République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et Technologie Département de Génie des Procédés Laboratoire des Silicates, Polymères et Nanocomposites (LSPN)

# THÈSE

# EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par

LOUAER Ali

Intitulée

Etude de la cinétique de cristallisation des céramiques piézoélectriques

de type 1-x (Ba<sub>y</sub> Ca<sub>1-y</sub>) TiO<sub>3</sub> - x Ba (Ti<sub>z</sub> Zr<sub>1-z</sub>) O<sub>3</sub>

Soutenue le :

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr. SATHA HamidProfesseurMr. CHAGUETMI SalemProfesseurMr. BOUDAREN ChawkiProfesseurMr. BOUDINE BoubekeurProfesseur

Univ. de 8 Mai 1945 Guelma Univ. de 8 Mai 1945 Guelma Univ. de Constantine 1 Univ. de Constantine 1 Président Encadreur Examinateur Examinateur

Année Universitaire : 2020/2021

Nédicace

Je dédie ce modeste travail :

# A ma Chère Mère

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis

de vivre ce jour.

Qu'elle trouve en moi la source de sa fierté

# A mes sœurs, leurs époux et leurs enfants

A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite

## A tous mes amis

Houssam, Oussama, Chemsou, Amer, .... Qui m'ont apporté affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.

# Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (**LSPN**), de l'Université 8 Mai 1945 Guelma.

À la lumière de ce travail, je tiens en premier lieu à remercier **ALLAH** Tout Puissant pour toutes les merveilles qu'il fait dans ma vie et pour m'avoir donné le courage, la force, la volonté et surtout la patience d'achever cette modeste contribution scientifique.

Je tiens tout d'abord, car il le mérite vraiment, à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur **CHAGUETMI Salem**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, qui m'a guidé avec patience au long de l'élaboration de ce travail, pour sa gentillesse et sa compréhension, pour ses précieuses aides qui ont judicieusement éclairé mon chemin vers l'aboutissement et la réussite à la concrétisation de ma thèse de Doctorat.

Je tiens également à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur LAYACHI **Abdelheq**, Maître de Conférences (A) à l'institut des Sciences et des Techniques Appliquée (ISTA), Université des Frères Mantouri Constantine 1, pour son aide, sa générosité, ses remarques et conseils précieux, ses accompagnements et ses éclairages techniques et pour tous les services qu'il m'a offerts. Je lui dois mes sincères remerciements. Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur SATHA Hamid directeur du laboratoire de recherche LSPN de l'Université 8 Mai 1945 Guelma et Responsable de la formation doctorale pour son aide, ses remarques et ses conseils précieux et pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur BOUDARENE Chawki et à Monsieur BOUDINE Boubakeur, Professeurs à l'Université des Frères Mantouri Constantine 1, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être parmi le jury.

Je n'oublie pas de remercier enfin tous ceux qui ont porté leur participation de près ou de loin pendant les années d'accomplissement de cette thèse, en particulier les membres du laboratoire **LSPN**, merci encore pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Merci....

#### Résumé

Dans cette étude, la cinétique de cristallisation de céramique piézoélectrique, 0,5 (Ba<sub>0,85</sub> Ca<sub>0,15</sub>) TiO<sub>3</sub> - 0,5 Ba (Zr<sub>0,1</sub> Ti<sub>0,9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT), synthétisée par réaction à l'état solide, a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans des conditions non isothermes et isothermes. En mode non isotherme, les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à ~ 1000°C avec différentes vitesses de chauffage (2,5, 5, 10 et 15°C / min), alors qu'en mode isotherme, ils ont d'abord été chauffés à 823,833 et 838 ° C avec une vitesse de chauffe de 30°C / min, puis maintenue à ces températures jusqu'à la fin de la cristallisation.

La courbe thermogravimétrique (TG) montre une perte de poids globale d'environ 15% pendant la décomposition thermique. L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a confirmé la formation d'une phase pérovskite pure pour l'échantillon calciné à 1000°C pendant 1 heure. Les images du microscope électronique à balayage (MEB) suggèrent une variation de taille des particules de l'échantillon calciné à 1000°C de 180 à 600 nm.

Les paramètres cinétiques de la cristallisation des poudres BCZT (facteur pré exponentiel (A), énergie d'activation ( $E\alpha$ ) et modèle cinétique ( $f\alpha$ )) ont été déterminés par des méthodes isoconversionnelles, l'analyse cinétique combinée et l'équation intégrale. L'application du modèle de Johnson – Mehl – Avrami dans des conditions isothermes donne un indice de croissance de 0,5 et une valeur moyenne de l'exposant d'Avrami de 2,5, indiquant une croissance des particules de BCZT par diffusion contrôlée avec un taux de nucléation constant.

**Mots-clés** : Céramiques piézoélectriques ; Réaction à l'état solide ; Calorimétrie différentielle à balayage ; Cinétique de cristallisation ; Diffusion contrôlée ; modèle d'Avrami.

#### Abstract

In this study, the crystallization kinetics of 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>- 0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT) piezoelectric ceramic, synthesized using conventional solid-state reaction, was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in isochronal and isothermal conditions. In isochronal mode, the samples were heated from the room temperature to ~ 1000°C with various heating rates (2.5, 5, 10 and 15°C/min), and in isothermal technique, they were firstly heated to 823,833 and 838°C with a heating rate of 30°C/min, then maintained at those temperatures until the completion of crystallization.

The Thermogravimetric (TG) curve shows an overall weight loss of approximately 15% during the thermal decomposition. The X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the formation of single perovskite phase for sample calcined at 1000°C. The Scanning Electron Microscope (SEM) images suggested that the particle size of the sample calcined at 1000°C for 1 hour ranged from 180 à 600 nm.

The kinetic parameters of BCZT powder crystallization (preexponential factor (*A*), activation energy ( $E\alpha$ ) and kinetic model ( $f\alpha$ )), were determined by isoconversional methods, combined kinetic analysis and integral equation. The application of Johnson–Mehl–Avrami model in isothermal conditions yields to a growth index of 0.5 and an average value of Avrami exponent of 2.5, indicating a growth of BCZT particles by diffusion-controlled mechanism with constant nucleation rate.

**Keywords**: Piezoelectric Ceramics; Solid state reaction; Differential scanning calorimetry; Crystallization kinetics; Diffusion-controlled; Avrami model.

#### الملخص

حركية التبلور للسير اميك الكهرواجهادي، المركب بتفاعل الحالة الصلبة، تمت در استها عن طريق المسح الحراري التفاضلي تحت ظروف متساوية وغير متساوية الحرارة. في الوضع غير المتساوي الحرارة، تم تسخين العينات من درجة حرارة الغرفة الى1000 درجة مئوية مع معدلات تسخين مختلفة (2.5,5,10 و 15 درجة مئوية/دقيقة)، بينما في الوضع المتساوي الحرارة، تم تسخينهم اولا حتى 823,833 و 838 درجة مئوية بسر عة تسخين تقدر ب 30 درجة مئوية/دقيقة ثم تثبث في هذه الدرجات حتى نهاية التبلور.

يُظهر منحنى الوزني الحراري فقدانًا للوزن يبلغ حوالي 15 ٪ أثناء التحلل الحراري. أكد تحليل حيود الأشعة السينية على تكوين طور البيروفسكايت النقي للعينة المكلسة في درجة حرارة 1000 درجة مئوية لمدة ساعة من الزمن. تشير صور مسح المجهر الإلكتروني إلى اختلاف في حجم الجسيمات للعينة المكلسة في درجة 1000 درجة مئوية من 180 الى 600 نانومتر.

المعلمات الحركية لتبلور مساحيق السيراميك الكهرواجهادي (عامل ما قبل الأسي، طاقة التنشيط والنموذج الحركي) تم تحديدها بالطرق المتساوية والتحليل الحركي المشترك والمعادلة المتكاملة. تطبيق نموذج جونسون- ماهل- افرامي في الظروف المتسوية الحرارة، اعطى مؤشر نمو بقيمة 0.5 ومتوسط قيمة عارض افرامي 2.5تشير إلى نمو جزيئات السيراميك الكهرواجهادي عن طريق الانتشار المتحكم فيه مع معدل نمو ثابت للنواة.

**الكلمات المفتاحية**: السير اميك الكهر واجهادي؛ تفاعل الحالة الصلبة؛ المسح الحراري التفاضلي؛ حركية التبلور؛ الانتشار المتحكم فيه؛ نموذج افر امي .

# Table des Matières

Abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	vi
Introduction Générale	

Introduction Générale	1
Références bibliographiques	5

# Chapitre I : Eléments bibliographiques

Introduction	8
I.1. Matériaux piézoélectriques	8
I.1.1. Piézoélectricité	8
a. Définition et historique	8
<b>b.</b> Coefficients piézoélectriques	10
I.1.2. Types des matériaux piézoélectriques	12
I.1.2.1. Céramiques piézoélectriques à structure Pérovskite	13
I.1.2.2. Elaboration des céramiques piézoélectriques	15
I.1.3. Application des matériaux piézoélectriques	15
I.2. Céramiques piézoélectriques sans plomb à base de BaTiO3 : passé,	
présent et les futures perspectives	16
I.2.1. Bref historique du développement du système BCZT	17
I.2.2. Mécanisme interne pour la réponse piézoélectrique élevée des céramiques	
<i>BCZ</i>	18
I.2.3. Amélioration des performances d'utilisation des céramiques BCZ	21
<b>a.</b> Voies de synthèse utilisées	21
<b>b.</b> Diverses techniques de frittage	22
<b>c.</b> Dopage avec des ions étrangers et/ou des composants secondaires	26
<b>d.</b> Contrôle de la taille des grains	28
Conclusion	29
Références bibliographiques	30

# Chapitre II : Cinétique à l'état solide

Introduction	
II.1. Les bases de la cinétique à l'état solide	
II.1.1. Lois de vitesse des réactions à l'état solide	•••••
II.1.2. Modes de l'étude cinétique à l'état solide	
II.1.2.1. Mode isotherme	•••••
II.1.2.2. Mode non-isotherme	
II.2. Equation générale et intégrale de la température	
II.3. Les modèles cinétiques à l'état solide	
II.3.1. Modèles de nucléation/croissance	
II.3.1.1. Nucléation	
a. Nucléation continue	
<b>b.</b> Nucléation à saturation de site	
c. Nucléation mixte	
d. Nucléation d'Avrami	
II.3.1.2. Croissance	
a. Croissance par diffusion contrôlée	
<b>b.</b> Croissance par interface contrôlée	•••••
<b>c.</b> Impact des domaines transformés(impingements) sur la croissance	
II.3.2. Modèle d'Avrami-Erofeev	•••••
II.4. Méthodes d'évaluation du modèle cinétique	
II.4.1. Evaluation du modèle cinétique par les méthodes "Model-Fitting"	
II.4.1.1. Méthode Model-Fitting linéaire	
a. Méthode différentielle directe	
<b>b.</b> Méthode Freeman-Carroll	
c. Méthode de Kissinger	
II.4.1.2. Méthodes Model-Fitting basées sur la méthodologie de Master Plots	
a. Master Plots issus de la forme différentielle	•••••
<b>b.</b> Master Plots issus de la forme intégrale	
c. Master Plots basés sur la combinaison des formes différentielle et intég	grale
II.4.2. Evaluation du modèle cinétique par la méthode ``Model-Free''	

II.4.2.1. Principe de base de la méthode	57
II.4.2.2. Les méthodes isoconversionnelles	57
a. Principe	57
<b>b.</b> Méthodes isoconversionnelles différentielles	59
<b>c.</b> Méthodes intégrales régulières	60
d. Méthodes intégrales itératives	61
II.4.2.3. L'approche de Malek	63
II.4.2.4. La méthode d'analyse cinétique combinée	63
<b>II.4.3.</b> Combinaison des Model-Fitting et Model-Free	67
Conclusion	68
Références bibliographiques	69

# Chapitre III : Techniques Expérimentales

Introduction	75
III.1. Elaboration des céramiques	75
III.1.1. Elaboration des poudres des céramiques	75
III.1.1.1. La synthèse par voie liquide (chimique)	76
<b>a.</b> Le procédé sol-gel	76
<b>b.</b> La synthèse par coprécipitation	76
c. La synthèse hydrothermale	76
III.1.1.2. La synthèse par voie solide	77
a. La voie solide par calcination	77
<b>b.</b> La voie solide par activation mécanique (broyage sec)	78
c. Inconvénients et Avantages de la voie solide	<b>79</b>
III.1.2. Elaboration des céramiques sous forme céramique massive	<b>79</b>
III.1.2.1. La mise en forme	<b>79</b>
III.1.2.2. Le frittage	80
III.1.3. Choix de la méthode de synthèse des poudres BCZT	81
III.1.3.1. Produits de départ	81
III.1.3.2. Pesée et agitation	82
III.1.3.3. Etuvage	82
III.1.3.4. Broyage	82

