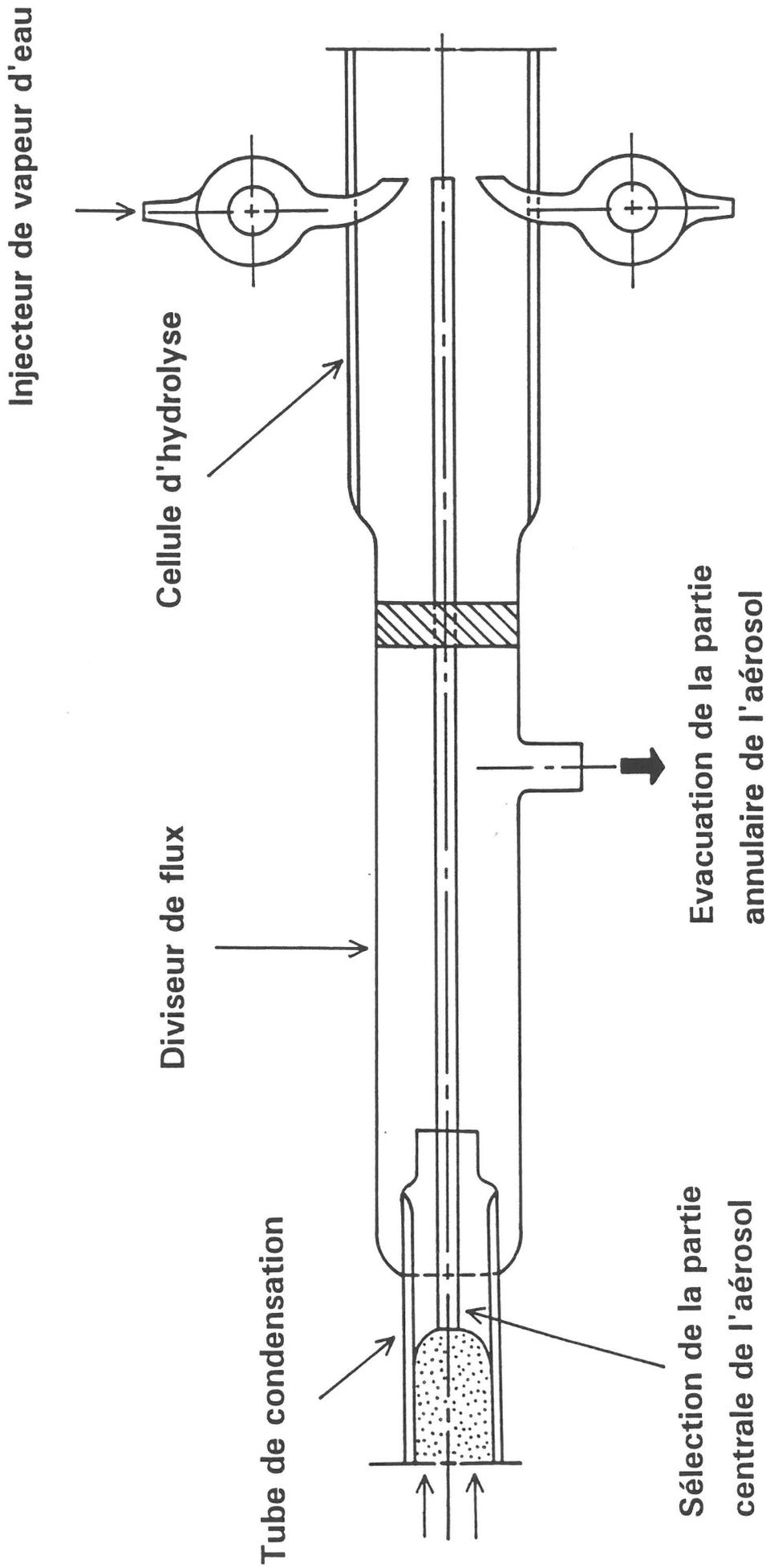


Figure 3.17 : Représentation schématique du dispositif expérimental permettant de sélectionner la partie centrale de l'aérosol.

Chapitre III

paramètres expérimentaux : $C = 1/100 \text{ mol l}^{-1}$; $Q = 207 \text{ l h}^{-1}$; $T_S = 250^\circ\text{C}$; $T_C = 60^\circ\text{C}$; $T_h = 100^\circ\text{C}$

	AEROSOL TOTAL	AEROSOL CENTRAL
$d_p (\mu\text{m})$	1.27	1.35
σ_g	1.52	1.36

Le diamètre moyen des particules varie relativement peu. L'écart type le plus faible est obtenu pour la poudre issue de l'aérosol central qui est donc plus monodisperse que l'aérosol annulaire.

III-3- CARACTERISATION DES POUDRES PREPAREES

III-3-1- Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse radiocristallographique associée à l'analyse thermique différentielle ont montré que les particules d'oxyde de tantale brut de préparation étaient amorphes (Fig. 3.18). Elles cristallisent vers 750°C en formant la variété $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ qui se transforme à 950°C en la variété $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

III-3-2- Microscopie électronique à balayage et à transmission

La morphologie des particules amorphes a été étudiée en microscopie électronique à balayage. Comme le montrent les micrographies de la figure 3.19, les poudres brut de préparation sont constituées de particules sphériques, lisses et non-agglomérées. Leurs caractéristiques granulométriques sont regroupées dans le paragraphe III-2 en fonction des différents paramètres expérimentaux.

Les particules ont ensuite été observées en microscopie électronique à transmission afin d'étudier leur microstructure interne. Pour cela, nous avons fait appel à une technique de préparation originale, l'ultramicrotomie. Cette méthode de préparation très utilisée en Biologie, l'est peu en Science des Matériaux (3.20 - 3.23). L'échantillon est enrobé dans une résine très dure puis découpé, à l'aide d'un couteau de diamant, en tranches de 500 \AA environ. Les micrographies correspondant à différentes coupes sont reportées à la figure

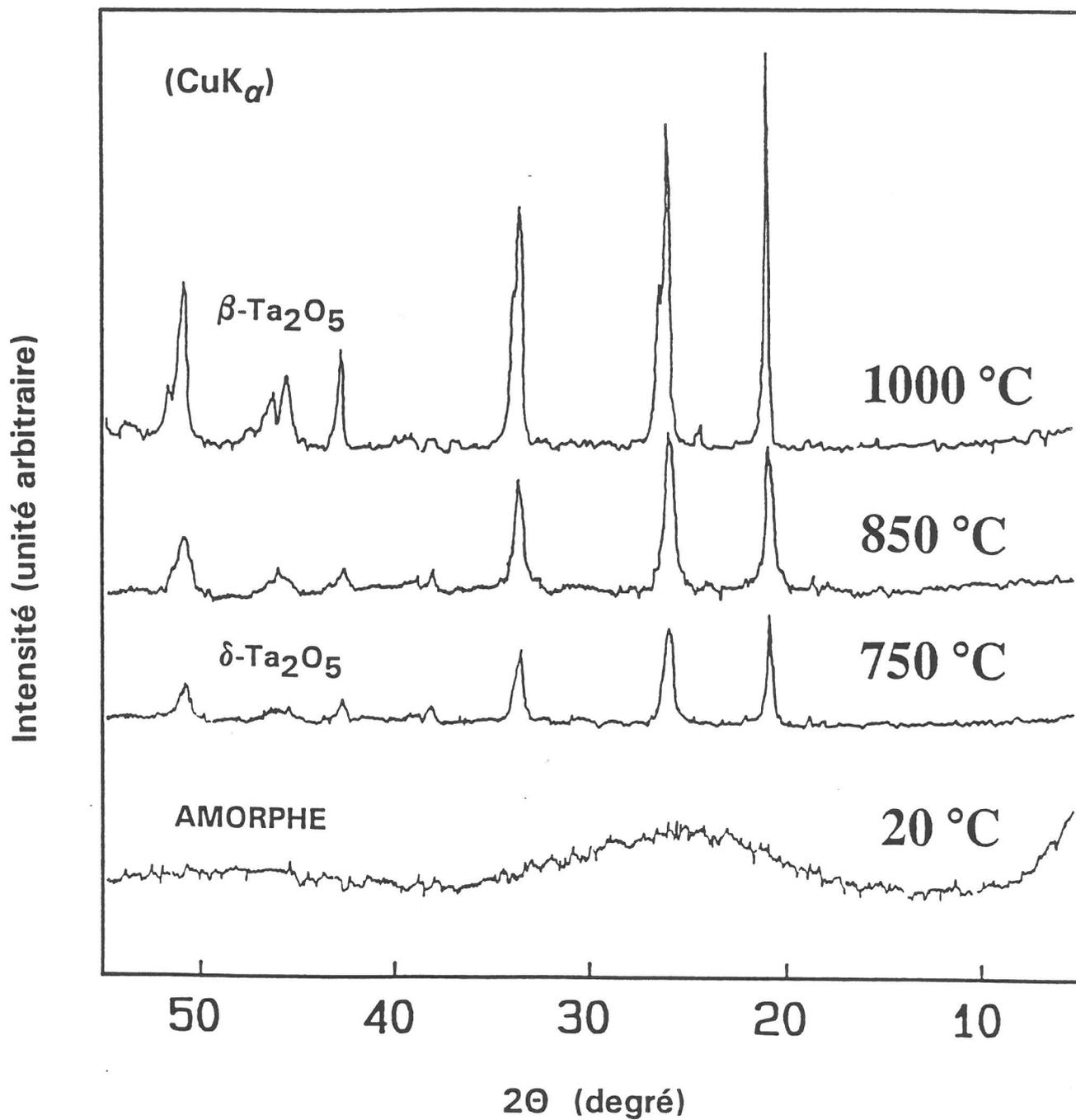
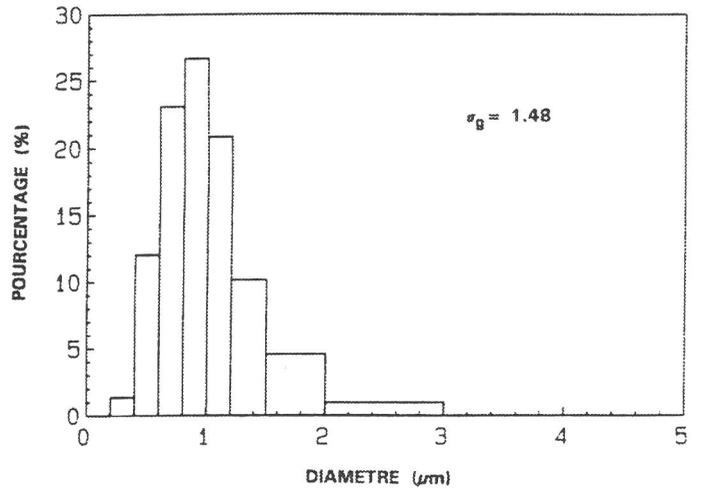
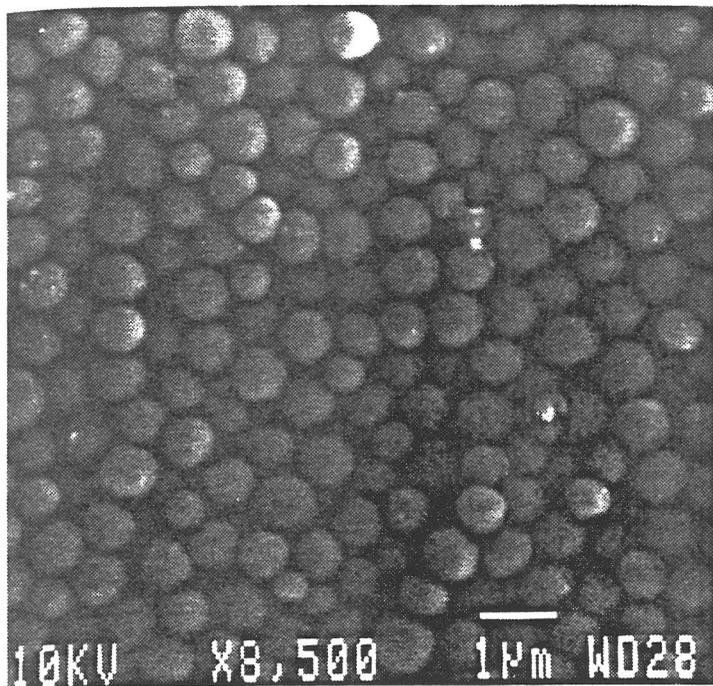
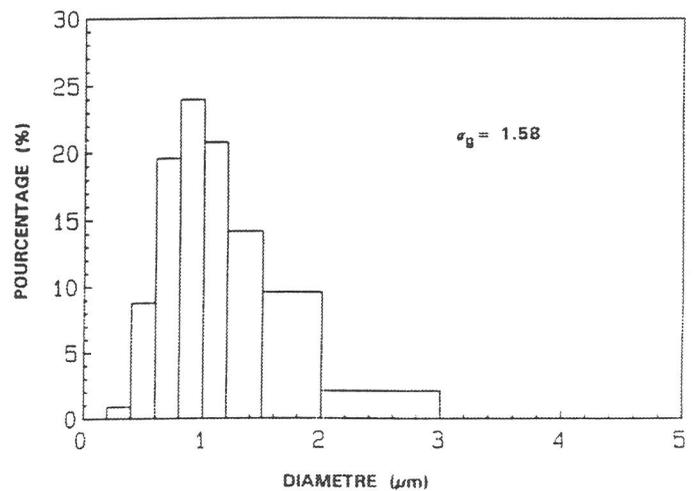
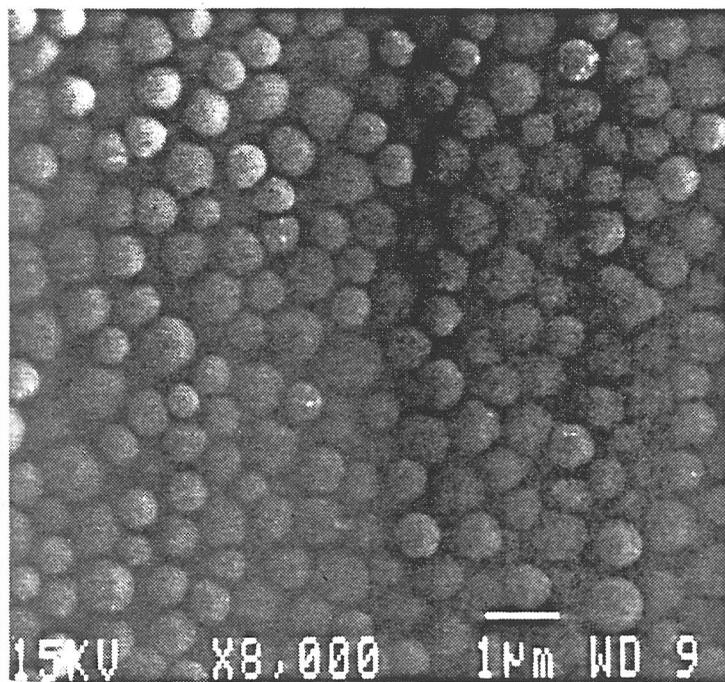


Figure 3.18 : Evolution du spectre de diffraction X de poudres d'oxyde de tantale en fonction de la température de calcination.



a



b

Figure 3.19 : Micrographies (MEB) et distributions granulométriques de poudres de Ta_2O_5 préparées à deux températures de condensation T_C ($C = 1/100$; $Q = 207 \text{ lh}^{-1}$; $T_S = 250^\circ\text{C}$; $T_h = 100^\circ\text{C}$) :

a : $T_C = 40^\circ\text{C}$

b : $T_C = 80^\circ\text{C}$

Chapitre III

3.20. Les particules semblent être constituées d'une coquille dense alors que le coeur présente une porosité interne élevée (structure en éponge).

Les poudres traitées à 850°C ont ensuite été observées de manière à étudier l'influence de la cristallisation sur la morphologie. Dans un premier temps, la microstructure reste inchangée mais le matériau devient cristallisé (variété δ). Une étude par microscopie électronique à transmission réalisée sur des coupes a effectivement montré que la structure en éponge précédente se transformait en un ensemble de cristallites. Le cliché de diffraction obtenu en focalisant le faisceau électronique sur la cristallite désignée par une flèche indique que celle-ci est monocristalline (Fig. 3.21a). Lorsqu'on élargit la zone de diffraction (Fig. 3.21b) de manière à englober plusieurs cristallites, on obtient une micrographie constituée de la superposition des clichés de diffraction de chacune des cristallites. Par ailleurs, lorsqu'on réalise une microdiffraction sur la partie extérieure dense de la particule, il apparaît un diagramme caractéristique de l'état monocristallin. Il évolue progressivement lorsque le faisceau se déplace sur la couronne.

Cette étude montre que la coquille est constituée de domaines monocristallins juxtaposés alors que le coeur est composé d'un ensemble de cristallites.

Si le traitement thermique est prolongé, les cristallites frittent entre elles ce qui provoque une densification du coeur. Il peut également se former de gros pores intragrain (Fig. 3.22). La calcination se traduit donc par une réduction de la taille des particules qui conservent cependant la morphologie sphérique (Fig. 3.23).

III-3-3- Mesures de surface spécifique

L'état de surface des particules a également été caractérisé par adsorption d'azote à 77 K. La surface spécifique calculée d'après le modèle BET peut être reliée à des paramètres caractéristiques des particules par la relation suivante :

$$S_p = 6 / (\rho \cdot d)$$

où ρ = masse volumique de l'échantillon (g cm^{-3})

d = diamètre de Stokes des particules (μm)

Cette équation montre que, pour des poudres brutes de préparation ayant des densités voisines, la surface spécifique varie inversement avec la taille des particules.

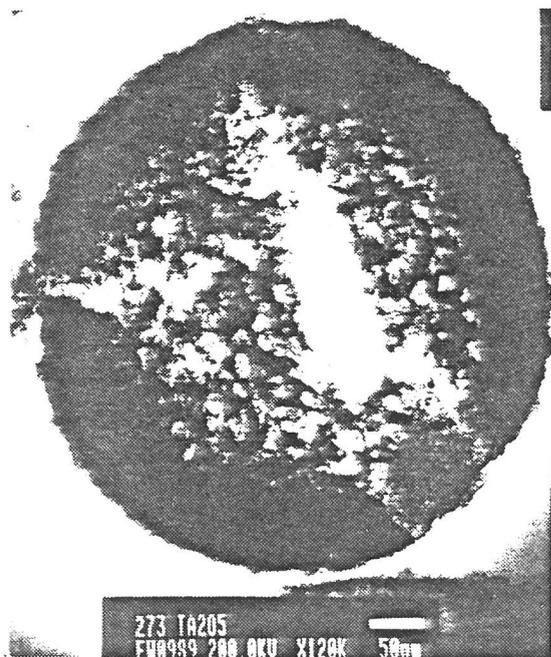
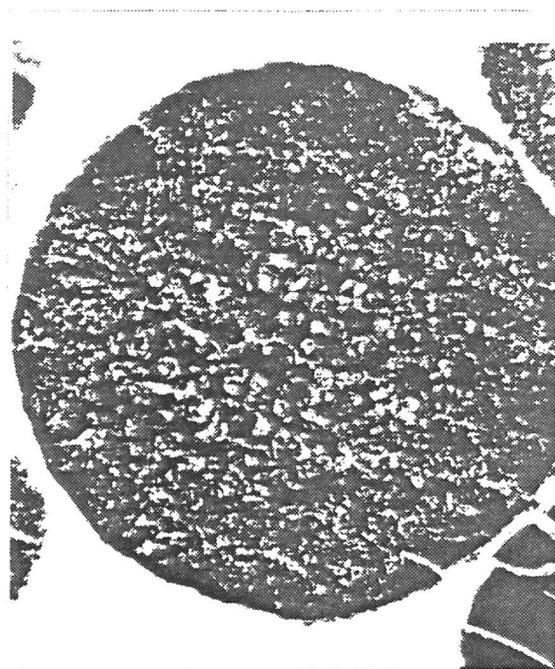
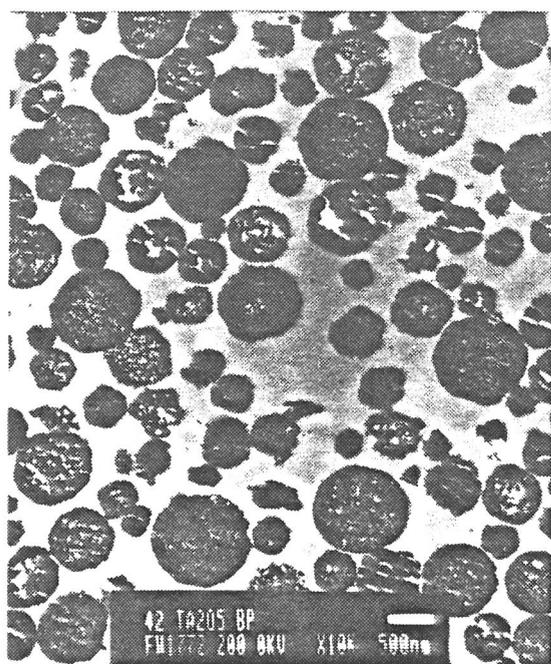
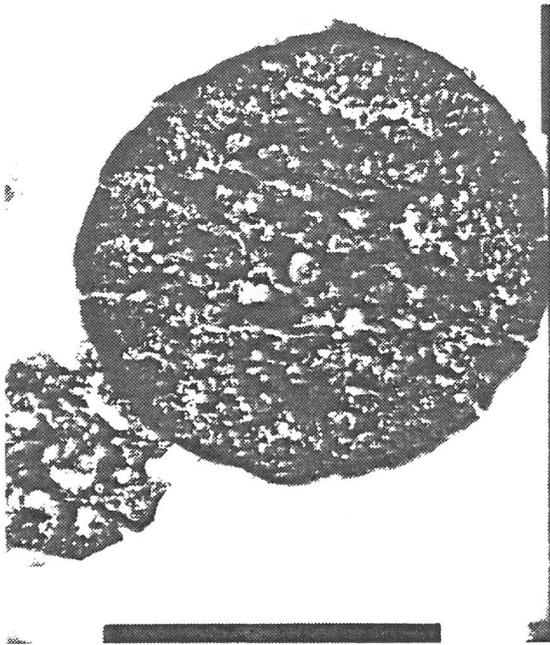


Figure 3.20a : Micrographies (MET) de coupes (ultramicrotomie) montrant la microstructure de particules de Ta₂O₅ brutes de préparation.



100 nm

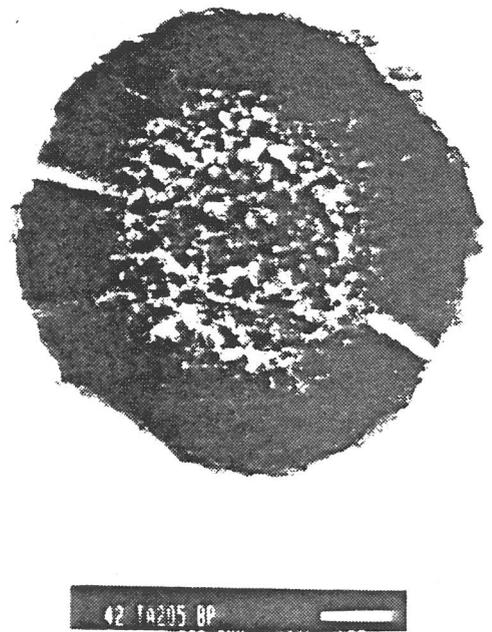
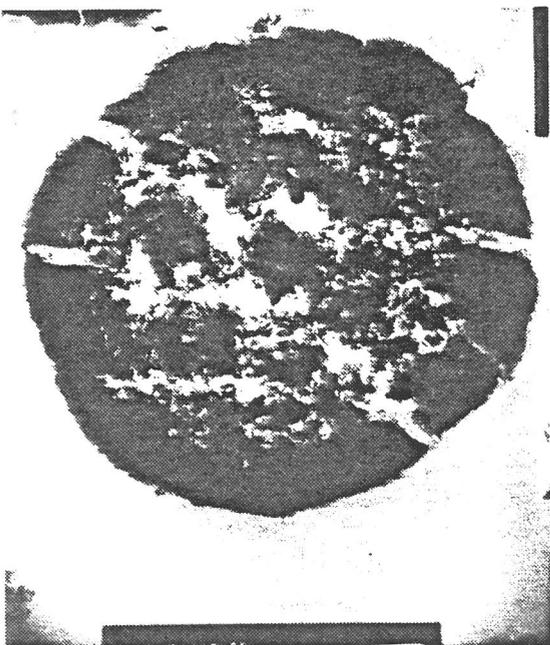
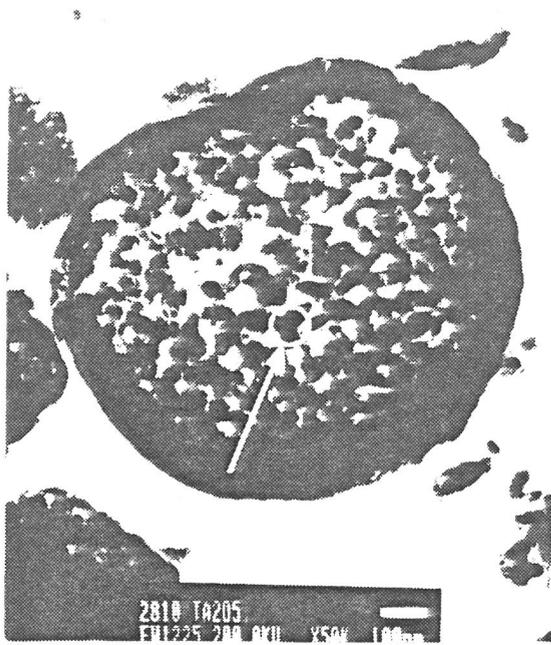
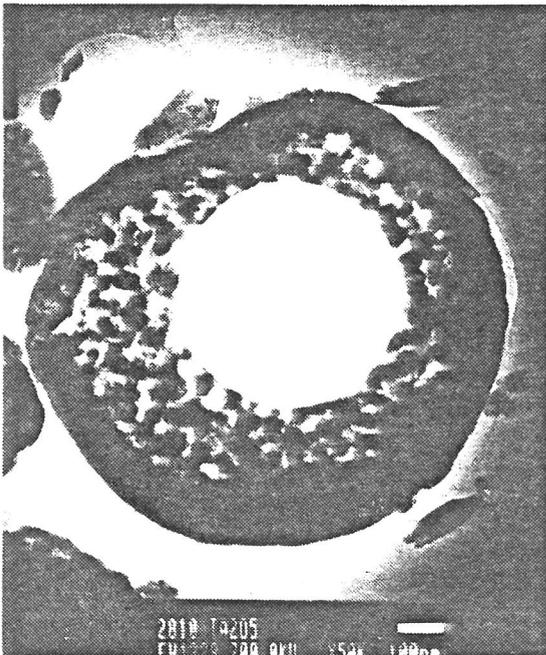
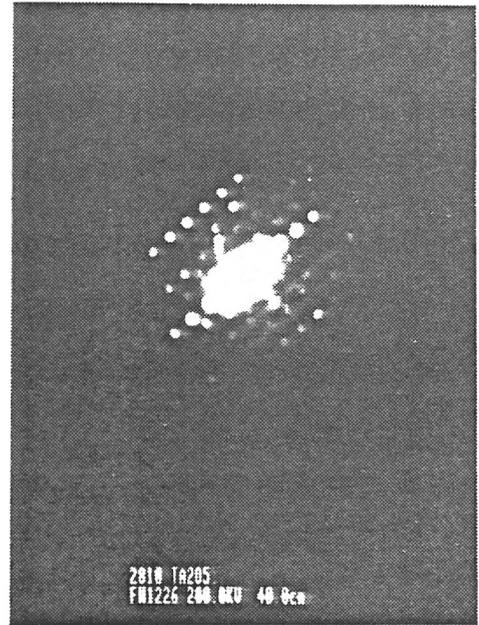


Figure 3.20b : Micrographies (MET) de coupes (ultramicrotomie) montrant la microstructure de particules de Ta_2O_5 brutes de préparation.



a



b

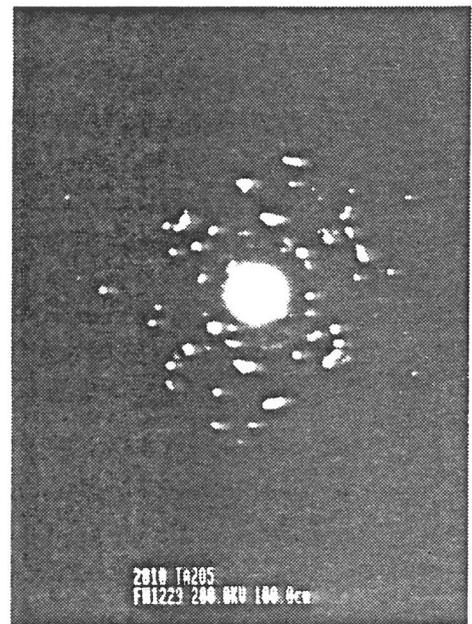


Figure 3.21 : Coupes (ultramicrotomie) d'une particule de Ta_2O_5 calcinée 8h à $850^\circ C$:

a : micrographie (MET) et cliché de diffraction de la cristallite désignée par la flèche.

b : micrographie (MET) et cliché de diffraction de plusieurs cristallites.

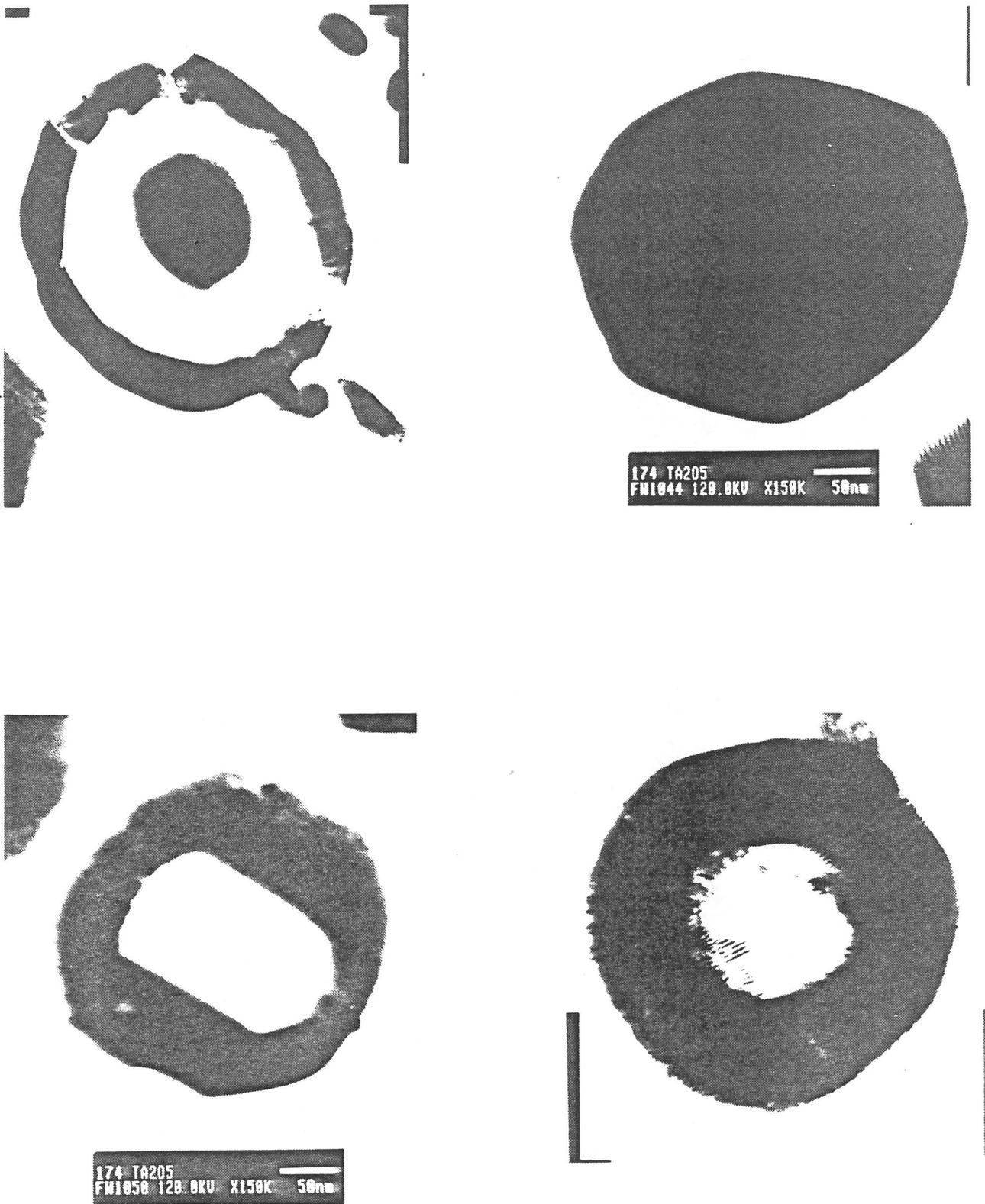
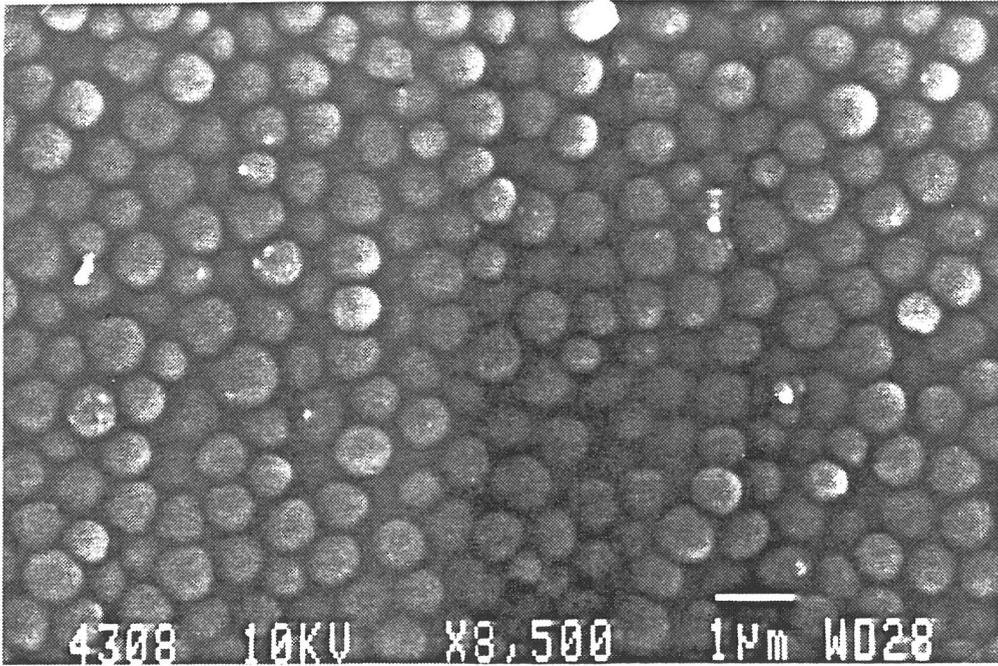
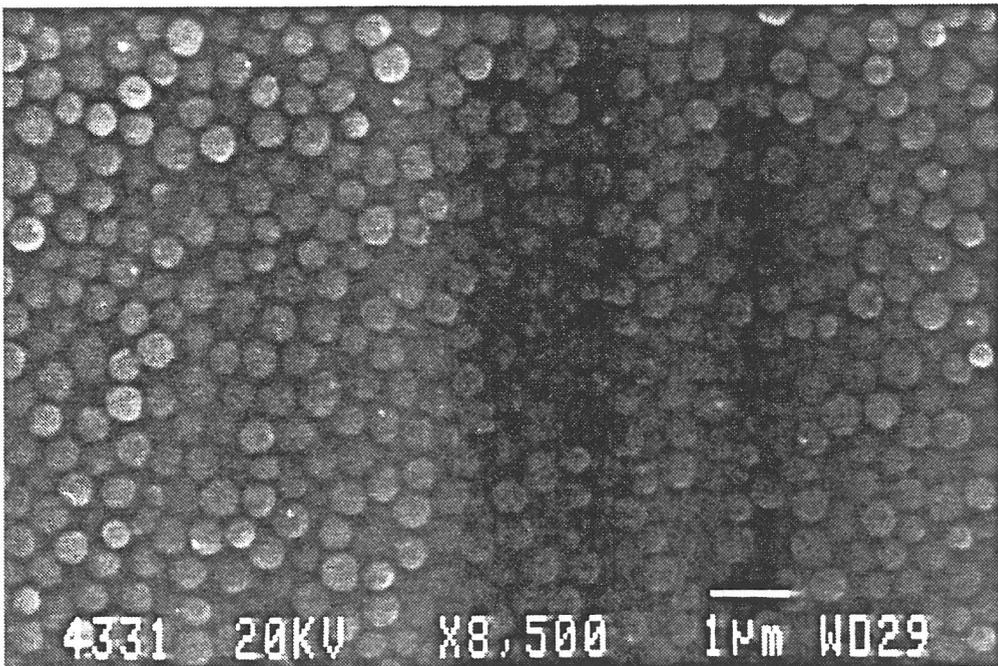


Figure 3.22 : Micrographies (MET) de coupes (ultramicrotomie) montrant l'effet de la calcination (950°C) sur la microstructure des particules de Ta₂O₅.



Poudre brute de préparation



Poudre calcinée à 850°C

Figure 3.23 : Réduction de la taille des particules de Ta₂O₅ lors de la calcination.

Chapitre III

A titre d'exemple, le tableau suivant regroupe, pour trois températures du tube de condensation, les valeurs de S_p déterminées expérimentalement.

T_c (°C)	20	60	100
S_p (m ² g ⁻¹)	5.7	2.7	2.4

La surface spécifique diminue lorsque la température de condensation augmente. Cette évolution est cohérente car, comme nous l'avons vu dans le paragraphe III-2-4, la taille moyenne des particules augmente avec T_c .

III-3-4- Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique des poudres préparées a montré qu'elles présentaient un comportement similaire en fonction de la température.

La figure 3.24a représente une courbe type d'ATG. Deux pertes de masse sont observées entre 25 et 950°C :

La première débute dès l'ambiante et se termine vers 150°C environ. Elle correspond à une perte de masse Δm_1 de $(11.0 \pm 0.2)\%$. La seconde, qui se produit entre 150 et 400°C s'effectue avec une cinétique plus lente. Elle correspond à une perte de masse Δm_2 de $(3.6 \pm 0.2)\%$.

La courbe dérivée, représentée sur la même figure, présente deux pics. Leurs positions, qui sont significatives des températures auxquelles se produisent ces pertes, sont respectivement situées à 100 et 300°C.

Afin de caractériser ces deux régimes d'élimination, nous avons réalisé une ATG dans les conditions suivantes : une première montée jusqu'à 100°C, température à laquelle l'échantillon est maintenu pendant 40 h puis une deuxième montée jusqu'à 950°C. En effet, si l'élimination est régie par une barrière cinétique, cela signifie que les liaisons chimiques au sein du matériau sont identiques. Dans ce cas, on s'attend à une diffusion progressive des espèces éliminées du coeur vers la surface et la perte de masse doit être totale au bout de 40 h. En revanche, s'il existe des liaisons chimiques différentes, l'élimination est régie par une barrière énergétique, et on doit obtenir deux pertes de masse nettement séparées.