III.1.3.5. Calcination	82
III.2. Techniques des Caractérisation	83
III.2.1. Analyse thermique	83
<b>a.</b> Définition	83
<b>b.</b> Mode de programmation de la température	83
<b>c.</b> Appareillage	84
<b>d.</b> Etalonnage de la microbalance	85
e. Protocole opératoire	85
III.2.2. Caractérisation structurales et microstructurale des poudres calcinées	86
III.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	86
III.2.2.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
III.3. Protocole récapitulatif de l'étude cinétique de la cristallisation des céramiques	
BCZT	90
Conclusion	91
Références bibliographiques	<i>93</i>

# Chapitre IV : Caractérisations et cinétique de cristallisation

Introduction	95
IV.1. Synthèse des poudres et stabilité de la structure pérovskite	95
IV.1.1. Synthèse des poudres	
IV.1.2. Stabilité de la structure pérovskite	96
a. Condition d'électroneutralité	96
<b>b.</b> Condition Stæchiométrique	96
<b>c.</b> Condition Géométrique	96
IV.2. Caractérisations des poudres BCZT	97
IV.2.1. Décomposition thermique de la poudre BCZT non calcinée	<b>9</b> 7
IV.2.2. Analyse par diffraction des rayons X	<b>98</b>
IV.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	100
IV.3. Cinétique de cristallisation	100
IV.3.1. Cinétique non isotherme	100
IV.3.1.1. Degré de conversion	106
IV.3.1.2. Type du processus de cristallisation des poudres BCZT	103

a. Méthode de Friedman
<b>b.</b> Méthode de Kissinger – Akahira – Sunose
IV.3.1.3. Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT
a. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentielle
<b>b.</b> Le modèle cinétique
c. Fiabilité des paramètres cinétiques déterminés
IV.3.2. Cinétique isotherme
IV.3.2.1. Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT
a. Le modèle cinétique
<b>b.</b> L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentielle
IV.3.3. Mécanisme de croissance des particules BCZT
IV.3.3.1. L'exposant d'Avrami
IV.3.3.2. Le mécanisme de croissance
Conclusion
Références bibliographiques
Conclusion générale et perspectives

# Annexes

Annexe A	121
Annexe B	125

# Abréviations

DPK	Dihydrogèno-Phosphate de Potassium
PZT	Zircono Titanate de Plomb
<b>PVDF</b>	Poly Vinilydène De Fluorure
FMP	Frontière Morphotropique de Phase
<i>C-R-T</i>	Point Triple (Cubique- Rhomboédrique-Tétragonale)
TPP	Point Triple Polymorphique
RTGG	Technique Réactive de Croissance du Grain
SSR	<i>R</i> éaction à l'état solide
AFM	Microscopie à Force Atomique
PFM	Microscopie à Force Piézoélectrique
KJMA	Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami
ICTAC	Comité International de Calorimétrie et d'Analyse Thermique
<b>OFW</b>	Ozawa-Flynn-Wall
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
APV	Alcool Poly-Vinylique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
DSC	Calorimétrie Différentielle à balayage
DRX	Diffraction des Rayons X
ASTM	American Society for Testing and Materials 2000
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
JMA	Johnson–Mehl–Avrami

# Liste des Figures

# Chapitre I : Eléments bibliographiques

Figure I.1: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau céramique : a) Effet
direct <b>b)</b> effet inverse
Figure I.2: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité
Figure I.3 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque
Figure I.4: Une des représentations de la structure Pérovskite
Figure I.5: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO3
Figure I.6: Comparaison de la réponse piézoélectrique entre la céramique BCZT et
plusieurs piézocéramiques typiques sans plomb et à base de plomb
Figure I.7: Diagramme de phase pseudo-binaire de la céramique BCZT
Figure I.8: Diagramme de phase des céramiques PZT
Figure I.9: (a) Surfaces d'énergie libre d'une FMP de type tri-critique entre les
phases ferroélectriques tétragonale (T) et rhomboédriques (R). (b) Surfaces
d'énergie libre d'une FMP de type polymorphe traditionnel entre les phases
ferroélectriques tétragonale (T) et orthorhombiques (O)
Figure I.10: Images MEB des céramiques BCZT avec différentes tailles de grains
frittées dans différentes conditions, ( <b>a</b> ) SPS, 1120°C / 5 min, ( <b>b</b> ) - ( <b>d</b> ) frittage en deux
étapes : «1400°C / 1100°C/ 20 h », «1400°C / 1150°C / 20 h »et « 1400°C/ 1200°C /
20 h », respectivement ; (e) - (h) frittage conventionnel : 1450°C/2 h, 1450°C/4 h,
1450°C/10 h, 1500°C/4 h, respectivement
Figure I.11: Schéma de quatre types de techniques de frittage (frittage conventionnel,
frittage en deux étapes, frittage plasma étincelant et frittage micro-ondes)
Figure I.12 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions
donneurs ou accepteurs
Chapitre II : Cinétique à l'état solide

<i>Figure II.1: a)</i> Réactivité en phase homogène, <i>b)</i> Réactivité en phase hétérogène	39
Figure II.2 : Evolution de l'état d'avancement en fonction du temps en mode	
isotherme	41

Figure II.3: L'évolution de l'état d'avancement $\alpha$ d'une réaction en mode non-
isotherme
Figure II.4: Schéma récapitulatif des mécanismes mis en jeu lors des
transformations hétérogènes
<b>Figure II.5:</b> Courbes théoriques représentant le rapport $f(\alpha)/f(0,5)$ aux différents modèles cinétiques
<b>Figure II.6:</b> Représentation graphique des courbes théoriques de $g(\alpha)/g(0,5)$
<b>Figure II.7:</b> Représentation graphique des courbes théoriques de $f(\alpha)$ . $g(\alpha)/f(0,5).g(0,5)$
Figure II.8: Schéma représentant les équations de vitesses associées aux différentes
valeurs du taux de conversion $\alpha$ et aux intervalles de température $\Delta T$
<b>Figure II.9:</b> Détermination du modèle cinétique en utilisant les fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$
<b>Figure II.10:</b> Tracé théorique des fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ , pour différents modèles
cinétiques
Figure II.11: Comparaison des f (a) (points) correspondant aux mécanismes de
diffusion (a) et de nucléation-croissance (b) avec les équations de Sestak-Berggren
avec les paramètres n et m correspondants présentés dans le Tableau II.1 (traits
pleins)
Chapitre III : Techniques Expérimentales
Figure III.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques
Figure III ? Les mécanismes de transfert de matières lors du frittage (a)

Chapitre IV : Caractérisations et cinétique de cristallisation
Figure IV.1: Courbes TG-DSC des poudres BCZT non calcinées chauffées avec un
vitesse de chauffage de 10 ° C/min
Figure IV.2 : Diffractogrammes des poudres de BCZT calcinées de 600 à 1000 °
pendant 1 h
<b>Figure IV.3 :</b> Micrographies MEB de poudres de BCZT calcinées à 1000 ° C pendar
<i>l h</i>
Figure IV.4: (a) Courbes DSC et (b) pics de cristallisation des poudres de BCZT no
calcinées enregistrées à différentes vitesses de chauffage ( $\beta$ = 2,5, 5, 10 et 15 ° C
nin)
<b>Figure IV.5 :</b> Courbes <b>(a)</b> α-temps, <b>(b)</b> α-Température et <b>(c)</b> dα / dt-Températur
correspondant à la cristallisation du BCZT poudres
Figure IV.6: Courbes de relation entre (a) ln ( $d\alpha/dt$ ) $-1000/T$ , (b) ln ( $\beta/T^2\alpha$ ) $-1000/T$
à différents degrés de conversion. et <b>(c)</b> valeurs de l'énergie d'activation en fonctio
de $lpha$ , obtenues à partir de l'analyse isoconversionnelle de Friedman et KAS de
courbes expérimentales illustrées à la Figure (IV.5)
Figure IV.7: Courbes d'analyse cinétique combiné au moyen de l'équation (IV.5) de
courbes cinétiques expérimentales incluses dans la Figure (IV.5) de la cristallisatio
les poudres BCZT
<b>Figure IV.8:</b> Comparaison de certaines fonctions théoriques $f(\alpha)$ (tirets) normalisée
$\dot{a} = 0,5 [f(a) / f(0,5)]$ avec la fonction $f(a)$ résultant de l'analyse cinétique combiné
points) pour la cristallisation des poudres BCZT. Avrami-Erofeev A2, Avram
Erofeev A3, Mampel (Premier ordre) F1, Diffusion tridimensionnelle D3
<b>Figure IV.9 :</b> Courbes <b>(a)</b> α-Température et <b>(b)</b> dα / dt-Température correspondat
à la cristallisation des poudres BCZT (lignes pointillées) avec les courbe
reconstruites (simulées, S C) (lignes pleines) en utilisant les paramètres cinétique
obtenus par l'analyse cinétique combinée enregistrée à différentes vitesses d
chauffage (2,5, 5, 10 et 15 ° C / min)

Figure IV.11: Degré de conversion $\alpha$ en fonction du temps de maintien t pour les	
poudres BCZT à différentes températures de maintien	110
Figure IV.12: (a) g (a) en fonction du temps des modèles cinétiques les plus connus	
((R2, R3) interface contrôlée, (A2, A3) Avrami-Erofeev, (D2, D3) diffusion contrôlée	
bi et tridimensionnelle) pour la cristallisation des poudres BCZT et (b) en considérant	
le modèle Avrami-Erofeev A3 à diverses températures de maintien	112
Figure IV.13: Courbe du Logarithme de la constante de vitesse (ln (k)) en fonction	
de l'inverse de température de cristallisation des poudres BCZT	113
Figure IV.14: Diagrammes isothermes d'Avrami à différentes températures de	
maintien pour la cristallisation des poudres BCZT	114

# Liste des Tableaux

# Chapitre I : Eléments bibliographiques

<b>Tableau I.1</b> : Applications des matériaux piézo-électriques	16
Tableau I.2: Résultats de certains publications basées sur différentes voies de	
synthèse	23
Chapitre II : Cinétique à l'état solide	
<b>Tableau II.1:</b> Méthodes Model-Fitting linéaires les plus connues	54
Chapitre III : Techniques Expérimentales	
Tableau III.1: Les problèmes causés par la voie solide par calcination	<b>78</b>
Tableau III.2: Techniques principales d'analyse thermique	<i>83</i>
Chapitre IV : Caractérisations et cinétique de cristallisation	
Tableau IV.1: Résultats de calcul des conditions de stabilité de la structure pérovskite	
des poudres BCZT	<b>9</b> 7
Tableau IV.2: Données DSC non isothermes des poudres de BCZT à différentes	
vitesses de chauffage	101
Tableau IV.3 : Paramètres déterminés à partir des méthodes Friedman et KAS à	
différents degrés de conversion	106
Tableau IV.4 : Données isothermes et paramètres cinétiques de cristallisation des	
poudres BCZT	111

# Introduction générale

# Introduction générale

Vers les années 1940, la piézoélectricité des polycristaux a été découverte dans les céramiques pures du titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub> ou BT) **[1,2]**. Peu de temps après, les céramiques au zircono-titanate de plomb (Pb ( $Zr_{1-x}Ti_x$ ) O<sub>3</sub> ou PZT) ont été découvertes. Si nous comparons BT et PZT selon des aspects de plusieurs paramètres clés d'évaluation (coefficient piézoélectrique, température de Curie, facteur de couplage électromécanique, fréquence-température, etc.), nous pouvons conclure que le PZT semble posséder une meilleure facilité d'utilisation que BT. C'est ainsi que les céramiques BT ont été remplacées par leurs homologues, les PZT, dans presque toutes les applications piézoélectriques et, depuis, utilisées principalement comme matériaux diélectriques **[3]**.