Les résultats de l'ATG confirment cette deuxième hypothèse (Fig. 3.25). Elle montre une première perte de masse de 10.9% suivie d'une seconde de 3.5% ce qui prouve l'existence d'une barrière d'énergie entre ces deux pertes.

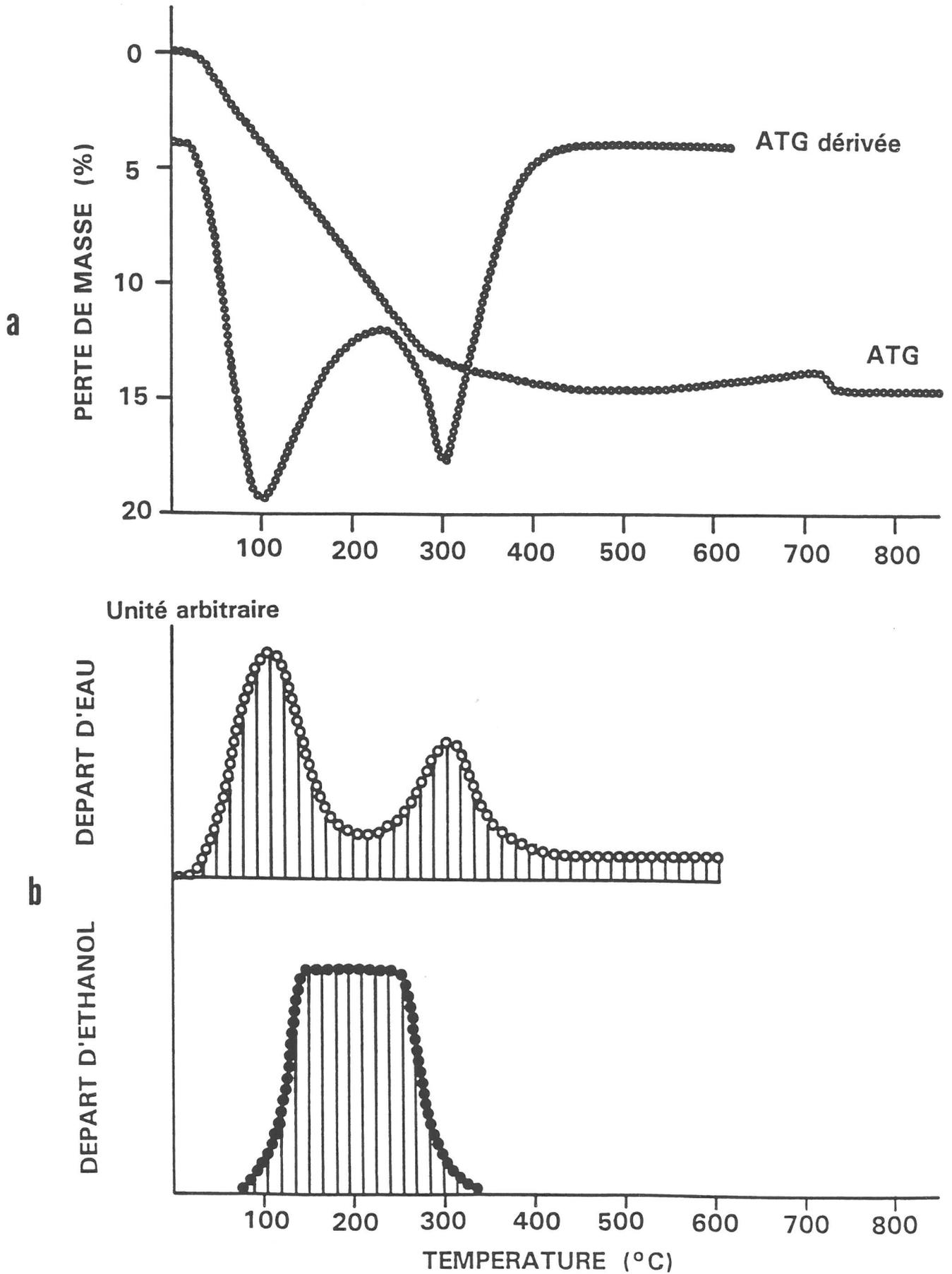


Figure 3.24 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (a) et de spectrométrie de masse (b) d'échantillons d'oxyde de tantale.

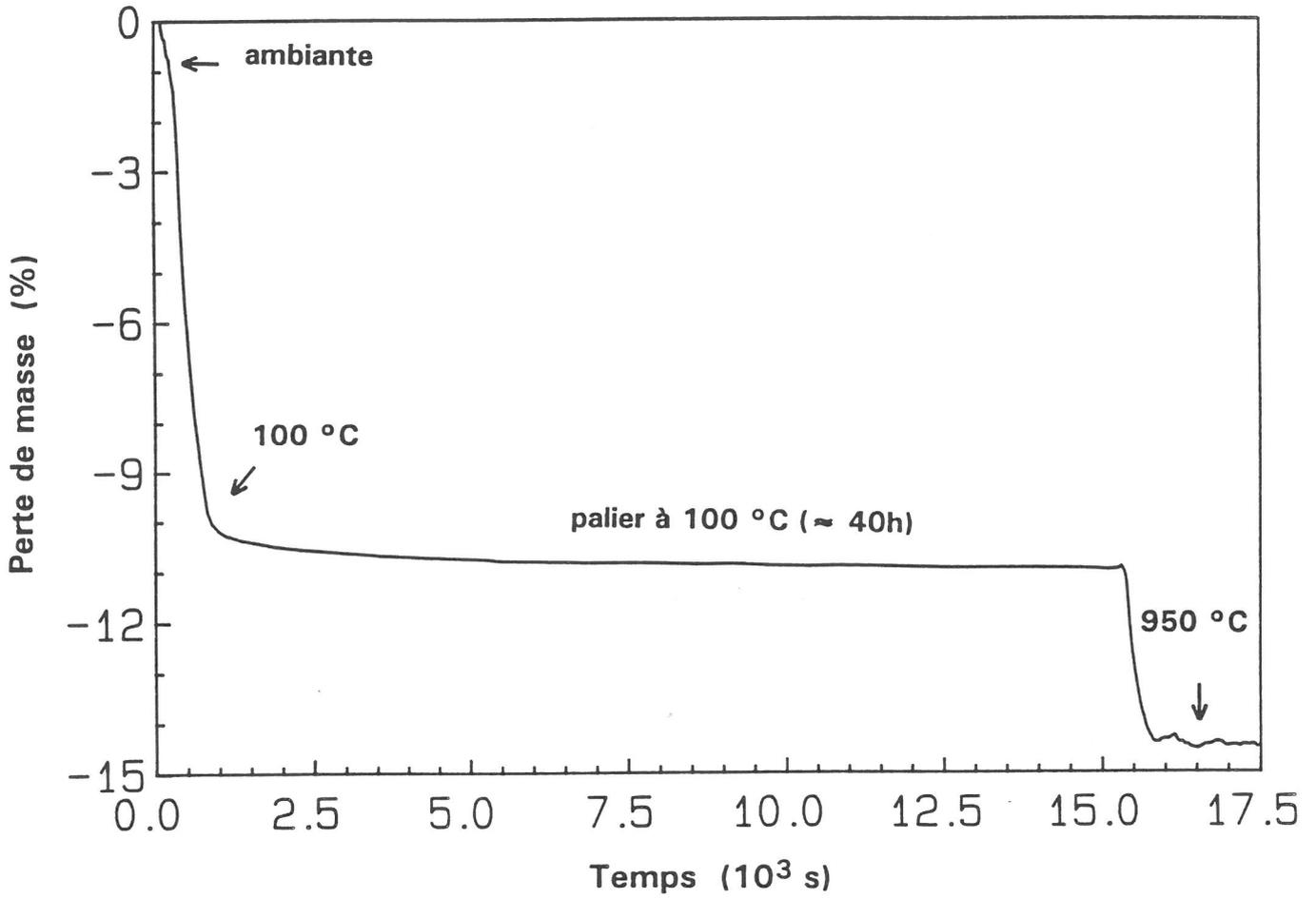


Figure 3.25 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de poudres d'oxyde de tantale.

Chapitre III

Nous avons également réalisé une ATG couplée avec un spectromètre de masse afin d'identifier la nature chimique des composés gazeux éliminés lors de la calcination. Cette analyse, effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, révèle deux départs d'eau entre 25 et 400°C. Un départ d'éthanol est également observé entre 100 et 300°C environ (Fig. 3.24b). Ces résultats indiquent que les réactions de polycondensation ne sont pas terminées, ce qui explique pourquoi les particules brutes de préparation sont amorphes.

Ces expériences mettent donc en évidence l'existence de deux types de molécules d'eau :

- une eau faiblement liée qui s'élimine principalement vers 100°C. Elle correspond probablement à de l'eau de solvatation.

- une eau plus fortement liée qui part vers 300°C et qui provient de l'élimination des derniers groupes OH présents.

Le départ d'alcool correspond à l'évaporation de l'éthanol dans lequel les particules sont récupérées et à la condensation des groupements éthoxy qui n'ont pas été hydrolysés.

III-3-5- Analyses par spectroscopies

III-3-5-1- Infra-Rouge

Une étude infra-rouge par transformée de Fourier a été menée en réflexion diffuse (DRIFT) sur des particules de Ta₂O₅ ayant subi différents traitements thermiques de l'ambiante à 950°C.

Six échantillons de poudre ont été préparés en fonction des températures caractéristiques observées en ATG:

- brut de préparation (début de l'ATG)
- 100°C (maximum de la 1^o perte de masse)
- 240°C (fin de le 1^o perte de masse)
- 300°C (maximum de la 2^o perte de masse)
- 600°C (fin de la 2^o perte de masse)
- 950°C (fin de l'ATG)

Les spectres exprimés en réflectance sont représentés à la figure 3.26.

La bande large située entre 3000 et 3600 cm⁻¹ correspond aux vibrations des liaisons OH (notée $\nu(\text{OH})$). Elle possède un épaulement caractéristique de

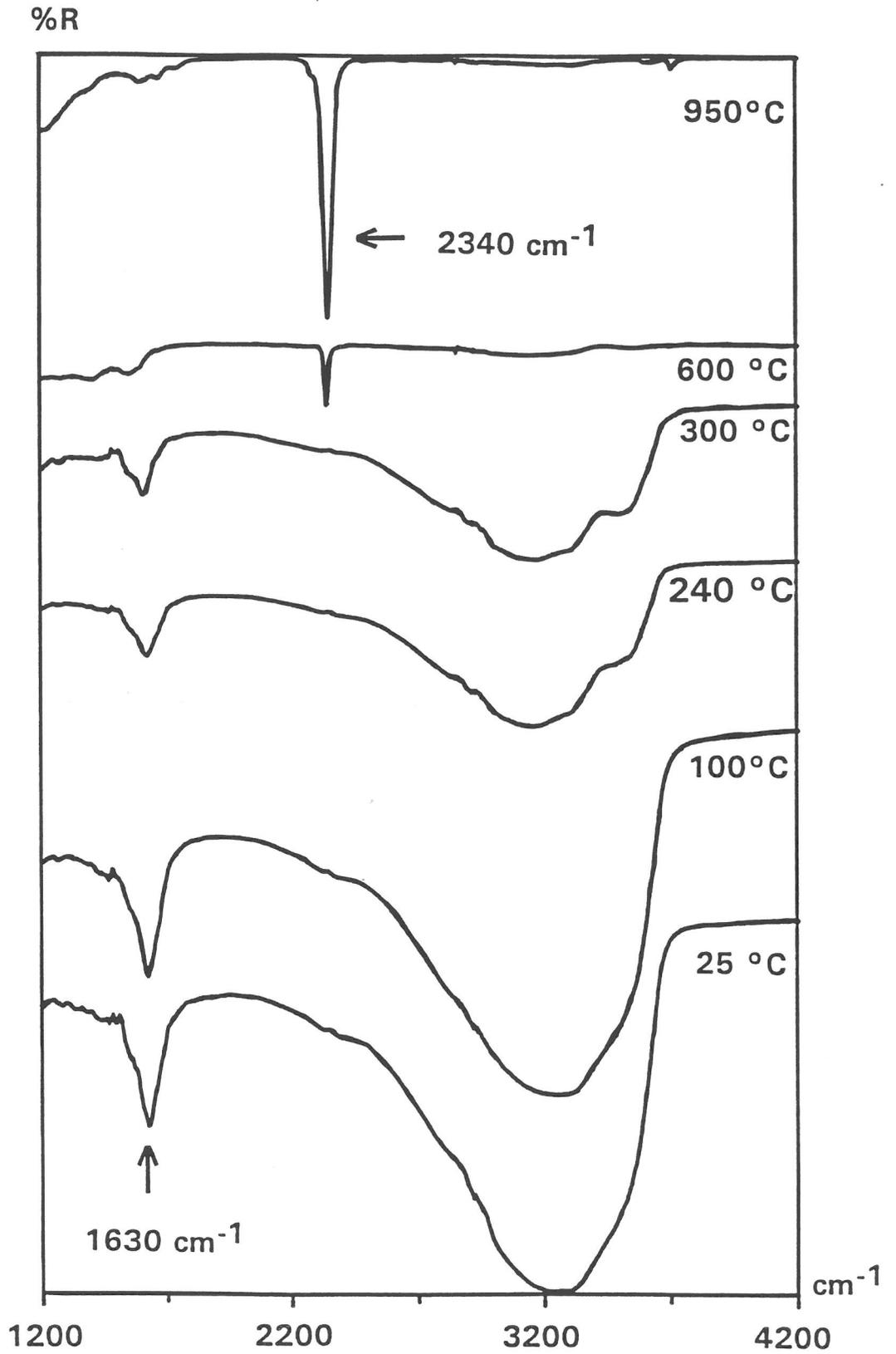


Figure 3.26 : Evolution des spectres infra-rouge de poudres d'oxyde de tantale en fonction de la température.

Chapitre III

la présence de deux bandes et donc de l'existence de deux types de liaisons OH.

La bande située à 1630 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de l'angle H-O-H dans la molécule d'eau (notée $\delta(\text{H}_2\text{O})$). La présence de cette bande associée à la dissymétrie de la bande $\nu(\text{OH})$ indique que l'une au moins des composantes $\nu(\text{OH})$ est liée à l'existence de molécules d'eau.

L'augmentation de la température accentue la dissymétrie de la bande $\nu(\text{OH})$. Cela signifie que les deux types de OH disparaissent avec des cinétiques différentes, ce qui laisserait supposer des environnements chimiques différents. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en ATG qui avaient mis en évidence un premier départ d'eau de solvatation puis un second départ d'eau résultant de la condensation des liaisons Ta-OH.

Les groupements OEt résiduels après hydrolyse doivent être peu nombreux car il n'est pas possible de détecter les bandes $\nu(\text{CH})$ de groupes éthoxy éventuels.

La bande intense à 2340 cm^{-1} qui apparaît vers 600°C semble provenir de la cristallisation de Ta_2O_5 . En effet, compte-tenu de la position et de la température d'apparition de cette bande, il semble peu probable qu'elle corresponde à une bande fondamentale. Elle serait donc associée au massif situé aux basses fréquences ($600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) et correspondrait à une harmonique de réseau de rang impair (probablement d'ordre 3).

III-3-5-2- Résonance magnétique nucléaire

Nous avons ensuite entrepris une étude par Résonance Magnétique Nucléaire du proton afin de confirmer les résultats précédents. Le signal détecté étant celui de la molécule d'eau, une rotation de l'échantillon brut de préparation, à 6 kHz et en angle magique, indique la présence d'une raie très intense associée à une petite raie (Fig. 3.27a). Cette dernière, représentant moins de 5% de l'aire totale, n'a pas été prise en compte dans nos interprétations (il s'agit probablement d'eau de condensation contenue dans l'air ambiant).

La poudre a ensuite été traitée à 100°C de manière à éliminer le 1^o type d'eau puis étudiée dans les mêmes conditions que l'échantillon brut de préparation. Le spectre obtenu présente une raie moins intense, de largeur à mi-hauteur 840 Hz, qui peut être attribuée au 2^o type d'eau, c'est-à-dire à l'eau fortement liée. La figure 3.27b compare le spectre de l'échantillon traité à 100°C et le spectre différence (entre l'échantillon brut de préparation et celui

échelle: 1ppm = 200 Hz

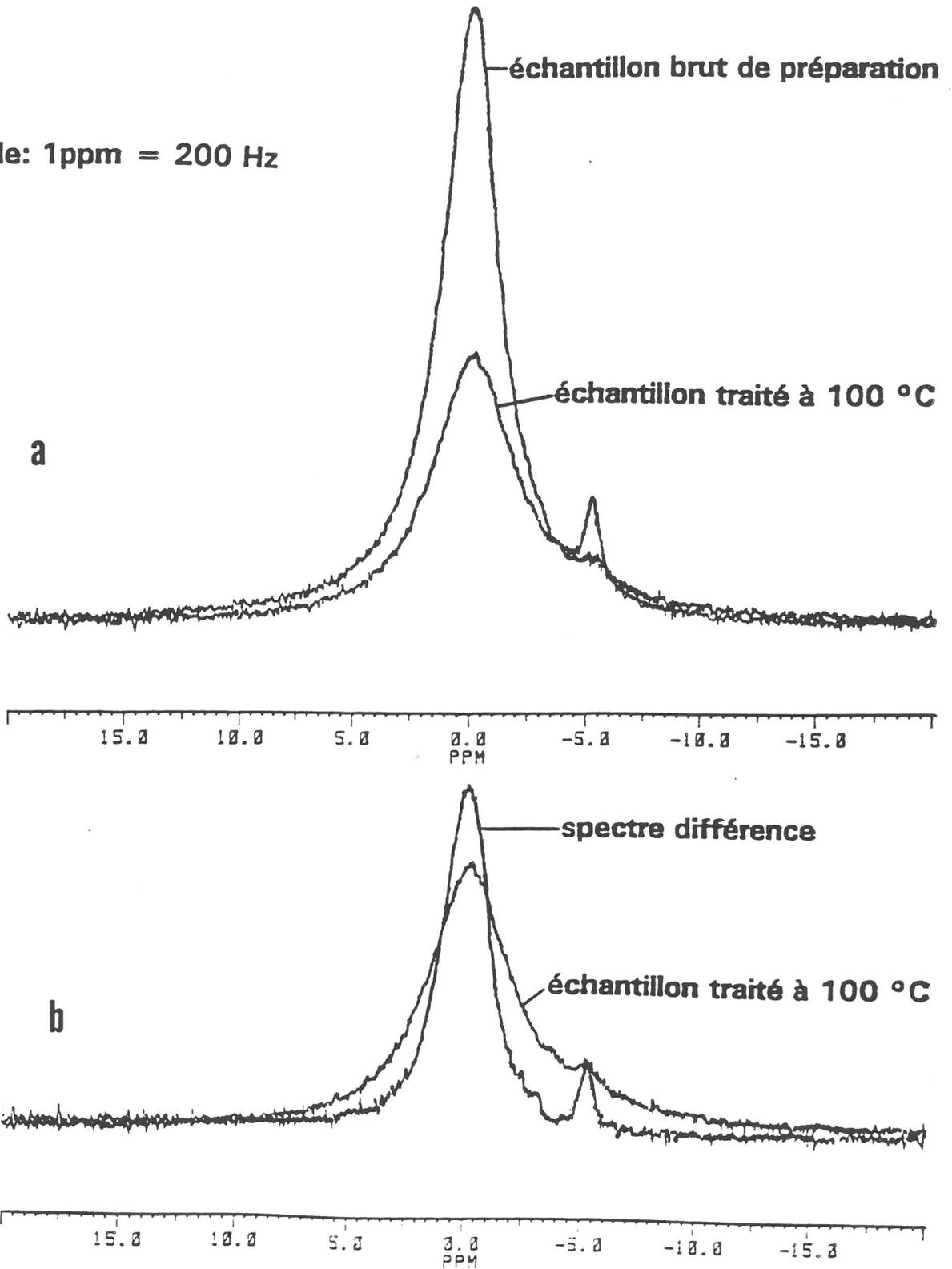


Figure 3.27 : Spectres de R.M.N. du proton de poudres d'oxyde de tantale, obtenus par rotation à 6 kHz en angle magique.

Chapitre III

traité à 100°C) qui correspond donc à l'eau de solvatation éliminée (1° type d'eau). Ce dernier est caractérisé par une largeur à mi-hauteur nettement inférieure (450 Hz). Ces résultats semblent cohérents puisque l'eau de solvatation est plus mobile que l'eau liée.

Dans le but de mieux définir ces deux types de molécules d'eau (localisation, réaction d'échange), nous avons préparé des échantillons résultant de l'hydrolyse de Ta(OEt)₅ avec de l'eau lourde D₂O. En effet, le deutérium possède une interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique qui domine et masque les autres interactions. Malheureusement, cette étude qui était susceptible d'apporter des informations structurales et dynamiques n'a pu être exploitée car le signal du deutérium est plus faible que celui du proton.

Ces expériences confirment donc l'existence de deux types de molécules d'eau ayant des dynamiques différentes et donc des environnements différents.

III-3-6- Formulation chimique de l'oxyde de tantale brut de préparation

La microstructure des particules solides est fortement dépendante de la nature du précurseur liquide. En effet, lorsque la vapeur d'eau réagit avec les gouttelettes d'éthanolate de tantale, la vitesse des réactions d'hydrolyse et de polycondensation est supérieure à la vitesse de diffusion du réactif à l'intérieur de la gouttelette. C'est pourquoi il se forme tout d'abord une coquille relativement dense à la surface des particules. Celle-ci joue ensuite le rôle d'une barrière empêchant la vapeur d'eau extérieure de pénétrer à l'intérieur des particules. Ce déficit en eau est à l'origine de l'hydrolyse incomplète du coeur et se traduit par une microstructure interne poreuse.

Les caractérisations précédentes ont nettement mis en évidence l'existence d'éthanol et de deux types de molécule d'eau au sein des particules d'oxyde de tantale brutes de préparation. Nous proposons donc la formulation chimique suivante :



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 3.1 MOHAMMED M. and MORGAN D.V., "Tantalum oxide films for monolithic capacitor applications", *Thin Solid Films*, 176 (1), 45-53 (1989).
- 3.2 ALEKSANDROV Y.A., BARYSHNIKOV Y.Y., GURTOV V.A., ZAKHAROV I.L. and IVASHENKOV O.N., "Oxides deposited from organometallic compounds onto AIII-BV semiconductors for MOS structures", *Zh.Tekh.Fiz.*, 54 (5), 965-966 (1984).
- 3.3 KURTZ S.R. and GORDON R.G., "Chemical vapor deposition of doped titanium dioxide thin films", *Thin Solid Films*, 147 (2), 167-176 (1987).
- 3.4 BECKER J. and SCHEUER V., "Coatings for optical applications produced by ion beam sputter deposition", *Appl.Opt.*, 29 (28), 4303-4309 (1990).
- 3.5 NISHIWAKI A., OKADA M., TAKADA N. and WATANABE H., "Optical properties of tantalum pentoxide and niobium pentoxide thin-film waveguides fabricated by MOCVD method", *Chubu Daigaku Kogakubu Kiyo*, 23, 37-43 (1987).
- 3.6 CUI W., ZHANG Y. and ZOU Y., "Effects of tantalum oxide and magnesia additives on microstructure and mechanical properties of ultrapure alumina ceramics", *Ceram.Int.*, 14 (3), 133-140 (1988).
- 3.7 WATANABE A. and IMAI Y., "Preparation of corrosion-resistant films by laser chemical vapor deposition", *Seramikkusu*, 25 (10), 945-949 (1990).
- 3.8 KOFSTAD P., "Binary tantalum oxides", in "Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", (Edited by J.WILEY and Sons), New York, 193-202 (1972).
- 3.9 YAMAGUCHI O., TOMIHISA D., UEGAKI T. and SHIMIZU K., "Formation and transformation of δ -Ta₂O₅ - Solid solution in the system Ta₂O₅-Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (11), C335-C338 (1987).
- 3.10 ROTH R.S., WARING J.L. and PARKER H.S., "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide -IV- The system Ta₂O₅-Ta₂WO₈", *J. Solid State Chem.*, 2, 445-461 (1970).
- 3.11 WARING J.L. and ROTH R.S., "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide (System Ta₂O₅-TiO₂)", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 72 A (2), 175-186 (1968).
- 3.12 MOSER R., "Growth of single crystals and polymorphism of Nb₂O₅ and Ta₂O₅", *Schweiz.Mineral.Petrog.Mitt.*, 45 (1), 35-101 (1965).
- 3.13 YAMAGUCHI O., TOMIHISA D., SHIRAI M. and SHIMIZU K., "Formation and transformation of solid solutions in the system Nb₂O₅-Ta₂O₅", *J.Am.Ceram.Soc.*, 71 (5), C260-C262 (1988).
- 3.14 TERAO N., "Structure des oxydes de tantale", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6 (1), 21-34 (1967).
- 3.15 LEHOVEC K., "Lattice structure of β -Ta₂O₅", *J. Less-Common Metals*, 7, 397-410 (1964).

Chapitre III

- 3.16 Mc RAE D., MATIJEVIC E. and DAVIS E.J., "Chemical reactions in aerosols -II- The effects of various parameters on the bromination of 1-octadecene droplets", *J.Colloid Interface Sci.*, 67 (3), 526-537 (1978),
- 3.17 CADLE R.D., "Formation and chemical reactions of atmospheric particles", *J.Colloid Interface Sci.*, 39 (1), 25-31 (1972).
- 3.18 INGEBRETHSEN B.J. and MATIJEVIC E., "Kinetics of hydrolysis of metal alkoxide aerosol droplets in the presence of water vapor", *J. Colloid Interface Sci.*, 100 (1), 1-15 (1984).
- 3.19 NICOLAON G., COOKE D.D., DAVIS E.J., KERKER M. and MATIJEVIC E., "A new liquid aerosol generator -II- The effect of reheating and studies on the condensation zone", *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 490-501 (1971).
- 3.20 MALIS T.F. and STEELE D., "Ultramicrotomy for materials science", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 199, 3-42 (1990).
- 3.21 EKMEJIAN E.M. and BULKO J.B., "Preparation techniques for structural characterization of powdered and composite materials", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 115, 87-92 (1988).
- 3.22 ULAN J.G., SCHOOLEY C. and GRONSKY R., "Microtomy of large particle zeolites for TEM", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 199, 153-156 (1990).
- 3.23 PICKLES D.G. and LILLEY E., "Ultramicrotoming of ceramic powders for electron microscopy", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 (9), C222-C223 (1985).

CHAPITRE IV

PREPARATION D'OXYDES MIXTES :

ETUDE DE DEUX VOIES

D'ELABORATION PARALLELES

Chapitre IV

IV-1- INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la voie aérosol était bien adaptée pour préparer des oxydes simples sous forme de particules sphériques de taille contrôlée. L'intérêt et le besoin actuel de matériaux plus complexes, tant du point de vue de la composition chimique (oxydes mixtes, dopés...) que de la microstructure (particules composites constituées d'un coeur recouvert par un dépôt de nature chimique différente, particule creuse...), sont à l'origine du développement des nouvelles techniques d'élaboration de poudre. Il était donc intéressant de déterminer si la voie aérosol était adaptée ou non pour élaborer de tels matériaux et notamment des oxydes mixtes, binaires ou ternaires.

Deux voies de préparation parallèles ont été envisagées :

→ **une voie aérosol** dans laquelle est nébulisé le précurseur alcoolate de l'oxyde recherché. Celui-ci peut être soit un alcoolate mixte, soit un mélange d'alcoolates pris dans les rapports stoechiométriques.

Un exemple de nucléation hétérogène en phase vapeur permettant de déposer une pellicule d'oxyde de titane sur un coeur de Ta_2O_5 est également présenté.

→ **une voie mixte aérosol-organométallique** dans laquelle les particules d'oxyde amorphe et hydraté obtenues par voie aérosol réagissent avec le précurseur organométallique du cation à fixer.

IV-2- VOIE AEROSOL

IV-2-1- Conditions requises pour la préparation

Pour élaborer des oxydes mixtes par voie aérosol, plusieurs conditions doivent être vérifiées :

- La solution initiale est constituée du mélange des alcoolates métalliques pris dans le rapport molaire de l'oxyde à préparer. Deux cas de figure peuvent alors se présenter :

- le mélange conduit à la formation d'un alcoolate mixte qui possède ses propres caractéristiques physico-chimiques (température d'ébullition par exemple...). Dans ce cas, il faut s'assurer que la stoechiométrie de l'alcoolate mixte corresponde bien à celle de l'oxyde recherché.

Chapitre IV

- la solution initiale reste sous la forme d'un mélange d'alcoolates simples. Si ces derniers sont miscibles en toute proportion, le mélange de vapeur condense simultanément.

- De plus, il est préférable que les alcoolates utilisés soient liquides à 25 °C (température de nébulisation). En effet, un alcoolate solide, même s'il est soluble dans l'alcool, peut donner des particules solides lors de l'étape de vaporisation dans la sphère. Une tentative de préparation de la cordiérite $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ nous a conduit à réaliser un mélange d'éthanolate de silicium (température d'ébullition = 168°C) et d'éthanolate mixte de magnésium et d'aluminium (4.1) (solide qui se sublime à 195°C/0.05 mmHg) dans un rapport molaire 5/2 :



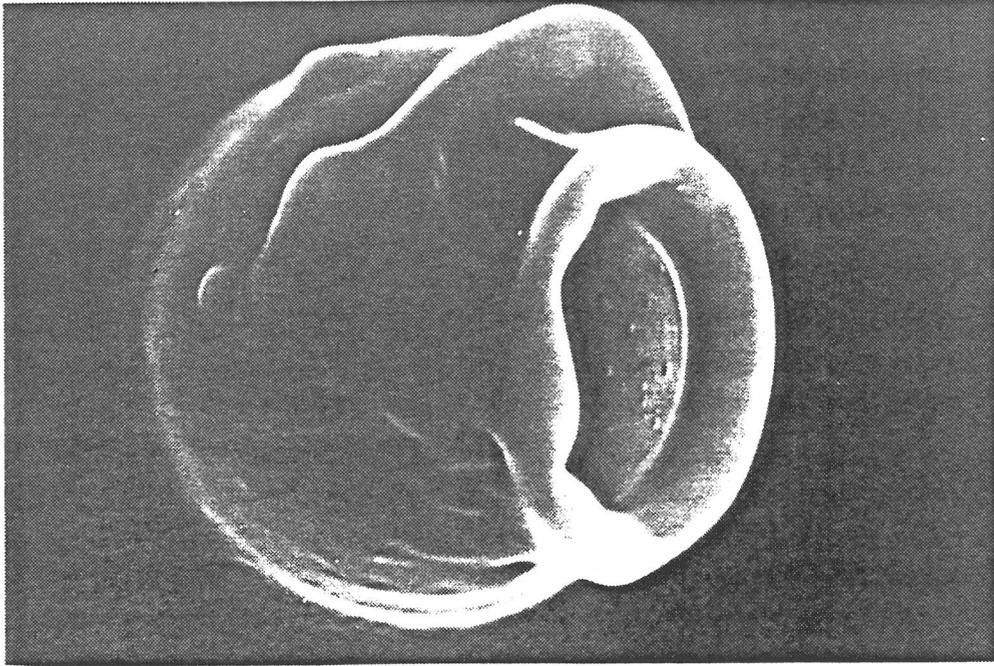
Ce mélange dilué dans l'éthanol a ensuite été nébulisé puis vaporisé à l'intérieur de la sphère à une température inférieure à la température de sublimation de l'alcoolate mixte ($T_S = 200^\circ\text{C}$ et $T_C = 50^\circ\text{C}$). L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que les particules solides étaient constituées d'un coeur de spinelle $MgAl_2O_4$ recouvert d'une pellicule de silice (Fig. 4.1). En effet, lors de la vaporisation, il se forme probablement des particules solides de $Mg[Al(OEt)_4]_2$ sur lesquelles se condense par la suite la vapeur de $Si(OEt)_4$.

IV-2-2- Exemples d'oxydes mixtes préparés par voie aérosol

Afin de déterminer si ce procédé de préparation pouvait être étendu à l'élaboration de particules d'oxydes mixtes, nous avons utilisé comme précurseurs des propanolates de zirconium, baryum et titane que nous avons mélangés avec de l'éthanolate de tantale.

Les caractéristiques de ces différents alcoolates sont présentées dans le tableau 4.1 :

ALCOOLATE	ETAT	TEMPERATURE D'EBULLITION
$Zr(OiPr)_4$	liquide	160 °C / 0.1 mmHg
$Ba(OiPr)_2$	solide	/
$Ti(OiPr)_4$	liquide	58 °C / 1 mmHg
$Ta(OEt)_5$	liquide	146 °C / 0.5 mmHg



— 1 μm

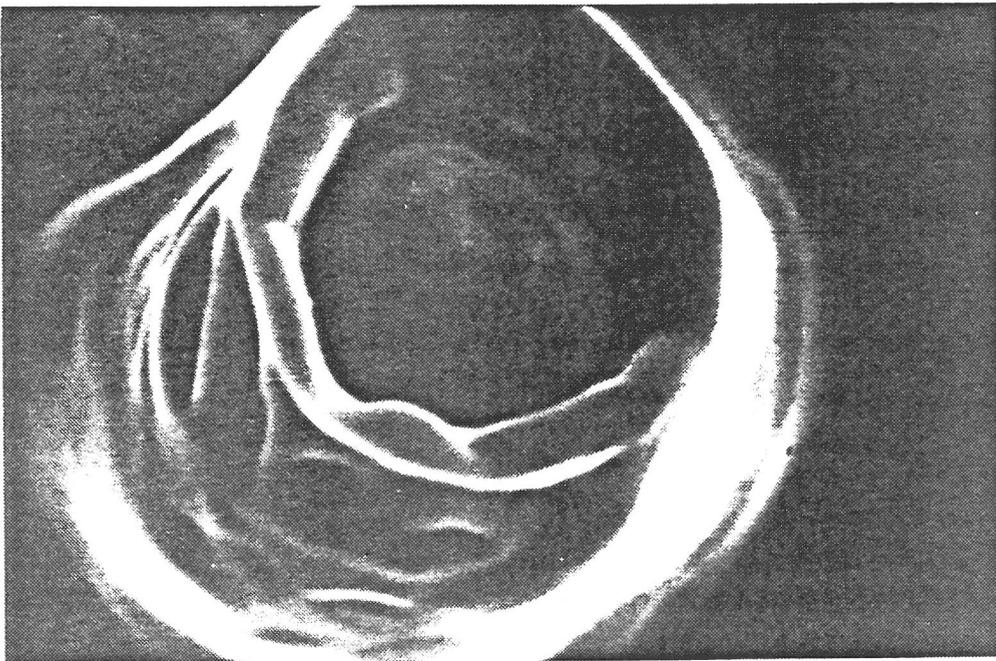


Figure 4.1 : Micrographies d'une particule résultant de l'hydrolyse d'un aérosol de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OEt})_4]_2$.

Chapitre IV

Dans chaque cas, l'éthanolate de tantale est mélangé avec le propanolate choisi dans le rapport stoechiométrique correspondant à l'oxyde recherché et le mélange est dilué à 1 % molaire dans l'isopropanol. Les paramètres expérimentaux fixant les conditions d'élaboration des poudres étaient les suivants :

$$Q = 207 \text{ lh}^{-1} ; T_s = 250^\circ\text{C} ; T_c = 60^\circ\text{C} ; T_h = 100^\circ\text{C}$$

Le tableau 4.II donne, en fonction de la composition du mélange initial, la nature de l'oxyde obtenu après calcination.

ALCOOLATES INITIAUX	RAPPORT MOLAIRE	OXYDE PREPARE	TEMPERATURE DE CALCINATION
Ta(OEt) ₅ Zr(OiPr) ₄	2 6	Ta ₂ Zr ₆ O ₁₇	600 °C
Ta(OEt) ₅ Ti(OiPr) ₄	2 1	Ta ₂ O ₅ + TiO ₂ TiTa ₂ O ₇	1000 °C 1200 °C
Ta(OEt) ₅ Ba(OiPr) ₂	2 1	BaTa ₂ O ₆	800 °C

La cristallisation d'oxydes issus d'alcoolates mixtes se produit à plus basse température. C'est pourquoi la formation de Ta₂Zr₆O₁₇ et BaTa₂O₆, respectivement à 600 et 800 °C, laisse supposer que le mélange forme dans l'isopropanol un alcoolate mixte liquide.

Lorsque la solution initiale reste sous la forme d'un mélange d'alcoolates, la calcination entraîne l'apparition des oxydes correspondant à chaque alcoolate. L'oxyde mixte recherché se forme par réaction intraparticulaire à l'état solide, ce qui explique pourquoi TiTa₂O₇ n'apparaît qu'à 1200°C.

IV-2-3- Les tantalates de lithium

IV-2-3-a- Conditions de préparation des particules

Afin d'évaluer les potentialités de la voie aérosol, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la famille des tantalates de lithium. Pour préparer ces composés, nous avons utilisé comme précurseur liquide un mélange d'éthanolate de tantale Ta(OEt)₅ et d'éthanolate de lithium LiOEt dans des

Chapitre IV

rapports molaires α variables (α désigne le rapport du nombre de moles de LiOEt sur le nombre de moles de Ta(OEt)₅).

L'éthanolate de lithium LiOEt est préparé par réaction entre le butyl-lithium et l'éthanol anhydre. Il est ensuite mélangé pendant une heure avec l'éthanolate de tantale et un excès déterminé d'éthanol, à température ambiante et sous atmosphère d'azote sec (4.2). L'étude des réactions d'échange se produisant entre ces deux alcoolates a montré que seule l'espèce LiTa(OEt)₆ existait (4.3). Toute solution de composition α différente de 1 est donc constituée d'un mélange de LiTa(OEt)₆ et de l'alcoolate en excès.

La solution préparée est ensuite nébulisée dans les conditions expérimentales suivantes :

$$C = 1/100 \text{ mol l}^{-1}; Q = 207 \text{ l h}^{-1}; T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}; T_c = 50 \text{ }^\circ\text{C}; T_h = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Les particules formées lors de la réaction d'hydrolyse sont recueillies dans l'éthanol puis calcinées à différentes températures.

Le tableau 4.III indique, pour différentes valeurs de α , la nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température de calcination. Il existe trois valeurs de α particulières correspondant à trois composés définis du système Li₂O-Ta₂O₅.

$$\alpha_1 = 3 \rightarrow \text{composé Li}_3\text{TaO}_4$$

$$\alpha_2 = 1 \rightarrow \text{composé LiTaO}_3$$

$$\alpha_3 = 0.33 \rightarrow \text{composé LiTa}_3\text{O}_8$$

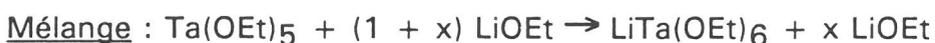
IV-2-3-b- Interprétation des résultats expérimentaux

Afin d'interpréter ces résultats, nous allons décomposer le processus de formation des particules solides cristallisées en trois étapes :

- 1- mélange des alcoolates.
- 2- réaction d'hydrolyse entre l'aérosol et la vapeur d'eau.
- 3- calcination des particules brutes de préparation.

A la vue des résultats expérimentaux, deux cas peuvent être considérés :

- $\alpha \geq 1$ (x désignant l'excès de LiOEt)



LiOH soluble est ensuite éliminé par filtration. Par conséquent, il se forme toujours LiTaO₃ quel que soit l'excès de LiOEt. C'est la raison pour laquelle le composé Li₃TaO₄ ne peut être obtenu par cette voie.

$$\alpha = \text{LiOEt}/\text{Ta}(\text{OEt})_5$$

T (°C)	$\alpha = 3.85$	$\alpha_1 = 3.00$ Li ₃ TaO ₄	$\alpha = 2.04$	$\alpha_2 = 1.00$ LiTaO ₃	$\alpha = 0.40$	$\alpha_3 = 0.33$ LiTa ₃ O ₈	$\alpha = 0.30$
400 °C	AMORPHE						
600 °C	LiTaO ₃				AMORPHE		
800 °C					LiTaO ₃ + Ta ₂ O ₅		
1000 °C					LiTa ₃ O ₈ + LiTaO ₃	LiTa ₃ O ₈	LiTa ₃ O ₈ + Ta ₂ O ₅

Tableau 4.III : Nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température pour différentes valeurs de α .



Chapitre IV

Calcination : $\text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiTaO}_3 + n \text{H}_2\text{O}$

La phase $\text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristallise dès 600°C car elle résulte de l'hydrolyse de son propre précurseur alcoolate $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$. Bien que le produit d'hydrolyse soit amorphe, il contient vraisemblablement des liaisons Li-O-Ta, c'est pourquoi l'énergie nécessaire à l'arrangement des atomes est moins importante. En effet, LiTaO_3 préparé par réaction à l'état solide entre Li_2O et Ta_2O_5 ne cristallise qu'à partir de 800°C (4.4).

• $\alpha < 1$ (x désignant l'excès de $\text{Ta}(\text{OEt})_5$)

Mélange : $(1+x) \text{Ta}(\text{OEt})_5 + \text{LiOEt} \rightarrow \text{LiTa}(\text{OEt})_6 + x \text{Ta}(\text{OEt})_5$

Hydrolyse : $\text{LiTa}(\text{OEt})_6 + x \text{Ta}(\text{OEt})_5 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (x/2) \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Il se forme un mélange de LiTaO_3 et de Ta_2O_5 amorphes.

Trois cas doivent alors être distingués suivant que x est inférieur, supérieur ou égal à 2:

Calcination : $x > 2$ ($0 < \alpha < 0.33$)

Dans ce domaine de composition, l'existence d'un excès de Ta_2O_5 par rapport à LiTaO_3 conduit à la formation d'un mélange biphasé de LiTa_3O_8 et Ta_2O_5 .

$\text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (x/2) \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiTa}_3\text{O}_8 + (-1+x/2) \text{Ta}_2\text{O}_5$

$x = 2$ ($\alpha = 0.33$)

Dans ce cas : $\text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiTa}_3\text{O}_8$

$x < 2$ ($0.33 < \alpha < 1$)

On se trouve alors en défaut de Ta_2O_5 par rapport à LiTaO_3 et on forme un mélange biphasé de LiTa_3O_8 et de LiTaO_3 .

$\text{LiTaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (x/2) \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (x/2)\text{LiTa}_3\text{O}_8 + (1-x/2) \text{LiTaO}_3$

Le composé LiTa_3O_8 n'apparaît qu'à partir de 1000°C car il résulte d'une réaction intra-particulaire à l'état solide entre LiTaO_3 et Ta_2O_5 . Cet oxyde ne se forme pas à température inférieure car il ne possède pas son propre précurseur alcoolate.

IV-2-4- Particules composites : tentatives de coating

Les particules recouvertes d'un matériau de nature chimique différente peuvent avoir de nombreuses applications. Suivant la nature du composé déposé, on peut moduler les propriétés électriques, magnétiques ou thermiques

Chapitre IV

d'un matériau. Par exemple, des particules métalliques sur lesquelles est déposée une fine couche de polymère permettent d'obtenir des poudres avec une conductivité thermique élevée et une conductivité électrique faible.

Bien que les méthodes de préparation en solution soient à priori les mieux adaptées pour réaliser des dépôts sur la surface de particules, il était intéressant de voir si la voie aérosol pouvait être utilisée pour déposer un oxyde sur une particule de nature chimique différente par le biais d'une nucléation hétérogène.

Nous avons donc essayé de recouvrir un coeur d'oxyde de tantale par de l'oxyde de titane en réalisant la manipulation suivante : nous avons dispersé une poudre d'oxyde de tantale dans une solution d'isopropanolate de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ diluée à 1 % molaire dans l'isopropanol. Ce mélange a ensuite été nébulisé dans les conditions expérimentales suivantes :

$$Q = 207 \text{ lh}^{-1} ; T_s = 250^\circ\text{C} ; T_c = 60^\circ\text{C} ; T_h = 100^\circ\text{C}$$

De cette manière, l'alcoolate de titane se vaporise à l'intérieur de la sphère puis recondense sur les particules de Ta_2O_5 à l'intérieur du tube de condensation. La réaction qui se produit avec la vapeur d'eau à l'intérieur de la cellule d'hydrolyse entraîne la formation d'une couche d'oxyde de titane amorphe et hydratée.

Les particules ainsi obtenues sont calcinées à 800°C puis étudiées par analyse radiocristallographique et microscopie électronique à transmission. La diffraction X met en évidence l'existence de deux phases : TiO_2 (anatase) et $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Fig. 4.2).

L'observation de cette poudre en microscopie électronique à transmission montre qu'elle est constituée de particules sphériques et de très petites particules fortement agglomérées (Fig. 4.3). La diffraction électronique en faisceau parallèle a montré que les agglomérats étaient constitués de particules d'oxyde de titane (Fig. 4.4). La micrographie d'une particule sphérique isolée montre que l'oxyde de tantale semble recouvert d'un film fin beaucoup plus clair que le coeur (Fig. 4.5a). De plus, le cliché de diffraction de cette particule est constitué de la superposition des diagrammes de diffraction de Ta_2O_5 et de TiO_2 (Fig. 4.5b). Il semblerait donc que cette fine pellicule soit constituée d'oxyde de titane.

Les conditions expérimentales ne sont donc pas adaptées pour réaliser des dépôts à la surface de particules dans la mesure où la vapeur ne condense pas exclusivement sur les germes. Par ailleurs, les dépôts réalisés sont extrêmement fins (de l'ordre de quelques nm).

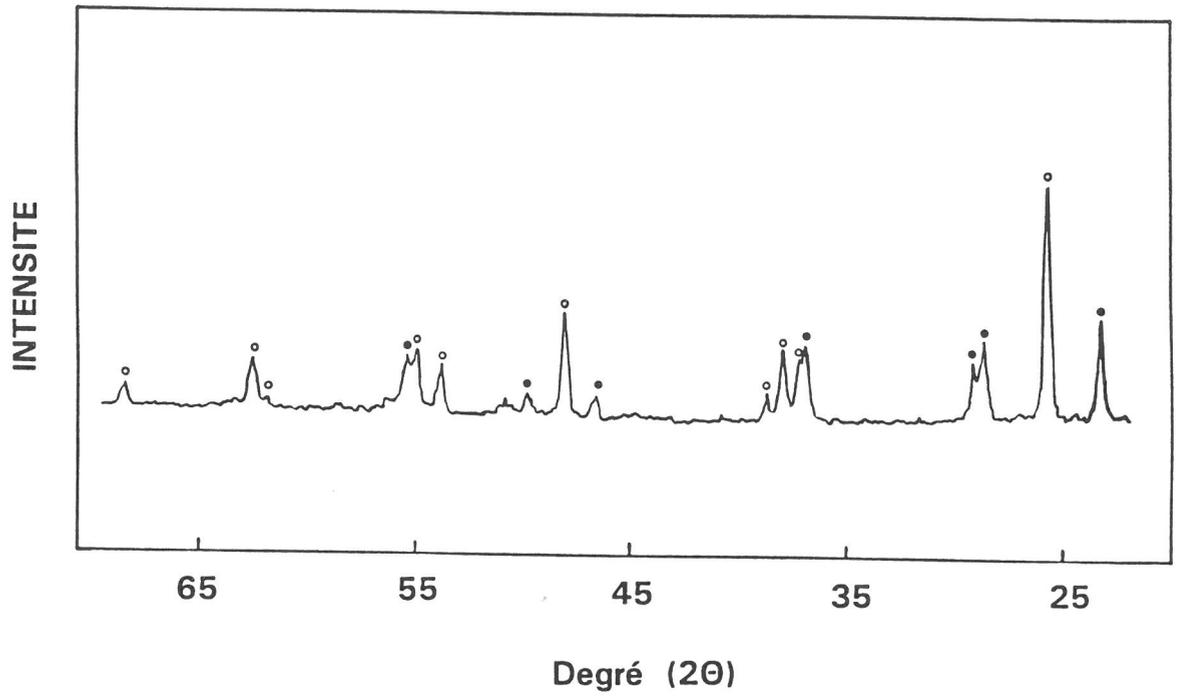


Figure 4.2 : Spectre de diffraction des RX de la poudre résultant de la nébulisation d'une suspension de particules de Ta_2O_5 dans $Ti(OPri)_4$ (• δ - Ta_2O_5 , ◦ TiO_2 anatase).

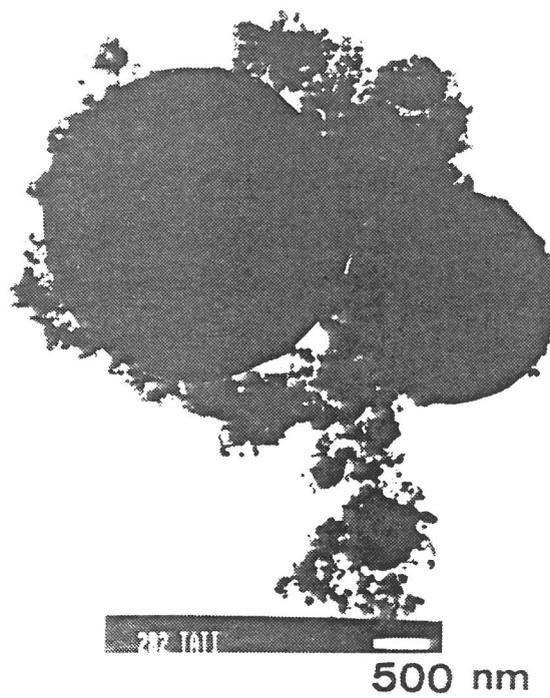


Figure 4.3 : Micrographie (TEM) de la poudre résultant de la nébulisation d'une suspension de particules de Ta_2O_5 dans $Ti(OiPr)_4$.

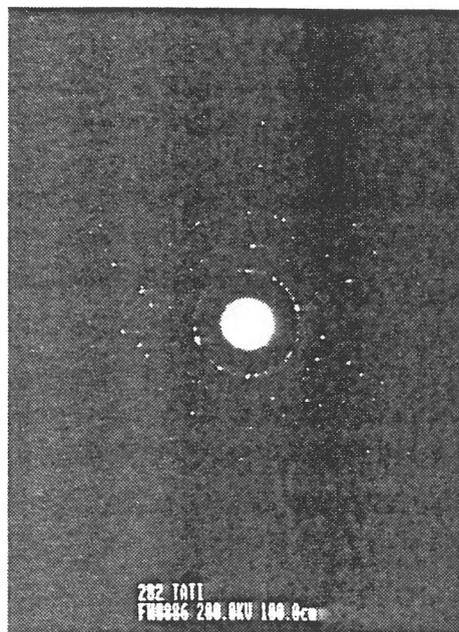


Figure 4.4 : Cliché de diffraction d'un ensemble de petites particules agglomérées.

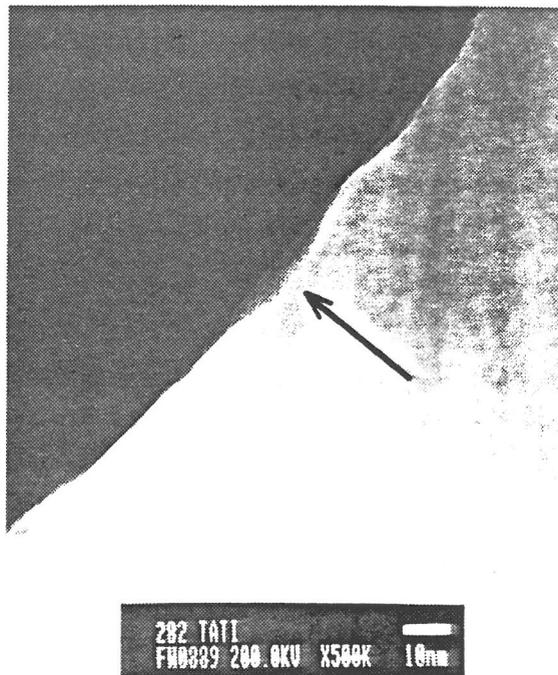


Figure 4.5a : Micrographie (MET) montrant la pellicule située à la surface d'une particule sphérique.

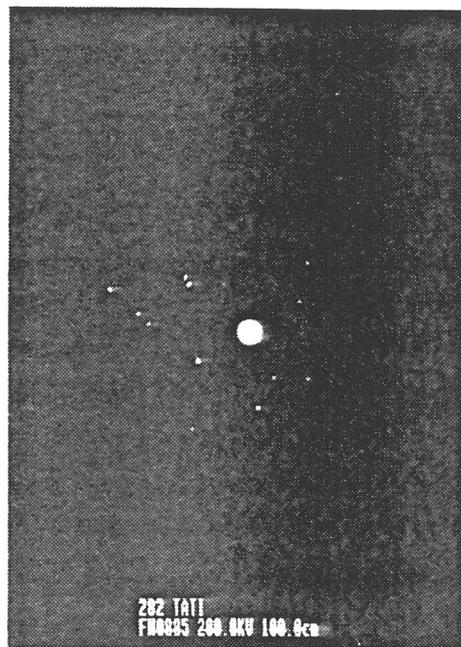


Figure 4.5b : Cliché de diffraction d'une particule sphérique.

Chapitre IV

R. Mc CLUSKEY et R. PARTCH se sont également intéressés à la préparation de telles particules mais leur méthode d'élaboration est différente (4.5). La vapeur d'alcoolate est injectée dans un courant gazeux contenant les particules puis passe à travers une cellule dans laquelle la vapeur se dépose sur les particules. Ces dernières sont ensuite recueillies à l'intérieur d'un collecteur appelé impacteur en cascade (composé d'une succession de plateaux parallèles disposés perpendiculairement à la direction d'écoulement et sur lesquels les particules se déposent en fonction de leur inertie et donc de leur taille). Les plateaux de l'impacteur sont recouverts d'un film visqueux (minimise le rebond des particules) qui contient le réactif, l'eau dans notre cas. Celle-ci réagit avec l'alcoolate déposé en surface pour former un film solide autour des particules.

IV-3- VOIE MIXTE AEROSOL-ORGANOMETALLIQUE

IV-3-1- Intérêt de la méthode

Pour préparer un oxyde mixte par voie aérosol, il faut utiliser comme précurseur liquide l'alcoolate mixte correspondant. Si beaucoup d'alcoolates simples existent, il n'en est pas de même pour les mixtes qui sont peu nombreux et souvent mal connus (4.6). Le recours à un mélange d'alcoolates simples n'est pas toujours possible car, nous venons de le voir, certaines conditions doivent être vérifiées (IV-2-1).

C'est pourquoi il nous a semblé intéressant de développer une méthode de préparation utilisant la réactivité des particules d'oxyde de tantale obtenues précédemment. Afin de comparer les deux voies d'élaboration, nous avons choisi de préparer des composés appartenant à la famille des tantalates de lithium.

IV-3-2- Principe de la méthode

Dans le but d'éliminer l'éthanol résiduel adsorbé à la surface des particules, les poudres de Ta₂O₅ brutes de préparation sont lavées avec du cyclohexane sec. Elles sont ensuite récupérées par filtration puis remises en suspension dans le cyclohexane sous courant d'azote desséché (Fig. 4.6).

Une addition contrôlée de butyl-lithium BuLi (2.5 M dans le cyclohexane, produit commercial Aldrich) est alors effectuée à température ambiante. Le butyl-lithium est ici utilisé comme précurseur d'hydroxyde de lithium. La suspension est maintenue sous agitation pendant une heure environ puis filtrée en boîte à gants sur membrane Millipore de 0.22 μm. La poudre obtenue est

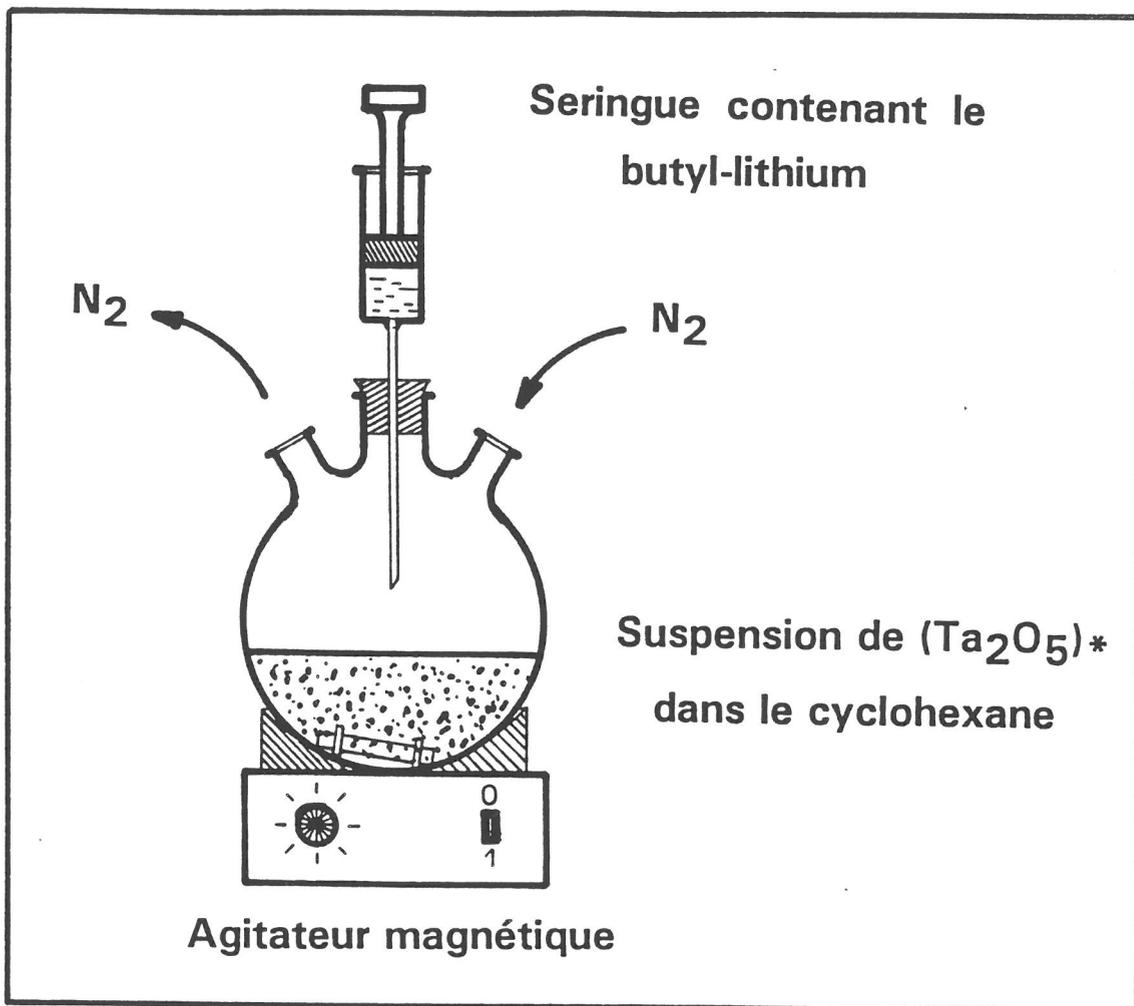


Figure 4.6 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé lors de la préparation des tantalates de lithium par la voie mixte aérosol-organométallique.

Chapitre IV

calcinée à différentes températures puis étudiée par analyse radiocristallographique.

Lorsque BuLi est ajouté à la suspension de Ta₂O₅, il se produit une attaque régio-spécifique par ce composé qui agit uniquement à la surface des particules, H₂O servant de réactif :



LiOH se forme donc exclusivement à la surface (site réactionnel) et in situ ce qui évite tout problème de carbonatation. L'hydroxyde de lithium se fixe ensuite sur le réseau amorphe et hydraté de Ta₂O₅ par polycondensation, c'est-à-dire formation de ponts Li-O-Ta avec élimination de molécules d'eau.

Des travaux analogues portant sur l'étude de la réactivité de particules de TiO₂ brutes de préparation (obtenues par voie aérosol) avec des solutions aqueuses d'hydroxyde de strontium ont été menés par M. OCANA (4.7). Ce dernier a montré que la formation de SrTiO₃ était conditionnée par plusieurs paramètres expérimentaux : pH et température de la solution d'hydroxyde, durée de la réaction. De plus, l'eau utilisée pour préparer les solutions d'hydroxyde doit être traitée de manière à éliminer le dioxyde de carbone qui entraîne l'apparition de carbonates. Le mécanisme de formation de SrTiO₃ est identique à celui mis en jeu lorsqu'un alcoolate de titane est hydrolysé par une solution d'hydroxyde de strontium (4.8 - 4.11).



Une attaque nucléophile par OH⁻ entraîne la fixation de deux groupements hydroxyles sur les entités Ti(OH)₄, donnant une charge négative aux particules.



Le cation alcalino-terreux diffuse ensuite à l'intérieur des particules pour contrebalancer la charge négative. Cette interaction acide-base est suivie d'un processus de condensation qui entraîne l'élimination de trois molécules d'eau et la formation de la perovskite SrTiO₃.

Dans ce type de préparation, l'hydroxyde est dispersé dans tout le milieu réactionnel, il est donc délicat de contrôler la stoechiométrie car on ne connaît pas exactement la fraction d'hydroxyde qui réagit avec les particules. L'expérience a seulement montré qu'il devait y avoir une concentration en cation élevée dans la solution (2.5 mol.l⁻¹). De plus, la manipulation de solutions d'hydroxyde est délicate car des carbonates peuvent se former et ainsi diminuer la concentration de la solution en cation.

Chapitre IV

L'utilisation du butyl-lithium présente donc de nombreux avantages : contrôle de la stoechiométrie puisque l'hydroxyde se forme uniquement à la surface des particules, formation de LiOH in situ (évite les problèmes de carbonatation), facilité de mise en oeuvre (pas de problème de pH, ni de température de la solution).

IV-3-3- Résultats expérimentaux

Par souci de simplification de l'écriture, la formulation chimique de l'oxyde de tantale brut de préparation sera présentée de la manière suivante :

$Ta_2O_5 \cdot (nH_2O, n'OH, n''OEt) = (Ta_2O_5)^*$ (* pour brut de préparation).

Nous désignerons maintenant par β le rapport du nombre de moles de BuLi sur le nombre de moles de $(Ta_2O_5)^*$. Les valeurs particulières de β sont les suivantes :

$\beta_1 = 6 \rightarrow$ composé Li_3TaO_4

$\beta_2 = 2 \rightarrow$ composé $LiTaO_3$

$\beta_3 = 0.67 \rightarrow$ composé $LiTa_3O_8$

Le tableau 4.IV indique, pour différentes valeurs de β , la nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température de calcination. Il apparaît trois domaines de composition pour lesquels les équations bilan sont différentes:

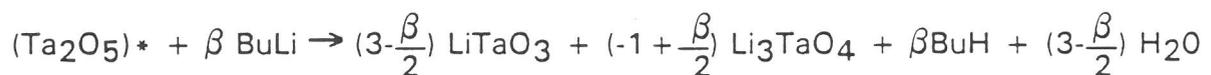
• $\beta \geq 6$

Dans ce domaine de composition, on obtient exclusivement la phase Li_3TaO_4 . Ce résultat peut être traduit par l'équation bilan suivante :



• $2 \leq \beta \leq 6$

Lorsque β vaut 2, la phase préparée est $LiTaO_3$. Pour des valeurs de β comprises entre 2 et 6, nous obtenons un mélange biphasé de $LiTaO_3$ et Li_3TaO_4 , cette dernière phase devenant majoritaire lorsque β augmente. Pour $\beta = 6$, seule la phase Li_3TaO_4 est présente. Ces résultats peuvent être résumés dans l'équation bilan suivante :



• $\beta \leq 2$

Lorsque β est inférieur à 2, on obtient un mélange biphasé de Ta_2O_5 et $LiTaO_3$, cette dernière phase disparaissant à mesure que β diminue. L'équation bilan suivante rend compte de ce phénomène.

$$\beta = \text{BuLi}/(\text{Ta}_2\text{O}_5) *$$

T (°C)	$\beta = 50$	$\beta = 10$	$\beta_1 = 6$ Li ₃ TaO ₄	$\beta = 4.17$	$\beta_2 = 2$ LiTaO ₃	$\beta = 1.22$	$\beta = 0.86$	$\beta_3 = 0.67$ LiTa ₃ O ₈	$\beta = 0.61$
400 °C	AMORPHE								
600 °C	AMORPHE			LiTaO ₃ + AM	LiTaO ₃	LiTaO ₃ + AMORPHE			
800 °C	AMORPHE			LiTaO ₃ + AM	LiTaO ₃	Ta ₂ O ₅ + LiTaO ₃			
1000°C	Li ₃ TaO ₄			LiTaO ₃ + Li ₃ TaO ₄	LiTaO ₃	Ta ₂ O ₅ + LiTaO ₃ + LiTa ₃ O ₈			

Tableau 4.IV : Nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température pour différentes valeurs de β .

Chapitre IV



La phase $LiTa_3O_8$ qui apparaît à $1000^\circ C$ résulte d'une réaction intra-particulaire à l'état solide entre Ta_2O_5 et $LiTaO_3$.

Remarque : Ces réactions ne sont possibles que si chaque entité Ta_2O_5 possède au moins trois molécules d'eau. Or, la perte de masse totale observée en ATG, qui vaut $(14,6 \pm 0,4)\%$, est supérieure à la perte de masse qui serait due à l'élimination de trois molécules d'eau (10,9 %). Les équations bilan proposées ci-dessus sont donc possibles.

IV-3-4- Proposition d'un mécanisme réactionnel

Afin d'interpréter l'existence de ces trois domaines de composition, nous proposons un mécanisme réactionnel dans lequel la réactivité des particules de Ta_2O_5 brutes de préparation est décomposée en deux étapes :

- Dans tous les cas, les particules hydratées d'oxyde de tantale réagissent avec $BuLi$ pour former des entités $(Ta_2O_5)^*$, $2LiOH$.



On peut supposer que l'eau de solvatation, située à la surface des particules, réagit préférentiellement. Cependant, cette réaction nécessite la présence de deux molécules d'eau. Ceci est possible puisque la perte de masse observée à $100^\circ C$ ($11,0 \pm 0,2 \%$) est supérieure à celle correspondant à l'élimination de deux molécules d'eau (7,5 %).

La polycondensation des groupements $LiOH$ entraîne la formation de $LiTaO_3$ hydraté et amorphe qui cristallise lors de la calcination.



Cette première étape permet d'expliquer la formation de $LiTaO_3$ ($\beta = 2$).

- Deux cas de figure doivent alors être envisagés suivant que β est inférieur ou supérieur à 2 :

- $\beta < 2$

On se trouve en défaut de $BuLi$ par rapport à $(Ta_2O_5)^*$ ce qui entraîne la formation d'un mélange biphasé de $LiTaO_3$ et Ta_2O_5 . En effet, $BuLi$ présent transforme la quantité stoechiométrique correspondante de Ta_2O_5 en $LiTaO_3$ par le mécanisme précédent, l'excès de Ta_2O_5 ne réagissant pas.

Chapitre IV

■ $\beta > 2$

L'excès de BuLi par rapport à $(\text{Ta}_2\text{O}_5)^*$ réagit avec les espèces LiTaO_3 hydratées. Initialement à la surface, le butyl-lithium diffuse ensuite à l'intérieur des particules (4.12). Ces dernières contiennent des liaisons Ta-OH et Ta-OR qui appartiennent à $(\text{Ta}_2\text{O}_5)^*$, mais aussi des groupements LiOH. Plusieurs types de réactions peuvent être alors envisagés :

1°) Réactions faisant intervenir des liaisons avec le tantale seul



2°) Réactions faisant intervenir des liaisons avec le lithium seul



3°) Réactions faisant intervenir des liaisons avec le tantale et le lithium



4°) Réactions faisant intervenir le butyl-lithium



Lorsque les espèces LiTaO_3 hydratées réagissent avec BuLi en excès, ces quatre types de réaction se produisent simultanément et donnent Li_3TaO_4 par polycondensation des groupements Li-OH, Li-OR, Ta-OR et Ta-OH (4.13).

Pour $\beta = 6$, la totalité de LiTaO_3 se trouve transformée en Li_3TaO_4 qui est alors la seule phase cristallographique présente.

Le composé Li_3TaO_4 n'étant pas réactif vis-à-vis de BuLi, toute addition supplémentaire (cas où $\beta > 6$) est sans effet. L'excès de butyl-lithium est éliminé par filtration.

RESUME :

Les espèces LiTaO_3 hydratées semblent se former préférentiellement et ceci à cause des deux molécules d'eau de solvatation de $(\text{Ta}_2\text{O}_5)^*$ qui réagissent prioritairement.

Un excès de BuLi par rapport à cette composition entraîne la transformation progressive de LiTaO_3 en Li_3TaO_4 .

Un défaut de BuLi entraîne la formation d'un mélange biphasé de LiTaO_3 et de Ta_2O_5 .

IV-3-5- Application de cette méthode de préparation à l'élaboration d'un oxyde triple : $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$.

Mise en évidence et caractérisation d'une nouvelle variété cristallographique

a- Préparation

La préparation d'oxydes triples par la voie aérosol requiert l'utilisation, comme précurseur liquide, d'alcoolates triples. Si les alcoolates doubles, nous l'avons vu, sont peu nombreux, les triples, eux, sont quasi-inexistants. Il était donc intéressant de voir si l'on pouvait étendre la méthode de préparation aérosol-organométallique à l'élaboration d'un oxyde triple.

Nous avons choisi de préparer le composé $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ dont la structure a été étudiée par B.M. COLLINS et al. (4.14). Pour cela, nous avons réalisé un mélange constitué d'isopropanolate de barium et d'éthanolate de tantale dans un rapport molaire 4/3. Le mélange dilué dans l'isopropanol est ensuite nébulisé puis vaporisé à l'intérieur de la sphère ($T_S = 250^\circ\text{C}$). La condensation de la vapeur ($T_C = 50^\circ\text{C}$) entraîne la formation d'un aérosol constitué de gouttelettes caractérisées par le même rapport molaire que le mélange initial. Sa réaction avec la vapeur d'eau à l'intérieur de la cellule d'hydrolyse conduit à la formation de particules amorphes de " $\text{Ba}_4\text{Ta}_3\text{O}_{11,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ". Une addition stoechiométrique ou en excès de BuLi à cette poudre entraîne la formation du composé $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$. Le tableau 4.V suivant indique la nature de la phase cristallographique obtenue en fonction de la température de calcination (les durées de calcination sont toutes de 12 h):

600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
Amorphe	Phase inconnue	Phase inconnue + $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$	$\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$

b- Etude cristallographique

Une recherche à partir des distances réticulaires observées a montré que cette phase inconnue semblait isotype de la structure $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{ZnO}_9$ (4.15). Afin d'en avoir confirmation, nous avons entrepris l'étude radiocristallographique de cette phase à partir de son spectre de poudre. Le composé ayant été calciné 48 h à 800 °C, la transition de phase est initiée, c'est pourquoi la phase inconnue n'est pas obtenue seule. La poudre utilisée est en fait constituée d'un mélange de phase inconnue ($\approx 85\%$), de $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ ($\approx 15\%$) et de Li_3TaO_4 (traces).

Chapitre IV

Afin d'évaluer l'influence de cet artefact de calcul sur les données cristallographiques, l'affinement a été effectué de deux manières différentes :

- en considérant que les facteurs d'agitation thermique B sont des variables dans le calcul.
- en les fixant à une valeur plausible.

Dans les deux cas, les positions atomiques de l'oxygène O₂ ont été fixées à celles de l'isotypie.

Les données cristallographiques (Tableau 4.VII) issues du calcul montrent que les deux procédures conduisent à des positions atomiques voisines. Le paramètre R_B représente le facteur de reliabilité entre les intensités. L'accord entre le profil calculé et le spectre mesuré est donné par le résidu sur le profil (R_p) et celui sur le profil pondéré (R_{wp}).

Le facteur de reliabilité R_B de la phase inconnue varie de 6.94 % à 8.01 % selon que les facteurs d'agitation thermique sont libres ou fixés.

La comparaison entre le spectre calculé et le spectre observé est présentée à la figure 4.7.

Le tableau 4.VIII regroupe les valeurs des principales distances interatomiques dans la structure :

DISTANCES INTERATOMIQUES CATION - OXYGENE (Å)				
ATOME	OXYGENE O ₁		OXYGENE O ₂	
Ba ₁	2.944(3)	x3	2.787(3) 2.899(3)	x3 x6
Ba ₂	2.899	x6	2.961	x6
Ta ₁	2.029(3)	x3	2.148(3)	x3
(Ta ₂ , Li)			1.972	x6

Chapitre IV

Facteur d'agitation thermique B	B libres	B fixes
$R_p = \frac{\sum y_i - y_{ci} }{\sum y_i}$ $R_{wp} = \frac{ \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 }{\sum w_i y_i^2}^{1/2}$ $R_B = \frac{\sum l_i - l_{ci} }{\sum l_i }$	6.10 9.65 6.94	6.12 9.80 8.01
Ba ₁ en site 2d x y z B (Å) ² n	1/3 2/3 0.655(1) -0.5(1) 2	1/3 2/3 0.658(1) 0.50 2
Ba ₂ en site 1a x y z B (Å) ² n	0 0 0 -0.5(1) 1	0 0 0 0.5 1
Ta ₁ en site 2d x y z B (Å) ² n	1/3 2/3 0.160(1) 0.7(1) 2	1/3 2/3 0.162(1) 0.50 2
Ta ₂ en site 1b x y z B (Å) ² n	0 0 1/2 0.7(1) 0.25	0 0 1/2 0.50 0.25
Li en site 1b x y z B (Å) ² n	0 0 1/2 1.50 0.75	0 0 1/2 1.50 0.75
O ₁ en site 3e x y z B (Å) ² n	1/2 0 0 0.7(4) 3	1/2 0 0 1.00 3
O ₂ en site 6i x y z B (Å) ² n	0.164 0.328 0.347 0.7(4) 6	0.164 0.328 0.347 1.00 6

Tableau 4.VII : Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques x, y et z, facteurs d'agitation thermique B et nombre d'atomes par site n)

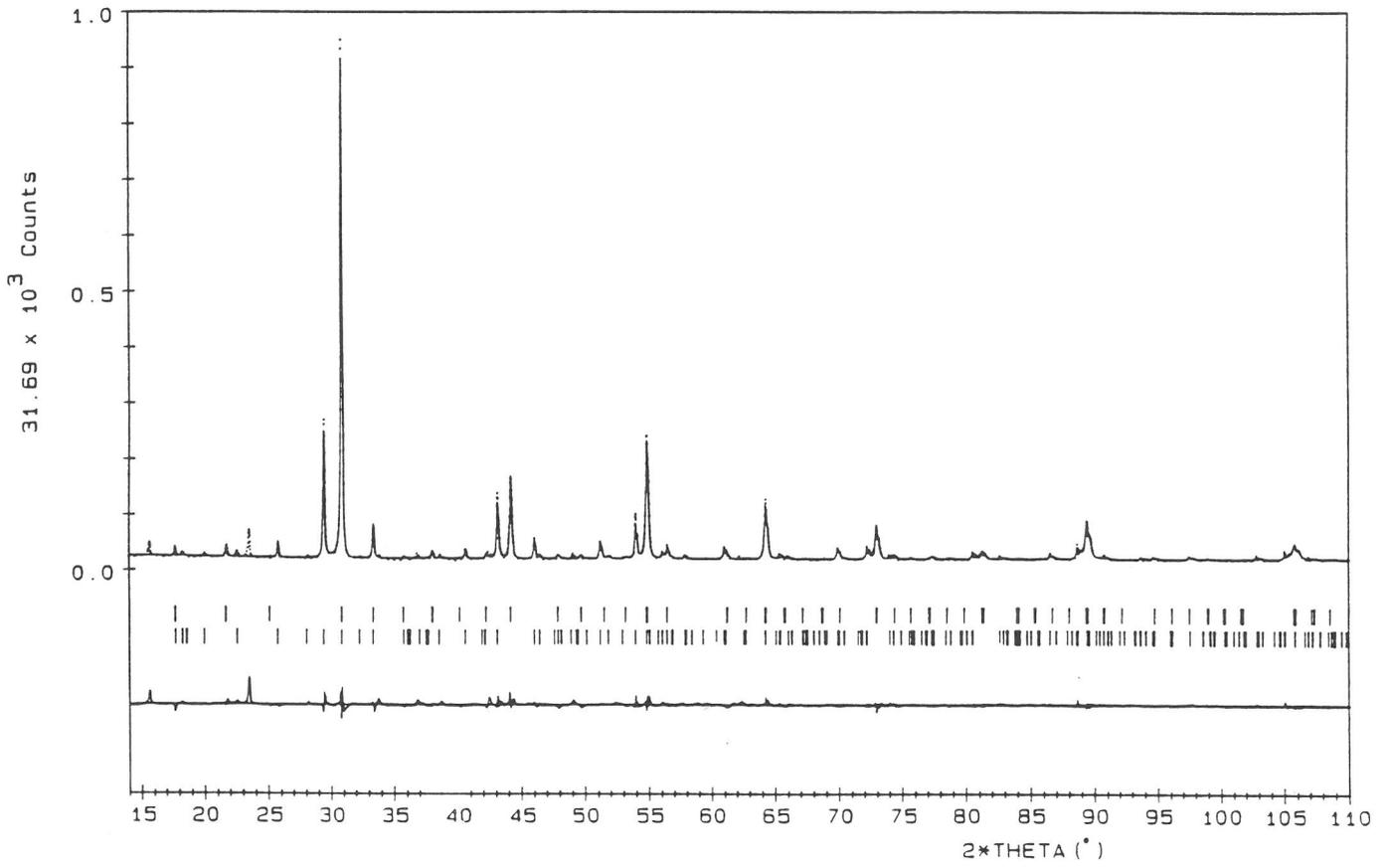


Figure 4.7 : Spectres de diffraction des RX observé (point), calculé (trait plein) et leur différence.

c- Discussion

Le composé $Ba_3Ta_2(Ta_{1/4}Li_{3/4})O_9$ cristallise dans une structure de type perovskite et peut être décrit de la manière suivante:



où A et A' désignent respectivement les sites de coordinence [12] occupés par les atomes de baryum Ba_1 et Ba_2 , B le site octaédrique [6] occupé par le tantale Ta_1 et B' le site octaédrique [6] occupé statistiquement par le tantale Ta_2 et le lithium Li.