Comme les piézocéramiques les plus largement utilisées, les PZT ont de nombreuses applications pratiques telles que dans les capteurs, transducteurs non saisonniers, récupérateurs d'énergie mécaniques, ...etc. **[4]**. En tant que tel, plus en plus du plomb a été libéré accompagné de l'augmentation exponentielle de son utilisation, ce qui en résulte un environnement de plus en plus pollué. Afin d'endiguer cette tendance et de restreindre l'utilisation de substrats toxiques dans les équipements électriques et électroniques, une législation de l'Union Européenne (Rohs. La directive 2002/95/CE) est entrée en vigueur en février 2003, qui exigeait que des métaux lourds tels que le plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent...etc. devront être remplacés par des substituants plus sûrs **[5]**. Sans aucun doute, les PZT sont dans le champ d'application de cette directive, bien qu'ils soient tolérés temporairement en raison de la non disponibilité d'une alternative admissible. Depuis lors, et sur la base de ce contexte, la recherche des céramiques sans plomb a été fleurie en espérant réaliser un processus des piézocéramiques aux PZT.

Dans l'ensemble, les céramiques sans plomb peuvent être classées en trois familles principales :  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN),  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  (NBT), et BaTiO\_3 (BT) [6-8]. Chaque système a attiré un groupe de chercheurs du monde entier en raison de ses avantages et caractéristiques uniques. Le système KNN présente une température de Curie élevée (Tc = 420°C), de bonnes propriétés ferroélectriques (Pr = 33  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>), et des grands facteurs de couplage électromécanique [9]. Cependant, il est difficile de réaliser un bon frittage pour ces systèmes dans des conditions atmosphériques, qui est due au faible point de fusion du KNbO<sub>3</sub> [10]. Le système NBT est également considéré comme un candidat prometteur des

céramiques piézoélectriques sans plomb parce qu'il montre de fortes propriétés ferroélectriques avec une polarisation résiduelle grande ( $Pr = 38 \ \mu C/cm^2$ ) et température de Curie élevée ( $Tc = 320^{\circ}C$ ). Pourtant, sa haute conductivité et son champ coercitif rendent le processus de poling difficile à suivre [**11**]. Le système BT, qui est le premier système polycristallin piézoélectrique découvert, a également attiré une large attention en raison de son facteur de couplage électromécanique relativement élevé et son coefficient piézoélectrique le plus haut ( $d_{33} \sim 190 \ pC/N$ ) parmi les systèmes sans plomb [**6,9**]. Mais, sa température de Curie intrinsèquement basse ( $Tc = 120^{\circ}C$ ) et les nombreuses transitions de phases polymorphiques restreignent sa plage de température d'utilisation [**1**].

Il est à noter que la plupart des céramiques (comme le titanate de baryum et PZT) sont basées sur la structure pérovskite **[12].** Ces matériaux très prometteurs jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseur) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). Les pérovskites ont des possibilités d'utilisations quasi universelles car il est possible de faire varier, dans des limites très larges, leurs propriétés **[13]**.

Il est reconnu que les propriétés physiques de BaTiO<sub>3</sub> peuvent être améliorées par l'ajout de dopants dans le site A ou / et B de sa structure pérovskite [**14-17**]. Les compositions piézoélectriques sans plomb à base de (Ba, Ca) - (Zr, Ti) O<sub>3</sub> ont attiré une grande attention en tant que substituts puissants des piézocéramiques PZT en raison de leurs propriétés piézoélectriques. Les propriétés particulières du système (Ba, Ca) - (Zr, Ti) O<sub>3</sub> sont sa sensibilité aux méthodes de traitement et de fabrication ainsi qu'à l'existence de frontière morphotropique de phase (FMP) très incurvées séparant les phases tétragonale (T) : Côté (Ba, Ca, Ti) O<sub>3</sub>, et rhomboédrique (R) : côté (Ba, Zr, Ti) O<sub>3</sub> [**18**]. Le changement du rapport de composition R / T influence fortement les propriétés électriques du système (Ba, Ca) -(Zr, Ti) O<sub>3</sub> [**17-20**].

Parmi les nombreux systèmes (Ba, Ca) - (Zr, Ti) O<sub>3</sub> sans plomb, le matériau piézocéramique,  $(Ba_{0.85} Ca_{0.15})$  -  $(Ti_{0.90} Zr_{0.10})$  O<sub>3</sub>, dénoté par BCZT, préparé par Liu et Ren en 2009 [21, 22], a attiré beaucoup d'attention et s'est révélé posséder un coefficient

piézoélectrique élevé ( $d_{33}$ ) par rapport au PZT ( $d_{33}$  de PZT = 500–600 pC / N, tandis que  $d_{33}$  de BCZT ~ 620 pC / N) [23].

Sur la base de la modification de la composition chimique, un certain nombre des chercheurs ont étudié le système (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>- (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub>. L'amélioration des propriétés piézoélectriques du BCZT a été attribuée à l'existence d'une frontière morphotropique de phase (FMP) à une température proche de la température ambiante. Une région FMP était située dans la composition 1-x (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) - x (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> pour x = 0,50 [**24**].

Les propriétés de ces matériaux fonctionnels sont le résultat du processus de cristallisation [25] et la connaissance de la cinétique de cristallisation permet une meilleure compréhension de la morphologie cristalline et des mécanismes impliqués et aide à prédire le comportement de cristallisation dans des conditions expérimentales extrêmes ou non testées [26].

La cinétique de cristallisation des solides nanocristallins est généralement étudiée par des méthodes d'analyse thermique telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) **[27,28]**, les méthodes de diffraction des rayons X (XRD), les techniques microscopiques et la rhéologie **[29]**. L'analyse DSC est basée sur la mesure du flux de chaleur dégagé par l'échantillon pendant le processus de cristallisation et peut être enregistré dans toutes les conditions de chauffage, y compris la vitesse de chauffage linéaire et isotherme conventionnelle ou d'autre profils de chauffage plus compliqués **[25]**.

Dans ce contexte, notre intérêt était d'étudier la cinétique du processus de cristallisation du matériau 0,5 (Ba<sub>0,85</sub> Ca<sub>0,15</sub>) TiO<sub>3</sub> - 0,5 Ba (Ti<sub>0,90</sub> Zr<sub>0,10</sub>) O<sub>3</sub>, préparé via une réaction à l'état solide et le mécanisme de croissance de ses particules à l'aide du DSC dans des conditions non isothermes et isothermes. Ceci permet d'exploiter les données cinétiques obtenues pour approfondir la compréhension des mécanismes provoquant des changements de propriétés lors de l'utilisation des substituants dans les sites A et / ou B de la structure pérovskite.

Cette thèse s'articule en quatre chapitres, dont le premier est consacré à des généralités sur les matériaux piézoélectriques, suivies d'une synthèse de la littérature relative aux piézocéramiques dont le système 0,5(Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>) TiO<sub>3</sub>-0,5 Ba (Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT).

Le deuxième chapitre traite la cinétique thermique à l'état solide, les bases fondamentales et les modèles cinétiques permettant d'atteindre le mécanisme réactionnel de la réaction. Il propose des différentes méthodes de calcul d'énergie d'activation et les procédures communément utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques des réactions à l'état solide.

Le chapitre trois décrit les procédés d'élaboration des céramiques et celui des matériaux étudiés dans cette thèse ainsi qu'un rappel bibliographique sur l'ensemble des techniques de caractérisations employées durant ce travail. Un organigramme résumant les étapes d'étude de la cinétique de cristallisation des matériaux en question est donné à la fin du chapitre.

Le dernier chapitre comporte les résultats expérimentaux de la caractérisation (décomposition thermique, diffraction des rayons X, Microscopie Electronique à Balayage) et de calcul des paramètres cinétique de cristallisation des poudres BCZT.

Enfin, on termine par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les perspectives envisageables à ce travail.

## **Références bibliographiques**

[1] Shrout, T. R., & Zhang, S. J. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? Journal of Electroceramics, 19(1), 113-126.

[2] Aksel, E., & Jones, J. L. (2010). Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators. Sensors, 10(3), 1935-1954.

[3] Ren, T. L., Zhao, H. J., Liu, L. T., & Li, Z. J. (2003). Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications. Materials Science and Engineering: B, 99(1-3), 159-163.

[4] Cross, E. (2004). Lead-free at last. Nature, 432(7013), 24-25.

[5] Jeong, C. K., Cho, S. B., Han, J. H., Park, D. Y., Yang, S., Park, K. I., ... & Lee, K. J. (2017). Flexible highly-effective energy harvester via crystallographic and computational control of nanointerfacial morphotropic piezoelectric thin film. Nano Research, 10(2), 437-455.

[6] Zhang, Y., Sun, H. J., & Chen, W. (2017). Li-modified (Ba<sub>0.99</sub> Ca<sub>0.01</sub>) (Zr<sub>0.02</sub> Ti<sub>0.98</sub>) O<sub>3</sub> lead-free ceramics with highly improved piezoelectricity. Journal of Alloys and Compounds, 694, 745-751.

[7] Rödel, J., Webber, K. G., Dittmer, R., Jo, W., Kimura, M., & Damjanovic, D. (2015). Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. Journal of the European Ceramic Society, 35(6), 1659-1681.

**[8]** Zhang, S. W., Zhang, H., Zhang, B. P., & Zhao, G. (2009). Dielectric and piezoelectric properties of (Ba<sub>0.95</sub> Ca<sub>0.05</sub>)(Ti<sub>0.88</sub> Zr<sub>0.12</sub>) O<sub>3</sub> ceramics sintered in a protective atmosphere. Journal of the European Ceramic Society, 29(15), 3235-3242.

[9] Panda, P. K. (2009). environmental friendly lead-free piezoelectric materials. Journal of materials science, 44(19), 5049-5062.

[10] Matsubara, M., Yamaguchi, T., Sakamoto, W., Kikuta, K., Yogo, T., & Hirano, S. I. (2005). Processing and piezoelectric properties of lead-free (K, Na) (Nb, Ta) O<sub>3</sub> ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 88(5), 1190-1196.

[11] Li, Y., Chen, W., Zhou, J., Xu, Q., Sun, H., & Xu, R. (2004). Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na<sub>0.5</sub> Bi<sub>0.5</sub>) TiO<sub>3</sub>–NaNbO<sub>3</sub> ceramics. Materials Science and Engineering: B, 112(1), 5-9.

**[12]** Jordan, T. L., & Ounaies, Z. (2001). Piezoelectric ceramics characterization (No. ICASE-2001-28). Institute for computer applications in science and engineering Hampton Va.

**[13]** Kahoul, F. (2013). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique (Thése de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).

[14] Thakur, O. P., Prakash, C., & James, A. R. (2009). Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. Journal of Alloys and Compounds, 470(1-2), 548-551.

[15] Wang, X., Yamada, H., & Xu, C. N. (2005). Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub> ceramics. Applied physics letters, 86(2), 022905.

[16] Chen, C. S., Tu, C. S., Chen, P. Y., Ting, Y., Chiu, S. J., Hung, C. M., ... & Chien, R.
R. (2014). Dielectric properties in lead-free piezoelectric (Bi<sub>0.5</sub> Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> single crystals and ceramics. Journal of crystal growth, 393, 129-133.

[17] Tuan, D. A., Tung, V., Chuong, T. V., Tinh, N. T., & Huong, N. T. M. (2015). Structure, microstructure and dielectric properties of lead-free BCT-xBZT ceramics near the morphotropic phase boundary.

[18] Bai, Y., Matousek, A., Tofel, P., Bijalwan, V., Nan, B., Hughes, H., & Button, T. W. (2015). (Ba, Ca) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics—the critical role of processing on properties. Journal of the European Ceramic Society, 35(13), 3445-3456.

[**19**] Xue, D., Zhou, Y., Bao, H., Gao, J., Zhou, C., & Ren, X. (2011). Large piezoelectric effect in Pb-free Ba (Ti, Sn) O<sub>3</sub>-x (Ba, Ca) TiO<sub>3</sub> ceramics. Applied Physics Letters, 99(12), 122901.

[20] Zhou, C., Liu, W., Xue, D., Ren, X., Bao, H., Gao, J., & Zhang, L. (2012). Triple-pointtype morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material—Ba(Ti<sub>0.8</sub> Hf<sub>0.2</sub>) O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub> Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub>. Applied Physics Letters, 100(22), 222910.

[21] Wang, P., Li, Y., & Lu, Y. (2011). Enhanced piezoelectric properties of  $(Ba_{0.85} Ca_{0.15})$   $(Ti_{0.9} Zr_{0.1}) O_3$  lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. Journal of the European Ceramic Society, 31(11), 2005-2012.

[22] Jaimeewong, P., Promsawat, M., Watcharapasorn, A., & Jiansirisomboon, S. (2016). Comparative study of properties of BCZT ceramics prepared from conventional and sol-gel auto combustion powders. Integrated Ferroelectrics, 175(1), 25-32.