Le facteur de Goldschmidt t qui permet d'évaluer les distorsions de la structure par rapport à la perovskite idéale ABO_3 peut être calculé à partir de la relation:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

et vaut 1.03 dans le cas présent. Cette valeur voisine de 1 indique que la structure est proche de la perovskite idéale.

Sa représentation (Fig. 4.8) montre qu'elle est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres liés par les sommets. L'ordre de succession de ces octaèdres est le suivant:



Les sites de coordinence [12], A et A' (respectivement occupés par les atomes de baryum Ba_1 et Ba_2), se trouvent au centre de mailles perovskites et se succèdent dans les trois directions de l'espace selon la séquence : A'-A-A-A'-A-A

Une représentation schématique de l'enchaînement des sites A, A', B et B' dans la structure $Ba_3Ta_2(Ta_{1/4}Li_{3/4})O_9$ est présentée à la figure 4.9.

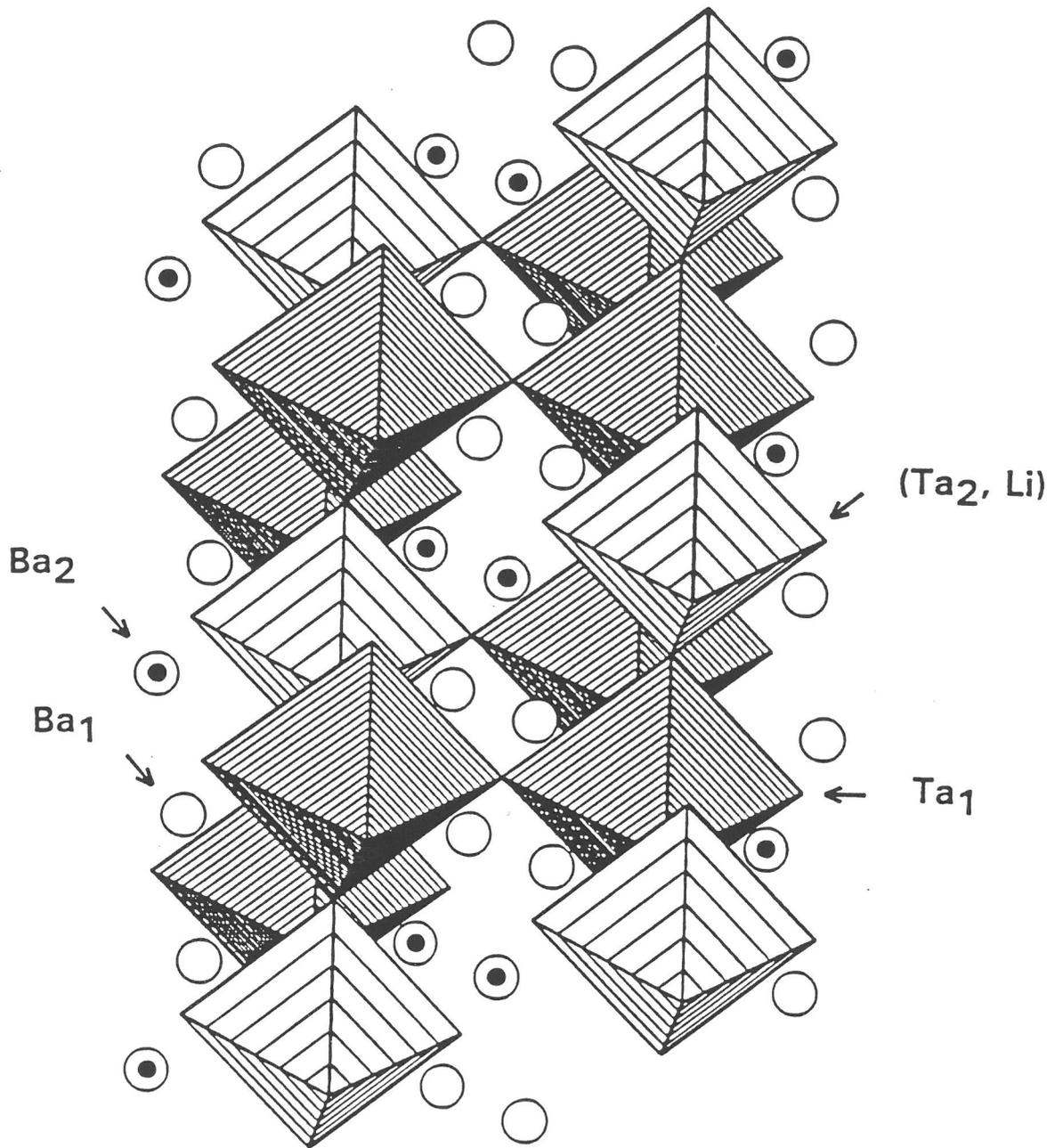


Figure 4.8 : Représentation de la structure $\text{Ba}_3\text{Ta}_2[\text{Ta}_{1/4}\text{Li}_{3/4}]\text{O}_9$.

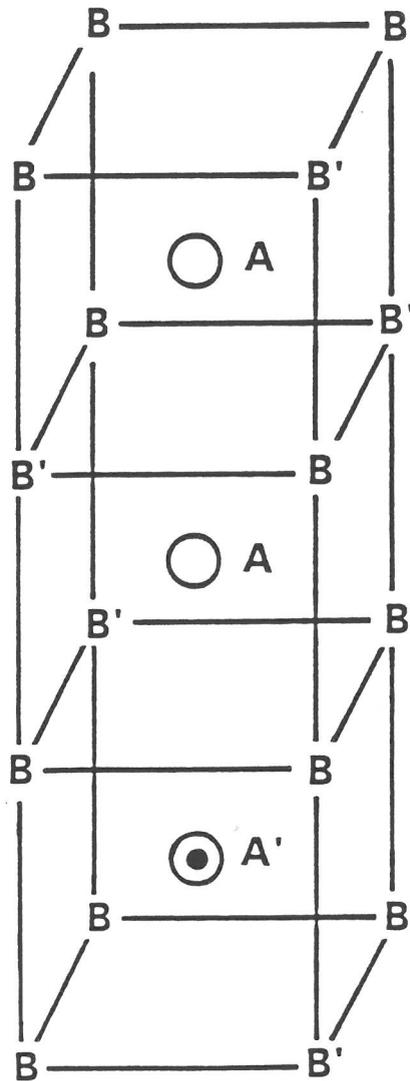


Figure 4.9 : Représentation schématique de l'enchaînement des sites A, A', B et B' dans la structure $Ba_3Ta_2[Ta_{1/4}Li_{3/4}]O_9$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 4.1 GOVIL S. and MEHROTRA R.C., "Some double ethoxides of alkaline earth metals with aluminium", *Syn.React.Inorg.Metal-Org.Chem.*, 5 (4), 267-277 (1975)
- 4.2 CHAMBERLAIN L., KEDDINGTON J. and RATHWELL I.P., *Organometallics*, 1, 1098 (1982).
- 4.3 PUYOO-CASTAINGS N., "Application de la méthode sol-gel à l'obtention de poudres précurseurs de céramiques de LiNbO_3 ou de LiTaO_3 ", Thèse n° 234, Université de Bordeaux I (1988).
- 4.4 JEAN J.H., "Chemical preparation of spherical lithium tantalate powder", *J.Mat.Sci.*, 25, 2267-2273 (1990).
- 4.5 Mc CLUSKEY R. and PARTCH R., "Coating of fine particles", "Center for Advanced Materials Processing", Clarkson University (Postdam - NY), Communication Interne, 26-29.
- 4.6 BRADLEY D.C., MEHROTRA R.C. and GAUR D.P., in "Metal Alkoxides", (Edited by Academic Press), London (1978).
- 4.7 OCANA M. and SERNA C.J., "Continuous production of spherical strontium titanate at low temperature", *J.Mat.Sci.Let.*, 9, 772-773 (1990).
- 4.8 DIAZ-GUEMES M.I., GONZALEZ CARRENO T., SERNA C.J. and PALACIOS J.M., "Mechanism of formation of MTiO_3 (M = Sr or Ba) by the gel method", *J.Mat.Sci.*, 24, 1011-1014 (1989).
- 4.9 CHAPUT F. and BOILOT J.P., "Chemical processing of (Ba, Sr) (Ti, Zr) O_3 perovskite ceramics", *J.Mat.Sci.Let.*, 6, 1110-1112 (1987).
- 4.10 KISS K., MAGDER J., VUKASOVICH M.S. and LOCKHART R.J., "Ferroelectrics of ultrafine particle size -I- Synthesis of titanate powders of ultrafine particle size", *J.Am.Ceram.Soc.*, 49 (6), 291-295 (1966).
- 4.11 FLASCHEN S.S., "Aqueous synthesis of barium titanate", *J.Am.Chem.Soc.*, 77 (12), 6194 (1955).
- 4.12 AVUDAITHAI M. and KUTTY T.R.N., "Ultrafine powders of SrTiO_3 from the hydrothermal preparation and their catalytic activity in the photolysis of water", *Mat.Res.Bull.*, 22 (5), 641-650 (1987)
- 4.13 VIVEKANANDAN R., PHILIP S. and KUTTY T.R.N., "Hydrothermal preparation of Ba(Ti, Zr) O_3 fine powders", *Mat.Res.Bull.*, 22 (1), 99-108 (1986).
- 4.14 COLLINS B.M., JACOBSON A.J. and FENDER B.E.F., "Preparation of the ordered perovskite-like compounds $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$ (M=Ta, Nb). A powder neutron diffraction determination of the structure of $\text{Ba}_4\text{Ta}_3\text{LiO}_{12}$ ", *J. Solid State Chem.*, 10, 29-35 (1974).

Chapitre IV

- 4.15 JACOBSON A.J., COLLINS B.M. and FENDER B.E.F., "A powder neutron and X-ray diffraction determination of the structure of $Ba_3Ta_2ZnO_9$: An investigation of perovskite phases in the system Ba-Ta-Zn-O and the preparation of $Ba_2TaCdO_{5.5}$ and $Ba_2CeInO_{5.5}$ ", Acta Cryst., B 32, 1083-1087 (1976)
- 4.16 RIETVELD H.M., Acta Cryst., 22, 151-152 (1967).
- 4.17 CAGLIOTI G., PAOLETTI A. and RICCI F.P., Nucl.Instr. and Meth., 3, 223 (1958).

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DENSIFICATION DE POUDRES DE Ta_2O_5 PREPAREES PAR VOIE AEROSOL

V-I- INTRODUCTION

Les poudres obtenues par voie aérosol sont constituées de particules sphériques, non agglomérées, typiquement dans la gamme de taille 0.5-2 μm et bien caractérisées. Elles répondent donc aux critères nécessaires selon R.C.FLAGAN pour mener une étude théorique de la densification (5.1).

D'autre part, les particules de Ta_2O_5 présentent, nous l'avons vu dans le chapitre III, une porosité intraparticulaire qui évolue en fonction de la température de calcination. Il était donc intéressant d'analyser le mécanisme de densification de ces sphères creuses.

Pour déterminer l'influence de l'état microstructural des poudres de départ sur leur processus de densification, nous avons étudié le comportement de trois poudres ayant subi des traitements thermiques différents :

- une poudre brute de préparation (poudre **P₁**).
- une poudre calcinée 8 h à 850°C (poudre **P₂**).
- une poudre calcinée 24 min à 1350°C (poudre **P₃**) : l'étude de l'évolution de la densité en fonction du temps a montré que les particules étaient totalement denses au bout de 24 min à 1350°C.

Afin de déterminer uniquement l'influence de la granulométrie des poudres de départ sur le frittage, nous avons également étudié une poudre **P₄** dont la taille initiale des particules était inférieure à celle de la poudre **P₂**. De manière à leur conférer le même état microstructural, elles ont été calcinées dans des conditions analogues (8 h à 850°C).

V-2- ANALYSE DILATOMETRIQUE

V-2-1- Préparation des échantillons

Pour réaliser cette étude, nous avons préparé des pastilles de 6 mm de diamètre dont nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps et de la température. Les crus (céramique avant frittage) ont tous été obtenus en compactant les poudres de façon unidirectionnelle sous une pression constante de 100 MPa. Les poudres "aérosol" n'étant pas agglomérées, elles n'étaient pas broyées avant l'étape de compaction. Le cycle thermique était le suivant:

Chapitre V

vitesse de montée et de descente en température : 5°C/min
palier : 1350°C pendant 10 h à l'air

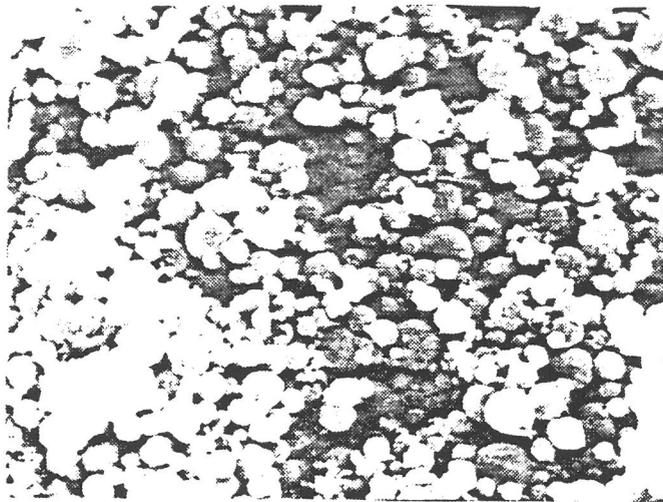
V-2-2- Comportement des poudres lors de la compaction

Un cru a été préparé dans les mêmes conditions que pour l'analyse dilatométrique puis cassé de manière à analyser une fracture. La microstructure du cru, observé par microscopie électronique à balayage (Fig. 5.1), a montré que les particules sphériques n'étaient pas écrasées lors de la mise en forme, bien qu'elles soient creuses.

Le tableau 5.1 indique, pour chaque type de poudre, les valeurs des compacités des céramiques avant et après frittage. La compacité des crus a été calculée de deux manières différentes:

- en faisant le rapport de la densité du cru sur la densité théorique de la poudre (8.35). Comme les particules ne sont pas denses, la valeur obtenue rend compte à la fois des porosités inter et intragranulaire.
- en faisant le rapport de la densité du cru sur la densité de la poudre utilisée. Ce deuxième calcul est plus représentatif de la réalité car il rend compte uniquement du taux de compacité des particules.

POUDRE	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
d _p	1.13	1.39	/	0.87
σ _g	1.48	1.54	/	1.44
Densité poudre	4.51	7.55	8.35	7.55
Densité cru	2.94	5.06	4.77	4.71
Densité après frittage	7.20	7.15	7.20	7.18
Compacité du cru (/densité théorique)	35.2 %	60.6 %	57.1 %	56.4 %
Compacité du cru (/densité poudre)	65.2 %	67.0 %	57.1 %	62.4 %
Compacité finale	86.2 %	85.6 %	86.2 %	86.0 %



— 1 μm

Figure 5.1 : Micrographie d'un cru observé par microscopie électronique à balayage.

Chapitre V

Ce tableau indique également la taille moyenne d_p et la distribution de taille des particules des poudres de départ. De nombreux travaux ont montré que la compacité d'un empilement de particules sphériques pouvait être reliée à la largeur σ_g de la distribution de taille (5.2 - 5.5). Par exemple, N. PERONIUS a mis en évidence une augmentation linéaire du taux de compacité avec la largeur de la distribution de taille jusqu'à une valeur maximale correspondant à un empilement optimal (Fig. 5.2). Cette évolution montre qu'une poudre caractérisée par une distribution plus large de taille de grain permet de préparer des crus de plus faible porosité car les petites particules sont susceptibles de s'insérer entre les grandes.

Les valeurs expérimentales des largeurs de distribution de taille des poudres P₁, P₂ et P₄ (les caractéristiques granulométriques de la poudre P₃ n'ont pas été déterminées car les particules ne sont plus sphériques) peuvent être reportées sur cette même figure. Les taux de compacité expérimentaux sont en accord avec l'évolution observée par N.PERONIUS. Ils sont situés dans la partie de la courbe où une augmentation de la polydispersité des particules entraîne une densification du cru.

Le comportement des échantillons lors du frittage peut être étudié en représentant la variation de la densité en fonction du temps et de la température. La variation de la densité relative (rapport de la densité de l'échantillon sur la densité théorique du matériau) est généralement représentée en fonction de la température. Dans notre cas, cette présentation n'est pas possible car la densité de la poudre dépend de sa microstructure, laquelle évolue avec la température (jusqu'à 1350°C).

V-3- INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE INTERNE DES PARTICULES SUR LEUR FRITAGE

V-3-1- Résultats de l'étude dilatométrique

Les courbes représentant la variation de la densité en fonction du temps et de la température sont présentées à la figure 5.3. Les trois échantillons atteignent la même densité finale qui est de 7.15 (soit environ 85 % de la densité théorique), mais avec des cinétiques différentes :

- poudre P₁ : 3.25 h
- poudre P₂ : 7.50 h

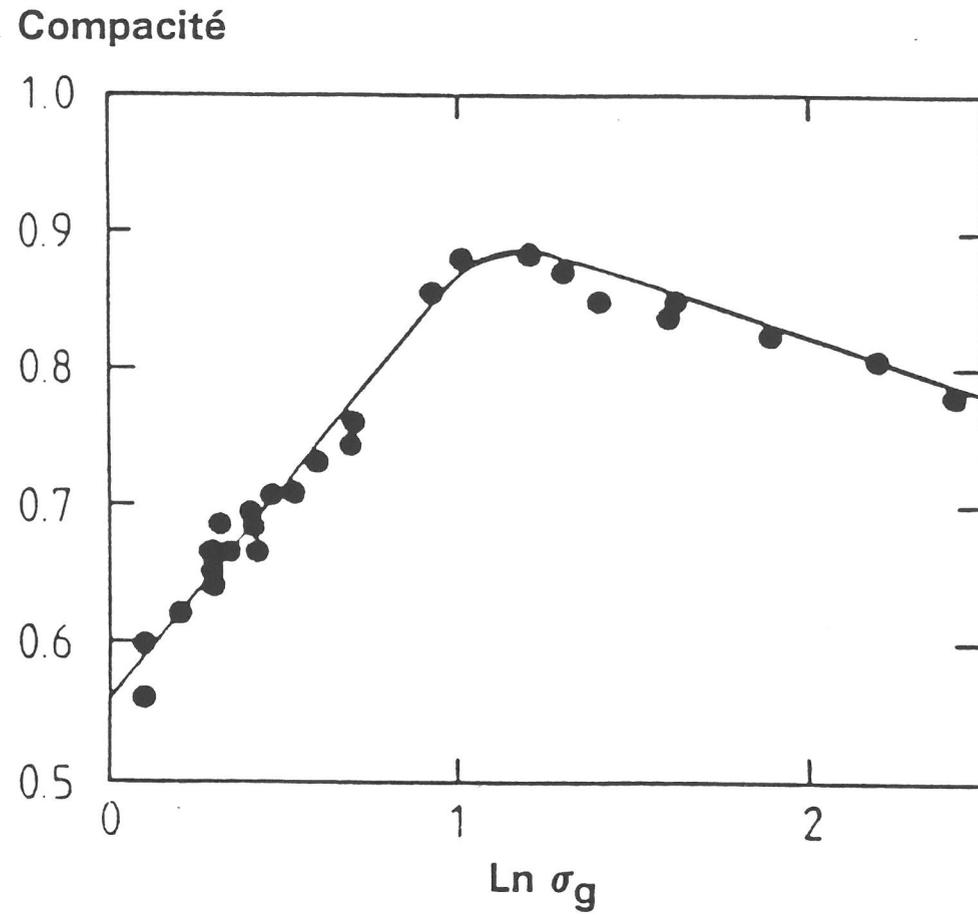


Figure 5.2 : Variation du taux de compacité de particules sphériques en fonction de la largeur de leur distribution (selon N.PERONIUS)

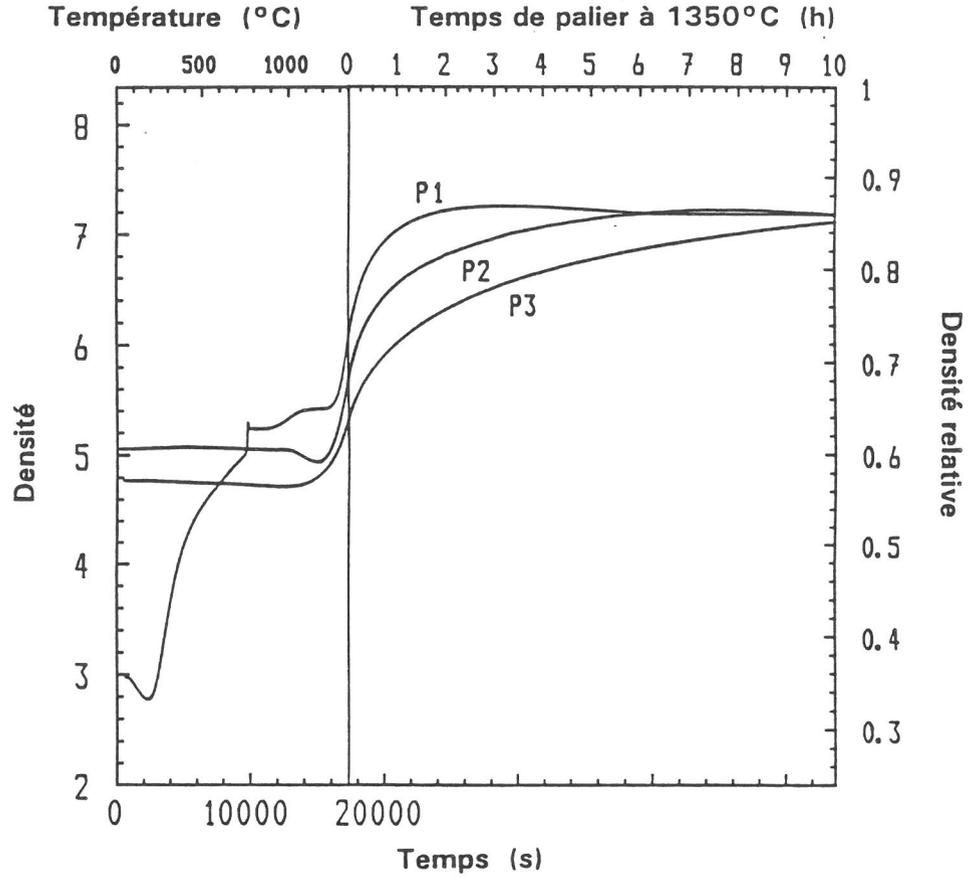


Figure 5.3 : Variation de la densité en fonction du temps et de la température pour les poudres P₁, P₂ et P₃.

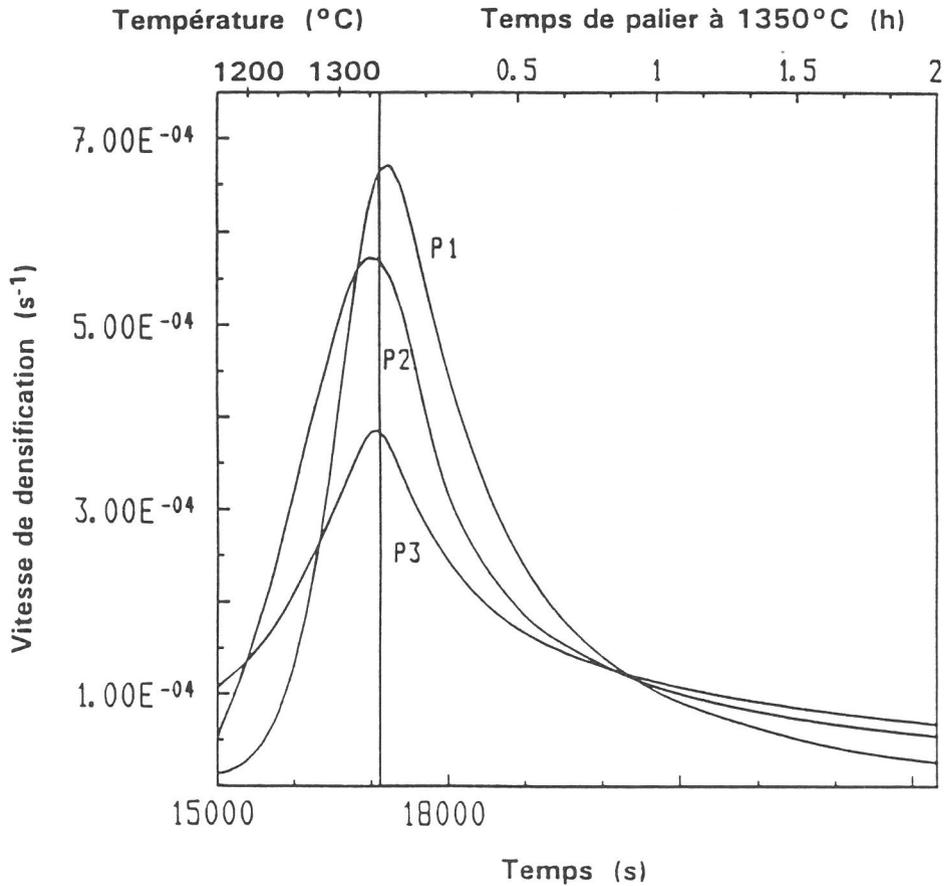


Figure 5.4 : Variation de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température pour les poudres P₁, P₂ et P₃.

Chapitre V

- poudre P₃ : Le processus de densification n'est pas terminée au bout de 10 h de traitement à 1350°C.

La densité initiale du cru préparé à partir de la poudre P₁ est très faible car le matériau est amorphe et contient des résidus organiques (OH, OR, H₂O...). La première partie de la courbe correspond donc aux pertes de masse observées en analyse thermogravimétrique qui traduisent une réorganisation au sein de la matière. L'accident qui apparaît vers 750°C est du à la cristallisation du matériau en la variété δ -Ta₂O₅. Il se produit ensuite une première étape de densification qui est très vite stoppée. Le frittage ne reprend vraiment que vers 1215°C (15000 s), et la densité maximale est atteinte après 3.25 h de traitement à 1350°C.

La courbe relative à la poudre P₂ présente entre 1000 et 1250°C une anomalie indiquant une dilatation de la céramique. Une fois le processus de densification initié, la densité maximale est atteinte au bout de 7.50 h.

La courbe correspondant à l'échantillon P₃ présente une allure générale classique. Cependant, la cinétique de densification est plus lente que dans les deux autres cas puisque la densité maximale n'est toujours pas atteinte après 10 h de traitement à 1350°C.

La courbe représentant l'évolution de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température (dérivée de la courbe précédente) est représentée sur la figure 5.4. Bien que les vitesses de densification maximales soient atteintes, dans les trois cas, au même moment ($t = 17000$ s), leurs amplitudes sont différentes. En effet, la vitesse de densification la plus élevée est obtenue pour la poudre brute de préparation. Elle tend ensuite vers zéro beaucoup plus rapidement que dans les deux autres cas.

V-3-2- Interprétation des résultats expérimentaux

a- Différences dans le processus de densification des échantillons P₁, P₂ et P₃

Les trois poudres étudiées possèdent des microstructures différentes qui influencent le frittage des céramiques :

La poudre P₁ contient des groupements hydroxyles et éthoxy (III-3) qui peuvent jouer le rôle de moteurs de diffusion. En effet, par condensation de ces groupements, il se forme des liaisons Ta-O-Ta qui contribuent

Chapitre V

vraisemblablement à l'édification de la céramique en permettant la création de cous (phase du frittage durant laquelle les ponts entre particules se créent) à plus basse température. Cela expliquerait pourquoi cet échantillon atteint la densité la plus élevée à 850°C.

La vitesse de densification de la poudre P₁ est inférieure à celle de la poudre P₂ jusqu'à une température de 1250°C environ. Au delà, ce phénomène est inversé puisque la poudre P₁ possède la vitesse de densification maximale à 1350°C. Cette différence de comportement pourrait être attribuée à l'état microstructural des poudres de départ.

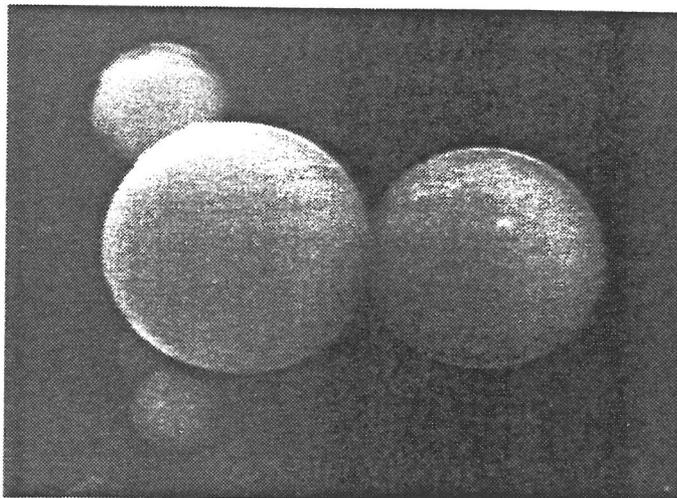
Les micrographies représentées à la figure 5.5 montrent l'évolution de la microstructure de particules individuelles, non compactées, en fonction de la température de calcination. La comparaison des poudres P₁ et P₂ montre que le traitement préalable de la poudre P₂ (8h à 850°C) favorise la croissance des cristallites élémentaires constituant chaque particule alors que l'état de surface des particules de la poudre P₁ est relativement lisse. Par la suite (de 850 à 1250 °C), P₂ présente toujours un caractère granulaire de la surface plus marqué que P₁. Il faut atteindre 1250°C pour obtenir un état de surface quasi identique pour les deux échantillons.

E.SLAMOVICH a montré que la croissance des cous (premier phénomène de la densification) entre particules polycristallines était davantage contrôlé par le rayon de courbure des cristallites élémentaires que par celui de la particule dans son ensemble (5.6).

Jusqu'à 1250°C, les rayons de courbure des cristallites en surface de la poudre P₂ sont plus importants que ceux de la poudre P₁ (état de surface plus granuleux). La vitesse de densification de P₂ est donc plus élevée. Au delà de cette température, l'état de surface des particules étant sensiblement identique, le processus de densification est essentiellement contrôlé par la taille des particules. Le potentiel de frittage étant une fonction croissante du rayon de courbure des particules, la vitesse de densification de l'échantillon P₁ ($d_p = 1.13 \mu\text{m}$) est supérieure à celle de l'échantillon P₂ ($d_p = 1.39 \mu\text{m}$).

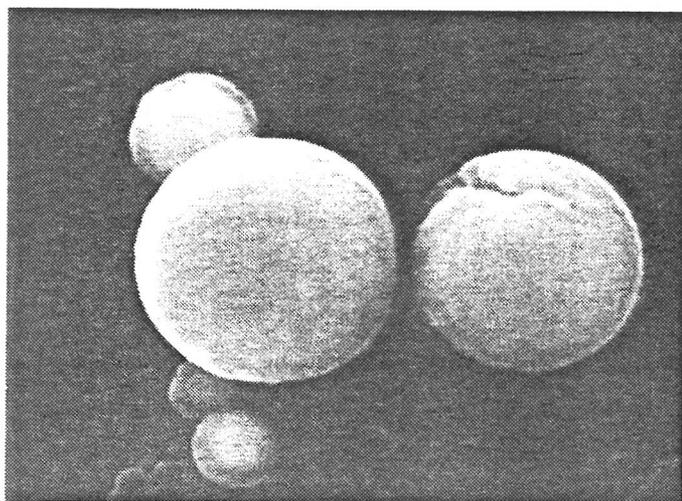
La faible vitesse de frittage de la poudre P₃ ne peut pas être interprétée de façon analogue puisque les particules sont complètement denses. L'étude de cette poudre par microscopie électronique à balayage a montré que les particules calcinées à 1350°C fritaient sur elles-même et entre elles, entraînant la formation de grains partiellement facettés et fortement agglomérés (Fig. 5.6). Pour les mêmes raisons que précédemment, l'existence de facettes tend à

a

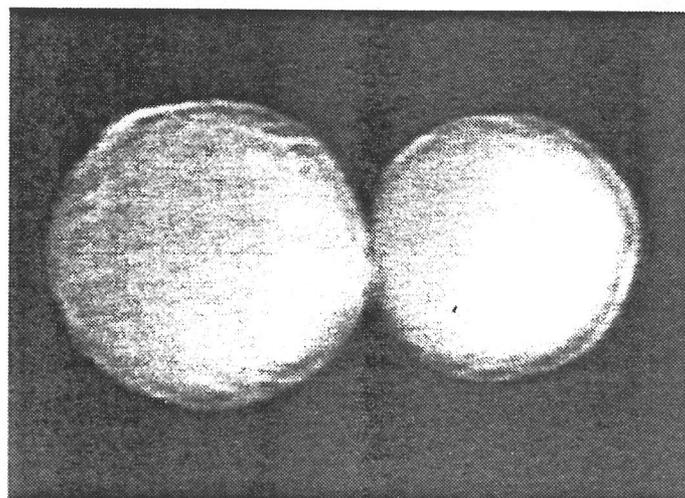


Brute de préparation

b



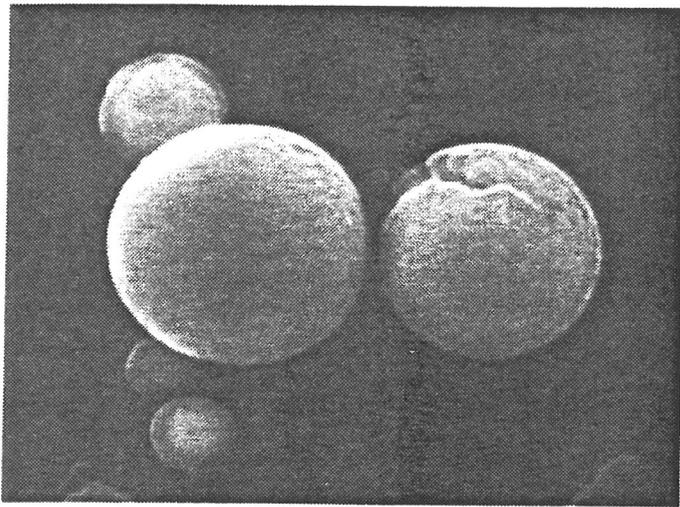
850°C (1min)



850°C (8h)

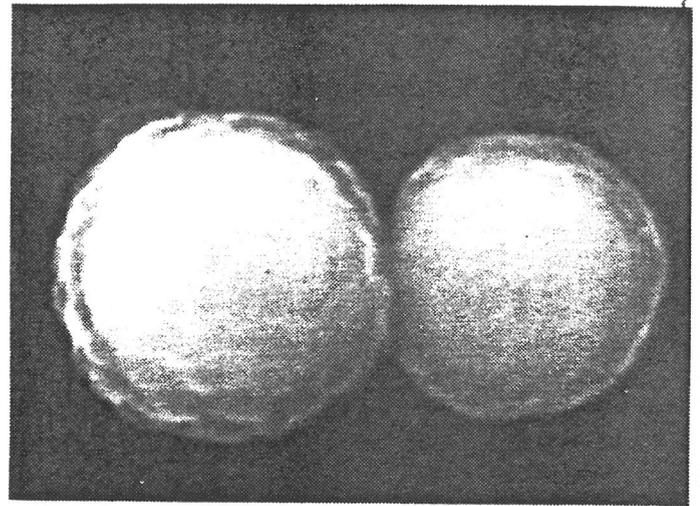
— 500 nm

Figure 5.5 : Micrographies (MEB) montrant l'évolution de la microstructure de particules de Ta_2O_5 en fonction de la température de calcination pour les poudres P_1 et P_2 :
a : P_1 (brute de préparation).
b : P_1 à 850°C (1min) et P_2 (850°C/8h).

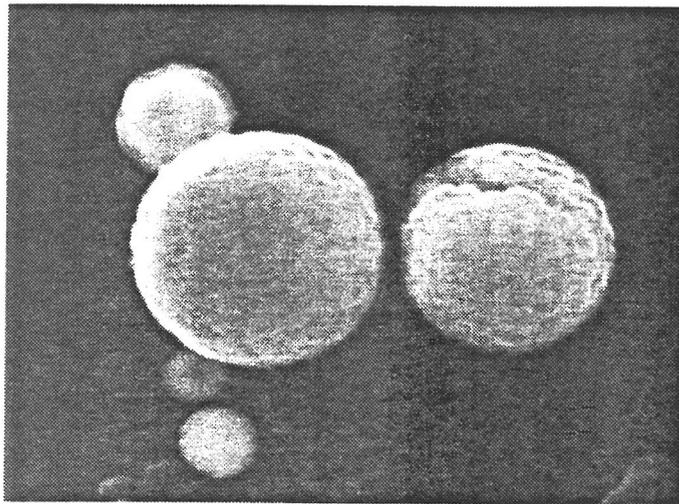


Poudre P₁

950°C

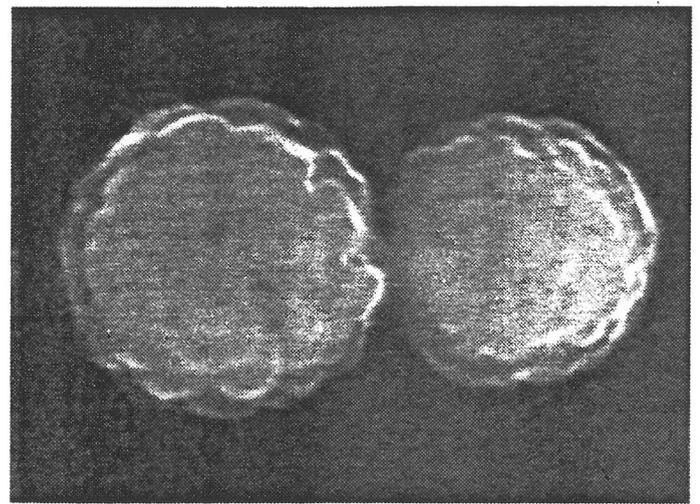


Poudre P₂

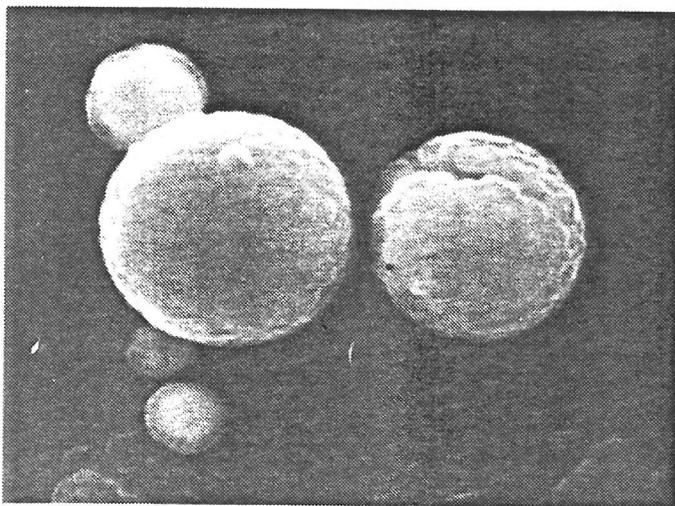


Poudre P₁

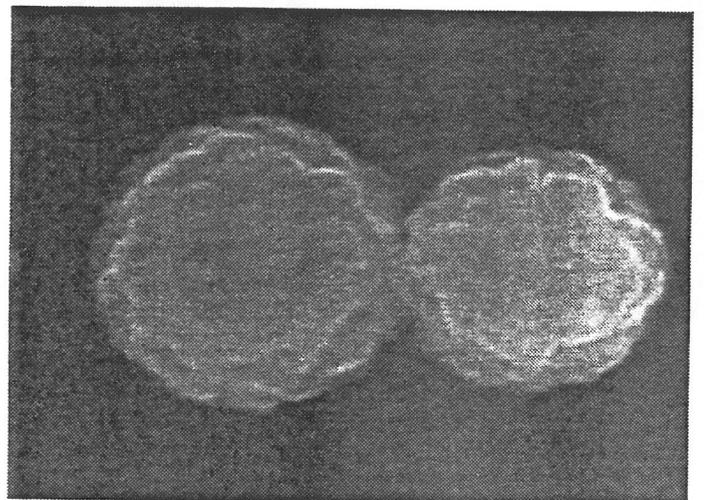
1050°C



Poudre P₂



e



— 500 nm

1150°C

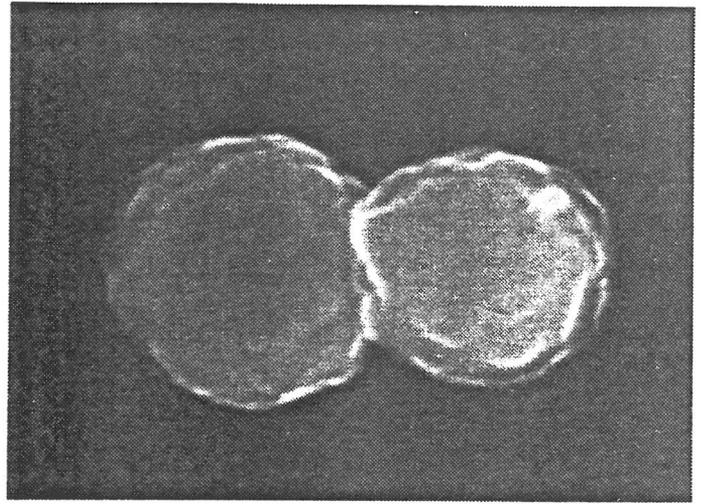
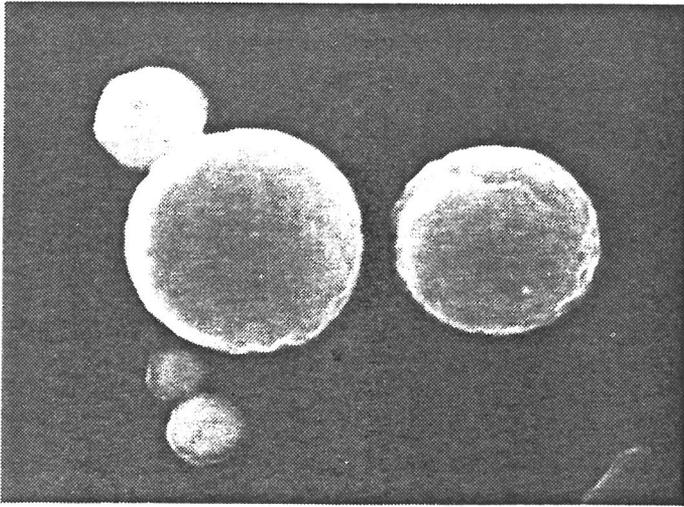
Figure 5.5 : Micrographies (MEB) montrant l'évolution de la microstructure de particules de Ta₂O₅ en fonction de la température de calcination pour les poudres P₁ et P₂ :

c : P₁ et P₂ à 950°C (1min).

d : P₁ et P₂ à 1050°C (1min).

e : P₁ et P₂ à 1150°C (1min).

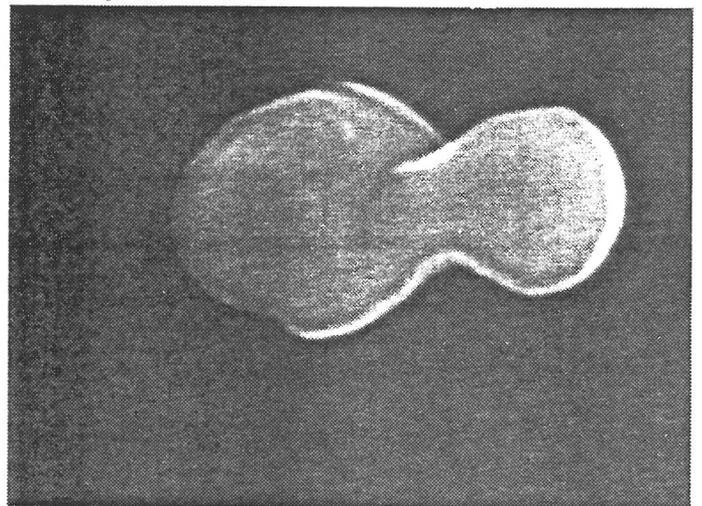
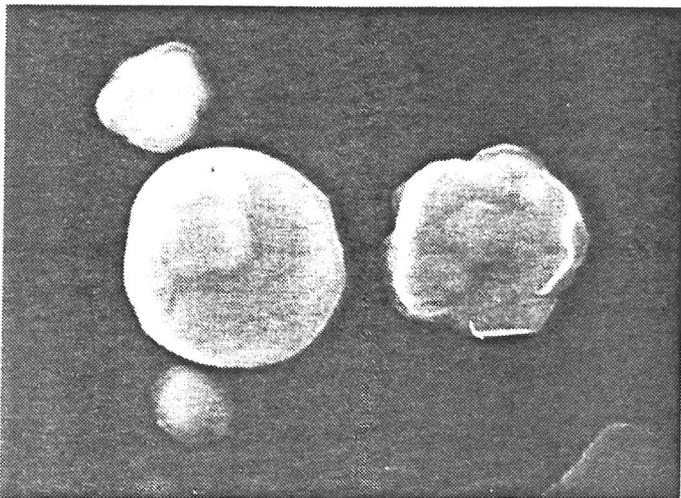
f



1250°C

Poudre P₁

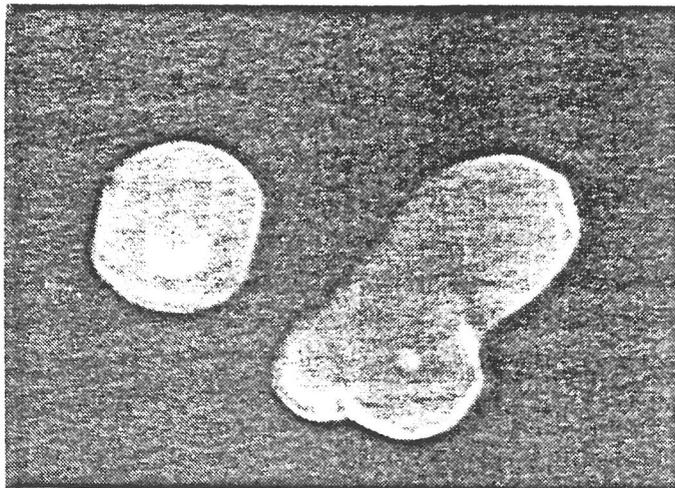
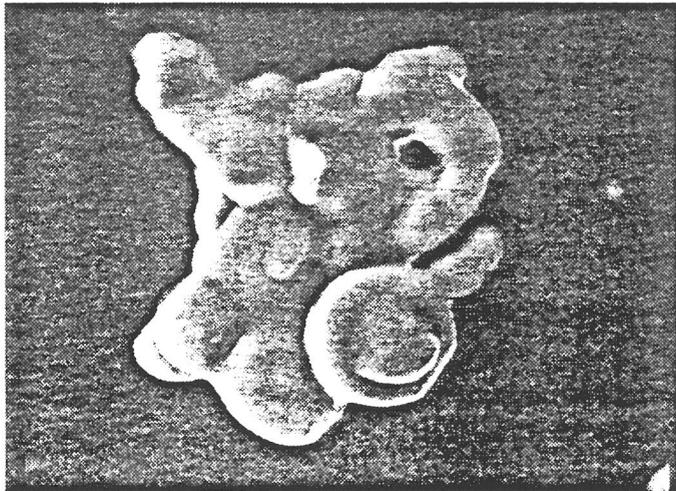
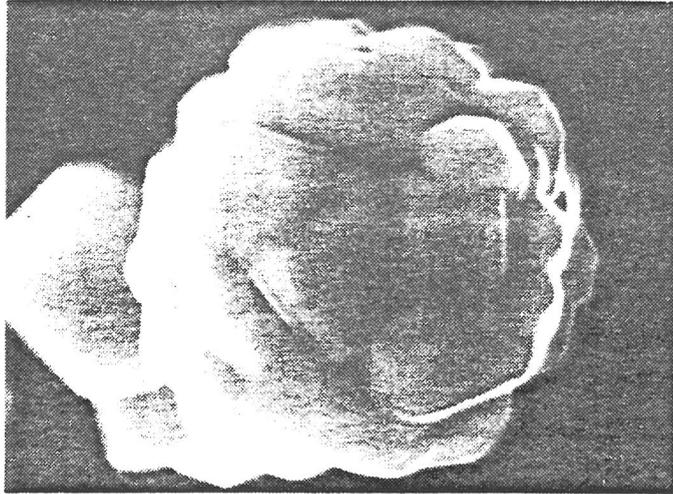
Poudre P₂



1350°C

— 500 nm

Figure 5.5 : Micrographies (MEB) montrant l'évolution de la microstructure de particules de Ta_2O_5 en fonction de la température de calcination pour les poudres P₁ et P₂ :
f : P₁ et P₂ à 1250°C (1min).
g : P₁ et P₂ à 1350°C (1min).



— 500 nm

Figure 5.6 : Micrographies (MEB) de particules de Ta₂O₅ calcinées à 1350 °C.

Chapitre V

diminuer la vitesse de densification. D'autre part, il a été montré que la présence d'agglomérats ralentissait le processus de densification (5.7, 5.8). Le comportement au frittage de la poudre P₃ ne sera donc pas discuté dans la mesure où il correspond à celui d'une poudre classique dense et agglomérée.

b- Mécanisme de densification proposé

En ce qui concerne les échantillons P₁ et P₂, nous proposons un mécanisme en deux étapes pour décrire l'influence de la porosité intragranulaire sur le processus de densification :

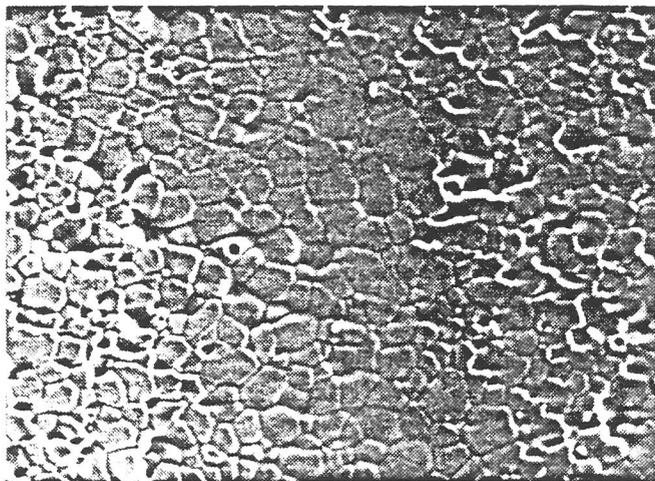
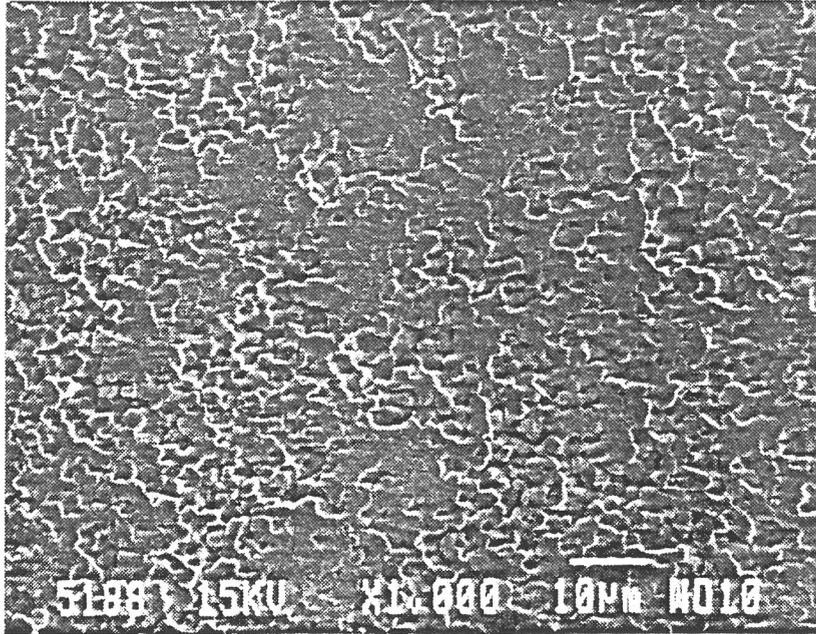
• élimination de la porosité intergranulaire

Dans un premier temps, des cous entre les particules se forment, ce qui entraîne une rigidification de la structure de la céramique puis l'élimination de la porosité intergranulaire. Cette étape se traduirait alors par le maximum de la vitesse de densification, ce qui expliquerait pourquoi la position des sommets est toujours située au même temps. Les travaux de B.DUBOIS sur l'étude du frittage de particules poreuses de zircone yttriée confirment cette hypothèse. Il a en effet montré que chaque maximum de la vitesse de densification était associé à l'élimination d'un type de porosité (5.9).

• migration et élimination des pores intragrain

Au cours de cette deuxième étape, il se produit une migration de la porosité intraparticulaire, de type fermée, vers la surface des particules. Cette position correspond également à une porosité de type fermée car la céramique est déjà densifiée. La transformation progressive de la porosité intra en porosité interparticulaire peut s'accompagner de la coalescence de certains pores. Ce processus s'accompagne d'une faible croissance de la taille des grains.

Idéalement, la densification est décrite comme un processus au cours duquel chaque pore, espacé périodiquement dans le matériau, s'élimine à la même vitesse. En fait, les pores les plus gros ont tendance à absorber les plus petits (mûrissement d'Ostwald) ce qui explique l'existence de zones de densification inhomogène (Fig. 5.7). C'est pourquoi, au cours du frittage, les zones faiblement poreuses atteignent une densification complète avant celles contenant une plus grande porosité. Ce phénomène entraîne la formation d'un réseau de régions denses interconnectées. Pour que les régions poreuses densifient, ce réseau doit se déformer pour permettre le retrait associé à la densification, ce qui se traduit par une vitesse de densification relativement



— 10 μm

Figure 5.7 : Micrographies (MEB) montrant l'existence de zones de densification inhomogène au sein des céramiques.

Chapitre V

lente. Par ailleurs, les gros pores s'éliminent plus lentement que les petits (5.10).

Cette deuxième étape est caractérisée par une densification relativement faible. La figure 5.4 précédente indique que la vitesse de densification est, pour les poudres P₁ et P₂, maximale au début du palier à 1350°C (t = 17000 s). Elle décroît ensuite rapidement après 1h de traitement à cette température. Ceci est cohérent avec le mécanisme proposé puisque une fois la porosité intergranulaire éliminée, il est difficile énergétiquement de drainer les pores intragrain vers la surface. Par ailleurs, les phénomènes de coalescence entraînent la formation de pores de moins en moins interconnectés. La diminution de la vitesse de densification traduit donc une diminution de la vitesse d'élimination des pores. C'est pourquoi, entre 1h et 10 h de frittage à 1350°C, la densité évolue peu : la majeure partie de la porosité intragrain initiale reste piégée au sein du matériau.

Cependant, ce processus étant fortement dépendant de la microstructure interne des particules, l'évolution de la vitesse de densification après le maximum est différente suivant la nature de la poudre.

c- Modèle de COBLE

D'après le modèle de frittage proposé initialement par R.L. COBLE (5.11, 5.12) puis affiné par C.H. HSUEH (5.13), la vitesse de densification $\dot{\rho}$ peut s'exprimer, dans le cas d'une diffusion en volume, de la manière suivante :

$$\dot{\rho} = \frac{K_1 D_V \gamma_S \Omega_V N}{k_B T G^3} \propto A G^{-3} N$$

où D_V représente le coefficient de diffusion en volume, G la taille du grain, Ω_V le volume atomique de l'espèce qui contrôle la diffusion, γ_S l'énergie de surface et k_B la constante de Boltzmann. K_1 est une constante qui dépend de la géométrie du modèle et N désigne le nombre de pores autour d'un grain. Dans le cas d'une diffusion aux joints de grain, il existe une expression analogue de $\dot{\rho}$ dans laquelle apparaît alors un terme en G^4 , mais ce type de diffusion est peu probable à 1350°C (5.14). D'après cette expression, il apparaît que la vitesse de densification varie en fonction de G et N qui sont donc deux paramètres importants.

- Tout d'abord nous avons déterminé l'évolution de G en fonction du temps, à 1350°C. La taille des grains a été déterminée en utilisant la méthode des intersections (5.15) à partir de micrographies de fractures polies puis

Chapitre V

révélées thermiquement (15 min à 1300°C). Le tableau 5.11 rassemble, pour les différentes durées de frittage étudiées, les valeurs de taille de grain déterminées expérimentalement :

Durée de frittage (h)	0.2	0.5	1	2	5	10
G (μm)	1.23	1.72	2.38	2.68	3.10	3.48

La taille moyenne des grains G varie en fonction du temps suivant la relation (G_0 représente la valeur de G à $t = 0$) :

$$G^n - G_0^n = K t \quad \text{où K désigne une constante}$$

La valeur de l'exposant de croissance n donne des indications sur le type de mécanisme qui régit la croissance des grains (5.16). Un ajustement des paramètres par la méthode des moindres carrés a nettement montré que le processus de croissance des grains pouvait être décomposé en deux étapes (Fig. 5.8) :

- la première est significative d'un type de croissance idéal et se termine approximativement après une heure de traitement à 1350°C. L'exposant de croissance vaut 2 et correspond au cas où la mobilité des joints de grains et la taille de ces grains sont supposés indépendantes. Cette valeur qui décrit la croissance des grains d'un système chimiquement pur contrôlée par les joints de grains a également été observée par J.M. HEINTZ (5.14) au cours de son étude de la densification de poudres fines d'oxyde de tantale.

- la seconde met en évidence une cinétique de croissance lente. En effet, entre 1h et 10h de frittage, la taille des grains évolue lentement (de 2.38 à 3.48 μm). L'exposant de croissance calculé vaut 6, valeur rarement observée dans la littérature (5.17). Cette deuxième cinétique de croissance pourrait être liée à la migration de la porosité intragranulaire, ce qui expliquerait la valeur élevée du facteur n.

- L'évolution de la taille des grains est corroborée par la variation du nombre de pores N autour d'un grain en fonction du temps. Cette grandeur a été déterminée par comptage à partir de micrographies de microscopie électronique à balayage. La courbe montrant l'évolution de N en fonction de la durée de frittage est présentée à la figure 5.9. Elle met en évidence l'existence de 2 domaines dont la séparation se situe vers 1h de traitement. Cette évolution est intéressante car il a été récemment reporté (5.10, 5.13) que le processus de

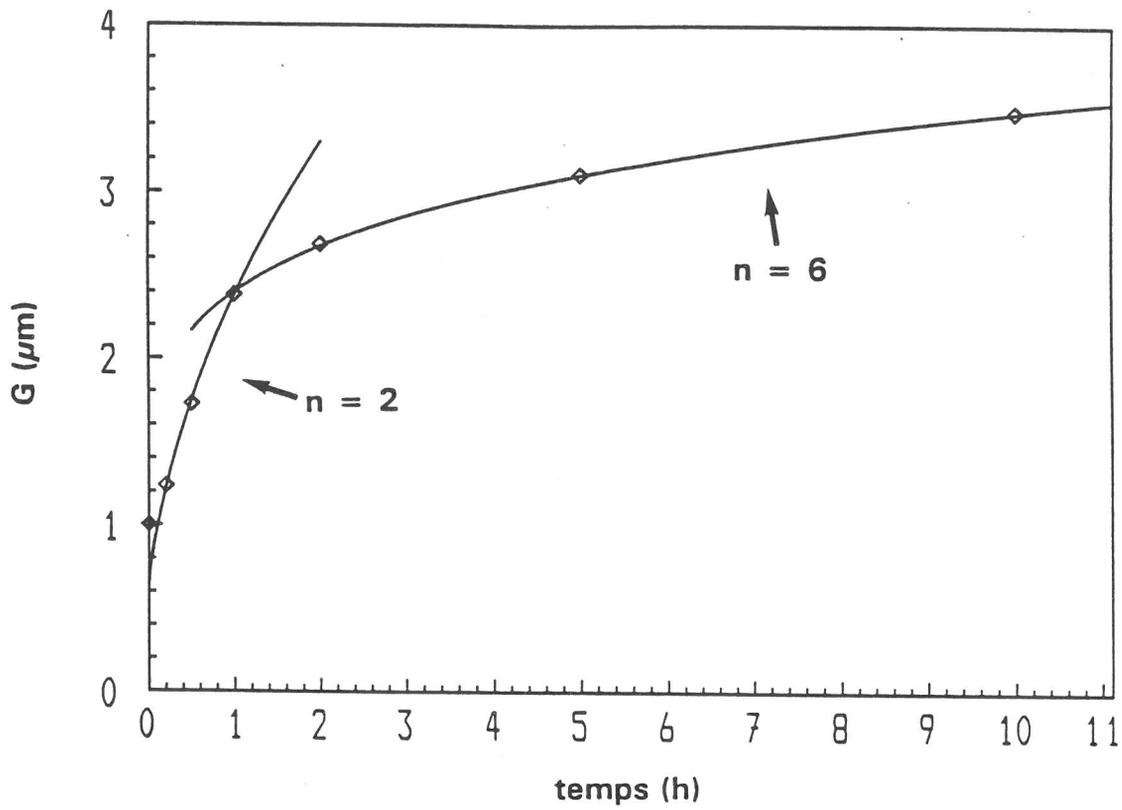


Figure 5.8 : Evolution de la taille des grains G en fonction du temps, à $1350\text{ }^\circ\text{C}$.

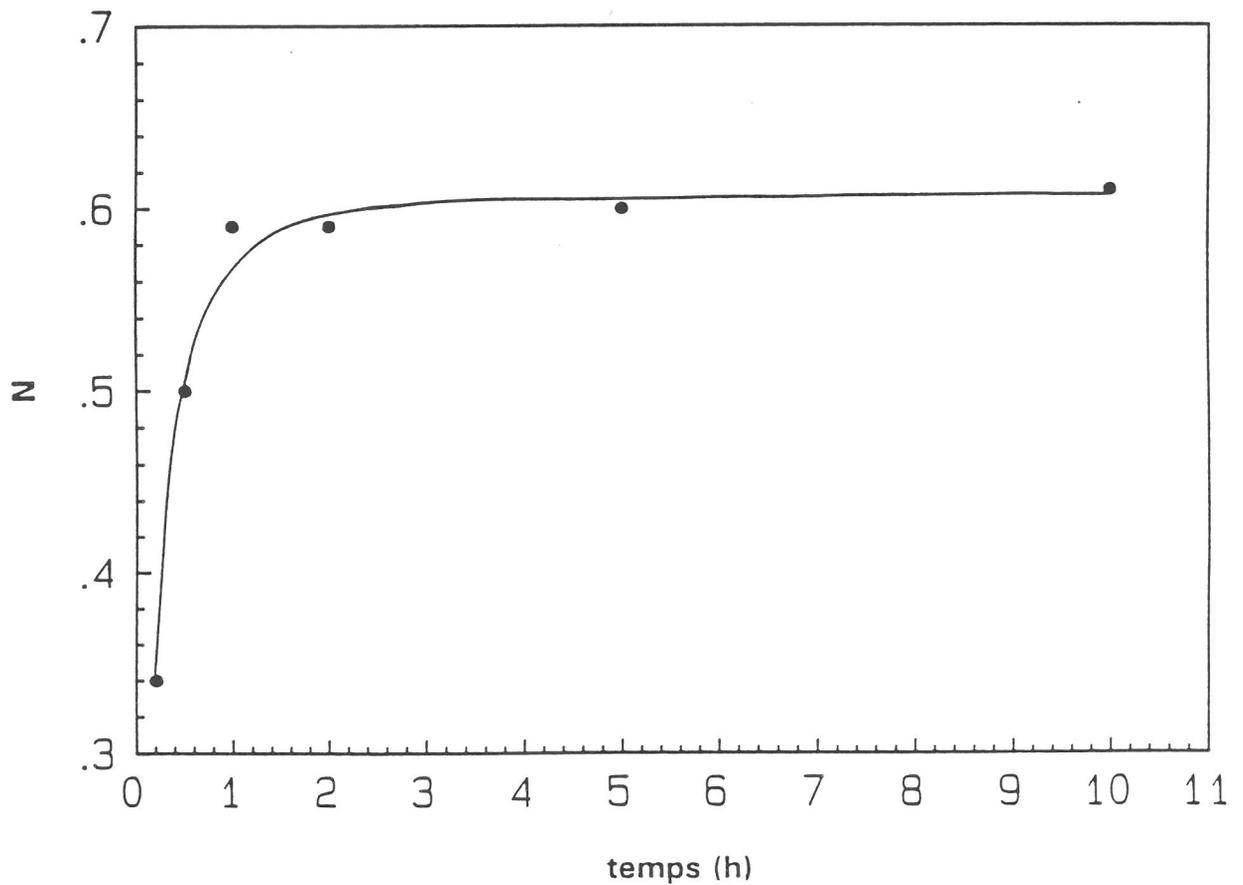


Figure 5.9 : Variation du nombre de pores N autour d'un grain en fonction du temps, à $1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Chapitre V

densification s'accompagnait généralement d'une diminution de N en fonction du temps. Ce comportement original est en fait caractéristique de la microstructure des particules des poudres de départ :

- dans une première étape ($t < 1h$), la porosité intergranulaire est éliminée ce qui se traduit par une densification du matériau. Le maximum de la vitesse de frittage étant situé au début du palier, la cinétique de densification diminue ensuite jusqu'à 1 h environ. Dans cet intervalle de temps, l'augmentation du nombre de pores observée résulte d'une création de pores. Ce phénomène correspond à la transformation de la porosité intra en porosité intergranulaire. Par ailleurs, sachant que la taille des grains G varie en $t^{1/2}$ dans ce domaine, seule une augmentation de N avec le temps permet de rendre compte de l'évolution expérimentale de la vitesse de densification ($\dot{\rho}$ est proportionnelle à t^{-1}).

- entre 1h et 10h de traitement, le nombre de pores par grain reste quasi-constant. ZHAO a montré que la vitesse de croissance des grains est proportionnelle à $N^{1/3}$ (5.18) ce qui, dans notre cas, justifie la faible croissance des grains au delà de 1h. La porosité étant figée, le processus de densification se trouve fortement ralenti. Le paramètre G variant en $t^{1/6}$ et le nombre de pores autour d'un grain étant quasi-constant, la vitesse de densification devrait varier en $t^{-1/2}$ dans cet intervalle de temps, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Cette différence de comportement pourrait être attribuée à une modification de la largeur de la distribution de la taille des pores qui, lorsqu'elle augmente, tend à diminuer la vitesse de densification (5.18).

D'une manière générale, nous pouvons supposer, en se basant sur le modèle de Coble, qu'il existe une taille critique de grain G^* pour laquelle la vitesse de densification est proche de zéro. Cette valeur serait fonction de la méthode de préparation et/ou du précurseur utilisé mais indépendante de la microstructure des particules de départ. Connaissant les valeurs de G^* après 10 h de traitement à 1350 °C, il est possible d'évaluer, à partir de l'exposant de croissance n , la taille critique pour laquelle la vitesse de densification devient quasi-nulle.

Le tableau 5.III regroupe, pour les échantillons P_1 , P_2 et P_3 , les valeurs de G^* calculées respectivement pour une durée de traitement à 1350 °C de 3.25 h, 7.50 h et 10h :

Chapitre V

POUDRE	P ₁	P ₂	P ₃
G* (μm)	2.9	3.3	3.3

Les valeurs observées étant relativement proches, cela laisse supposer que le processus de densification est stoppé lorsque les grains atteignent une taille critique proche de 3 μm. A ce stade du frittage, l'élimination de la porosité est difficile et le système n'évolue que très peu, ce qui expliquerait pourquoi les échantillons P₁, P₂ et P₃ atteignent la même densité finale alors que leurs caractéristiques initiales sont différentes.

V-4- INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR LE FRITTAGE

V-4-1- Résultats de l'étude dilatométrique

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié des poudres constituées de particules de microstructure et de taille différentes. Afin d'étudier uniquement l'effet de la granulométrie des poudres de départ sur le processus de densification, nous avons réalisé l'analyse dilatométrique de crus préparés à partir de particules obtenues à deux températures de condensation T_C différentes (respectivement 20 et 100°C). De manière à leur conférer un même état microstructural initial, les poudres ont été calcinées dans des conditions identiques (850°C pendant 8 h) avant d'être compactées. Par souci de simplification, nous utiliserons la dénomination suivante:

- poudre P₂ : obtenue à T_C = 100°C
- poudre P₄ : obtenue à T_C = 20°C

La courbe représentant l'évolution de la densité en fonction du temps et de la température (Fig. 5.10) montre que les deux poudres se comportent de manière analogue lors du frittage, hormis le phénomène de dilatation qui se produit pour la poudre P₂ entre 1000 et 1250°C. Le cru obtenu à partir de la poudre P₂ est légèrement plus dense que celui obtenu à partir de la poudre P₄, ce qui est probablement dû au fait que sa distribution de taille est plus large. La densification maximale est atteinte au bout de 7.50 h pour la poudre P₂ et au bout de 8.50 h pour la poudre P₄ qui présente donc une cinétique de densification un peu plus lente. Les valeurs des densités finales sont quasi-identiques.

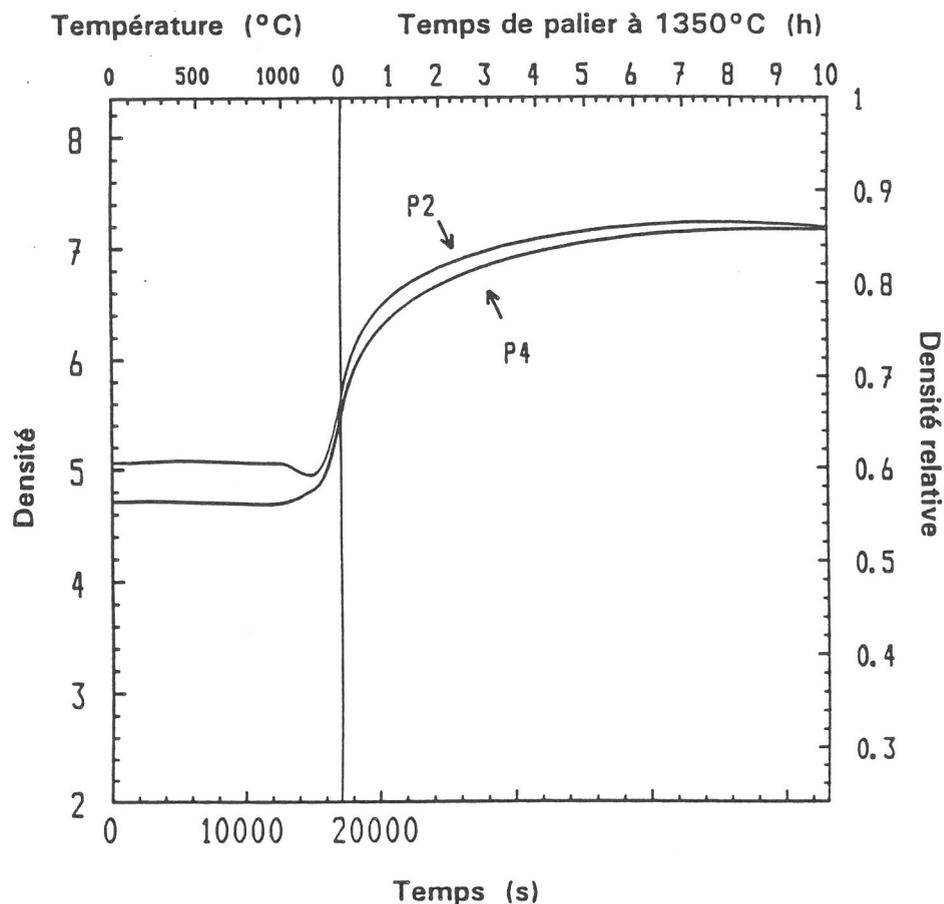


Figure 5.10 : Variation de la densité en fonction du temps et de la température pour les poudres P₂ et P₄.

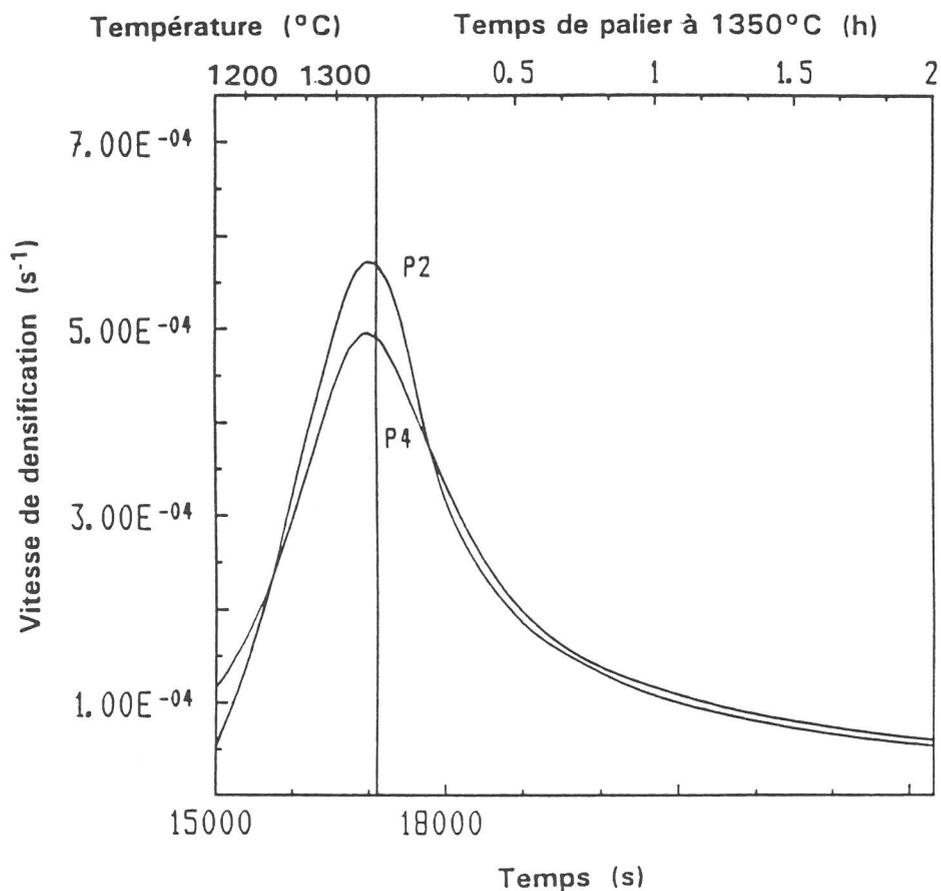


Figure 5.11 : Variation de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température pour les poudres P₂ et P₄.

Chapitre V

La courbe représentant l'évolution de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température (Fig. 5.11) confirme que la vitesse de frittage de la poudre P₂ est supérieure à celle de la poudre P₄. Les sommets de ces courbes sont, comme dans l'étude précédente, situés à la même position (élimination de la porosité intergranulaire).

V-4-2- Interprétation des résultats expérimentaux

La microstructure initiale des poudres étudiées étant identique, la différence de comportement lors de la densification est donc liée à leur granulométrie (taille et distribution de taille).

Il a été montré par différents auteurs qu'une réduction de la taille des particules des poudres de départ permettait d'atteindre des vitesses de densification plus grandes (5.9, 5.19 - 5.21). Par conséquent, la poudre P₄ devrait posséder une vitesse de densification supérieure à celle de la poudre P₂ du fait de la différence de taille des particules initiales. Expérimentalement, on observe le phénomène inverse.

Comme T.S. YEH l'a mis en évidence dans ses travaux, le paramètre taille n'est pas le seul à influencer le processus de frittage (5.22). Il a en effet montré que des poudres d'alumine de taille moyenne initiale identique densifiaient plus vite lorsque la distribution de taille des particules augmentait. En effet, le taux de compacité des particules étant supérieur, il existe davantage de contacts entre elles, ce qui facilite la densification. D'autre part, le processus de densification conduit à des valeurs de densité finale semblables, ce qui est également le cas dans notre étude.

Deux tendances contraires doivent donc être considérées :

$$d_p (P_4) < d_p (P_2) \Rightarrow \dot{\rho} (P_4) > \dot{\rho} (P_2)$$

$$\sigma_g (P_4) < \sigma_g (P_2) \Rightarrow \dot{\rho} (P_4) < \dot{\rho} (P_2)$$

Dans nos conditions expérimentales, il semblerait donc que le paramètre largeur de distribution de taille l'emporte sur le facteur taille puisque la vitesse de densification de la poudre P₂ est légèrement supérieure à celle de la poudre P₄.

Supposons, comme dans l'étude précédente, que la densification soit stoppée lorsqu'une taille critique de grain est atteinte. Cette hypothèse est confirmée dans la mesure où les échantillons P₂ et P₄ possèdent des tailles de grain sensiblement voisines lorsqu'ils atteignent leur densité maximale

Chapitre V

(respectivement 7.5 h et 8.5 h à 1350 °C) (Tableau 5.IV). A ce moment, l'état microstructural des 3 échantillons est identique (même volume poreux et porosité essentiellement localisée aux joints triples). L'élimination de la porosité devient lente, ce qui explique pourquoi les échantillons n'évoluent pratiquement plus alors que leurs microstructures initiales étaient différentes.