[23] Louaer, A., Chaguetmi, S., Taibi, A., Layachi, A., & Satha, H. (2020). Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 ( $Ba_{0.85} Ca_{0.15}$ ) TiO<sub>3</sub>- 0.5 Ba ( $Zr_{0.1} Ti_{0.9}$ ) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction. Phase Transitions, 93(1), 116-133.

[24] Coondoo, I., Panwar, N., Amorín, H., Ramana, V. E., Algueró, M., & Kholkin, A. (2015). Enhanced piezoelectric properties of praseodymium-modified lead-free (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 98(10), 3127-3135.

[25] Gil-González, E., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Medina-Carrasco, S., Kupčík, J., Šubrt, J., ... & Pérez-Maqueda, L. A. (2018). Crystallization kinetics of nanocrystalline materials by combined X-ray diffraction and differential scanning calorimetry experiments. Crystal Growth & Design, 18(5), 3107-3116.

[26] Svoboda, R., & Málek, J. (2014). Crystallization kinetics of a-Se. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 115(1), 81-91.

[27] Málek, J. (2000). Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. Thermochimica Acta, 355(1-2), 239-253.

[28] Chen, B., Momand, J., Vermeulen, P. A., & Kooi, B. J. (2016). Crystallization kinetics of supercooled liquid Ge–Sb based on ultrafast calorimetry. Crystal Growth & Design, 16(1), 242-248.

[29] Orava, J., Greer, A. L., Gholipour, B., Hewak, D. W., & Smith, C. E. (2012). Characterization of supercooled liquid Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry. Nature materials, 11(4), 279-283.

# **Chapitre I**

# **Eléments Bibliographiques**

## Introduction

Les matériaux intelligents sont des matériaux qui subissent des transformations par des interactions physiques ou bien encore un matériau intelligent est un matériau qui sent un changement dans son environnement et s'adapte pour corriger ou éliminer un tel changement grâce à l'utilisation d'un système de rétroaction. Les matériaux piézoélectriques, matériaux électrostrictifs, matériaux magnétostrictifs, les fluides électro-rhéologiques sont quelques exemples des matériaux intelligents actuellement disponibles **[1]**.

## I.1. Matériaux piézoélectriques

#### I.1.1. Piézoélectricité

#### a. Définition et historique

La piézoélectricité est un effet linéaire qui est lié à la structure microscopique du solide. Certains matériaux céramiques deviennent électriquement polarisés quand ils sont tendus ; ce phénomène linéaire et réversible est appelé **l'effet piézoélectrique direct**. L'effet piézoélectrique direct est toujours accompagné par **l'effet piézoélectrique inverse** où un solide se déforme lorsqu'il est placé dans un champ électrique (**Figure I.1**).

L'origine microscopique de l'effet piézoélectrique est le déplacement des charges ioniques dans une structure cristalline. En l'absence de tension externe, la répartition des charges dans le cristal est symétrique et le moment dipolaire électrique net est nul. Toutefois, lorsqu'une contrainte externe est appliquée, les charges sont déplacées et la répartition des charges n'est plus symétrique. Une polarisation nette se développe et résulte en un champ électrique interne. Un matériau ne peut être piézoélectrique que si la structure cristalline n'a pas de centre de symétrie (**Figure I.2**).

La piézoélectricité est une propriété possédée par un groupe de matériaux, découverte en 1880 par **Pierre et Jacques Curie** durant des études de l'effet de la pression sur la génération des charges électriques par des cristaux tels que le Quartz, tourmaline, et le sel de Rochelle. En 1881, le terme "*piézoélectrique*" a d'abord été suggéré par **William Hankel**, et l'effet inverse a été déduit par **Lipmann** à partir des principes de thermodynamique. Trois décennies plus tard, les collaborations au sein de la communauté scientifique européenne ont établi le domaine de la piézoélectricité ; et en 1910, « **Lehrbuch der Kristallphysik** » de **Voigt** a été publié et est devenu un ouvrage de référence standard détaillant les relations électromécaniques complexes dans les cristaux piézoélectriques [2].

Cependant, la complexité de la science de la piézoélectricité a rendu difficile son développement jusqu'à quelques années plus tard. Langevin et al. [3] ont développé un transducteur piézoélectrique ultrasonique pendant la Première Guerre mondiale. Leur succès a ouvert des opportunités pour les matériaux piézoélectriques dans les applications sousmarins ainsi que dans d'autres applications telles que les transducteurs à ultrasons, microphones, accéléromètres, etc... En 1935, **Busch et Scherrer** découvraient la piézoélectricité dans le dihydrogènophosphate de potassium (DPK). La famille du DPK a été la première grande famille des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques à être découverte.

Pendant la Seconde Guerre mondiale, la recherche sur les matériaux piézoélectriques s'est étendue aux États-Unis, à l'Union soviétique et au Japon. Plus, jusqu'alors, la performance limitée de ces matériaux a entravé la commercialisation, mais cela a changé lorsque le titanate de baryum et du zircono titanate de plomb (PZT) ont été découverts dans les années 1940 et 1950 respectivement. Ces familles de matériaux présentaient des propriétés diélectriques et piézoélectriques très élevées. De plus, ils offraient la possibilité d'adapter leur comportement à des réponses et applications spécifiques par l'utilisation de dopants.

À partir de 1965, plusieurs entreprises japonaises se sont concentrées sur le développement de nouveaux processus et applications et l'ouverture de nouveaux marchés commerciaux pour les appareils piézoélectriques. Le succès de l'effort japonais a attiré d'autres pays et actuellement les besoins et les usages s'étendent des applications médicales au domaine des communications, aux applications militaires et au secteur d'automobile.

Une analyse de l'histoire ancienne de la piézoélectricité se trouve dans les travaux de W.G. Cady [4]. En 1971, Cook et Jaffe ont publié le livre « Piezoelectric Ceramics » [4] qui est encore l'un des ouvrages les plus référencés sur les matériaux piézoélectriques [1].



Figure I.1: Illustration des effets Piézoélectriques d'un matériau céramique:a) Effet directe b) effet inverse [5].



Figure I.2: Représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité [5].

## b. Coefficients piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique se manifeste par la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Trois types de coefficients interviennent :

- Des coefficients purement électriques.
- Des coefficients purement mécaniques.
- Des coefficients mixtes qui traduisent le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques.

## ✓ La constante piézoélectrique de charge d<sub>mn</sub>

Elle indique la charge produite par une force d'unité ou la déformation produite par un potentiel donné.

*Effet direct (à champ constant)*

$$d_{mn} = \frac{\text{densité de charge sur l'électrode normale à l'axe m}}{\text{contrainte suivant l'axe n}} \quad (C/N) \quad (I.1)$$

✤ Effet inverse (à effort constant)

$$d_{mn} = \frac{déformation \ relative \ suivant \ l'axe \ n}{champ \ électrique \ suivant \ l' \ axe \ m} \ (m \ / \ V)$$
(I.2)

#### ✓ La constante piézoélectrique de tension g<sub>mn</sub>

Elle indique le gradient de potentiel causé par un effort donné, ou réciproquement la contrainte produite par une densité de charge donnée.

*Effet direct (à induction constante)* 

$$g_{mn} = \frac{champ \, \acute{e}lectrique \, suivant \, l' \, axe \, m}{contrainte \, suivant \, l' \, axe \, n} \, (V.m \, / \, N) \tag{I.3}$$

✤ Effet inverse (à effort constant)

$$g_{mn} = \frac{déformation \ relative \ suivant \ l' \ axe \ n}{densité \ de \ charge \ sur \ l'électrode \ normale \ l'axe \ m} \ (m^2 \ C) \ (I.4)$$

Les deux indices des coefficients piézoélectriques (m, n) désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon [6].

## ✓ Coefficient de couplage électromécanique K

Les céramiques piézoélectriques sont également caractérisées par un coefficient de couplage électromécanique K. Il caractérise la qualité de la conversion électromécanique dans le matériau piézoélectrique [7] et donc l'aptitude de l'oscillateur à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique.

$$k^{2} = \frac{\acute{e}nergie\ transform\acute{e}e}{\acute{e}nergie\ fournie}$$
(I.5)

Ce coefficient varie en fonction de la géométrie des matériaux et de leur mode de vibration.

Dans notre cas le mode de vibration est radial (**Figure I.3**) et la céramique est sous forme d'un disque, alors les coefficients utiles sont : **Kp**, **d**<sub>31</sub>, **g**<sub>31</sub>.



Figure I.3 : Mode radial de vibration d'un échantillon sous forme de disque [8].

## ✓ Coefficient de surtension mécanique Q<sub>m</sub>

Le coefficient de surtension mécanique  $(Q_m)$ , appelé aussi facteur de qualité mécanique traduit les pertes mécaniques dans la céramique. Ce facteur est défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée pendant une période sur l'énergie dissipée pendant une période [8].

$$Qm = 2\pi \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$
(I.6)

### I.1.2. Types des matériaux piézoélectriques

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

**1 - Les céramiques :** la céramique (du grec keramikos, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation des matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les silicates. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les oxydes purs, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les sulfures ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques. Il faut, tout de même, distinguer deux types de matériaux :

✓ Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux), qui sont issues de matières premières naturelles (argile, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine) [9].

✓ Les céramiques techniques (associations métal-métalloïde), : ce sont le plus souvent des solutions binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite déformée [10], obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule). Les premières céramiques piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparues après 1945 [5,9].

2 - Les cristaux : découverts en 1949, nous citerons par exemple le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium). Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.

**3 - Les polymères** : découverts en 1969. Les films polymères semi-cristallins de type poly fluorure de vinilydène PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.

4 - Les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines [11].

#### I.1.2.1. Céramiques piézoélectriques à structure Pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (**CaTiO**<sub>3</sub>) identifié par le minéralogiste russe **L**. **A. Perovski**. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique **ABO**<sub>3</sub>. Il est à noter que la plupart des céramiques (comme le titanate de baryum et PZT) sont basées sur la structure pérovskite [1]. La maille prototype contient une seule molécule **ABO**<sub>3</sub> avec :

• A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).

• **B**, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance 6).

• O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe d'espace **Pm3m** où :

✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes,

- $\checkmark$  Les atomes **B** occupent les centres des cubes,
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les centres de faces,

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arrêtes du cube (Figure I.4)



-Origine en site B

Figure I.4: Une des représentations de la structure Pérovskite [12].



Figure I.5: Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO<sub>3</sub> [12].

LOUAER.A

On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés par un seul type de cation (BaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaTaO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, ...)

> Les pérovskites complexes dont l'un/ou les deux sites A ou B est /sont occupés par différents types de cations (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>, ...).

Dans la symétrie **Pm3m** les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex. : CaSnO<sub>3</sub>.

### I.1.2.2. Elaboration des céramiques piézoélectriques

La fabrication de la plupart des céramiques piézoélectriques massives commence par préparation de la poudre. La poudre est ensuite pressée aux formes et tailles requises, et qui sont à leur tour transformées en céramique mécaniquement forte et dense.

Les étapes les plus importants qui influencent les caractéristiques et les propriétés du produit sont la préparation des poudres, la calcination des poudres et le frittage. Les prochaines étapes sont l'usinage, électrodage et polarisation : application d'un champ électrique pour orienter les dipôles et induire la piézoélectricité.

La méthode de préparation de poudre la plus courante est la voie des oxydes mixtes (voie solide-solide). Dans ce processus, la poudre est préparée à partir d'un mélange stœchiométrique approprié d'oxydes des constituants. D'autres méthodes de traitement, y compris le traitement hydrothermal et les méthodes de coprécipitation, sont décrites dans les références **[13-15]**.

### I.1.3. Applications des matériaux piézoélectriques

On peut distinguer trois grandes classes d'applications selon l'effet piézoélectrique direct ou inverse (**Tableau I.1**).