POUDRE	P ₂	P ₄
G* (μm)	3.3	3.50

V-5- CONCLUSION

L'étude de la densification de poudres de Ta₂O₅ obtenues par voie aérosol a montré que l'utilisation de particules creuses ne permettait pas d'obtenir des céramiques denses. Deux raisons majeures peuvent être avancées pour expliquer le comportement original de ces poudres. D'une part, la présence de porosité intragranulaire dont l'élimination est difficile, d'autre part la taille initiale des particules sphériques trop importante.

L'étude détaillée des mécanismes de densification a mis en évidence deux processus distincts : (i) élimination de la porosité intergranulaire initiale, (ii) migration de la porosité intragranulaire vers la surface des particules. Ce schéma est corroboré par l'évolution du nombre de pores par grain. Une détermination expérimentale fait effectivement apparaître une augmentation de N jusqu'à une valeur qui reste constante après 1h de traitement à 1350°C. Ce type d'évolution, qui n'avait jamais été mis en évidence, est intéressant car les travaux les plus récents montraient que le nombre de pore par grain diminuait au cours du frittage. La vitesse de densification peut alors être interprétée de manière très satisfaisante à partir d'un modèle de diffusion en volume qui dépend de l'évolution de la taille des grains et du nombre de pores par grain. Cette vitesse tend vers zéro lorsque les grains atteignent une taille critique proche de 3.3 μm.

Cependant, l'étude du processus de densification de céramiques issues de poudres de Ta₂O₅ obtenues par voie aérosol ne doit pas être généralisée. En effet, toutes les particules obtenues par hydrolyse de gouttelettes d'alcoolates n'ont pas les mêmes caractéristiques. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe III-3-6, la microstructure des poudres est fortement dépendante de la nature du précurseur utilisé. Afin de comprendre les différents mécanismes

Chapitre V

intervenant lors du frittage, il est donc primordial d'utiliser des poudres parfaitement caractérisées autant du point de vue microstructural que du point de vue physico-chimique.

D'autre part, la préparation de céramiques denses ne doit pas être l'unique objectif des céramistes. En effet, la possibilité de faire varier la porosité intragranulaire peut présenter un intérêt dans certains domaines d'application. Par exemple, des particules creuses peuvent permettre de préparer des céramiques moins denses ou offrant une meilleure tenue à la chaleur (conduction thermique plus faible). De tels matériaux peuvent également jouer le rôle de matrices à imprégner. Par conséquent, la microstructure de la poudre de départ doit être fonction du produit final recherché.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 5.1 FLAGAN R.C., "Aerosol routes for powder synthesis", in "Ceramic Transactions", (Published by the American Ceramic Society), 1, Part A, 229-243 (1988).
- 5.2 PERONIUS N. and SWEETING T.J., "On the correlation of minimum porosity with particle size distribution", Powder Technology, 42, 113-121 (1985).
- 5.3 SOHN H.Y. AND MORELAND C., "The effect of particle size distribution on packing density", Canadian Journal of Chemical Engineering, 46, 162-167 (1968).
- 5.4 DEXTER A.R. and TANNER D.W., "Packing densities of mixtures of spheres with log-normal size distributions", Nature Physical Science, 238, 31-32 (1972).
- 5.5 GERMAN R.M., in "Particle packing characteristics", (Edited by Metal Powder Industries Federation), Princeton (New Jersey), 196-217 (1989).
- 5.6 SLAMOVICH E.B. and LANGE F.F., "Densification behavior of single-crystal and polycrystalline spherical particles of zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 73 (11), 3368-3375 (1990).
- 5.7 LANGE F.F., "Sinterability of agglomerated powders", J.Am.Ceram.Soc., 67 (2), 83-89 (1984).
- 5.8 CIFTCIOGLU M., AKINC M. and BURKHART L., "Effect of agglomerate strength on sintered density for yttria powders containing agglomerates of monosize spheres", J.Am.Ceram.Soc., 70 (11), C329-C334 (1987).
- 5.9 DUBOIS B., "L'atomisation haute température : Un procédé flash de synthèse de poudres monodisperses - Trois exemples de matériaux clés", Thèse, Université d'Orléans (1989).
- 5.10 SLAMOVICH E.B., "The influence of microstructure on the sintering of polycrystalline ceramics", Ph.D. Thesis, University of California, Santa Barbara (1991).
- 5.11 COBLE R.L., "Sintering crystalline solids -I- Intermediate and final state diffusion models", J.Appl.Phys., 32 (5), 787-792 (1961).
- 5.12 COBLE R.L., "Intermediate- stage sintering : modification and correction of a lattice-diffusion model", J.Appl.Phys., 36, 2327 (1965).
- 5.13 HSUEH C.H., EVANS A.G., CANNON R.M. and BROOK R.J., "Viscoelastic stresses and sintering damage in heterogeneous powder compacts", Acta metall., 34 (5), 927-936 (1986).
- 5.14 HEINTZ J.M., BESSON J.J.M., RABARDEL L. and BONNET J.P., "Grain growth and densification study of β -Ta₂O₅", to be published in Ceram.Int. (1992).
- 5.15 JOHNSON D.L., "General model for the intermediate stage of sintering", J.Am.Ceram.Soc., 53 (10), 574-577 (1970).
- 5.16 BROOK R.J., "Controlled grain growth", in "Ceramic fabrication processes", (Edited by WANG F.F.Y., Academic Press), New York, 331-364 (1976).

Chapitre V

- 5.17 WONG J., "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics", J.Appl.Phys., 51 (8), 4453-4459 (1980).
- 5.18 ZHAO J. and HARMER M.P., "Effect of pore distribution on microstructure development - I- Matrix pores", J.Am.Ceram.Soc., 71 (2), 113-120 (1988).
- 5.19 BARRINGER E.A. and BOWEN H.K., "Formation, packing and sintering of monodisperse TiO₂ powders", J.Am.Ceram.Soc., 65 (12), C199-C201 (1982).
- 5.20 HERRING C., "Effect of change of scale on sintering phenomena", J.Appl.Phys., 21 (4), 301-303 (1950).
- 5.21 FEGLEY B., WHITE P. and BOWEN H.K., "Processing and characterization of ZrO₂ and Y-doped ZrO₂ powders", Am.Ceram.Soc.Bull., 64 (8), 1115-1120 (1985).
- 5.22 YEH T.S. and SACKS M.D., "Effect of particle size distribution on the sintering of alumina", J.Am.Ceram.Soc., 71 (12), C484-C487 (1988).

CONCLUSIONS

Par réaction chimique entre un aérosol et une vapeur, il est possible de préparer des particules sphériques de taille contrôlée, typiquement de l'ordre du micron. Nous avons ainsi préparé des poudres d'oxyde de tantale par hydrolyse de gouttelettes d'éthanolate de tantale $Ta(OEt)_5$.

L'étude théorique des phénomènes de transport intervenant dans le processus de préparation a permis de caractériser le comportement hydrodynamique du fluide et de déterminer le paramètre température en tout point du dispositif expérimental. Cette donnée, essentielle pour le contrôle des processus de nucléation et de croissance, dépend des paramètres expérimentaux (concentration initiale de la solution, débit gazeux, températures). Le bon accord existant entre les évolutions théorique et expérimentale du diamètre des particules solides montre que la théorie classique de la nucléation homogène décrit de manière satisfaisante la formation des gouttelettes d'alcoolate de tantale $Ta(OEt)_5$ à partir de la phase vapeur. La théorie développée par FUKUTA ET WALTER a été utilisée pour décrire l'étape de croissance. L'adaptation du modèle d'INGEBRETHSEN à notre cas a également permis de prévoir la diminution de taille associée à la réaction au cours de laquelle chaque gouttelette réagit avec la vapeur d'eau pour donner une particule solide. Cette étude illustre donc un des intérêts majeurs de cette méthode d'élaboration qui est de pouvoir contrôler, à partir d'un jeu de paramètres expérimentaux, la taille moyenne des particules solides.

Chapitre V

La caractérisation des particules d'oxyde de tantale brutes de préparation a montré qu'elles étaient amorphes. Elles contiennent également de l'eau faiblement liée mais aussi des liaisons Ta-OH et Ta-OEt non polycondensées résultant de la réaction mise en jeu. L'étude par microscopie électronique a révélé que ces particules étaient constituées d'une coquille dense alors que le coeur présente une porosité interne élevée (structure en éponge).

La calcination entraîne tout d'abord l'élimination des groupements hydroxyles et éthoxy respectivement sous forme d'eau et d'éthanol. La cristallisation du réseau amorphe se produit ensuite en deux étapes : (i) la structure en éponge donne naissance à des cristallites élémentaires dont la taille croît à mesure que la durée de calcination augmente, (ii) frittage des cristallites entre elles et formation progressive d'une particule creuse. Le traitement thermique s'accompagne donc d'une réduction de la taille des particules qui conservent toutefois la morphologie sphérique.

La méthode de préparation par voie aérosol peut être étendue à la préparation d'oxydes mixtes, binaires et ternaires. Deux voies d'élaboration parallèles ont été étudiées :

- la première consiste à nébuliser l'alcoolate mixte ayant le même rapport atomique que celui de l'oxyde à préparer, puis à faire réagir l'aérosol formé avec la vapeur d'eau. Si cet alcoolate mixte n'existe pas, il est possible d'utiliser un mélange d'alcoolates simples.

- la seconde permet de fixer un cation à la surface des particules d'oxyde amorphe obtenues par voie aérosol, à partir de réactions mettant en jeu les molécules d'eau et les groupements hydroxyles et éthoxy (mis en évidence précédemment) qui jouent le rôle de site réactionnel.

Des composés appartenant à la famille des tantalates de lithium ont ainsi pu être préparés mais les deux méthodes ne donnent pas des résultats identiques du fait des mécanismes réactionnels différents qui sont mis en jeu. Par exemple, la phase LiTa_3O_8 obtenue par voie aérosol n'a pu être élaborée par la voie mixte aérosol-organométallique et inversement pour le composé Li_3TaO_4 .

Cette deuxième voie d'élaboration est particulièrement intéressante car les alcoolates mixtes sont peu nombreux et l'utilisation d'un mélange d'alcoolates n'est pas toujours possible. Les possibilités de cette méthode ont été illustrées par la préparation de l'oxyde ternaire $\text{LiBa}_4\text{Ta}_3\text{O}_{12}$ pour lequel nous avons mis en évidence et étudié une nouvelle variété cristallographique hexagonale.

Les particules d'oxyde de tantale obtenues par voie aérosol étant parfaitement caractérisées du point de vue microstructural, nous avons entrepris l'étude du processus de densification de céramiques préparées à partir de telles poudres. Deux mécanismes distincts ont été mis en évidence : élimination de la porosité intergranulaire initiale et migration de la porosité intragranulaire vers la surface. Un modèle de diffusion en volume faisant intervenir à la fois les évolutions de la taille des grains et du nombre de pores par grain décrit alors de manière satisfaisante l'évolution de la vitesse de densification. Celle-ci tend vers zéro lorsque les grains atteignent une taille critique G^* , en accord avec le modèle de Coble utilisé. L'élimination des pores intragrain étant difficile, la compacité finale des céramiques est de 85%, ce qui correspond approximativement à la porosité des particules des poudres de départ.

ANNEXE 1

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les caractéristiques granulométriques d'un solide pulvérulent sont généralement définies par la taille et la distribution de taille des particules qui le composent.

I- LES DIFFERENTS DIAMETRES UTILISES

• ***Diamètre moyen*** : C'est le diamètre qui permet de décrire le plus simplement possible un ensemble de particules de tailles différentes. Si d_i représente le diamètre des particules et n_i leur nombre, l'expression du diamètre moyen d_p est la suivante :

$$d_p = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i d_i}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i}$$

• ***Diamètre médian*** : Il correspond au diamètre situé à 50% de la distribution cumulée (définition dans la paragraphe II).

• ***Diamètre modal*** : C'est le diamètre associé au sommet de la courbe de distribution. Il correspond donc à la taille de particule la plus fréquente.

• ***Diamètre équivalent*** : Il désigne le diamètre de la sphère qui se comporterait de la même manière que la particule de forme irrégulière considérée.

II- REPRESENTATIONS GRAPHIQUES DE LA DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES

II-1- Histogramme ou distribution différentielle

Un exemple d'histogramme est représenté à la figure A.1. La hauteur de chaque colonne représente le pourcentage de particules comprises dans l'intervalle de taille considéré.

Plusieurs types de représentation peuvent être envisagés suivant que le pourcentage est exprimé par rapport au nombre total de particules (*distribution*

Annexe 1

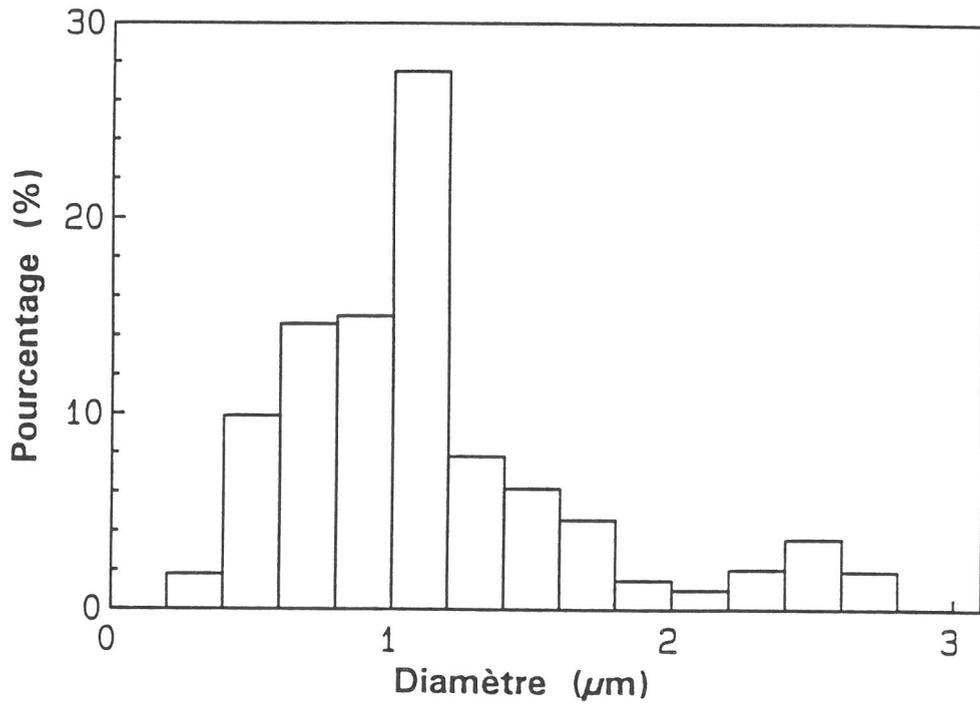


Figure A.1 : Exemple d'histogramme.

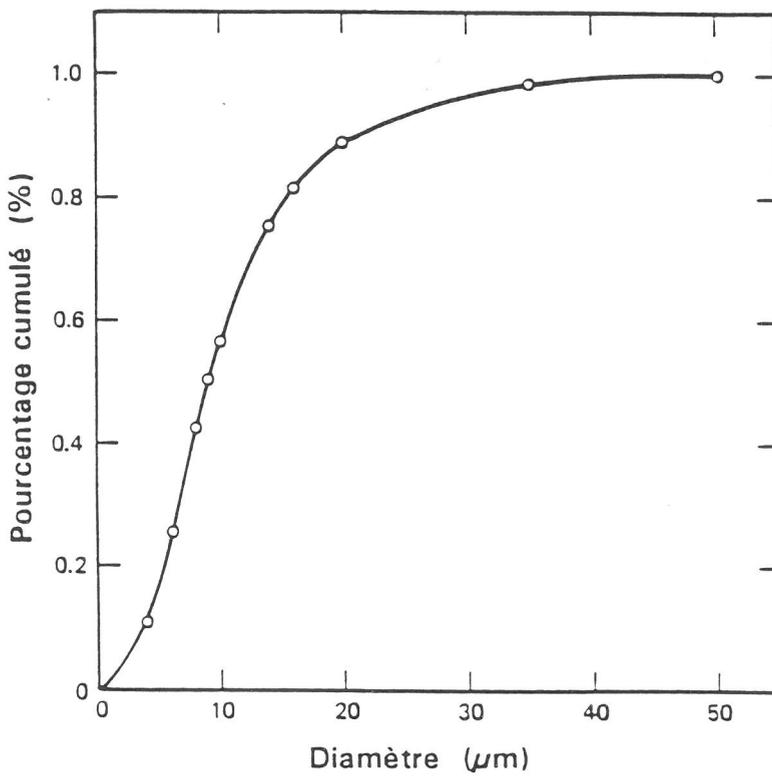


Figure A.2 : Exemple de distribution cumulée.

en nombre, la plus couramment utilisée), par rapport à la surface développée totale (*distribution en surface*) ou bien par rapport au volume total (*distribution en volume*). Ces dernières sont identiques aux distribution en masse car masse et volume sont reliés par la masse volumique.

En fait, le type de représentation utilisé dépend des objectifs recherchés. En effet, les petites particules contribuent davantage au nombre total qu'au volume ou à la surface totale. Par conséquent, ce type de particule sera mieux décrit par une distribution en nombre. De la même manière, la contribution des grosses particules apparaîtra mieux dans une distribution en volume.

II-2- Distribution cumulée

Un exemple de distribution cumulée est présenté à la figure A.2. Elle est obtenue en cumulant le pourcentage de particules compris dans un intervalle de taille à celui de l'intervalle précédent. Pour cela, la somme des pourcentages de toutes les colonnes doit être normalisée à 100%. Plus la courbe est aplatie, plus la population de particule considérée est polydisperse.

III- REPRESENTATIONS MATHÉMATIQUES D'UNE DISTRIBUTION

La valeur du diamètre moyen n'est pas suffisante pour décrire correctement les caractéristiques granulométriques d'une poudre car elle ne donne pas d'information sur la gamme des diamètres des particules présentes, c'est à dire sur la *largeur de la distribution*.

III-1- Distribution de type normale

La courbe qui décrit la distribution est symétrique par rapport à la valeur du diamètre moyen (Fig. A.3). Ce type de distribution est caractérisé par deux paramètres, le diamètre moyen d_p et l'*écart type* σ qui représente la largeur de la distribution :

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i (d_p - d_i)^2}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i - 1} \right]^{1/2}$$

Dans ce cas, le diamètre moyen est confondu avec le diamètre médian.

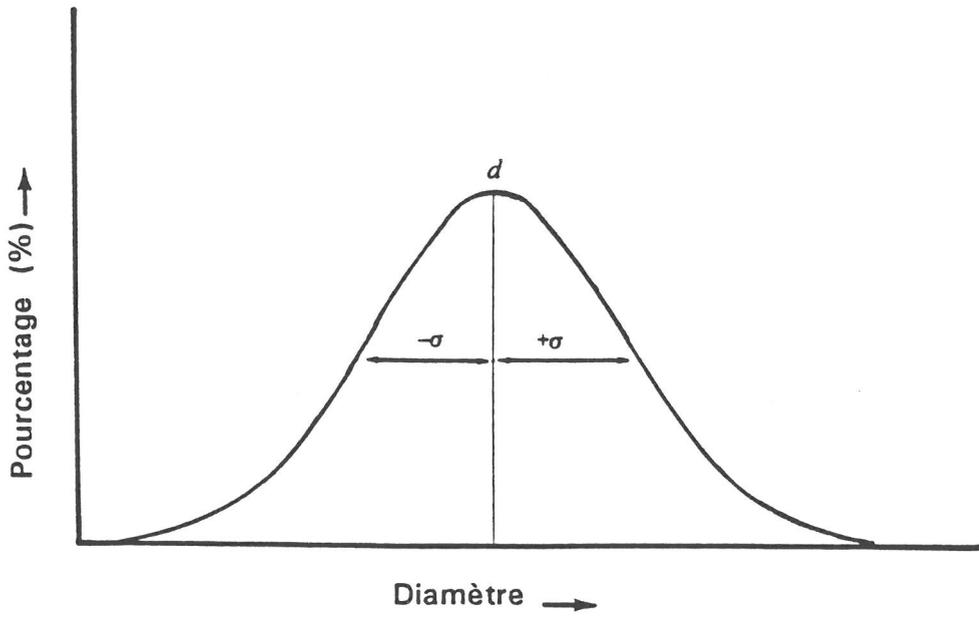


Figure A.3 : Exemple de distribution de type normale.

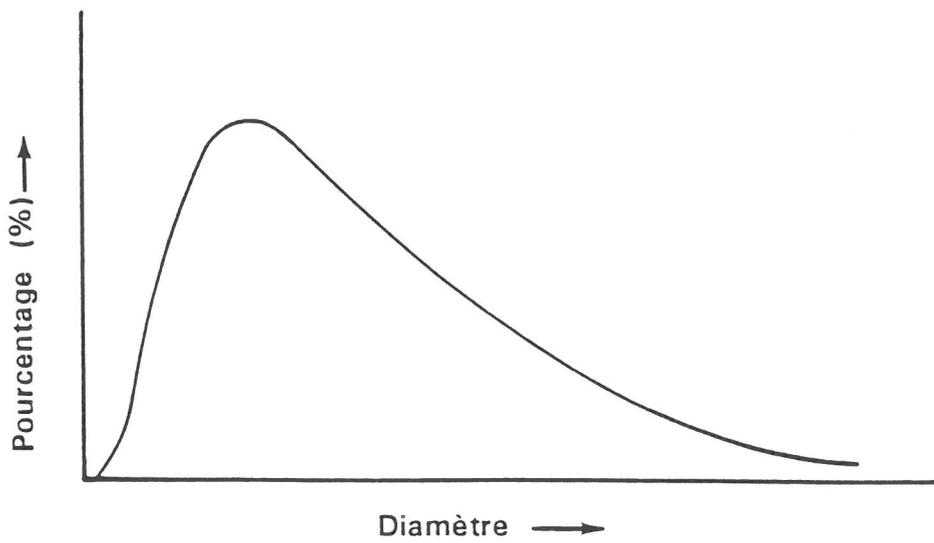


Figure A.4 : Exemple de distribution de type log-normale.

III-2- Distribution de type log-normale

Lorsque l'on décrit la population d'un aérosol (liquide ou solide) ou d'une poudre issue d'un aérosol en représentant le pourcentage de particules en fonction de leur taille, on constate qu'il existe proportionnellement plus de petites particules que de grandes (Fig. A.4).

Dans ce cas, la distribution des diamètres des particules ne peut pas être représentée par une distribution de type normale (elle n'est plus symétrique, il existe une extension vers les grands diamètres). Cependant, il est possible d'obtenir une distribution normale en représentant le pourcentage de particule en fonction du log de leur taille. Par analogie au cas précédent, on définit maintenant un écart type géométrique σ_g :

$$\log \sigma_g = \left[\frac{\sum n_i (\log d_p - \log d_i)^2}{\sum (n_i) - 1} \right]^{1/2}$$

Ce nombre est sans unité et pour un *aérosol monodisperse* σ_g vaut 1 (σ vaut 0 dans le cas d'une distribution de type normale).

ANNEXE 2

**CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES
DE Ta(OEt)₅ ET DE iPrOH**

Dans cette annexe sont présentées les caractéristiques physico-chimiques du précurseur liquide et du solvant que nous avons utilisés pour préparer les particules d'oxyde de tantale.

I- ETHANOLATE DE TANTALE Ta(OEt)₅

masse volumique

$$\rho_l = 1.60611 - 1.0507 \cdot 10^{-3} T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{g cm}^{-3})$$

tension de surface

$$\sigma = 39.07 - 0.251 T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{erg cm}^{-2} \text{ ou dyne cm}^{-1})$$

Les lois de variation de ces deux grandeurs en fonction de la température ont été déterminées expérimentalement car elles n'existent pas dans la littérature. En revanche, l'expression donnant l'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température a précédemment été établie par S.A. KLINCHIKOVA (A.1) :

$$\log P_S (\text{mm Hg}) = - 3794/T(\text{K}) + 8.94$$

Annexe 2

II- PROPANOL-2 iPrOH

Cet alcool étant un produit courant, les données relatives à ce composé existent dans la littérature.

$$\rho_l = 8.012 \cdot 10^{-1} - 8.183 \cdot 10^{-4} T(^{\circ}\text{C}) + 1.08 \cdot 10^{-6} T^2(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{g cm}^{-3})$$

$$\sigma = 25.4089 - 0.0822 T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{erg cm}^{-2} \text{ ou dyne cm}^{-1})$$

$$\log P_S (\text{mm Hg}) = - 2277.701/T(\text{K}) + 9.285$$

III- EXPRESSION DE LA PRESSION DE VAPEUR P EN FONCTION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

En supposant que la pression de vapeur P suive la loi des gaz parfaits, on peut écrire :

$$P (\text{mm Hg}) = \frac{n R T(\text{K})}{Q}$$

où: n = nombre de moles nébulisées par unité de temps (mol s^{-1})
= nombre de moles initial / durée totale de la nébulisation

V = volume décrit par le fluide par unité de temps (l s^{-1})
= débit du gaz vecteur = Q

R = constante des gaz parfaits = $62.32 \text{ l mmHg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Le tableau A.I suivant regroupe, pour différentes valeurs du débit, les expressions de la pression de vapeur de l'alcoolate en fonction de la température :

Annexe 2

Q (l h ⁻¹)	P _{Ta(OEt)₅} = f (T) (mmHg)
100	5.76499 10 ⁻⁴ T(K)
150	6.84381 10 ⁻⁴ T(K)
207	8.61279 10 ⁻⁴ T(K)

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 2

- A.1 : KLINCHIKOVA S.A., SALAMATIN B.A., PASHINKIN A.S., KOZYRKIN B.I. and GRIBOV B.G., "Saturated vapor pressure of niobium and tantalum alkoxy compounds", Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., Khim.Khim.Tekhnol., 19 (4), 585-586 (1976).

ANNEXE 3

DESCRIPTION DU PROCESSUS DE NUCLEATION HOMOGENE EN PHASE VAPEUR

La formation de gouttelettes au sein d'une vapeur nécessite la présence d'une surface de condensation qui peut être constituée soit par un agrégat de molécules, soit par une particule étrangère alors appelée noyau de condensation.

Lorsque la condensation se produit uniquement sur des clusters de molécules de vapeur identiques, la nucléation est dite homogène ou spontanée. Quand la condensation a lieu sur une surface de nature chimique différente de celle de la vapeur, on parle de nucléation hétérogène.

Schématiquement, la formation de gouttelettes par nucléation homogène peut être décrite en trois étapes:

1-établissement d'un état sursaturé sans lequel la nucléation ne peut avoir lieu.

2-formation d'agrégats critiques (ou embryons critiques) à la suite de fluctuations de densité au sein de la phase gazeuse.

3-condensation de la vapeur sur ces embryons critiques. Ces derniers se transforment ensuite en gouttelettes par un mécanisme de croissance.

Dans le cas de la nucléation hétérogène, la deuxième étape est différente puisque des germes étrangers sont introduits dans le système.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude théorique du processus de nucléation homogène en phase vapeur (A.2 - A.6). Parmi ceux-ci, nous nous sommes particulièrement intéressés aux publications de J.E. Mc Donald car elles présentent une étude détaillée distinguant l'aspect thermodynamique (A.7) de l'aspect cinétique (A.8).

L'influence des paramètres expérimentaux (concentration de la vapeur, température...) sur la vitesse de nucléation homogène a été l'objet de nombreuses études par différentes techniques expérimentales : chambre à piston de Wilson (A.9, A.10), chambre à diffusion thermique (A.11, A.12), jets supersoniques (A.13, A.14). De même, l'étude de l'influence d'aérosols pré-

Annexe 3

existant (nucléation hétérogène) sur le processus de nucléation a été étudiée par différents auteurs (A.15, A.16).

Les développements récents en Science des Aérosols et plus particulièrement dans la modélisation des processus de nucléation et de croissance ont permis de comprendre la formation de particules comme le montrent les travaux sur la préparation de poudre de carbone (A.17) ou de silicium (A.18, A.19) par exemple.

I - ASPECT THERMODYNAMIQUE

I-1-ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DES EMBRYONS

La tendance spontanée de tout système thermodynamique est de posséder l'enthalpie libre la plus faible possible (à T et P constantes). On peut alors se demander pourquoi un système constitué de vapeur sursaturée métastable n'évolue-t-il pas directement vers l'état ayant l'enthalpie libre la plus basse, c'est à dire l'état dans lequel la phase liquide formée est présente en équilibre avec la vapeur restante.

Dès que des gouttelettes à l'état d'embryon apparaissent, nous pouvons calculer l'enthalpie libre résultant de la création d'interfaces liquide-gaz. En effet, lorsqu'une petite quantité de vapeur se condense, l'enthalpie libre du système due à la transition de phase varie comme la masse condensée, c'est à dire comme le volume de la gouttelette formée alors que l'enthalpie libre de surface augmente comme la surface de la gouttelette (de 0 à $4\pi r^2\sigma$, où r est le rayon de la gouttelette). Nous pouvons décrire ceci mathématiquement en prenant maintenant comme état de référence celui dans lequel la vapeur est initialement sursaturée à une pression de vapeur élevée P ($P > P_S$), à la température T et dans lequel on suppose qu'aucune gouttelette n'existe. Alors la modification d'enthalpie libre ΔG du système, liée à la formation d'un embryon sphérique de rayon r à la température T, peut s'écrire (A.20):

$$\Delta G = 4\pi r^2\sigma - (4/3)\pi r^3\rho \frac{RTLnS}{M} \quad (1)$$

où σ = tension de surface

S = P/P_S = rapport de saturation

ρ = masse volumique de la phase liquide

R = constante des gaz parfaits

Annexe 3

Sans tenir compte de l'amplitude des coefficients de ces termes, le terme positif r^2 est supérieur au terme négatif r^3 pour des valeurs de r suffisamment petites. C'est pourquoi il existe une barrière d'énergie avant d'atteindre l'état stable de plus faible enthalpie libre. Pour se faire, le système doit traverser une région énergétique dans laquelle l'augmentation d'enthalpie due à l'apparition de nouvelles énergies de surface l'emporte sur la diminution d'enthalpie libre du système.

Le premier terme de l'équation (1) est la contribution positive intrinsèque de l'enthalpie libre de surface. Le second terme représente la variation d'enthalpie libre du système qui correspond à la transformation de la vapeur en liquide. En toute rigueur, le processus de condensation peut être décrit en trois étapes:

- la première correspond à l'abaissement de façon isotherme de la pression de vapeur de P à P_S .
- la seconde consiste à condenser la vapeur à (P_S, T) en liquide à (P_S, T) et vaut zéro d'après la propriété d'équilibre de G .
- la troisième traduit la compression isotherme du liquide de la pression P_S à la pression interne élevée qui règne au sein de la gouttelette de rayon r .

On peut montrer que cette dernière contribution est négligeable étant donné le faible volume spécifique du liquide. C'est pourquoi, de ces trois contributions, seule la première est importante et est représenté dans l'équation (1).

Cette équation montre également que ΔG est une fonction de r et de S pour une température donnée. Pour des vapeurs saturées ($S=1$), le second terme vaut zéro et ΔG augmente de manière parabolique et monotone. Dans le cas de vapeurs sous-saturées ($S<1$), ΔG augmentera encore plus rapidement car une valeur de S inférieure à l'unité rend le second terme de droite positif, renforçant l'effet du à l'enthalpie libre de surface. Pour des vapeurs sursaturées ($S>1$), le second terme apporte une contribution négative à ΔG , son amplitude augmentant avec le rapport de saturation. Sa présence entraîne l'existence d'un maximum de ΔG pour une valeur de r particulière qui diminue à mesure que S augmente (Fig. A.5).

La présence de ces maxima est caractéristique de la théorie de la nucléation. Ils représentent les sommets des barrières d'enthalpie libre d'activation bloquant la formation de la phase liquide.

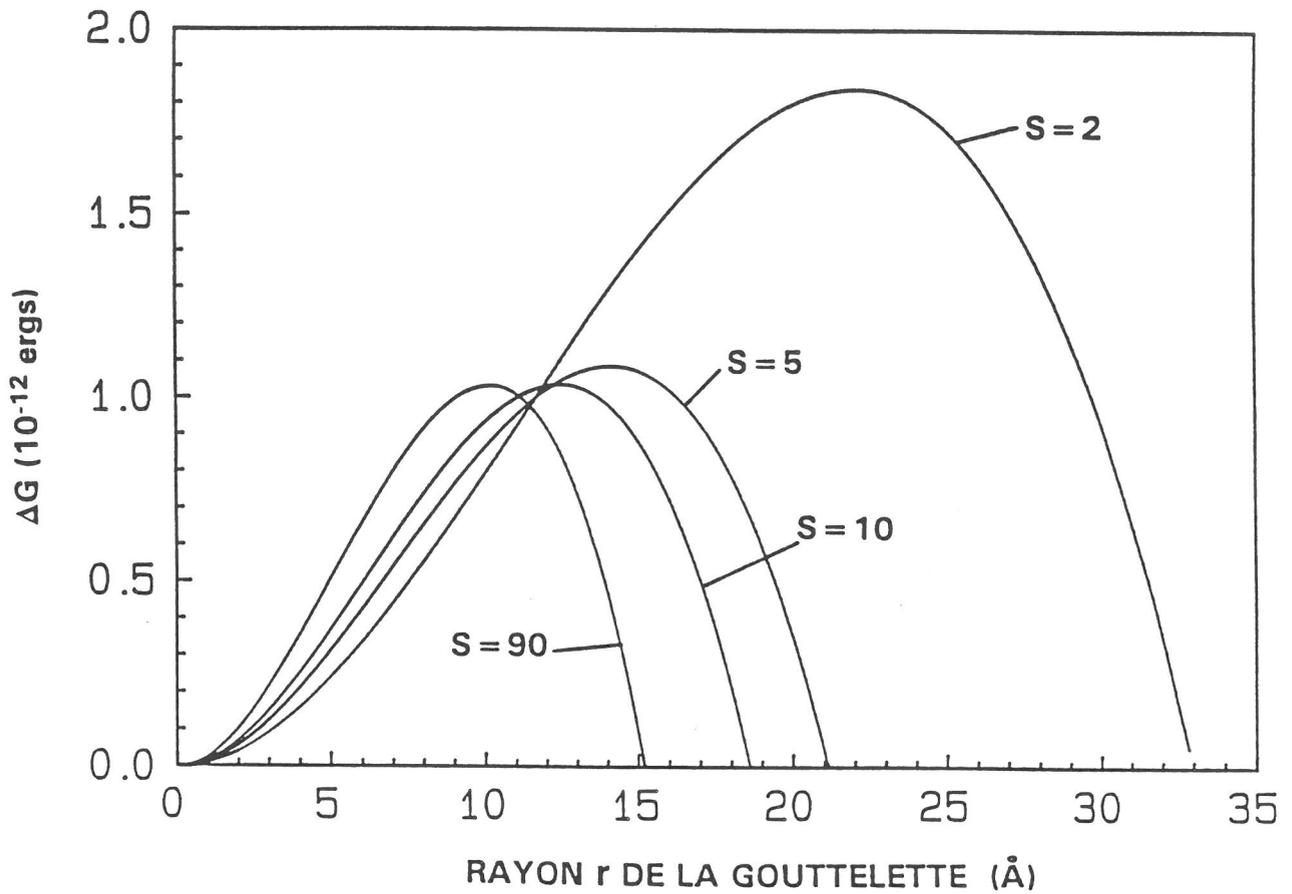


Figure A.5 : Variation de ΔG en fonction du rayon de la gouttelette pour différentes valeurs du taux de saturation S .

(Calcul de ΔG à S et T variables)

Annexe 3

Considérons le cas où $S \leq 1$: Une vapeur sous-saturée ou juste saturée n'est pas complètement exempte d'embryons de phase liquide. Il existe une population d'embryons, statistiquement à l'état d'équilibre, caractérisée par une fonction de distribution de type Boltzmann:

$$n_g = n_1 \exp (-\Delta G/kT) \quad (2)$$

où g désigne le nombre de molécules constituant l'embryon considéré; n_g représente alors le nombre d'embryons de taille g par unité de volume de vapeur.

Or: $\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - (4/3)\pi r^3 \rho_l R T \ln S$

Sachant que: $gm = g M/N = (4/3)\pi r^3 \rho_l$

On peut alors exprimer ΔG et par conséquent n_g/n_1 en fonction de la variable g.

$$n_g/n_1 = \exp \left[\left(\frac{-4\pi\sigma}{kT} \right) \left(\frac{3gM}{4\pi\rho_l N} \right)^{2/3} \right] \quad (3)$$

Un exemple de valeurs de n_g (cm^{-3}), calculées pour la vapeur d'éthanolate de tantale et pour des rapports de saturation respectivement égaux à 1 et 0.9, est donné dans le tableau A.II suivant:

g	5	10	20	50	100
S = 1	$2 \cdot 10^{+12}$	$2 \cdot 10^{+10}$	$7 \cdot 10^{+6}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-11}$
S = 0.9	$5 \cdot 10^{-81}$	-	-	-	-

Ainsi, 1 cm^3 de vapeur saturée ($S = 1$) contient à chaque instant 7 millions d'embryons constitués de 20 molécules. Ces embryons se déplacent et, momentanément, certains sont rejoints par une autre molécule pour contribuer dans l'instant suivant à une population instantanée de 21 molécules. Remarquons cependant que la concentration des clusters plus importants en taille diminue rapidement. Pour des vapeurs sous-saturées ($S < 1$), les valeurs de n_g sont beaucoup plus faibles.

I-2-TAILLE CRITIQUE D'EMBRYON ET EQUATION DE KELVIN

ΔG présente un maximum lorsque $S > 1$ (Fig. A.5). Tout processus dans lequel G décroît étant un processus spontané, nous voyons que si le système atteint le sommet de la courbe ΔG , la plus petite croissance additionnelle (par condensation) de la gouttelette conduira à une croissance irréversible. Le rayon pour lequel ΔG atteint son maximum est appelé rayon critique de l'embryon. Pour déterminer ce rayon critique r^* nous dérivons l'équation (1) par rapport à r , en conservant T et S constants (comme la gouttelette est minuscule, on suppose que sa croissance ne consomme pas de vapeur au point de faire varier P de manière mesurable et que la chaleur latente cédée au milieu ne modifie pas sensiblement la température) (A.21):

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho_l R T \ln S} \quad (4)$$

Cette relation, appelée équation de Kelvin, confirme que le rayon critique r^* est d'autant plus petit que le rapport de saturation S est élevé.

Dans le tableau A.III suivant sont reportées, pour différentes valeurs de S , les tailles critiques d'embryon exprimées en terme de r^* et de nombre de molécules g^* :

S	g^*	r^* (Å)
2	98	22.0
5	26	14.1
10	18	12.4
20	14	11.3
90	10	10.1

Ce tableau montre qu'il est d'autant plus facile de former un embryon de taille critique que S est élevé.