Applications basées sur l'effet	Applications basées	Applications basées sur les
piézoélectrique	Sur l'effet piézoélectrique	deux effets
direct	inverse	
Générateurs d'impulsion	Transducteurs ultrasonores de	Transducteurs ultrasonores
haute tension :	puissant :	de faible puissance :
-Allumage des explosifs	-Perçages et soudage	-Contrôle non destructif
-Allumage des gaz	- ultrasonore Nettoyage	-Diagnostic médical
-Briquets	- ultrasonore	-Lignes à retard
	- Projecteur sonore	
Capteurs :	Dispositifs de positionnement :	
-Microphones,	-Contrôle des petits	Filtres électromécaniques
Hydrophones	mouvements en mécanique	
- Télécommandes	-Actuateurs pour	
Accélérâmes	positionnement des miroirs	
-Jauges et dureté de		
contraintes		
		Capteurs sonar
	Imprimante à jet d'encre	

 Tableau I.1 : Applications des matériaux piézo-électriques [12]

# I.2. Céramiques piézoélectriques sans plomb à base de BaTiO<sub>3</sub> : passé, présent et les futures perspectives

Incidemment, le BaTiO<sub>3</sub> n'est pas utilisé sous sa véritable forme chimique, mais des dopants ou des additifs sont utilisés pour modifier et améliorer ses propriétés fondamentales. Les propriétés électriques des solutions solides de Ba ( $Zr_xTi_{1-x}$ ) O<sub>3</sub> ont été étudiées de manière approfondie ; Cependant, la plupart des travaux portent sur la nature de la transition de phase, la dépendance de la constante diélectrique en fonction de la température ou le comportement des relaxeurs ferroélectrique des systèmes de composition x généralement supérieur à 0,15 [**16**].

D'autre part, il a été rapporté que la céramique Ba  $(Ca_xTi_{1-x})$  O<sub>3</sub> présentait une grande déformation piézoélectrique/électrostrictive [**17,18**]. Récemment, des constantes piézoélectriques élevées, d<sub>33</sub> = 200 ~ 600 pC / N, supérieures au PZT ont été obtenues dans les céramiques BaTiO<sub>3</sub> co-dopées par Zr et Ca [**19**].
#### I.2.1. Bref historique du développement du système BCZT

Comme il est mentionné ci-dessus, la piézoélectricité des céramiques polycristallines a d'abord été mise en jeu dans la céramique BaTiO<sub>3</sub> vers les années 1940, c'est-à-dire plus de 60 ans plus tard après la proposition initiale de la piézoélectricité du sel de **Rochelle**, **le quartz** et autres minéraux [20]. Cependant, la découverte et l'exploitation des céramiques piézoélectriques ont largement facilité les applications pratiques de l'effet piézoélectrique. Par exemple, le premier transducteur piézoélectrique a été développé à partir des céramiques BaTiO<sub>3</sub> au début des années 1950 [20,21].

En comparaison, ce qui limite le développement des céramiques piézoélectriques basées sur le BaTiO<sub>3</sub>, est principalement sa plage de température d'utilisation relativement faible (en raison de la Tc intrinsèquement basse) et le rendement électrique faible. Depuis environ 1957, ils ont donc été remplacés dans la plupart des applications piézoélectriques par les PZT, qui offre une gamme de température d'utilisation beaucoup plus large et une plus forte réponse piézoélectrique **[22]**.

Cependant, les matériaux piézoélectriques à base de plomb comme le PZT contiennent généralement plus de 60% de plomb (un toxique) en poids **[23,24]**. Ce désavantage fatal devient de plus en plus insupportable et force les chercheurs à trouver une composition sans plomb qui peut concurrencer le PZT. Ainsi, comme l'a déclaré **Eric Cross** : « l'avenir du champ piézoélectrique devrait être enfin sans plomb » **[25]**.

Dans le cadre de développement des céramiques piézoélectriques sans plomb, des travaux ont été rapporté en 2009 par le groupe de Ren [26]. Un coefficient piézoélectrique étonnamment élevé (~ 620 pC/N), obtenu en céramiques BCZT, dépasse même celle de plusieurs céramiques piézoélectriques typiques à base de plomb et sans plomb [26-29], tel que présenté dans la Figure I.6.

En raison de l'absence d'éléments volatiles dans la composition BCZT, ce système peut bien maintenir le rapport stœchiométrique présigné même après une calcination ou un frittage à haute température. En outre, la caractéristique écologique et les performances piézoélectriques gratifiantes font de cette composition un candidat potentiel pour les piézocéramiques sans plomb.

Le système BCZT a largement prêté l'attention, depuis sa première apparition, en raison de sa grande facilité d'utilisation et sa composition piézoélectrique respectueuse de l'environnement. En outre, une compréhension approfondie du mécanisme pour la haute

piézoélectricité de la céramique BCZT fournit également une nouvelle perspective dans le futur **[30]**.





#### I.2.2. Mécanisme interne de la réponse piézoélectrique élevée des céramiques BCZT

Parmi les céramiques sans plomb, le système BCZT présente le coefficient piézoélectrique le plus élevé, qui est même comparable ou supérieur à celui du système PZT (avec  $d_{33} = 500-600$  pC/N). Par exemple, la piézoélectricité des céramiques BCZT est supérieure à celle des céramiques PZT-5A et PZT-5H (deux piézocéramiques d'ingénierie les plus couramment utilisés).

Ainsi, il est assez important de mieux comprendre la nature intrinsèque de la piézoélectricité élevée des céramique BCZT pour guider davantage les futurs travaux des chercheurs.

Premièrement, la « frontière morphotropique de phase (FMP) » qui existe dans le diagramme de phase des céramiques PZT est illustré, comme le montre la **Figure I.7** et la **Figure I.8 [31]**.

Selon le point de vue de **Shrout** et **al**., les propriétés diélectriques et piézoélectriques élevées près des compositions de la FMP pourraient être attribuées au couplage entre deux

états énergétiques équivalents (phases tétragonale et rhomboédrique), ce qui entraîne une polaribilité accrue [27]. En fait, la frontière morphotropique de phase existe dans certains systèmes sans plomb, dont le schéma de diagramme de phase est présenté dans la **Figure I.9** (b1) [26].



Figure I.7: Diagramme de phase pseudo-binaire de la céramique BCZT [26].



Figure I.8: Diagramme de phase des céramiques PZT [26].



**Figure I.9:** (**a**) Surfaces d'énergie libre d'une FMP de type tri-critique entre les phases ferroélectriques tétragonale (T) et rhomboédriques (R). (**b**) Surfaces d'énergie libre d'une FMP de type polymorphe traditionnel entre les phases ferroélectriques tétragonale (T) et orthorhombiques (O) [**26**].

Comme il est indiqué, la caractéristique la plus importante du système BCZT repose sur le fait qu'il possède un point triple C-R-T (Cubique- Rhomboédrique-Tétragonale) dans le diagramme de phase, qui existe également dans de nombreux systèmes à base de plomb fortement piézoélectriques tels que PZT et PMN-PT [**26,32**]. En calculant le profil d'énergie libre (F) selon une symétrie Landau polynomial adaptée, **Ren** et **al**. avaient déjà donné l'explication de l'extraordinaire élévation des propriétés piézoélectriques et diélectriques du système BCZT. Comme le montre les **Figures I.9 (a2)** et (**a3**), l'énergie libre de la composition FMP  $x_{FMP}$  (=  $x_{TCR}$ ) de type tri-critique est isotrope, ce qui induit à son tour la disparition de la polarisation anisotropique [**26**]. Ainsi, il n'existe aucune barrière d'énergie pour la rotation de la polarisation entre la phase ferroélectrique tétragonale (T) et rhomboédrique (R).

En fait, pour une situation réelle, la composition FMP n'est pas exactement le point triple tri-critique (bien que ces deux points sont compositionnellement adjacente). Il existe donc une barrière énergétique assez petite, comme le montrent les **Figures I.9 (a4)** et **(a5)**. Pour comparaison, le diagramme schématique de la barrière énergétique pour les compositions traditionnelles de la FMP ou la TPP est révélée dans les **Figures I.9 (b2)** et **(b3)**. Comme on peut le voir, la barrière énergétique existe effectivement, bien que la piézoélectricité améliorée, qui est obtenue à proximité de la FMP ou région de transition de phase entre deux phases ferroélectriques, a été confirmée par diverses études, à la fois dans les systèmes à base de plomb et sans plomb **[33–36]**.

Selon les énoncés ci-dessus, la composition FMP de type tri-critique est au-delà de la composition FMP traditionnelle dans l'amélioration des propriétés piézoélectriques et diélectriques en raison de son barrière énergétique faible ou même nul pour la rotation de polarisation [26]. Espérant que l'exploration du mécanisme interne de cette composition pourrait être utile pour les futures conceptions de la composition des céramiques sans plomb [30].

#### I.2.3. Amélioration des performances d'utilisation des céramiques BCZT

Des nombreux chercheurs ont essayé d'améliorer encore les performances d'utilisation globale des BCZT, dans l'espoir d'accélérer son processus d'application pratique. Le dopage avec des ions étrangers ou / et un deuxième composant ; l'adoption de différentes techniques de frittage ; utilisation des voies de synthèse distinctes ; et le contrôle de la taille des grains sont parmi les approches les plus acceptées ces dernières années **[30]**.

#### a. Voies de synthèse utilisées

Diverses voies de synthèse, y compris la technique conventionnelle de réaction à l'état solide (SSR) [26,30,37–42], méthode au sol-gel [43–47], Co-précipitation d'oxalate [48], méthode au citrate [49,50], la technique réactive de croissance du grain (RTGG) [51–54], méthode de moulage de gel [55] ont toutes été utilisées dans l'élaboration des céramiques à base de BCZT. Parmi eux, la SSR est la plus universel. Dans cette partie, toutes les techniques mentionnées ci-dessus seraient touchées par des travaux représentatifs connexes. Le Tableau I.2 présente les principaux indicateurs de performance et les conditions de synthèse des céramiques BCZT pour certains travaux sélectionnés. Jusqu'à

présent, les céramiques BCZT pures fabriquées par la méthode de citrate n'ont pas encore été signalés.

À partir du Tableau I.1, plusieurs éléments essentiels devraient être soulignés :

✓ Les températures de calcination des méthodes chimiques sont beaucoup plus basses que celles de la SSR. Ce point devrait être de grande intérêt scientifique et industriel car réduire la température de calcination signifie moins de consommation d'énergie. Il s'agit également de la motivation des différentes approches qui ont été proposées pour réduire les températures de calcination ou/et de frittage **[56]**.

✓ Les performances électriques rapportées par différents groupes et documents sont discrètes (même pour la même voie de synthèse). Cette différence pourrait être attribuée à de nombreux aspects tels que différentes conditions de synthèse, matières premières, procédé de frittage etc. Par exemple, la réponse électrique est fortement influencée par la structure de phase (anatase ou rutile) de TiO<sub>2</sub> (type de matière première), comme l'a montré **Chao** et **al [57]**.

✓ La SSR est la méthode de synthèse la plus courante. En outre, le plus haut coefficient piézoélectrique obtenu par cette approche est autour de 650 pC/N [42].

✓ Les propriétés électriques des céramiques fabriquées par la méthode sol-gel sont comparables à ceux de SSR. Le coefficient piézoélectrique supérieur atteint par cette technique est 670 pC/N, ce qui est la valeur la plus élevée enregistrée pour cette composition [58]. Toutefois, en raison des températures de calcination et de frittage beaucoup plus faibles que celle de la méthode SSR, la méthode Sol-gel devrait être une approche plutôt prometteuse. Au-delà de ça, cette approche possède également plusieurs avantages potentiels, telle une meilleure homogénéité, une pureté chimique et une taille très fine des particules, qui ne peuvent pas être réalisé par la méthode SSR [44].

Un seul document mentionnait la fabrication des céramiques BCZT par la méthode en gel-casting. Les auteurs ont montré que les échantillons de cette méthode ont un coefficient piézoélectrique et de couplage électromécanique ( $d_{33} = 395$  pC/N, kp = 44%) mieux que celui des échantillons pressés sous pression conventionnels [55]. Il faut donc faire plus de travaux pour mieux comprendre cette approche [30].

#### b. Diverses techniques de frittage

Le système BaTiO<sub>3</sub> a été étudié profondément depuis sa découverte. Divers techniques de frittage ont été utilisées pour la fabrication de ce type de céramique citant par exemple : le frittage conventionnel, frittage par micro-ondes, frittage au plasma étincelant,

frittage en deux étapes etc. **[59-65]**. Cependant, la plupart des travaux sur les céramiques BCZT sont basées sur la technique de frittage conventionnel. Jusqu'à présent, d'autres techniques de frittage ont rarement été adoptées, bien que certains travaux aient été effectués **[66,67]**.

 Tableau I.2: Résultats de certains publications basées sur différentes voies de synthèse

 [30].