Si nous dérivons l'équation (1) une seconde fois par rapport à r , nous trouvons que la dérivée seconde est négative pour $S > 1$, ce qui confirme que la valeur stationnaire de ΔG associée à r^* est bien un maximum.

Annexe 3

De plus l'état associé au maximum de ΔG , quelle que soit la valeur de S , est un état métastable que l'on définit curieusement à partir d'un état instable. En effet, la vapeur sursaturée existe à l'état instable avant le début de la formation de l'embryon critique qui est lui-même métastable dans le système de vapeur sursaturée.

Si on introduit la valeur de r^* dans l'équation générale de ΔG , il est possible d'évaluer la hauteur de la barrière d'enthalpie libre d'activation:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(\rho_l R T \ln S)^2} = (4/3)\pi(r^*)^2\sigma \quad (5)$$

ΔG^* est écrite sous deux formes équivalentes. La deuxième ayant été utilisée sous cette forme par Gibbs dans ses recherches est appelée équation de Gibbs.

Remarquons que S intervient dans cette relation; en effet une augmentation de S entraîne une chute rapide de ΔG^* . De même, r^* diminue également lorsque S augmente. Ces deux remarques traduisent en fait le point fondamental de la partie thermodynamique de la théorie de la nucléation:

L'augmentation du rapport de saturation renforce la probabilité pour que des processus de fluctuation (gain ou/et perte d'un ou plusieurs monomères) permettent à des embryons de franchir la barrière d'activation. En effet, une augmentation de S réduit la taille critique r^* de l'embryon ainsi que la hauteur ΔG^* associée au sommet de la barrière (Fig. A.6).

EN RESUME : Une augmentation de S entraîne une augmentation de la probabilité de choc entre molécules. Des valeurs de sursaturation suffisantes permettent donc de réduire r^* et la hauteur de la barrière d'énergie d'activation ΔG^* de telle façon que la probabilité pour que des embryons de taille sous-critique se développent de manière fortuite jusqu'à une taille supercritique (dans un temps petit) approche l'unité. Pour cette valeur de S , la nucléation homogène devient un processus efficace et la transition de phase peut finalement débiter. De tout ceci découle la conclusion que la nucléation est intrinsèquement un processus probabiliste.

Nous pouvons parler de la vitesse probable d'apparition des embryons critiques dans un volume donné de vapeur (pour une valeur de S donnée) ou de manière plus significative, nous pouvons parler du temps moyen nécessaire pour qu'un événement de nucléation unique se produise dans un volume donné de

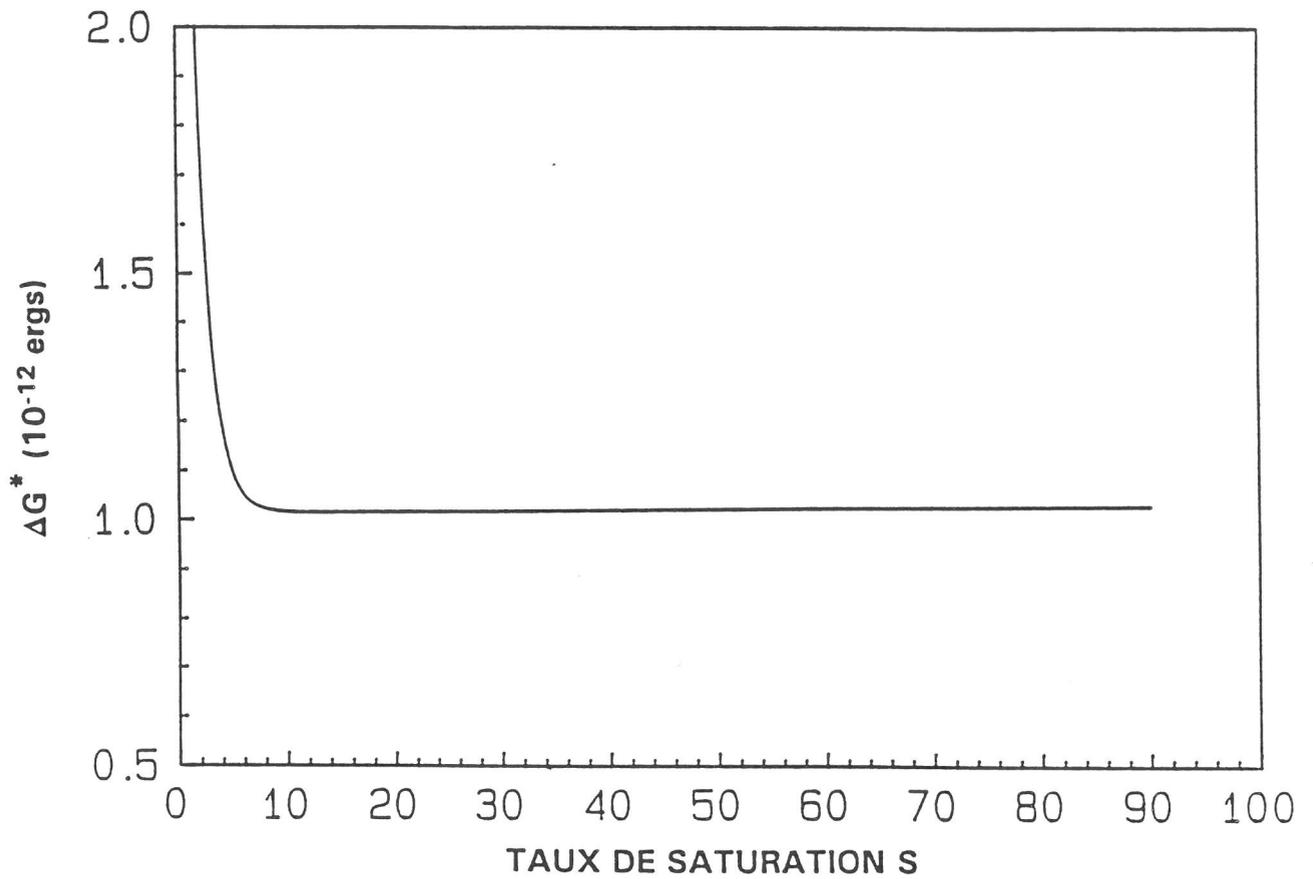


Figure A.6 : Variation de ΔG^* en fonction du taux de saturation S .

(Calcul de ΔG^* à S et T variables)

Annexe 3

vapeur de sursaturation S . La dernière est la manière la plus physiquement réaliste de voir le problème puisque une fois le premier événement de nucléation produit, n'importe où dans le système, cela suffit à stabiliser le système dans son ensemble.

II - ASPECT CINETIQUE

Dans cette partie, l'accent sera porté sur les vitesses de croissance et d'évaporation des embryons. Nous décrivons un modèle qui fournit une base de travail pour la nucléation homogène puisqu'il permet des estimations de la valeur de S pour laquelle la transition de phase est initiée.

II-1- VITESSE DE CROISSANCE ET D'EVAPORATION DES EMBRYONS

La fréquence de collisions entre un embryon sphérique de rayon r et les molécules de vapeur est donnée par la relation $C = 4\pi r^2 nv/4$, n étant le nombre de molécules de vapeur par unité de volume et v la vitesse moyenne des molécules. De toutes les molécules frappant l'embryon, seule une fraction α se fixera (α est appelé coefficient de condensation). Utilisant l'expression de v donnée par la théorie cinétique, la vitesse de croissance C peut alors être exprimée par:

$$C = \frac{4\pi r^2 \alpha P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (6)$$

où m est la masse d'une molécule de vapeur et P la pression de vapeur.

La vitesse de départ (ou d'évaporation) E des molécules quittant le même embryon peut s'écrire:

$$E = C^* \quad (7)$$

où C^* est la valeur donnée par l'équation (6) quand P prend la valeur pour laquelle le rayon de l'embryon considéré représente le rayon critique. Combinant (6) et (7), on trouve que le rapport de la vitesse d'évaporation sur la vitesse de condensation pour des embryons de rayon r satisfait la relation suivante:

$$E/C = S^{(r^* - r)/r} \quad (8)$$

Ceci met en évidence le fait que les embryons de taille sous-critique ($r < r^*$) ont peu de chance de se développer puisque leur vitesse d'évaporation est

Annexe 3

supérieure à leur vitesse de croissance ($E/C > 1$). Une valeur élevée de S peut sembler, d'après l'équation (8) seule, défavorable pour la croissance mais S intervient aussi dans r^* en le réduisant (équation 4).

Remarquons également que la condition d'équilibre $E=C$ est satisfaite lorsque $r=r^*$ et que pour des r plus grands, on aura $C>E$. En d'autres termes, un embryon devenu supercritique continuera sa croissance et se transformera en gouttelette dont les dimensions sont énormes à l'échelle moléculaire.

Dans ce qui suit, il est plus simple d'identifier la taille des embryons par g plutôt que par r car nous allons considérer des vitesses d'addition et de départ de molécules individuelles. En remplaçant r par g dans (6) et (7) (utilisant la relation $(4/3)\pi r^3 \rho_l = gm$) on pourra parler de vitesse de condensation C_g et de vitesse d'évaporation E_g d'un embryon constitué de g molécules.

II-2- CROISSANCE DES EMBRYONS

Un embryon de taille g peut apparaître soit par addition d'une molécule à un embryon de $(g-1)$ molécules, soit par évaporation d'une molécule d'un embryon de $(g+1)$ molécules. De même, un embryon de g molécules peut disparaître soit en se développant en un embryon de $(g+1)$ molécules par addition d'une molécule, soit en se transformant en un embryon de $(g-1)$ molécules par perte d'une molécule. Appelant N_g la concentration d'embryons de taille g à chaque instant, on peut écrire une relation donnant la variation de N_g en fonction du temps:

$$\delta N_g / \delta t = (C_{g-1} N_{g-1} + E_{g+1} N_{g+1}) - (C_g N_g + E_g N_g) \quad (9)$$

où le premier terme représente le nombre d'embryons de taille g apparus et le second terme ceux disparus.

Définissant J_g comme le nombre de molécules échangées entre les classes de population g (ensemble des embryons de taille g) et $(g+1)$, on peut alors écrire:

$$J_g = (C_g N_g) - (E_{g+1} N_{g+1}) \quad (10)$$

où le premier terme de droite représente les embryons perdus par la classe g et le second ceux gagnés.

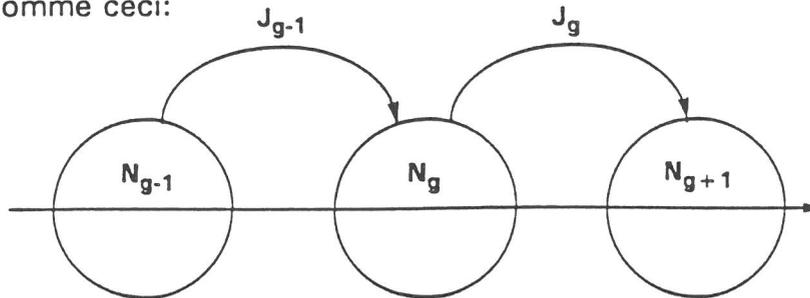
La variation temporelle de N_g s'exprime sous la forme:

$$\delta N_g / \delta t = J_{g-1} - J_g \quad (11)$$

L'équation (11) permet de distinguer différents cas:

▪ les états d'équilibre pour lesquels N_g ne varie pas en fonction du temps car les valeurs de J_g sont identiques pour chaque g . Si cette valeur constante de J_g vaut zéro, nous avons le cas d'un *état d'équilibre contraint* (globalement les classes de population n'évoluent plus). Si la valeur constante de J_g est différente de zéro, alors nous avons le cas d'un *état stationnaire*.

▪ les états hors équilibre qui sont ceux pour lesquels la valeur de J_g n'est pas la même pour tous les g . Représentons schématiquement la chaîne d'embryons comme ceci:



J_g représente en fait le courant d'embryons résultant se déplaçant à travers la chaîne entre les classes (chaînon) g et $(g + 1)$.

II-3- CAS DE L'ETAT D'EQUILIBRE CONTRAINT

Dans ce cas les N_g ne sont plus des variables car le courant J_g tend vers zéro pour tous les g , ceci étant du à un équilibre local à chaque chaînon de la chaîne d'embryons. Nous nous trouvons alors dans les conditions d'un équilibre thermodynamique. Donc nous pouvons identifier N_g avec le n_g de la distribution de type Boltzmann donnée dans la première partie (équation 2). En posant $J_g = 0$ dans l'équation (10) et en substituant N_g par n_g , nous avons pour tous les chaînons dans cette chaîne d'embryons en équilibre la relation suivante:

$$C_g n_g = E_{g+1} n_{g+1} \quad (12)$$

Dans le cas où $E > C$, on peut tout de même se demander comment est maintenu l'état d'équilibre. En fait, les petits embryons étant beaucoup plus nombreux que les grands, la totalité des vitesses de formation des embryons de $(g + 1)$ molécules à partir de la classe g parvient juste à équilibrer le processus inverse en dépit de la condition $E > C$.

II-4- ETAT STATIONNAIRE

Le cas de l'état d'équilibre contraint n'offre pas un modèle réaliste pour la nucléation parce qu'un courant J non nul est une nécessité dans tout modèle de nucléation réelle. Cependant il est instructif et utile pour mieux appréhender les phénomènes qui interviennent dans les cas réels.

Par conséquent, les cas réels de nucléation ne peuvent être uniquement décrits en terme d'état hors équilibre. Cependant, comme il existe des difficultés mathématiques inhérentes à l'utilisation de l'équation (11), on suppose que le temps transitoire est court comparé aux temps caractéristiques des processus de condensation. En conséquence, nous pouvons diviser le processus de nucléation en deux périodes:

- *une période initiale très courte* (état transitoire de l'ordre de $10 \mu\text{s}$) pendant laquelle la population d'embryons se construit jusqu'à des g modérément grands.

- *une période plus longue* (durant de 10 à 100 ms) pendant laquelle nous considérons une vitesse quasi-constante de production d'embryons supercritiques.

On considère que cette seconde période est terminée lorsque la croissance par condensation de ces embryons supercritiques commence à épuiser de manière sensible le système de son excès de vapeur. En effet, une fois la pression de vapeur diminuée ou la température augmentée (à cause des effets de chaleur latente), S commence à décroître rapidement et les conditions définissant notre système ne sont plus constantes. On ne s'intéressera pas pour l'instant à la troisième et dernière période de croissance qui ramène la pression de vapeur de P à P_S . Cette étape est décrite par la *théorie de la croissance* et non pas par la théorie de la nucléation.

Les considérations précédentes ont conduit à l'idée d'exprimer cette deuxième période sous forme d'un modèle dans lequel la concentration des embryons de chaque taille g , caractérisée maintenant par une nouvelle fonction de distribution f_g (pour éviter les confusions avec N_g et n_g), ne change pas avec le temps (état d'équilibre) mais dans lequel un courant uniforme non nul J se déplace sous l'effet d'un excès de croissance par rapport à l'évaporation à chaque chaînon de la chaîne.

Annexe 3

Nous avons vu que la formation d'un embryon de $(g + 1)$ molécules à partir d'un embryon de g molécules pouvait dépasser l'évaporation d'un embryon de $(g + 1)$ molécules bien que $C_g < E_{g+1}$ (lorsque $g < g^*$) et ceci à cause de l'inégalité $f_{g-1} \gg f_g$. Par conséquent J peut être positif pour tous les g inférieurs à g^* . On peut donc écrire:

$$J = C_1 f_1 - E_2 f_2 = C_3 f_3 - E_3 f_3 = \dots = C_g f_g - E_{g+1} f_{g+1} \quad (13)$$

Nous limitons maintenant l'intervalle des g en utilisant une hypothèse faite par Szilard (Démon de Maxwell); nous supposons que chaque embryon qui arrive à atteindre la taille G (G étant plus grand que g^*) est immédiatement éliminé et décomposé en G molécules qui sont redistribuées dans le système pour contribuer à la formation de la chaîne d'embryons. Ainsi, l'artifice de Szilard maintient l'état d'équilibre avec un nombre fini de molécules et fournit une première condition limite sur la distribution inconnue f_g .

$$f_G \equiv 0 \quad (14)$$

Comme nous le verrons à posteriori, la valeur de J déduite de ce modèle étant peu sensible aux variations de G , le choix de la variable G n'est donc pas critique. Nous avons vu lors de l'étude de l'état d'équilibre contraint que pour de faibles valeurs de g , les n_g étaient toujours des nombres absolus grands comparés aux volumes étudiés. Donc, pour produire un courant J dont la valeur est aussi petite que celle requise dans les processus de nucléation réels, nous trouvons en comparant les équations (10) et (13) que pour des g très petits, les f_g doivent très peu différer des n_g . En somme, n_g et f_g étant tellement grands pour de très petits g , les deux types de population satisfont, avec une bonne approximation la relation suivante:

$$\lim_{g \rightarrow 1} (f_g/n_g) = 1 \quad (15)$$

qui constitue notre seconde condition limite sur f_g .

L'étape suivante consiste à réécrire le terme général de (13) comme suit:

$$J = C_g n_g [f_g/n_g - (E_{g+1}/C_g) (f_{g+1}/n_{g+1})] = C_g n_g [f_g/n_g - f_{g+1}/n_{g+1}]$$

Annexe 3

De cette expression, on déduit:

$$\sum_{g=1}^{G-1} (J / C_g n_g) = f_1/n_1 = 1 \quad (16)$$

Nous remarquons que J est constant, que la fonction de distribution f_g est parfaitement définie et que l'équation (16) exprime J sous la forme d'une série finie d'inverse $1/C_g n_g$. Comme C_g et n_g sont toutes deux des fonctions de g , nous obtenons une expression de J en termes de quantités connues. Il reste maintenant à trouver la valeur de la somme donnée dans l'équation (16). Comme certains chercheurs l'ont montré, il semble possible d'obtenir une solution relativement précise en traitant cette différence finie sous forme d'une équation différentielle:

$$J = - C_g n_g \frac{d}{dg} \left(\frac{f_g}{n_g} \right)$$

Un traitement mathématique de cette équation permet d'obtenir une expression de J.

$$J = \frac{C_g n^*}{(2\pi kT/Q)^{1/2}} \quad (17)$$

$$Q = (2/9) A (g^*)^{-4/3}$$

où

$$A = 4\pi\sigma (4\pi\rho_l/3m)^{-2/3}$$

A partir de l'expression de C_g donnée par l'équation (6), on peut reformuler J:

$$J = \frac{4\pi r^2 \alpha P n^*}{(2\pi m kT)^{1/2} (2\pi kT/Q)^{1/2}} = \frac{2r^2 \alpha P m^{-1/2} n^* Q^{1/2}}{kT}$$

Utilisant les expressions de Q et A données ci-dessus, on obtient:

$$J = m^{-1/2} n^* (2/9)^{1/2} A^{1/2} \left(\frac{2r^2 \alpha P}{kT} \right) = m^{-1/2} n^* (2/9)^{1/2} A^{3/2} \left(\frac{2\alpha P}{4\pi kT\sigma} \right)$$

D'où l'expression de J:

$$J = \alpha \left(\frac{P}{\rho_l kT} \right) \left(\frac{2\sigma m}{\pi} \right)^{1/2} n^*$$

Annexe 3

Utilisant l'équation (2) et la relation de la théorie cinétique $P = nkT$, nous obtenons:

$$J = \alpha \left(\frac{n^2}{\rho_l} \right) \left(\frac{2\sigma m}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{kT} \right)$$

L'existence de n^2 dans l'expression de J fait apparaître le caractère second ordre des cinétiques de nucléation.

L'expression de la vitesse de nucléation, J, couramment utilisée est obtenue à l'aide de la relation $S = P / P_s$ et de l'équation (5):

$$J = \left(\frac{\alpha}{P} \right) \left(\frac{2N^3\sigma M}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{SP_s}{RT} \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{16\pi}{3} \right) \left(\frac{M}{\rho_l \ln S} \right)^2 \left(\frac{\sigma}{RT} \right)^3 \right] \quad (18)$$

RESUME: A partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, la théorie de la nucléation homogène permet d'obtenir une expression de J qui donne une estimation de la vitesse de formation des embryons supercritiques par unité de volume et de temps.

L'aspect thermodynamique de la théorie précise quantitativement les tendances contraires des enthalpies libres de surface et du système à mesure que les processus de fluctuation créent et détruisent les embryons de différentes tailles.

Les considérations cinétiques interprètent le même problème en terme de cinétique moléculaire. En supposant l'existence d'un état d'équilibre et en introduisant la fonction de distribution des populations d'embryons à l'état d'équilibre, il devient possible de déterminer une expression quantitative de J qui décrit une vitesse de nucléation dépendant réellement des fluctuations au sein de la vapeur. En effet, ces fluctuations, qui ont comme référence l'état dans lequel toutes les molécules sont isolées (monomère), construisent rapidement une population d'embryons statistiquement proche de la population d'équilibre d'une distribution de type Boltzmann.

III - DESCRIPTION DU PROCESSUS DE CROISSANCE DES GOUTTELETES

Dès qu'une gouttelette thermodynamiquement stable est formée, c'est à dire que son rayon atteint la valeur critique r^* (qui est fonction du rapport de saturation), elle va croître par condensation. La vitesse de croissance dépend du rapport de saturation, de la taille de la gouttelette et du rapport entre la taille de la gouttelette et le libre parcours moyen λ des molécules de vapeur (A.22).

III-1- REGIME DE CROISSANCE MOLECULAIRE

Lorsqu'une gouttelette commence son processus de croissance, sa taille est nettement inférieure au libre parcours moyen des molécules. Dans ce cas, la vitesse de croissance est gouvernée par le nombre de molécules de vapeur heurtant une surface unité par unité de temps. A partir de la théorie cinétique des gaz, on peut alors définir le nombre de collisions moléculaires par unité de surface et par seconde:

$$N = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

où m est la masse d'une molécule de vapeur et P la pression partielle de la vapeur.

Cette équation représente en fait le nombre de molécules qui arrivent par unité de surface de la gouttelette. Pour caractériser la croissance, il faut faire le bilan entre le nombre de molécules qui arrivent à la surface de la gouttelette et celui qui la quittent par évaporation. Ce dernier est donné par la même équation en remplaçant P par P_s qui représente la pression de vapeur saturante à la surface de la gouttelette. Par conséquent, le nombre global N_{tot} de molécules utiles à la croissance est donné par la relation :

$$N_{tot} = N_{arrivée} - N_{départ} = \frac{P - P_s}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Annexe 3

La variation de masse de la gouttelette par unité de temps, également appelé flux de Knudsen, est donné par la relation :

$$(dm/dt)_K = N_{tot} m \alpha = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \alpha (P - P_s) \quad (d < \lambda) \quad (19)$$

Ce premier stade de la croissance est gouverné par un régime moléculaire et on peut remarquer que pour des gouttelettes de diamètre inférieur au libre parcours moyen λ , la vitesse de croissance est, en première approximation, indépendante de la taille de la gouttelette.

III-2- REGIME DE CROISSANCE DIFFUSIONNEL

Lorsque le diamètre des gouttelettes devient supérieur au libre parcours moyen, la croissance n'est plus régie par le nombre de collisions moléculaires mais par la vitesse de diffusion des molécules vers la surface de la gouttelette. En désignant par D le coefficient de diffusion d'une molécule de vapeur, on peut établir l'expression suivante, plus connue sous le nom d'équation de Maxwell :

$$(dm/dt)_{diff} = 4\pi r D (\rho_{\infty} - \rho_s) \quad (d > \lambda) \quad (20)$$

où ρ_s et ρ_{∞} représentent respectivement les masses volumiques de la vapeur à la surface et loin de la surface de la gouttelette.

III-3- LA THEORIE DE CROISSANCE DE FUKUTA ET WALTER

L'étape de croissance telle que nous venons de la décrire ne tient pas compte des transferts de chaleurs liés au processus de condensation. De plus, la croissance est décomposée en deux étapes distinctes qui sont fonction du rapport entre la taille de la gouttelette et le libre parcours moyen λ des molécules de vapeur.

Les travaux de Fukuta et Walter (A.23) ont montré qu'il existait une relation unique rendant compte des transferts de chaleur et de masse tout au long du processus de croissance. Lors de la croissance d'une gouttelette, il se produit une diffusion de la vapeur vers la gouttelette. Simultanément, il se produit une conduction de la chaleur latente de condensation vers l'extérieur de la gouttelette.

Annexe 3

Fukuta et Walter supposent l'existence d'une couche frontière située, par rapport à la surface de la gouttelette, à une distance égale au libre parcours moyen λ . Dans ces conditions, les flux de masse et de chaleur se produisant au niveau de la couche frontière ($d > \lambda$) doivent être décrits par l'équation (20). Ceux qui ont lieu à la surface de la gouttelette, à travers la couche frontière ($d < \lambda$), sont exprimés à l'aide de l'équation (19) qui est l'expression du flux de Knudsen.

Appelant P_λ , la pression de vapeur à une distance, par rapport à la surface de la gouttelette, égale au libre parcours moyen et r_λ , le rayon de la gouttelette r augmenté de λ , on peut alors réécrire les équations de croissance (19) et (20) en fonction de la variable λ .

$$(dm/dt)_{diff} = \frac{D (\rho_\infty - \rho_\lambda)}{r_\lambda} = \frac{D (\rho_\infty - \rho_\lambda)}{r} \quad \text{car } r_\lambda \approx r \quad (21)$$

$$(dm/dt)_K = \left(\frac{m}{2\pi k T_{sg}} \right)^{1/2} \alpha (P_\lambda - P_s) \quad (22)$$

où T_{sg} est la température à la surface de la gouttelette.

L'astuce de Fukuta et Walter permet donc de décrire un processus de croissance unique en utilisant la distance frontière λ comme distance de passage d'un régime moléculaire à un régime de diffusion. Egalisant les équations (21) et (22), il vient:

$$\frac{\rho_\infty - \rho_\lambda}{\rho_\lambda - \rho_s} = \left(\frac{kT_\infty}{2\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha r}{D} \right)$$

Nous introduisons alors un coefficient de normalisation, $f_{3\beta}$, relatif aux transferts de masse, définit de la manière suivante:

$$f_{3\beta} = \frac{\rho_\infty - \rho_\lambda}{\rho_\infty - \rho_s} = \frac{r}{r + l_\beta} \quad \text{avec } l_\beta = \left(\frac{2\pi M}{RT_\infty} \right)^{1/2} \left(\frac{D}{\alpha} \right)$$

En remplaçant $(\rho_\infty - \rho_\lambda)$ par $(\rho_\infty - \rho_s)$ dans l'équation (21), on obtient l'expression du transfert global de masse de la vapeur vers la frontière:

$$dm/dt = 4\pi r D f_{3\beta} (\rho_\infty - \rho_s) \quad (23)$$

Annexe 3

De la même manière, on peut établir l'expression donnant le transfert global de chaleur de la frontière vers la vapeur:

$$- dQ/dt = 4\pi r K f_{3\alpha} (T_{sg} - T_{\infty}) \quad (24)$$

où: K = conductivité thermique du fluide

T_{∞} = température de la vapeur ambiante

$f_{3\alpha}$ = coefficient de normalisation relatif aux transferts de chaleur.

Sachant que la quantité totale de chaleur relâchée par la condensation de la vapeur par unité de temps doit être totalement dissipée par conduction de la chaleur vers l'extérieur, on peut écrire:

$$L dm/dt = - dQ/dt \quad (25)$$

où L désigne la chaleur latente de condensation de la vapeur.

En remplaçant les deux dérivées par leur expression, on obtient la relation suivante qui donne la variation de la masse de la gouttelette tout au long de la croissance:

$$dm/dt = 4\pi r (S - 1) / \left[\frac{L^2 M}{K R T_{\infty} f_{3\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\infty, sat} D f_{3\beta}} \right] \quad (26)$$

où $\rho_{\infty, sat}$ représente la masse volumique de vapeur saturante à la température ambiante T_{∞} .

Etant plus particulièrement intéressé par la variation du diamètre de la gouttelette $d_{g,t}$ au cours de la croissance, nous utiliserons l'équation suivante:

$$\frac{d}{dt} (d_{g,t}) = 4 \left(\frac{S - 1}{\rho_l r} \right) / \left[\frac{L^2 M}{K R T_{\infty} f_{3\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\infty, sat} D f_{3\beta}} \right] \quad (27)$$

où ρ_l est la masse volumique de la phase liquide correspondante.

Cette expression qui donne la vitesse de croissance est inversement proportionnelle à la taille de la gouttelette. Par conséquent le processus de croissance qui est rapide lorsque les gouttelettes sont petites, ralentit à mesure que les gouttelettes grossissent.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE 3

- A.2 KATZ J.L. and OSTERMIER B.J., "Diffusion cloud-chamber investigation of homogeneous nucleation", *J.Chem.Phys.*, 47 (2), (1967).
- A.3 FARLEY F.J.M., "The theory of the condensation of supersaturated ion-free vapour", *Proc.Royal Soc. London, A* 212, 530-542 (1951).
- A.4 WEGENER P.P. and MIRABEL P., "Homogeneous nucleation in supersaturated vapors", *Naturwissenschaften*, 74, 111-119 (1987).
- A.5 OKUYAMA K., KOUSAKA Y., WARREN D.R., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Homogeneous nucleation by continuous mixing of high temperature vapor with room temperature gas", *Aerosol Sci.Technol.*, 6, 15-27 (1987).
- A.6 KATZ J.L., "Condensation of a supersaturated vapor -I- The homogeneous nucleation of the n-alkanes", *J.Chem.Phys.*, 52 (9), 4733-4748 (1970).
- A.7 Mc DONALD J.E., "Homogeneous nucleation of vapor condensation -I- Thermodynamic aspects", *Am.J.Phys.*, 30 (12), 870-877 (1962).
- A.8 Mc DONALD J.E., "Homogeneous nucleation of vapor condensation -II- Kinetic aspects", *Am.J.Phys.*, 31 (1), 31-41 (1963).
- A.9 WAGNER P.E., STREY R., "Measurements of homogeneous nucleation rates for n-nonane vapor using a two-piston expansion chamber", *J.Chem.Phys.*, 80 (10), 5266-5275 (1984).
- A.10 SCHMITT J.L., ZALABSKY R.A. and ADAMS G.W., "Homogeneous nucleation of toluene", *J.Chem.Phys.*, 79 (9), 4496-4501 (1983).
- A.11 KATZ J.L., SCOPPA C., KUMAR N.G. and MIRABEL P., "Condensation of a supersaturated vapor : The homogeneous nucleation of the n-alkyl benzenes", *J.Chem.Phys.*, 62, 448 (1975).
- A.12 KATZ J.L., MIRABEL P., SCOPPA C. and VIRKLER T.L., "Condensation of a supersaturated vapor : The homogeneous nucleation of CCl₄, CHCl₃, CCl₃F and C₂H₂Cl₄", *J.Chem.Phys.*, 65, 382 (1976).
- A.13 WEGENER P.P., CLUMPNER J.A. and WU B.J.C., "Homogeneous nucleation and growth of ethanol drops in supersonic flow", *Phys.Fluids*, 15, 1869 (1972).
- A.14 WU B.J.C., WEGENER P.P. and STEIN G.D., "Condensation of sulfur hexafluoride in steady supersonic nozzle flow", *J.Chem.Phys.*, 68 (1), 308 (1978).
- A.15 PESTHY A.J., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Theory of aerosol formation and growth in laminar flow", *J.Colloid Interface Sci.*, 91 (2), 525-545 (1983).
- A.16 NGUYEN H.V., OKUYAMA K., MIMURA T., KOUSAKA Y., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Homogeneous and heterogeneous nucleation in a laminar flow aerosol generator", *J.Colloid Interface Sci.*, 119 (2), 491-504 (1987).

Annexe 3

- A.17 LEVENDIS Y.A. and FLAGAN R.C., "Combustion of uniformly sized glassy carbon particles", *Combust.Sci.Tech.*, 53, 117-136 (1987).
- A.18 ALAM M.K. and FLAGAN R.C., "Controlled nucleation aerosol reactors: production of bulk silicon", *Aerosol Sci.Technol.*, 5, 237-248 (1986).
- A.19 WU J.J. and FLAGAN R.C., "Onset of runaway nucleation in aerosol reactors", *J.Appl.Phys.*, 61 (4), 1365-1371 (1987).
- A.20 REIST P.C., "Homogeneous nucleation - Kelvin's equation", in "Introduction to Aerosol Science", (Edited by Macmillan Publishing Co.), New York, 185 (1984).
- A.21 *Ibid*, p.186.
- A.22 HINDS W.C. "Growth by condensation", in "Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles", (Edited by J.Wiley and Sons), New York, 256-257 (1982).
- A.23 FUKUTA N. and WALTER L.A., "Kinetics of hydrometeor growth from a vapor-spherical model", *J.Atmos.Sci.*, 27, 1160-1172 (1970).

ANNEXE 4

LISTE DES SYMBOLES

Dans cette annexe est présentée la liste des symboles mathématiques utilisés :

CHAPITRE II

a = diffusivité thermique du gaz

C_p = capacité calorifique du gaz

$D_{s,x}$ = diamètre de la sphère dans la direction x

$D_{s,y}$ = diamètre de la sphère dans la direction y

$D_{s,z}$ = diamètre de la sphère dans la direction z

D_t = diamètre du tube de condensation

g = accélération de la pesanteur

L_{ref} = longueur caractéristique

L_t = longueur du tube de condensation

P = pression

r_t = rayon du tube de condensation

T = température

t = temps

T_c = température du tube de condensation

T_e = température d'entrée du fluide dans la sphère

T_h = température de la cellule d'hydrolyse

T_{max} = température maximale

Annexe 4

T_{\min} = température minimale

T_{moy} = température moyenne = $(T_{\max} + T_{\min})/2$

T_s = température de la sphère

V = vitesse du gaz

V_{ref} = vitesse caractéristique

β = coefficient de dilatation thermique

λ_t = conductivité thermique

ν = viscosité cinématique

η = viscosité dynamique

ρ = masse volumique du fluide à la température T

ρ_0 = masse volumique du fluide à la température de référence T_0

ρ_l = masse volumique de la phase liquide

OPERATEURS:

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

$$\vec{\nabla} = \vec{\text{grad}} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$$

$$\text{div} = \partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z$$

CHAPITRE III et ANNEXE 3

C_g = vitesse de condensation d'un embryon de g molécules

D = coefficient de diffusion d'une molécule de vapeur

d = diamètre de la gouttelette

$d_{g,t}$ = diamètre théorique de la gouttelette

$d_{p,t}$ = diamètre théorique de la particule solide correspondante

Annexe 4

E_g = vitesse d'évaporation d'un embryon de g molécules

$f_{3\alpha}$ = coefficient de normalisation relatif aux transferts de chaleur

$f_{3\beta}$ = coefficient de normalisation relatif aux transferts de masse

g = nombre de molécules constituant l'embryon de taille g

I_g = courant d'embryons entre les classes g et $(g + 1)$

K = conductivité thermique du fluide

k = constante de Boltzmann

L = chaleur latente de condensation de la vapeur

m = masse d'une molécule

M = masse molaire de la phase liquide

$MMTa(OEt)_5$ = masse molaire de l'alcoolate

$MMTa_2O_5.nH_2O$ = masse molaire de l'oxyde hydraté

N = nombre d'Avogadro

n_g = nombre d'embryons de taille g

$n_{g,t}$ = nombre de moles de $Ta(OEt)_5$

$n_{p,t}$ = nombre de moles de $Ta_2O_5.nH_2O$

P = pression de vapeur

P_λ = pression de vapeur à la distance λ

P_s = pression de vapeur saturante

Q = quantité de chaleur échangée

R = constante des gaz parfaits

r = rayon de l'embryon

r^* = rayon critique de l'embryon

$r_\lambda = r + \lambda$

$S = P/P_s$ = rapport de saturation

T_{sg} = température à la surface de la gouttelette

T_∞ = température de la vapeur ambiante

$V_{g,t}$ = volume théorique de la gouttelette

$V_{p,t}$ = volume théorique de la particule solide correspondante

Annexe 4

α = coefficient de condensation

σ = tension de surface

λ = libre parcours moyen des molécules de vapeur

ρ_g = masse volumique de l'alcoolate

ρ_λ = masse volumique de la vapeur à la distance λ

ρ_l = masse volumique de la phase liquide

ρ_p = masse volumique de l'oxyde hydraté

ρ_s = masse volumique de la vapeur à la surface de la gouttelette

ρ_∞ = masse volumique de la vapeur ambiante

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1.1 : Schéma général de la méthode sol-gel (d'après N. PUYOO-CASTAINGS).

Figure 1.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

Chapitre II

Figure 2.1 : Représentation du maillage dans la sphère de chauffage.

Figure 2.2 : Représentation du maillage dans le tube de condensation.

Figure 2.3 : Représentation du domaine de calcul utilisé pour l'étude de la sphère de chauffage. Mise en évidence d'une zone imperméable (hachurée).

Figure 2.4 : Correction de surface pour les canalisations d'entrée et de sortie. Leur section est circulaire et non carrée comme celle qui est définie par le maillage.

Figure 2.5 : Représentation des isothermes dans la sphère de chauffage en l'absence de convection naturelle. Les vues représentent les coupes dans les plans P_{xy} , P_{xz} et P_{yz} .

Figure 2.5 : Représentation des isothermes dans la sphère de chauffage en l'absence de convection naturelle. Les vues représentent les coupes dans les plans P_{xy} , P_{xz} et P_{yz} .

Figure 2.6 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en l'absence de convection naturelle.

Figure 2.7 : Représentation des isothermes dans la sphère de chauffage en convection mixte. Les vues représentent les coupes dans les plans P_{xy} , P_{xz} et P_{yz} .

Figure 2.8 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte. Comparaison théorie - expérience.

Figure 2.9 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte. Comparaison théorie - expérience : influence du maillage.

Figure 2.10 : Evolution de la température sur l'axe de la sphère de chauffage en convection mixte : influence de la valeur du nombre de Reynolds Re_y .

Figure 2.11 : Profil de température dans le tube de condensation : influence du type de profil de vitesse initial.

Figure 2.12 : Profil radial de vitesse dans le tube de condensation pour différentes valeurs de l'abscisse X.

Figure 2.13 : Profil radial de température dans le tube de condensation pour différentes valeurs de l'abscisse X.

Figure 2.14 : Représentation qualitative de l'évolution de la température suivant l'axe X pour deux valeurs du débit Q_1 et Q_2 ($Q_1 < Q_2$).

Figure 2.15 : Evolution de la température dans le tube de condensation pour 3 valeurs de T_c respectivement égales à 30 °C (a), 60 °C (b) et 90 °C (c) : Comparaison théorie - expérience.

Figure 2.16 : Evolution de la température dans le tube de condensation pour 3 valeurs de débit Q respectivement égales à 100 lh^{-1} (a), 150 lh^{-1} (b) et 207 lh^{-1} (c) : Comparaison théorie - expérience.

Figure 2.17 : Coupe représentant l'emplacement du thermocouple à l'intérieur du tube de condensation.

Chapitre III

Figure 3.1 : Variation du diamètre moyen des particules solides en fonction de la concentration initiale en alcoolate.

Figure 3.2 : Variation de la température en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.3 : Variation du taux de saturation non corrigé en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.4 : Variation du taux de saturation réel en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.5 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.6 : Variation de la concentration volumique de gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.7 : Variation du diamètre théorique des gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs du débit.

Figure 3.8 : Comparaison de l'évolution des différents diamètres en fonction du débit.

Figure 3.9 : Variation de la température en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

Figure 3.10 : Variation de taux de saturation non corrigé en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

Figure 3.11 : Variation du taux de saturation réel en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_c .

Figure 3.12 : Variation de la vitesse de nucléation en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_C .

Figure 3.13 : Variation du diamètre théorique des gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_C .

Figure 3.14 : Variation de la concentration volumique de gouttelettes en fonction de l'abscisse pour différentes valeurs de T_C .

Figure 3.15 : Comparaison de l'évolution des différents diamètres en fonction de T_C .

Figure 3.16 : Variation du diamètre des particules solides en fonction de la température d'hydrolyse T_H .

Figure 3.17 : Représentation schématique du dispositif expérimental permettant de sélectionner la partie centrale de l'aérosol.

Figure 3.18 : Evolution du spectre de diffraction X de poudres d'oxyde de tantale en fonction de la température de calcination.

Figure 3.19 : Micrographies (MEB) et distributions granulométriques de poudres de Ta_2O_5 préparées à deux températures de condensation T_C ($C = 1/100$; $Q = 207 \text{ lh}^{-1}$; $T_S = 250^\circ\text{C}$; $T_H = 100^\circ\text{C}$) :

a : $T_C = 40^\circ\text{C}$

b : $T_C = 80^\circ\text{C}$

Figure 3.20 (a et b) : Micrographies (MET) de coupes (ultramicrotomie) montrant la microstructure de particules de Ta_2O_5 brutes de préparation.

Figure 3.21 : Coupes (ultramicrotomie) d'une particule de Ta_2O_5 calcinée 8h à 850°C :

a : micrographie (MET) et cliché de diffraction de la cristallite désignée par la flèche.

b : micrographie (MET) et cliché de diffraction de plusieurs cristallites.

Figure 3.22 : Micrographies (MET) de coupes (ultramicrotomie) montrant l'effet de la calcination (950°C) sur la microstructure des particules de Ta_2O_5 .

Figure 3.23 : Réduction de la taille des particules de Ta_2O_5 lors de la calcination.

Figure 3.24 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (a) et de spectrométrie de masse (b) d'échantillons d'oxyde de tantale.

Figure 3.25 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de poudres d'oxyde de tantale.

Figure 3.26 : Evolution des spectres infra-rouge de poudres d'oxyde de tantale en fonction de la température.

Figure 3.27 : Spectres de R.M.N. du proton de poudres d'oxyde de tantale, obtenus par rotation à 6 kHz en angle magique.

Chapitre IV

Figure 4.1 : Micrographies (MEB) d'une particule résultant de l'hydrolyse d'un aérosol de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OEt})_4]_2$.

Figure 4.2 : Spectre de diffraction des RX de la poudre résultant de la nébulisation d'une suspension de particules de Ta_2O_5 dans $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (δ - Ta_2O_5 , TiO_2 anatase).

Figure 4.3 : Micrographie (TEM) de la poudre résultant de la nébulisation d'une suspension de particules de Ta_2O_5 dans $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

Figure 4.4 : Cliché de diffraction d'un ensemble de petites particules agglomérées.

Figure 4.5a : Micrographie (MET) montrant la pellicule située à la surface d'une particule sphérique.

Figure 4.5b : Cliché de diffraction d'une particule sphérique.

Figure 4.6 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé lors de la préparation des tantalates de lithium par la voie mixte aérosol-organométallique.

Figure 4.7 : Spectres de diffraction des RX observé (point), calculé (trait plein) et leur différence.

Figure 4.8 : Représentation de la structure $\text{Ba}_3\text{Ta}_2[\text{Ta}_{1/4}\text{Li}_{3/4}]\text{O}_9$.

Figure 4.9 : Représentation schématique des sites A, A', B et B' dans la structure $\text{Ba}_3\text{Ta}_2[\text{Ta}_{1/4}\text{Li}_{3/4}]\text{O}_9$.

Chapitre V

Figure 5.1 : Micrographie d'un cru observé par microscopie électronique à balayage.

Figure 5.2 : Variation du taux de compacité de particules sphériques en fonction de la largeur de leur distribution (selon N.PERONIUS)

Figure 5.3 : Variation de la densité en fonction du temps et de la température pour les poudres P_1 , P_2 et P_3 .

Figure 5.4 : Variation de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température pour les poudres P_1 , P_2 et P_3 .

Figure 5.5 : Micrographies (MEB) montrant l'évolution de la microstructure de particules de Ta_2O_5 en fonction de la température de calcination pour les poudres P_1 et P_2 :

- a : P_1 (brute de préparation).
- b : P_1 à 850°C (1min) et P_2 ($850^\circ\text{C}/8\text{h}$).
- c : P_1 et P_2 à 950°C (1min).
- d : P_1 et P_2 à 1050°C (1min).
- e : P_1 et P_2 à 1150°C (1min).
- f : P_1 et P_2 à 1250°C (1min).
- g : P_1 et P_2 à 1350°C (1min).

Figure 5.6 : Micrographies (MEB) de particules de Ta_2O_5 calcinées à 1350 °C.

Figure 5.7 : Micrographies (MEB) montrant l'existence de zones de densification inhomogène au sein des céramiques.

Figure 5.8 : Evolution de la taille des grains G en fonction du temps, à 1350 °C.

Figure 5.9 : Variation du nombre de pores N autour d'un grain en fonction du temps, à 1350 °C.

Figure 5.10 : Variation de la densité en fonction du temps et de la température pour les poudres P_2 et P_4 .

Figure 5.11 : Variation de la vitesse de densification en fonction du temps et de la température pour les poudres P_2 et P_4 .

Annexes

Figure A.1 : Exemple d'histogramme.

Figure A.2 : Exemple de distribution cumulée.

Figure A.3 : Exemple de distribution de type normale.

Figure A.4 : Exemple de distribution de type log-normale.

Figure A.5 : Variation de ΔG en fonction du rayon de la gouttelette pour différentes valeurs du taux de saturation S .

Figure A.6 : Variation de ΔG^* en fonction du taux de saturation S .

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau 2.I : Valeur des nombres adimensionnels pour la sphère et le tube.

Tableau 2.II : Valeurs de la température d'entrée dans le tube pour différentes valeurs du débit et de la température de condensation T_C .

Chapitre III

Tableau 3.I : Caractéristiques cristallographiques des variétés δ , β et α - Ta_2O_5 .

Tableau 3.II : Influence de la concentration initiale C sur la granulométrie des poudres préparées.

Tableau 3.III : Influence du débit du gaz vecteur Q sur la granulométrie des poudres préparées.

Tableau 3.IV : Influence de la température de la sphère T_S sur la granulométrie des poudres préparées.

Tableau 3.V : Influence de la température du tube de condensation T_C sur la granulométrie des poudres préparées.

Tableau 3.VI : Influence de la température de la cellule d'hydrolyse T_H sur la granulométrie des poudres préparées.

Tableau 3.VII : Influence de la distribution radiale de la vitesse de l'aérosol sur les caractéristiques granulométriques des poudres préparées.

Tableau 3.VIII : Valeurs de la surface spécifique de poudres d'oxyde de tantale Ta_2O_5 préparées à trois températures de condensation différentes.

Chapitre IV

Tableau 4.I : Caractéristiques des différents alcoolates utilisés.

Tableau 4.II : Nature de l'oxyde obtenu après calcination en fonction de la composition du mélange initial.

Tableau 4.III : Nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température pour différentes valeurs de α .

Tableau 4.IV : Nature des phases cristallographiques obtenues en fonction de la température pour différentes valeurs de β .

Tableau 4.V : Nature de la phase cristallographique obtenue en fonction de la température de calcination.

Tableau 4.VI : Paramètres expérimentaux définissant les conditions d'acquisition et d'affinement.

Tableau 4.VII : Données cristallographiques affinées par la méthode de Rietveld (positions atomiques x , y , z , facteurs d'agitation thermique B et nombre d'atomes par site n).

Tableau 4.VIII : Valeurs des principales distances interatomiques dans la structure $Ba_3Ta_2[Ta_{1/4}Li_{3/4}]O_9$.

Chapitre V

Tableau 5.I : Valeurs des compacités des céramiques obtenues à partir des poudres P_1 , P_2 et P_3 , avant et après frittage.

Tableau 5.II : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la durée du traitement thermique à 1350°C .

Tableau 5.III : Valeurs de la taille moyenne des grains des céramiques correspondant aux poudres P_1 , P_2 et P_3 , après frittage.

Tableau 5.IV : Valeurs de la taille moyenne des grains des céramiques correspondant aux poudres P_2 et P_4 , après frittage.

Annexes

Tableau A.I : Expressions de la pression de vapeur de l'alcoolate en fonction de la température pour différentes valeurs du débit.

Tableau A.II : Valeurs de n_g calculées pour la vapeur d'éthanolate de tantale et pour des rapports de saturation respectivement égaux à 1 et 0.9.

Tableau A.III : Tailles critiques d'embryon exprimées en terme de nombre de molécules g^* et en terme de r^* .

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

(PAR ORDRE ALPHABETIQUE)

ALAM M.K. and FLAGAN R.C., "Controlled nucleation aerosol reactors: production of bulk silicon", *Aerosol Sci.Technol.*, 5, 237-248 (1986).(A.18)

ALEKSANDROV Y.A., BARYSHNIKOV Y.Y., GURTOV V.A., ZAKHAROV I.L. and IVASHENKOV O.N., "Oxides deposited from organometallic compounds onto AlIII-BV semiconductors for MOS structures", *Zh.Tekh.Fiz.*, 54 (5), 965-966 (1984).(3.2)

ANGOT P. "Contribution à l'étude des transferts thermiques dans des systèmes complexes: application aux composants électroniques", Thèse, Université de Bordeaux I (1989).(2.9)

ARQUIS E. and CALTAGIRONE J.P., "Interacting convection between fluid and open porous layers", *ASME Trans.*, n° 87-WA/HT-24, 1-9 (1987).(2.10)

AVUDAITHAI M. and KUTTY T.R.N., "Ultrafine powders of SrTiO₃ from the hydrothermal preparation and their catalytic activity in the photolysis of water", *Mat.Res.Bull.*, 22 (5), 641-650 (1987).(4.12)

BALBOA A., PARTCH R.E. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosol-IV-Mixed Silica/Titania particles", *Colloids Surf.*, 27, 123-131 (1987).(1.55)

BARRINGER E.A. and BOWEN H.K., "Formation, packing and sintering of monodisperse TiO₂ powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, 65 (12), C199-C201 (1982).(2 et 5.19)

BARRINGER E.A., JUBB N., FEGLEY B., POBER R.L. and BOWEN H.K., "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites", (Edited by HENCH L.L. and ULRICH D.R.), New York, 315 (1984).(3)

BECKER J. and SCHEUER V., "Coatings for optical applications produced by ion beam sputter deposition", *Appl.Opt.*, 29 (28), 4303-4309 (1990).(3.4)

BLUM J.B. and GURKOVICH S.R., "Sol-gel-derived PbTiO₃", *J.Mater.Sci.*, 20, 4479-4483 (1985).(1.23)

BOWEN H.K., "Basic research needs on high temperature ceramics for energy applications", *Mater.Sci.Eng.*, 44, 1 (1980).(5)

BRADLEY D.C., MEHROTRA R.C. and GAUR D.P., in "Metal Alkoxides", (Edited by Academic Press), London (1978).(4.6)

BROOK R.J., "Controlled grain growth", in "Ceramic fabrication processes", (Edited by WANG F.F.Y., Academic Press), New York, 331-364 (1976).(5.16)

CADLE R.D., "Formation and chemical reactions of atmospheric particles", *J.Colloid Interface Sci.*, 39 (1), 25-31 (1972).(3.17)

- CAGLIOTI G., PAOLETTI A. and RICCI F.P., Nucl.Instr. and Meth., 3, 223 (1958).(4.17)
- CANNON W.R., DANFORTH S.C., FLINT J.H., HAGGERTY J.S. and MARRA R.A., "Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions -I- Process, description and modeling", J.Am.Ceram.Soc., 65, 324-330 (1982).(1.26)
- CANNON W.R., DANFORTH S.C., HAGGERTY J.S. and MARRA R.A., "Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions -II- Powder characteristics and process variables", J.Am.Ceram.Soc., 65, 330 (1982).(1.27)
- CHAMBERLAIN L., KEDDINGTON J. and RATHWELL I.P., Organometallics, 1, 1098 (1982).(4.2)
- CHAPUT F. and BOILOT J.P., "Chemical processing of (Ba, Sr) (Ti, Zr)O₃ perovskite ceramics", J.Mat.Sci.Let., 6, 1110-1112 (1987).(4.9)
- CIFTCIOGLU M., AKINC M. and BURKHART L., "Effect of agglomerate strength on sintered density for yttria powders containing agglomerates of monosize spheres", J.Am.Ceram.Soc., 70 (11), C329-C334 (1987).(5.8)
- COBLE R.L., "Intermediate- stage sintering : modification and correction of a lattice-diffusion model", J.Appl.Phys., 36, 2327 (1965).(5.12)
- COBLE R.L., "Sintering crystalline solids -I- Intermediate and final state diffusion models", J.Appl.Phys., 32 (5), 787-792 (1961).(5.11)
- COLLINS B.M., JACOBSON A.J. and FENDER B.E.F., "Preparation of the ordered perovskite-like compounds Ba₄M₃LiO₁₂ (M=Ta, Nb). A powder neutron diffraction determination of the structure of Ba₄Ta₃LiO₁₂", J. Solid State Chem., 10, 29-35 (1974).(4.14)
- COLMET R., NASLAIN R., BERNARD C. and HAGENMULLER P., "Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from AlCl₃-H₂-CO₂ gas phase mixtures", J.Electrochem.Soc., 129 (6), 1367-1372 (1982).(1.33)
- CUI W., ZHANG Y. and ZOU Y., "Effects of tantalum oxide and magnesia additives on microstructure and mechanical properties of ultrapure alumina ceramics", Ceram.Int., 14 (3), 133-140 (1988).(3.6)
- DAWSON W.J., "Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders", Ceram.Bull., 67 (10), 1673-1678 (1988).(1.38)
- DEBSIKDAR J.C., "Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process", J.Mater.Sci., 20, 4454-4458 (1985).(1.22)
- DELL R.M., "New routes to technical ceramics", Chem.Ind., 34, 1101-1102 (1970).(1.43)
- DEXTER A.R. and TANNER D.W., "Packing densities of mixtures of spheres with log-normal size distributions", Nature Physical Science, 238, 31-32 (1972).(5.4)
- DIAZ-GUEMES M.I., GONZALEZ CARRENO T., SERNA C.J. and PALACIOS J.M., "Mechanism of formation of MTiO₃ (M = Sr or Ba) by the gel method", J.Mat.Sci., 24, 1011-1014 (1989).(4.8)

DUBOIS B., "L'atomisation haute température : Un procédé flash de synthèse de poudres monodisperses - Trois exemples de matériaux clés", Thèse, Université d'Orléans (1989).(5.9)

EKMEJIAN E.M. and BULKO J.B., "Preparation techniques for structural characterization of powdered and composite materials", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 115, 87-92 (1988).(3.21)

FARLEY F.J.M., "The theory of the condensation of supersaturated ion-free vapour", *Proc.Royal Soc. London, A* 212, 530-542 (1951).(A.3)

FEGLEY B., WHITE P. and BOWEN H.K., "Processing and characterization of ZrO₂ and Y-doped ZrO₂ powders", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 64 (8), 1115-1120 (1985).(5.21)

FIEVET F., LAGIER J.P., BLIN B., BEAUDOIN B. and FIGLARZ M., "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub micron size metal particles", *Solid State Ionics*, 32/33, 198-205 (1989).(1.12)

FLAGAN R.C., "Aerosol routes for powder synthesis", in "Ceramic Transactions", (Published by the American Ceramic Society), 1, Part A, 229-243 (1988).(5.1)

FLASCHEN S.S., "Aqueous synthesis of barium titanate", *J.Am.Chem.Soc.*, 77 (12), 6194 (1955).(4.11)

FORMENTI M., JUILLET F., MERIAUDEAU P., TEICHNER S.J. and VERGNON P., "Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles", *J.Colloid Interface Sci.*, 39 (1), 79-89 (1972).(1.25)

FUKUTA N. and WALTER L.A., "Kinetics of hydrometeor growth from a vapor-spherical model", *J.Atmos.Sci.*, 27, 1160-1172 (1970).(A.23)

GADALLA A.M. and YU H.F., "Preparation of fine, hollow, spherical NiFe₂O₄ powders", *J.Mater.Res.*, 5 (12), 2923-2927 (1990).(1.44)

GADALLA A.M. and YU H.F., "Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol", *J.Mater.Res.*, 5 (6), 1233-1236 (1990).(1.40)

GARG.A. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles", *J.Colloid Interface Sci.*, 126 (1), 243-250 (1988).(1.14)

GARG.A. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of uniformly coated inorganic colloidal particles-2-chromium hydrous oxide on hematite", *Langmuir*, 4, 38 (1988).(1.15)

GERMAN R.M., in "Particle packing characteristics", (Edited by Metal Powder Industries Federation), Princeton (New Jersey), 196-217 (1989).(5.5)

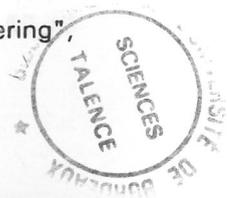
GHERARDI P. and MATIJEVIC E., "Homogeneous precipitation of spherical colloidal barium titanate particles", *Colloids Surf.*, 32, 257-274 (1988).(1.8)

GHOSTAGORE R.N., "Mechanism of heterogeneous deposition of thin film rutile", *J.Electrochem.Soc.*, 117 (4), 529-534 (1970).(1.30)

GOVIL S. and MEHROTRA R.C., "Some double ethoxides of alkaline earth metals with aluminium", *Syn.React.Inorg.Metal-Org.Chem.*, 5 (4), 267-277 (1975).(4.1)

HARDEE H.C., "Natural convection in a spherical cavity with uniform internal heat generation", Internal Report of Sandia Labs, Albuquerque, New Mex., USA (1974).(2.4)

- HEINRICH J.C. and PEPPER D.W., "Flow visualization of natural convection in a differentially heated sphere", ASME Trans., Proceeding of the Winter Annual Meeting, San Francisco, 135-141 (1989).(2.1)
- HEINTZ J.M., BESSON J.J.M., RABARDEL L. and BONNET J.P., "Grain growth and densification study of β -Ta₂O₅", to be published in Ceram.Int. (1992).(5.14)
- HENCH L.L. and WEST J.K., "The sol-gel process", Chem.Rev., 90, 33-72 (1990).(1.16)
- HERRING C., "Effect of change of scale on sintering phenomena", J.Appl.Phys., 21 (4), 301-303 (1950).(5.20)
- HINDS W.C. "Growth by condensation", in "Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles", (Edited by J.Wiley and Sons), New York, 256-257 (1982).(A.22)
- HSU W.P., RONNQUIST L. and MATIJEVIC E., "Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds-2-cerium (IV)", Langmuir, 4 (1), 31 (1988).(1.5)
- HSUEH C.H., EVANS A.G., CANNON R.M. and BROOK R.J., "Viscoelastic stresses and sintering damage in heterogeneous powder compacts", Acta metall., 34 (5), 927-936 (1986).(5.13)
- HUTCHINS J. and MARSCHALL E., "Pseudosteady-state natural convection heat transfer inside spheres", Int.J. Heat Mass Transfer, 32 (11), 2047-2053 (1989).(2.3)
- INGEBRETHSEN B.J. and MATIJEVIC E., "Kinetics of hydrolysis of metal alkoxide aerosol droplets in the presence of water vapor", J. Colloid Interface Sci., 100 (1), 1-15 (1984).(3.18)
- INGEBRETHSEN B.J. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-2-Spherical particles of Aluminium hydrous oxide", J.Aerosol Sci., 11, 271-280 (1980).(1.53)
- INGEBRETHSEN B.J., MATIJEVIC E. and PARTCH R.E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-III-Mixed Titania/Alumina Colloidal Spheres", J.Colloid Interface Sci., 95 (1), 228-234 (1983).(1.56)
- ISHIKAWA T. and MATIJEVIC E., "Formation of monodispersed pure and coated spindle-type iron particles", Langmuir, 4, 26 (1988).(1.13)
- ISHIZAWA H., SAKURAI O., MIZUTANI N. and KATO M., "Preparation and formation mechanism of TiO₂ fine particles by spray pyrolysis of metal alkoxide", Yogyo-Kyokai-Shi, 93 (7), 382-386 (1985).(1.49)
- JACOBSON A.J., COLLINS B.M. and FENDER B.E.F., "A powder neutron and X-ray diffraction determination of the structure of Ba₃Ta₂ZnO₉ : An investigation of perovskite phases in the system Ba-Ta-Zn-O and the preparation of Ba₂TaCdO_{5.5} and Ba₂CeInO_{5.5}", Acta Cryst., B 32, 1083-1087 (1976).(4.15)
- JEAN J.H., "Chemical preparation of spherical lithium tantalate powder", J.Mat.Sci., 25, 2267-2273 (1990).(4.4)
- JOHNSON D.L., "General model for the intermediate stage of sintering", J.Am.Ceram.Soc., 53 (10), 574-577 (1970).(5.15)



KAGAWA M., HONDA F., ONODERA H. and NAGAE T., "The formation of ultrafine Al_2O_3 , ZrO_2 and Fe_2O_3 by the spray-ICP technique", *Mat.Res.Bull.*, 18, 1081-1087 (1983).(1.28)

KAGAWA M., KIKUCHI M. and OHNO R., "Preparation of ultrafine MgO by the spray-ICP technique", *J.Am.Ceram.Soc.*, 1, C7-C8 (1981).(1.29)

KANAPILLY G.M., RAABE O.G. and NEWTON G.J., "A new method for the generation of aerosols of insoluble particles", *Aerosol Sci.*, 1, 313-323 (1970).(1.47)

KANAPILLY G.M., TU K.W., LARSEN T.B., FOGEL G.R. and LUNA R.J., "Controlled production of ultrafine metallic aerosols by vaporization of an organic chelate of the metal", *J.Colloid Interface Sci.*, 65 (3), 533-547 (1978).(1.48)

KATZ J.L. and OSTERMIER B.J., "Diffusion cloud-chamber investigation of homogeneous nucleation", *J.Chem.Phys.*, 47 (2), (1967).(A.2)

KATZ J.L., "Condensation of a supersaturated vapor -I- The homogeneous nucleation of the n-alkanes", *J.Chem.Phys.*, 52 (9), 4733-4748 (1970).(A.6)

KATZ J.L., MIRABEL P., SCOPPA C. and VIRKLER T.L., "Condensation of a supersaturated vapor : The homogeneous nucleation of CCl_4 , CHCl_3 , CCl_3F and $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ", *J.Chem.Phys.*, 65, 382 (1976).(A.12)

KATZ J.L., SCOPPA C., KUMAR N.G. and MIRABEL P., "Condensation of a supersaturated vapor : The homogeneous nucleation of the n-alkyl benzenes", *J.Chem.Phys.*, 62, 448 (1975).(A.11)

KISS K., MAGDER J., VUKASOVICH M.S. and LOCKHART R.J., "Ferroelectrics of ultrafine particle size -I- Synthesis of titanate powders of ultrafine particle size", *J.Am.Ceram.Soc.*, 49 (6), 291-295 (1966).(4.10)

KLINCHIKOVA S.A., SALAMATIN B.A., PASHINKIN A.S., KOZYRKIN B.I. and GRIBOV B.G., "Saturated vapor pressure of niobium and tantalum alkoxy compounds", *Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved., Khim.Khim.Tekhnol.*, 19 (4), 585-586 (1976).(A.1)

KODAS T.T. and SOOD A., "Alumina powder production by aerosol process", in *Handbook of Science and technologie of Alumina Chemicals*, (Edited by HART L., American Ceramic Society Inc.) (1988).(1.39)

KODAS T.T., ENGLER E.M., LEE V.Y., JACOWITZ R., BAUM T.H., ROCHE K. and PARKIN S.S.P., "Aerosol flow reactor production of fine $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ powder : Fabrication of superconducting ceramics", *Appl.Phys.Lett.*, 52 (19), 1622-1624 (1988).(1.45)

KOFSTAD P., "Binary tantalum oxides", in "Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", (Edited by J.WILEY and Sons), New York, 193-202 (1972).(3.8)

KURTZ S.R. and GORDON R.G., "Chemical vapor deposition of doped titanium dioxide thin films", *Thin Solid Films*, 147 (2), 167-176 (1987).(3.3)

LA MER V.K. and DINEGAR R., "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 4847-4854 (1950).(1.1)

LANGE F.F., "Sinterability of agglomerated powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, 67 (2), 83-89 (1984).(5.7)

LEHOVEC K., "Lattice structure of β -Ta₂O₅", J. Less-Common Metals, 7, 397-410 (1964).(3.15)

LEVENDIS Y.A. and FLAGAN R.C., "Combustion of uniformly sized glassy carbon particles", Combust.Sci.Tech., 53, 117-136 (1987).(A.17)

LIVAGE J., HENRY M. and SANCHEZ C., "Sol-Gel chemistry of transition metal oxides", Prog.Solid State Chem., 18 (4), 259-341 (1988).(1.19)

MALIS T.F. and STEELE D., "Ultramicrotomy for materials science", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 199, 3-42 (1990).(3.20)

MATIJEVIC E. and SCHEINER P., "Ferric hydrous oxydes sols", J.Colloid Interface Sci., 63 (3), 509-524 (1978).(1.4)

MATIJEVIC E., "Colloid science of ceramic powders", Pure and Appl.Chem., 60 (10), 1479-1491 (1988).(1.9)

MATIJEVIC E., "Monodispersed colloids: art and science", Langmuir, 2, 12 (1986).(1.10)

MATIJEVIC E., "Monodispersed metal (hydrous) oxides - a fascinating field of colloid science", Acc.Chem.Res., 14, 22-29 (1981).(1.11)

MATIJEVIC E., BUDNIK M. and MEITES L., "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", J.Colloid Interface Sci., 61 (2), 302-311 (1977).(1.2)

Mc CLUSKEY R. and PARTCH R., "Coating of fine particles", "Center for Advanced Materials Processing", Clarkson University (Postdam - NY), Communication Interne, 26-29.(4.5)

Mc DONALD J.E., "Homogeneous nucleation of vapor condensation -I- Thermodynamic aspects", Am.J.Phys., 30 (12), 870-877 (1962).(A.7)

Mc DONALD J.E., "Homogeneous nucleation of vapor condensation -II- Kinetic aspects", Am.J.Phys., 31 (1), 31-41 (1963).(A.8)

Mc RAE D., MATIJEVIC E. and DAVIS E.J., "Chemical reactions in aerosols -II- The effects of various parameters on the bromination of 1-octadecene droplets", J.Colloid Interface Sci., 67 (3), 526-537 (1978).(3.16)

MINET J., LANGLAIS F. and NASLAIN R., "On the chemical vapour deposition of zirconia from ZrCl₄-H₂-CO₂-Ar gas mixture -II- An experimental approach", J. Less-Common Met., 132, 273-287 (1987).(1.32)

MOHAMMED M. and MORGAN D.V., "Tantalum oxide films for monolithic capacitor applications", Thin Solid Films, 176 (1), 45-53 (1989).(3.1)

MOSER R., "Growth of single crystals and polymorphism of Nb₂O₅ and Ta₂O₅", Schweiz.Mineral.Petrog.Mitt., 45 (1), 35-101 (1965).(3.11)

MOTTET B., PICHAVANT M., BENY J.M. and ALARY J.A., "Morphology of hydrothermally synthesized zirconia", J.Am.Ceram.Soc., en cours de parution.(1.36)

MOVILLIAT P., "Production et observation d'aérosols monodispersés - Application à l'étude de quelques propriétés physiques d'états dispersés", *Ann.Occup.Hyg.*, 4, 275-294 (1962).(1.51)

NEILSON M.L., HAMILTON P.M. and WALSH R.J., "Ultrafine metal oxides by decomposition of salts in flame", in *Ultrafine Particles*, (Edited by KUHN W.E., LAMPREY H. and SHER C.-Wiley and Sons), 181-195 (1963).(1.42)

NGUYEN H.V., OKUYAMA K., MIMURA T., KOUSSAKA Y., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Homogeneous and heterogeneous nucleation in a laminar flow aerosol generator", *J.Colloid Interface Sci.*, 119 (2), 491-504 (1987).(A.16)

NICOLAON G., COOKE D.D., DAVIS E.J., KERKER M. and MATIJEVIC E., "A new liquid aerosol generator -II- The effect of reheating and studies on the condensation zone", *J.Colloid Interface Sci.*, 35, 490-501 (1971).(1.57 et 3.19)

NISHIWAKI A., OKADA M., TAKADA N. and WATANABE H., "Optical properties of tantalum pentoxide and niobium pentoxide thin-film waveguides fabricated by MOCVD method", *Chubu Daigaku Kogakubu Kiyo*, 23, 37-43 (1987).(3.5)

OCANA M. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosol-V-Tin (IV) oxide", *J.Aerosol Sci.*, 21, 811-820 (1990).(1.54)

OCANA M. and MATIJEVIC E., "Well-defined colloidal tin (IV) oxide particles", *J.Mater.Res.*, 5 (5), 1083-1091 (1990).(1.6)

OCANA M. and SERNA C.J., "Continuous production of spherical strontium titanate at low temperature", *J.Mat.Sci.Let.*, 9, 772-773 (1990).(4.7)

OKUYAMA K., KOUSSAKA Y., WARREN D.R., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Homogeneous nucleation by continuous mixing of high temperature vapor with room temperature gas", *Aerosol Sci.Technol.*, 6, 15-27 (1987).(A.5)

PATANKAR S.V., "Numerical heat transfer and fluid flow", (Edited by Hemisphere), New York (1980).(2.8)

PERONIUS N. and SWEETING T.J., "On the correlation of minimum porosity with particle size distribution", *Powder Technology*, 42, 113-121 (1985).(5.2)

PESTHY A.J., FLAGAN R.C. and SEINFELD J.H., "Theory of aerosol formation and growth in laminar flow", *J.Colloid Interface Sci.*, 91 (2), 525-545 (1983).(A.15)

PICKLES D.G. and LILLEY E., "Ultramicrotoming of ceramic powders for electron microscopy", *J.Am.Ceram.Soc.*, 68 (9), C222-C223 (1985).(3.23)

PIERRE A.C., "Sol-gel processing of ceramic powders", *Ceram.Bull.*, 70 (8), 1281-1288 (1991).(1.18)

PREBENDE C., "Mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes", Thèse n°347, Université de Bordeaux I, 141 (1989).(2.11)

PROUHET S., GUETTE A. and LANGLAIS F., "An experimental kinetic study of boron nitride CVD from BF₃-NH₃-Ar mixtures", *Journal de Physique II*, 1, 119-126 (1981).(1.34)

PUYOO-CASTAINGS N., "Application de la méthode sol-gel à l'obtention de poudres précurseurs de céramiques de LiNbO_3 ou de LiTaO_3 ", Thèse n° 234, Université de Bordeaux I (1988).(4.3)

RABARDEL L., PUYOO-CASTAINGS N., DUBOUDIN F. and RAVEZ J., "Interêt des mesures dilatométriques pour l'étude comparative du frittage de poudres de LiNbO_3 et de LiTaO_3 obtenues par la méthode Sol-Gel ou par réaction à l'état solide", Calorimétrie et Analyse Thermique, 18, 35-37 (1987).(1.20)

REIST P.C., "Homogeneous nucleation - Kelvin's equation", in "Introduction to Aerosol Science", (Edited by Macmillan Publishing Co.), New York, 185 (1984).(A.20)

RHODES W.H., "Agglomerate and particle size effects on sintering Ytria-stabilized zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 64 (1), 19-22 (1981).(1)

RICHARD N., Rapport DRET n°89243 (1990).(2.7)

RIETVELD H.M., Acta Cryst., 22, 151-152 (1967).(4.16)

RING T.A., "Characterization, properties and processing of ceramic powders", Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials, (Edited by DUFOUR L.C. et al.), 459-484 (1989).(1.3)

ROSSIGNOL J.Y., "Sur les matériaux composites céramique-céramique à renfort bidirectionnel de fibres de carbone et à matrice hybride carbone-carbure ou carbone-nitride, élaborés par CVI", Thèse n°833, Université de Bordeaux I (1985).(1.35)

ROTH R.S., WARING J.L. and PARKER H.S., "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide -IV- The system Ta_2O_5 - Ta_2WO_8 ", J. Solid State Chem., 2, 445-461 (1970).(3.9)

ROY S.K. and SENGUPTA S., "Gravity-assisted melting in a spherical enclosure: effects of natural convection", Int.J. Heat Mass Transfer, 33 (6), 1135-1147 (1990).(2.2)

SACADA J.F., "Transferts de chaleur par convection", dans "Initiation aux transferts thermiques", (Edition CAST Techniques et Documentation), Paris, 185-266 (1980).(2.6)

SAPIESZKO R.S. and MATIJEVIC E., "Preparation of well defined colloidal particles by thermal decomposition of metal chelates-Iron oxides", J.Colloid Interface Sci., 74, 405-422 (1980).(1.46)

SCHMITT J.L., ZALABSKY R.A. and ADAMS G.W., "Homogeneous nucleation of toluene", J.Chem.Phys., 79 (9), 4496-4501 (1983).(A.10)

SLAMOVICH E.B., "The influence of microstructure on the sintering of polycrystalline ceramics", Ph.D. Thesis, University of California, Santa Barbara (1991).(5.10)

SLAMOVICH E.B. and LANGE F.F., "Densification behavior of single-crystal and polycrystalline spherical particles of zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 73 (11), 3368-3375 (1990).(5.6)

SMITH J.S., DOLLOFF R.T. and MAZDIYASNI K.S., "Preparation and characterization of alkoxy-derived SrZrO_3 and SrTiO_3 ", J.Am.Ceram.Soc., 53 (2), 91-95 (1970).(1.21)

SOHN H.Y. AND MORELAND C., "The effect of particle size distribution on packing density", Canadian Journal of Chemical Engineering, 46, 162-167 (1968).(5.3)

- SPROSON D.W., MESSING G.L. and GARDNER T.J., "Powder synthesis for electronic ceramics by evaporative decomposition of solutions", *Ceramurgia Int.*, 12 (1), 3-7 (1986).(1.41)
- TAINÉ J and PETIT J.P., "Transferts thermiques - Mécanique des fluides anisothermes", (Dunod Université, Bordas Edition) (1989).(2.5)
- TERAO N., "Structure des oxydes de tantale", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 6 (1), 21-34 (1967).(3.14)
- TSUCHIDA T. and KITAJIMA S., "Preparation of uniform zinc oxide particles by homogeneous precipitation from zinc sulfates and nitrates solutions", *Chem.Let.*, 1769-1772 (1990).(1.7)
- TURNER C.W., "Sol-gel process - Principles and applications", *Ceram.Bull.*, 70 (9), 1487-1490 (1991).(1.17)
- ULAN J.G., SCHOOLEY C. and GRONSKY R., "Microtomy of large particle zeolites for TEM", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 199, 153-156 (1990).(3.22)
- ULRICH G.D., "Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames", *Combust.Sci.Techno.*, 4, 47 (1971).(1.24)
- VERDON E., DEVALETTE M. and DEMAZEAU G., "Elaboration of cerium dioxide microcrystallites through solvothermal synthesis : effect of the nature of the solvent", *J.Am.Ceram.Soc.*, en cours de parution.(1.37)
- VISCA M. and MATIJEVIC E., "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols-I-Spherical particles of Titanium dioxide", *J.Colloid.Interface Sci.*, 68 (2), 308-319 (1979).(1.52)
- VIVEKANANDAN R., PHILIP S. and KUTTY T.R.N., "Hydrothermal preparation of Ba(Ti, Zr)O₃ fine powders", *Mat.Res.Bull.*, 22 (1), 99-108 (1986).(4.13)
- WAGNER P.E., STREY R., "Measurements of homogeneous nucleation rates for n-nonane vapor using a two-piston expansion chamber", *J.Chem.Phys.*, 80 (10), 5266-5275 (1984).(A.9)
- WARING J.L. and ROTH R.S., "Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide (System Ta₂O₅-TiO₂)", *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 72 A (2), 175-186 (1968).(3.10)
- WATANABE A. and IMAI Y., "Preparation of corrosion-resistant films by laser chemical vapor deposition", *Seramikkusu*, 25 (10), 945-949 (1990).(3.7)
- WATANABE K., TANIGAKI T. and WAKAYAMA S., "The properties of LPCVD SiO₂ film deposited by SiH₂Cl₂ and N₂O mixtures", *J.Electrochem.Soc.*, 128 (12), 2630-2635 (1981).(1.31)
- WEGENER P.P. and MIRABEL P., "Homogeneous nucleation in supersaturated vapors", *Naturwissenschaften*, 74, 111-119 (1987).(A.4)
- WEGENER P.P., CLUMPNER J.A. and WU B.J.C., "Homogeneous nucleation and growth of ethanol drops in supersonic flow", *Phys.Fluids*, 15, 1869 (1972).(A.13)
- WONG J., "Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics", *J.Appl.Phys.*, 51 (8), 4453-4459 (1980).(5.17)

WU B.J.C., WEGENER P.P. and STEIN G.D., "Condensation of sulfur hexafluoride in steady supersonic nozzle flow", J.Chem.Phys., 68 (1), 308 (1978).(A.14)

WU J.J. and FLAGAN R.C., "Onset of runaway nucleation in aerosol reactors", J.Appl.Phys., 61 (4), 1365-1371 (1987).(A.19)

YAMAGUCHI O., TOMIHISA D., SHIRAI M. and SHIMIZU K., "Formation and transformation of solid solutions in the system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ", J.Am.Ceram.Soc., 71 (5), C260-C262 (1988).(3.13)

YAMAGUCHI O., TOMIHISA D., UEGAKI T. and SHIMIZU K., "Formation and transformation of $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ - Solid solution in the system $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 70 (11), C335-C338 (1987).(3.12)

YAN M.F., "Advances in ceramics", (Edited by MESSING G.L., MAZDIYASNI K.S., McCAULEY J.W. and HABER R.A.), Westerville, 21, 635 (1987).(4)

YEH T.S. and SACKS M.D., "Effect of particle size distribution on the sintering of alumina", J.Am.Ceram.Soc., 71 (12), C484-C487 (1988).(5.22)

ZHANG S.C. and MESSING G.L., "Synthesis of solid, spherical Zirconia particles by spray pyrolysis", J.Am.Ceram.Soc., 73 (1), 61-67 (1990).(1.50)

ZHAO J. and HARMER M.P., "Effect of pore distribution on microstructure development - I- Matrix pores", J.Am.Ceram.Soc., 71 (2), 113-120 (1988).(5.18)