Méthode de	Température	Taille des	Température	<i>d</i> 33/ <i>k</i> <sub>p</sub>
synthèse	de Frittage	grains (µm)	de curie (°C)	(pc/N/%)
	$(^{\circ}C(h))$			
SSR	1400 (4)	-	~ 70	264/0.42
SSR	1540 (2)	~ 16	85	650/53
Sol-gel	1420 (6)	-	~ 95	504/56
Sol-gel	1430 (1-2.5)	~ 22	~ 75	670/57.8
Oxalate*	1450 (10)	30	~ 81	563/-
Citrate*	1500 (2)	-	72.9	336/40.1
Citrate*	1500 (2)	-	79.5	-
RTGG	1500 (4)	$16 \pm 2$	~ 90	462/47
RTGG	1500 (20)	~ 45	90	350/24
RTGG	1500 (6)	~ 18	78	470/44
Gel-casting	1500 (4)	-	-	395/44

Note : Oxalate \*: Oxalate Coprécipitation, Citrate \*: Méthode Citrate.

Dans le cadre des travaux de **Hao** et **al**, ils ont préparé des céramiques BCZT dont la taille des grains était comprise entre 0,4 et 32,2  $\mu$ m par trois méthodes différentes de frittage, le frittage au plasma étincelant, le frittage en deux étapes et le frittage conventionnel. Les images MEB des céramiques BCZT (avec différentes tailles de grain), frittées dans différentes conditions, sont présentées dans **la Figure I.10 [67]**.



Figure I.10: Images MEB des céramiques BCZT avec différentes tailles de grains frittées dans différentes conditions, (a) SPS, 1120°C / 5 min, (b) - (d) frittage en deux étapes : «1400°C / 1100°C/ 20 h », «1400°C / 1150°C / 20 h »et « 1400°C / 1200°C / 20 h », respectivement ; (e) - (h) frittage conventionnel : 1450°C / 2 h, 1450°C / 4 h, 1450°C / 10 h, 1500°C / 4 h, respectivement [67].

Ainsi, la dépendance des propriétés électriques à la taille des grains pourrait être étudiée systématiquement. Le graphique des diverses techniques de frittage est présenté dans la **Figure I.11 [67, 68]**.



Figure I.11: Schéma de quatre types de techniques de frittage (frittage conventionnel, frittage en deux étapes, frittage plasma étincelant et frittage micro-ondes) [30].

Comme on peut le voir, les temps de séjour de frittage en deux étapes, frittage au plasma étincelant et frittage par micro-ondes sont beaucoup plus courts que celui du frittage conventionnel, et qui génèrent des grains beaucoup plus petits. Ainsi, une conclusion pourrait être extraite que les différents techniques de frittage devraient induire des microstructures distinctes (granulométrie, densité, etc.) et aussi influenceraient les performances électriques. Pour la céramique BaTiO<sub>3</sub>, il a été bien démontré que la technique de frittage appropriée est assez importante pour obtenir une meilleure performance électrique **[30, 59–65,68]**.

Pendant plusieurs décennies, le coefficient piézoélectrique du BaTiO<sub>3</sub> était bien connu pour être autour de 190 pC/N **[4,68]**. Cependant, des performances électriques extrêmement élevées ont été rapporté par certains chercheurs récemment **[30, 59,61,63,64]**. Par exemple, des valeurs de d<sub>33</sub> élevées de 370-460 pC/N ont été rapportées dans des céramiques préparées par frittage par micro-ondes, frittage en deux étapes et procédé de frittage en plasma par étincelles **[68-70]**. Selon ces rapports, le domaine ferroélectrique nanométrique joue un rôle crucial dans l'amélioration de la réponse piézoélectrique.

Par rapport au frittage conventionnel, les frittages par micro-ondes et en deux étapes présentent plusieurs avantages typiques tel qu'une densification élevée, une taille petite des grains et une petite taille de domaine etc. **[59,61]**. En outre, le procédé de frittage en plasma étincelant est également favorable pour la miniaturisation des domaines ferroélectriques et l'amélioration des propriétés piézoélectriques **[70]**. Ainsi, sur l'ensemble, les dimensions des domaines ferroélectriques des céramiques qui ont été frittés par tous ces trois nouveaux types de frittage sont généralement très petits (à l'échelle nanométrique). Cette caractéristique est également la principale cause de l'amélioration spectaculaire des propriétés piézoélectriques par les nouvelles technologies de frittage. Par exemple, une structure de domaine fin qui est composé de 90° des domaines de 60-70 nm de largeur a été révélée par la microscopie de force atomique (AFM) et la microscopie à force piézoélectrique (PFM) dans les travaux de **Zou** et **al**, ce qui démontre bien que les domaines de petite structure contribuent à améliorer les propriétés piézoélectriques **[71]**.

Comme il est expliqué ci-dessus, les nouvelles technologies de frittage ont de bons effets à la fois sur le BaTiO<sub>3</sub> et les céramiques à base de plomb. Ainsi, pour faire progresser la recherche de la céramique BCZT, il n'y a pas de raison pour laquelle ces nouveaux techniques de frittage ne sont pas adoptés. En fait, l'amélioration des propriétés électriques pourraient être anticipées **[30]**.

#### c. Dopage avec des ions étrangers et/ou des composants secondaires

Depuis la sortie du travail du groupe **Ren**, de nombreuses céramiques à base de BaTiO<sub>3</sub> modifiées  $((Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3, (Ba_{0.99}Ca_{0.01})(Zr_{0.02}Ti_{0.98})O_3, (Ba_{0.93}Ca_{0.07})(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3, Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3, (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3 \dots etc.) ont été préparés [72–76].$ 

Le dopage des céramiques piézoélectriques avec des ions et/ou un deuxième composant a longtemps été considéré comme une approche efficace pour améliorer les performances d'utilisation. Selon des études antérieures, cette approche fonctionne bien dans la céramique à base de plomb **[20,30,77–80]**.

Pour les céramiques sans plomb et selon des travaux réalisés sur les variations du coefficient piézoélectrique et le facteur de couplage électromécanique en fonction de la teneur en dopants dans les céramiques BCZT, on peut déduire que la variation des performances électriques entre les différents travaux est plutôt évidente, même pour la même composition. Par exemple, pour les céramiques BCZT dopées par 1 mol% de MnO<sub>2</sub>, les valeurs de d<sub>33</sub> et de kp déclarées par Lin et al sont jusqu'à 277 pC/N et 30,3 %, respectivement. Cependant, ils sont seulement ~ 80 pC/N et 15% (la composition de l'échantillon de BCZT dopées par 1 mol% de MnO<sub>2</sub>), rapporté par Jiang et al [30].

# > Types des dopants

Habituellement, le type de dopage pourrait être déterminé par l'emplacement des ions, simplement en comparant la valence des ions dopants avec +2 (site A) et +4 (site B). Pour certains ions particuliers, il est possible pour eux d'occuper à la fois un site A et un site B. **Cui** et **a**l. ont déjà démontré ce phénomène en introduisant le Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la céramique BCZT [**81**]. Les ions Y<sup>3+</sup> occupent le site B (Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>) à 0,02-0,04% ajout en poids enY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour agir comme des ions accepteurs, puis occupent un site A (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) à 0,06-0,10 % ajout en poids pour agir comme des ions donneurs. Ainsi, la tendance de variation des propriétés électriques pourrait être prédite en déterminant les emplacements d'occupation des ions dopants dans les céramiques BCZT.

Le facteur de tolérance, qui est d'environ un pour les céramiques de structure pérovskite stable, est un autre indice pour juger l'emplacement des dopants. Le facteur de tolérance de Goldschmidt pour les pérovskites est défini par l'équation **[82,83]** :

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2} + (r_B + r_O)}$$
(I.7)

On s'attend à ce que si l'incorporation dans un site entraîne un facteur de tolérance beaucoup plus proche de l'unité que l'incorporation dans l'autre partie, alors le premier serait préférable au second **[84]**.

Suivant leur rayon ionique et leur valence, les dopants sont généralement classés en trois catégories :

#### > Substitution par un dopant isovalent

Elle diminue généralement la température de Curie  $T_C$ , augmente la permittivité  $\mathcal{E}_r$  et le caractère ionique de la maille et enfin stabilise la structure.

# Substitution par un dopant accepteur dont la valence est inférieure à celle du site qu'il remplace

Elle provoque la création de lacunes d'oxygène (**Figure I.12**) induisant une contraction de la maille, augmente le facteur de qualité Q, le champ coercitif  $E_C$  et diminue les pertes diélectriques tanô, la permittivité  $\varepsilon_r$  et le coefficient de couplage électromécanique k. Ce sont des matériaux dits **durs**. Ils seront surtout intéressants pour des applications de forte puissance grâce à une meilleure stabilité sous des champs élevés. Cette stabilité peut s'expliquer par une réduction du mouvement des parois de domaines.

# > Substitution par un ion de valence supérieure à l'ion substitué

Il est dit donneur et provoque la création de lacunes en Baryum en site A. les pertes diélectriques tan $\delta$ , la permittivité  $\varepsilon$ r et le coefficient de couplage k augmentent. Il en résulte une diminution du facteur de qualité Q, de champ coercitif  $E_C$  et de la température de Curie  $T_C$ . Ce sont des matériaux qui ont un caractère dit **doux**. Ces matériaux sont surtout intéressants pour la conception des actionneurs et des transducteurs de faible puissance (contrôle non destructif, échographie...etc.) et de large bande.

Le choix du dopant est donc lié principalement au domaine d'application visé pour le matériau.



Figure I.12 : Défauts créés dans le réseau PZT après substitution par des ions donneurs ou accepteurs [7].

En conclusion et comme l'ont montré les études précédentes, trois exigences principales (propriétés électriques gratifiantes, température de curie relativement élevée et température de frittage la plus basse possible) devrait être satisfaites pour pousser les céramiques sans plomb à base de BCZT vers des meilleures applications en vie réelle [**30**]. Les températures de calcination/frittage pourraient être abaissées par l'introduction de certains éléments particuliers (CuO, LiF, Cao-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> etc.), qui a été démontré par les précédents études [**30,85,86**]. En outre, la température de Curie pourrait être poussé vers des températures plus élevées par le l'introduction de certains composants secondaires comme  $Sr(Cu_{1/3}Ta_{2/3})$  O<sub>3</sub> [**87**].

# d. Contrôle de la taille des grains

Comme il est bien connu, les performances d'utilisation des céramiques piézoélectriques est largement tributaire de la microstructure (taille des grains cristallins, densité, etc.). Selon les études précédentes, la taille des grains semble avoir une influence plus importante sur les valeurs de la constante piézoélectrique de charge d<sub>33</sub> que sur la densité

**[88]**. Pour cette raison, le contrôle de la taille des grains est considéré comme un paramètre plutôt crucial dont il faut s'intéresser durant le processus de fabrication.

# Conclusion

À partir de ce qui précède, nous pouvons conclure que les performances d'utilisation et la protection de l'environnement ont ensemble un impact sur le développement des céramiques piézoélectriques. La céramique piézoélectrique BCZT est considérée comme un candidat prometteur pour le remplacement des systèmes piézoélectriques à base de plomb en raison de sa grande facilité d'utilisation et sa composition respectueuse de l'environnement. En outre, une compréhension approfondie du mécanisme interne de la piézoélectricité élevée des céramiques BCZT offre également une nouvelle perspective pour les futurs travaux des chercheures.

# **Références bibliographiques**

[1] Jordan, T. L., & Ounaies, Z. (2001). Piezoelectric ceramics characterization (No. ICASE-

2001-28). Institute for computer applications in science and engineering Hampton Va.

[2] Born, M. (1915). Dynamik der kristallgitter (No. 4). BG Teubner.

[3] Langevin, P. (1950). Oeuvres scientifiques.

[4] Jaffe Jr, B., Cook, W. R., & Jaffe, H. (1971). Book Review: Piezoelectric ceramics, London and New York: Academic Press, 317 pp. J. Sound Vibr., 20, 562-563.

[5] Louanes, H. (2013). Etude des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire :  $(Pb_{0.98}Ca_{0.02})$  ( $Zr_{0.52}Ti_{0.8}$ ) 0.98 ( $Cr_{3.5}$ ,  $Ta_{5.5}$ ) 0.02 O<sub>3</sub> effet du dopage (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).

[6] Guiffard, B. (1999). Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluorure (Thèse de doctorat, Lyon, INSA).

[7] Boucher, E. (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substitues et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Thèse de doctorat, Lyon, INSA).

[8] Kahoul, F. (2013). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique (Thése de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).

[9] Bonnefille, R. (1996). Technique de l'ingénieur.

[10] Mrharrab, L., Ababou, Y., & Elbasset, S. S. A. (2015). Elaboration et caractérisation des composés de structure pérovskite de formule Pb ( $X_{0.20}Ti_{0.80}$ ) O<sub>3</sub> (X= La, Mg, Mn, Ca, Cu, Bi et V)

[11] Hamza, L. (2011). Étude, élaboration et caractérisation des céramiques piézoélectriques (Thèse de doctorat, Université de Constantine).

**[12]** Kharief, A. (2012). Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite  $Pb_{1-x}La_zCa_x$  [(Zr<sub>Y</sub> Ti<sub>1-Y</sub>) 0.75 (Sb) 0.25] O<sub>3</sub>. Mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine, Algérie.

[13] Zhou, Q. F., Chan, H. L. W., & Choy, C. L. (1997). Nanocrystalline powder and fibres of lead zirconate titanate prepared by the sol-gel process. Journal of materials processing technology, 63(1-3), 281-285.

[14] Ounaies, Z., Varadan, V. K., & Varadan, V. V. (1994, May). Sol-gel and microwave processing of PZT materials for sensor and actuator applications. In Smart Structures and

Materials 1994: Smart Materials (Vol. 2189, pp. 413-422). International Society for Optics and Photonics.

**[15]** Whitman, J. P. (1993). Hydrothermal Preparation and Fabrication of Lead Zirconate Titanate (PZT) Ceramics. the Pennsylvania State University.

[16] Sakabe, Y., Wada, N., Hiramatsu, T., & Tonogaki, T. (2002). Dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with CaO. Japanese journal of applied physics, 41(11S), 6922.

[17] Scholz, J. R. (2009). Aging Rates In PZT Ferroelectrics With Mixed Acceptor-Donor Dopants.

[18] Kendig, K. L., & Miracle, D. B. (2002). Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy. Acta Materialia, 50(16), 4165-4175.

**[19]** Adhikari, P., Mazumder, R., & Sahoo, G. K. (2016). Electrical and mechanical properties of 0.5 Ba  $(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-0.5$  (Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub> (BZT–BCT) Lead free ferroelectric ceramics reinforced with nano-sized Al2O3. Ferroelectrics, 490(1), 60-69.

[20] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. Journal of the American Ceramic Society, 82(4), 797-818.

[21] Trainer, M. (2003). Kelvin and piezoelectricity. European journal of physics, 24(5), 535.

[22] Berlincourt, D. (1981). Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications. The Journal of the Acoustical Society of America, 70(6), 1586-1595.

[23] Hollenstein, E., Davis, M., Damjanovic, D., & Setter, N. (2005). Piezoelectric properties of Li-and Ta-modified (K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub>) Nb O<sub>3</sub> ceramics. Applied Physics Letters, 87(18), 182905.

[24] Sun, H., Zhang, Y., Liu, X., Liu, Y., & Chen, W. (2015). Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered Ba<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>Zr<sub>0.02</sub>Ti<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> lead-free ceramics. Ceramics International, 41(1), 555-565.

[25] Cross, E. (2004). Lead-free at last. Nature, 432(7013), 24-25.

[26] Liu, W., & Ren, X. (2009). Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. Physical review letters, 103(25), 257602.

[27] Shrout, T. R., & Zhang, S. J. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? Journal of Electroceramics, 19(1), 113-126.

[28] Zhang, Q. M., & Zhao, J. (1999). Electromechanical properties of lead zirconate titanate piezoceramics under the influence of mechanical stresses. IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, 46(6), 1518-1526.

[29] Torah, R. N., Beeby, S. P., & White, N. M. (2004). Experimental investigation into the effect of substrate clamping on the piezoelectric behaviour of thick-film PZT elements. Journal of Physics D: Applied Physics, 37(7), 1074.

[30] Zhang, Y., Sun, H., & Chen, W. (2018). A brief review of Ba (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>) O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.</sub>
<sup>3)</sup> TiO<sub>3</sub> based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 114, 207-219.

[**31**] Damjanovic, D. (2005). Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. Journal of the American Ceramic society, 88(10), 2663-2676.

[**32**] Cox, D. E., Noheda, B., Shirane, G., Uesu, Y., Fujishiro, K., & Yamada, Y. (2001). Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems. Applied Physics Letters, 79(3), 400-402.

[33] Dai, Y., Zhang, X., & Zhou, G. (2007). Phase transitional behavior in K 0.5 Na 0.5 Nb O 3–Li Ta O 3 ceramics. Applied physics letters, 90(26), 262903.

[**34**] Guo, Y., Kakimoto, K. I., & Ohsato, H. (2005). (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>) NbO<sub>3</sub>–LiTaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. Materials Letters, 59(2-3), 241-244.

[**35**] Chen, W., Li, Y., Xu, Q., & Zhou, J. (2005). Electromechanical properties and morphotropic phase boundary of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. Journal of Electroceramics, 15(3), 229-235.

[**36**] Choi, S. W., Shrout, T. R., Jang, S. J., & Bhalla, A. S. (1989). Morphotropic phase boundary in Pb (Mg<sub>13</sub>Nb<sub>23</sub>) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system. Materials Letters, 8(6-7), 253-255.

[37] Chaiyo, N., Cann, D. P., & Vittayakorn, N. (2015). Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric  $xBaZrO_3 - (0.25-X)$  CaTiO<sub>3</sub>-0.75 BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Journal of materials science, 50(18), 6171-6179.

[**38**] Wu, J., Wang, Z., Zhang, B., Zhu, J., & Xiao, D. (2013). Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti0.90Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> lead-free ceramics with a sintering aid of MnO. Integrated Ferroelectrics, 141(1), 89-98.

[**39**] Zhang, Y., Glaum, J., Ehmke, M. C., Bowman, K. J., Blendell, J. E., & Hoffman, M. J. (2015). The ageing and de-ageing behaviour of (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub> Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. Journal of Applied Physics, 118(12), 124108.

[40] Li, Q., Ma, W., Ma, J., Meng, X., & Niu, B. (2016). High piezoelectric properties of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> ceramics. Materials Technology, 31(1), 18-23.

[41] Wu, J., Xiao, D., Wu, W., Chen, Q., Zhu, J., Yang, Z., & Wang, J. (2011). Role of room-temperature phase transition in the electrical properties of (Ba, Ca) (Ti, Zr) O<sub>3</sub> ceramics. Scripta Materialia, 65(9), 771-774.

**[42]** Wang, P., Li, Y., & Lu, Y. (2011). Enhanced piezoelectric properties of  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})$  O<sub>3</sub> lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. Journal of the European Ceramic Society, 31(11), 2005-2012.

**[43]** Wu, J., Wu, Z., Mao, W., & Jia, Y. (2015). The photoluminescence indicating compositional changes of  $Er3+-doped (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$  piezoelectric ceramics. Materials Letters, 149, 74-76.

[44] Praveen, J. P., Karthik, T., James, A. R., Chandrakala, E., Asthana, S., & Das, D. (2015).Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics.Journal of the European Ceramic Society, 35(6), 1785-1798.

[45] Yan, X., Gao, F., Peng, B., & Liu, Z. (2014). Grain growth, densification and electrical properties of lead-free piezoelectric ceramics from nanocrystalline (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) (Ti<sub>0.90</sub>  $Zr_{0.10}$ )O<sub>3</sub> powder by sol–gel technique. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25(5), 2220-2226.

[46] Castkova, K., Maca, K., Cihlar, J., Hughes, H., Matousek, A., Tofel, P., ... & Button, T.
W. (2015). Chemical Synthesis, Sintering and Piezoelectric Properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>
Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 98(8), 2373-2380.

**[47]** Wang, Z., Wang, J., Chao, X., Wei, L., Yang, B., Wang, D., & Yang, Z. (2016). Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of (Ba <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub>) (Ti <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub>) O<sub>3</sub> ceramics prepared by different methods. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27(5), 5047-5058.

[48] Bharathi, P., & Varma, K. B. R. (2014). Grain and the concomitant ferroelectric domain size dependent physical properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> ceramics fabricated using powders derived from oxalate precursor route. Journal of Applied Physics, 116(16), 164107.
[49] Liu, X., Zhu, M., Chen, Z., Fang, B., Ding, J., Zhao, X., ... & Luo, H. (2014). Structure and electrical properties of Li-doped BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> lead-free ceramics prepared by citrate method. Journal of alloys and compounds, 613, 219-225.

[**50**] Liu, X., Chen, Z., Wu, D., Fang, B., Ding, J., Zhao, X., ... & Luo, H. (2015). Enhancing pyroelectric properties of Li-doped (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>) (Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics by optimizing calcination temperature. Japanese Journal of Applied Physics, 54(7), 071501.

**[51]** Zhao, Z., Li, X., Dai, Y., Ji, H., & Su, D. (2016). Highly textured Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by reactive template grain growth process. Materials Letters, 165, 131-134.

[**52**] Bai, W., Chen, D., Li, P., Shen, B., Zhai, J., & Ji, Z. (2016). Enhanced electromechanical properties in< 00l>-textured (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>) (Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> lead-free piezoceramics. Ceramics International, 42(2), 3429-3436.

**[53]** Hu, G., Xu, B., Yan, X., Li, J., Gao, F., Liu, Z., ... & Sun, H. (2014). Fabrication and electrical properties of textured Ba (Zr<sub>0.2</sub> Ti<sub>0.8</sub>) O<sub>3</sub>– (Ba<sub>0.7</sub> Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub> ceramics using platelike BaTiO<sub>3</sub> particles as templates. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25(4), 1817-1827.

[54] Ye, S. K., Fuh, J. Y. H., & Lu, L. (2012). Structure and electrical properties of < 001> textured (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) (Ti<sub>0.9</sub> Zr<sub>0.1</sub>) O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. Applied Physics Letters, 100(25), 252906.

[55] Xiong, W. (2016). (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> Ceramics Synthesized by a Gel-Casting Method. Journal of Electronic Materials, 45(8), 4005-4009.

[56] Guo, J., Guo, H., Baker, A. L., Lanagan, M. T., Kupp, E. R., Messing, G. L., & Randall, C. A. (2016). Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics. Angewandte Chemie International Edition, 55(38), 11457-11461.

**[57]** Chao, X., Wang, J., Wang, Z., Zhang, T., Yang, Z., & Li, G. (2016). The enhancing performance of (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub> ceramics by tuning anatase–rutile phase structure. Materials Research Bulletin, 76, 450-453.

[58] Li, J., Sun, X., Zhang, X., Chen, Q., Peng, Z., & Yu, P. (2013). Synthesis and characterization of sol-gel derived (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub> Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>- XCuO ceramics. physica status solidi (a), 210(3), 533-537.

[59] Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., & Tsurekawa, S. (2006). Piezoelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics with high performance fabricated by microwave sintering. Japanese journal of applied physics, 45(9S), 7405.

[60] Takeuchi, T., Tabuchi, M., Kageyama, H., & Suyama, Y. (1999). Preparation of dense BaTiO<sub>3</sub> ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society, 82(4), 939-943.

**[61]** Karaki, T., Yan, K., & Adachi, M. (2007). Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering. Japanese Journal of Applied Physics, 46(10S), 7035.

[62] Deng, X., Wang, X., Wen, H., Kang, A., Gui, Z., & Li, L. (2006). Phase transitions in nanocrystalline barium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering. Journal of the American Ceramic Society, 89(3), 1059-1064.

**[63]** Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., Matsuta, K., Qiu, J., & Tsurekawa, S. (2005). Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering. Japanese journal of applied physics, 45(1L), L30.

**[64]** Huan, Y., Wang, X., Fang, J., & Li, L. (2013). Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by two-step sintering. Journal of the American Ceramic Society, 96(11), 3369-3371.

**[65]** Hoshina, T., Kigoshi, Y., Hatta, S., Takeda, H., & Tsurumi, T. (2009). Domain contribution to dielectric properties of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, 48(9S1), 09KC01.

[**66**] Yan, X., & Peng, B. (2015). Microstructure and electrical properties of  $(Ba_{0.85} Ca_{0.15})$  (Zr<sub>0.10</sub> Ti<sub>0.90</sub>) O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. Journal of materials science: materials in electronics, 26(12), 9649-9653.

[67] Hao, J., Bai, W., Li, W., & Zhai, J. (2012). Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 95(6), 1998-2006.

**[68]** Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., & Tsurekawa, S. (2008). Considerations for BaTiO<sub>3</sub> ceramics with high piezoelectric properties fabricated by microwave sintering method. Japanese Journal of Applied Physics, 47(11R), 8468.

**[69]** Karaki, T., Yan, K., Miyamoto, T., & Adachi, M. (2007). Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO<sub>3</sub> nanopowder. Japanese Journal of Applied Physics, 46(2L), L97.

[70] Shen, Z. Y., & Li, J. F. (2010). Enhancement of piezoelectric constant d<sub>33</sub> in BaTiO<sub>3</sub> ceramics due to nano-domain structure. Journal of the Ceramic Society of Japan, 118(1382), 940-943.

[71] Zou, T., Wang, X., Wang, H., Zhong, C., Li, L., & Chen, I. W. (2008). Bulk dense finegrain (1-x) BiScO<sub>3</sub>-x PbTiO<sub>3</sub> ceramics with high piezoelectric coefficient. Applied physics letters, 93(19), 192913.

[72] Zhang, Y., Sun, H., & Chen, W. (2015). Influence of cobalt and sintering temperature on structure and electrical properties of  $Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$  ceramics. Ceramics International, 41(7), 8520-8532.

**[73]** Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., & Zang, G. (2011). High piezoelectric d<sub>33</sub> coefficient of lead-free (Ba<sub>0.93</sub> Ca<sub>0.07</sub>)(Ti<sub>0.95</sub> Zr<sub>0.05</sub>) O<sub>3</sub> ceramics sintered at optimal temperature. Materials Science and Engineering: B, 176(1), 65-67.

[74] Zhang, Y., Sun, H., Chen, W., & Li, Y. (2015). Modification of the structure and electrical properties of  $(Ba_{0.95} Ca_{0.05})$  (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O <sub>3</sub> ceramics by the doping of Mn ions. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26(12), 10034-10043.

[75] Zhang, Y., Sun, H., & Chen, W. (2016). Improved electrical properties of low-temperature sintered Cu doped (Ba<sub>0.99</sub> Ca<sub>0.01</sub>) (Zr  $_{0.02}$  Ti  $_{0.98}$ ) O<sub>3</sub> ceramics. Journal of Electronic Materials, 45(10), 5006-5016.

[76] Coondoo, I., Panwar, N., Amorín, H., Alguero, M., & Kholkin, A. L. (2013). Synthesis and characterization of lead-free 0.5 Ba (Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>) O<sub>3</sub>-0.5 (Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub> ceramic. Journal of Applied Physics, 113(21), 214107.

[77] Chu, S. Y., Chen, T. Y., Tsai, I. T., & Water, W. (2004). Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device. Sensors and Actuators A: Physical, 113(2), 198-203.

[78] Hou, Y., Zhu, M., Gao, F., Wang, H., Wang, B., Yan, H., & Tian, C. (2004). Effect of  $MnO_2$  addition on the structure and electrical properties of Pb ( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) 0.20 ( $Zr_{0.50}Ti_{0.50}$ ) 0.80O<sub>3</sub> ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 87(5), 847-850.

**[79]** Hou, Y. D., Chang, L. M., Zhu, M. K., Song, X. M., & Yan, H. (2007). Effect of Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> addition on the dielectric and piezoelectric responses in the low-temperature sintered 0.5 PZN–0.5 PZT systems. Journal of applied physics, 102(8), 084507.

[80] J. Yoo, C. Lee, Y. Jeong, K. Chung, D. Lee, D. Paik, Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition, Mater. Chem. Phys. 90 (2005) 386–390.

[81] Cui, Y., Liu, X., Jiang, M., Zhao, X., Shan, X., Li, W., ... & Zhou, C. (2012). Lead-free (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>) O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. Ceramics International, 38(6), 4761-4764.

**[82]** Roth, R. S. (1957). Classification of Perovskite and Other ABOs-Type Compounds. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 58, 75-88.

[83] Shannon, R. D. (1967). Synthesis of some new perovskites containing indium and thallium. Inorganic Chemistry, 6(8), 1474-1478.

**[84]** Tsur, Y., Dunbar, T. D., & Randall, C. A. (2001). Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub>. Journal of Electroceramics, 7(1), 25-34.

[**85**] Cui, Y., Liu, X., Jiang, M., Hu, Y., Su, Q., & Wang, H. (2012). Lead-free (Ba <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub>-Ba (Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub>) O<sub>3</sub>-xwt% CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering. Journal of materials science: materials in electronics, 23(7), 1342-1345.

[**86**] Lai, Y., Zeng, Y., Tang, X., Zhang, H., Han, J., Huang, Z., & Su, H. (2016). Effects of CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass additive on the microstructure and electrical properties of BCZT lead-free ceramic. Ceramics International, 42(11), 12694-12700.

[87] Wu, Y., Liu, X., Zhang, Q., Jiang, M., Liu, Y., & Liu, X. (2013). High piezoelectric coefficient of  $(Ba_{0.85} Ca_{0.15})$   $(Ti_{0.90} Zr_{0.10})O_3$ - Sr  $(Cu_{1/3} Ta_{2/3})$  O<sub>3</sub> ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 24(12), 5199-5203.

[**88**] Bai, Y., Matousek, A., Tofel, P., Bijalwan, V., Nan, B., Hughes, H., & Button, T. W. (2015). (Ba, Ca) (Zr, Ti) O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics—the critical role of processing on properties. Journal of the European Ceramic Society, 35(13), 3445-3456.

# Chapitre II

# Cinétique à l'état solide

# Introduction

De nombreuses transformations à savoir l'oxydation, la décomposition, la sublimation, la fusion, les transformations polymorphiques, etc. peuvent se produire lorsqu'un matériau solide est soumis à un chauffage. Ces transformations sont accompagnées d'un changement de masse et/ou d'enthalpie et peuvent générer ou non des produits volatiles [1]. Les réactions à l'état solide sont très étudiées en sciences des matériaux, en particulier l'examen de leur cinétique et l'identification des mécanismes qui les gouvernent afin d'optimiser, à grande échelle, les différents processus mise en jeu [2, 3].

# II.1. Les bases de la cinétique à l'état solide

La cinétique chimique a pour rôle d'attribuer un modèle mathématique permettant d'expliquer et de prédire la vitesse de transformation d'un système chimique donné. Les bases fondamentales de la cinétique chimique, conçue dans la dernière moitié du 19<sup>ème</sup> siècle **[4, 5]**, se sont fondées sur la loi d'action de masse pour établir les constantes d'équilibre et les équations de vitesse.

En 1884, la relation empirique entre la constante de vitesse k et la température a été introduite par Van't Hoff [6] et ensuite approuvée par Arrhenius en 1889 [7] et qui a ainsi proposé la relation empirique connue sous son nom :

$$k = A. e^{-Ea/_{RT}}$$
(II.1)

Où, **A** est le facteur pré-exponentiel (s<sup>-1</sup>), **Ea** est l'énergie d'activation (J.mol<sup>-1</sup>), **T** est la température (K) et **R** est la constante des gaz parfait (8,32 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

Les concepts de la cinétique chimique ont ainsi été développés pour les réactions homogènes en phase gazeuse. Ultérieurement, ils ont été confirmés par la théorie des collisions en 1917 [8]. Ces mêmes concepts ont été étendus à la phase liquide et prouvés par la théorie de l'état de transition [9], et ils ont ensuite été pris comme base pour l'étude de la cinétique à l'état solide [10].

La majorité des principes utilisés dans la cinétique en phase hétérogène sont issus des lois qui gouvernent les transformations en phase homogène. Toutefois, leur application est différente en raison de la différence qui existe entre les trois états de la matière : gaz, liquide et solide.

#### II.1.1. Lois de vitesse des réactions à l'état solide

La vitesse d'une réaction en phase homogène est exprimée par une grandeur physique décrivant la totalité du système, comme la concentration molaire, la fraction molaire ou la pression partielle des différents constituants. Dans ce cas, l'équation de vitesse s'écrit comme suit :

$$\frac{dc}{dt} = k(T)f(c) \qquad (II.2)$$

Avec t est le temps de la réaction, C est la concentration molaire, k(T) est la constante de vitesse et f(c) est le modèle cinétique décrivant le mécanisme de la réaction.

L'expression précédente utilise la concentration C qui est généralement mesurée pour l'étude cinétique en phase liquide. Cependant, dans la cinétique à l'état solide, la concentration n'a pas de signification à cause de l'inhomogénéité du système, et la réactivité n'est pas identique au sein même du solide. La **Figure II.1** schématise la différence entre la distribution des sites dans les phases homogène et hétérogène.





Dans le cas idéal, un cristal parfait ne contient pas d'imperfections (défauts) et donc possède une réactivité minimale. Cependant, dans la réalité, les cristaux parfaits sont très rares et la plupart des réseaux cristallins contiennent des défauts facilitant leur dégradation quand ils sont soumis au chauffage. A l'état solide, les réactions se produisent donc souvent au niveau des défauts de structure, des surfaces du cristal, de ses arêtes et sommets **[12]**.

La cinétique à l'état solide peut alors être étudiée par les méthodes d'analyse thermique en mesurant une des propriétés de l'échantillon lorsqu'il est soumis au chauffage **[13]**. Si une réaction met en jeu une perte de masse, la cinétique de cette réaction sera étudiée par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Dans le cas des réactions sans perte de masse, la chaleur est la propriété mesurable. Les données de la perte de masse ou de la chaleur sont converties en taux de conversion ou en état d'avancement de la réaction noté,  $\alpha$ . Ce taux de conversion est compris entre 0 et 1.

Dans le cas d'une analyse thermogravimétrique, la fraction de conversion  $\alpha$  à tout moment *t* est définie par :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \tag{II.3}$$

Où m<sub>o</sub> est la masse de l'échantillon à l'état initial,  $m_t$  est la masse de l'échantillon au cours du temps t, et m<sub> $\infty$ </sub> est la masse de l'échantillon à l'état final.

Dans le cas d'une analyse DSC ou ATD, la fraction de conversion s'écrit en fonction de l'aire du pic engendré lors de la transformation thermique et est définie comme suit :

$$\alpha = \frac{Aire_t}{Aire_{\infty}}$$
(II.4)

Avec Aire<sub>t</sub> est la surface du pic de l'échantillon depuis le point initial jusqu'au temps t, et Aire<sub> $\infty$ </sub> est la surface totale du pic.

En utilisant les fractions de conversion précédentes, l'expression de vitesse à l'état solide s'écrira comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad (II.5)$$
$$g(\alpha) = k(T)t \qquad (II.6)$$

Où  $f(\alpha)$  est le modèle différentiel de la réaction et  $g(\alpha)$  est le modèle intégral de la réaction. La relation entre les deux formes est exprimée par l'équation (7) suivante :

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$
 (II.7)

#### II.1.2. Modes de l'étude cinétique à l'état solide

Il existe deux approches pour étudier la cinétique à l'état solide et qui sont couramment utilisés pour obtenir les données expérimentales lors d'une analyse thermique. Il y a le mode isotherme et le mode non-isotherme **[14]**.

#### II.1.2.1. Mode isotherme

Ce mode est similaire à celui utilisé en cinétique homogène, où la concentration est mesurée en fonction du temps. Dans ce cas, l'étude cinétique consiste à maintenir l'échantillon à une température constante donnée et examiner le changement du comportement en fonction du temps par le prélèvement d'un ensemble de points d'avancement de la réaction ( $\alpha$ -temps) comme le montre la **Figure II.2**.



Figure II.2 : Evolution de l'état d'avancement en fonction du temps en mode isotherme [14].

#### II.1.2.2. Mode non-isotherme

Dans ce mode, appelé également mode dynamique et généralement commun dans la cinétique à l'état solide **[15, 16]**, les échantillons sont soumis à une variation de température en fonction du temps suivant une vitesse de chauffe linéaire  $\beta$  avec :

$$T = To + \beta t$$
 et donc  $\beta = \frac{dT}{dt}$  (II.8)

Où  $T_0$  est la température initiale,  $\beta$  est la vitesse de chauffe en (°C.min<sup>-1</sup>) et T est la température à l'instant t. Sachant que la vitesse d'avancement de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$
(II.9)

La relation (II.5) peut également s'écrire comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E\alpha}{RT}} f(\alpha) \qquad (\text{II.10})$$

La cinétique en mode non-isotherme s'effectue à plusieurs vitesses de chauffe (au moins trois). L'état d'avancement de la réaction  $\alpha$  en fonction de la température T est le plus souvent de type sigmoïdal, comme représenté dans la **Figure II.3**.





Le déplacement des thermogrammes vers les hautes températures, en augmentant la vitesse de chauffe est relié au phénomène de résistance au transfert de chaleur ou à la hystérésis thermique. A faible vitesse de chauffe, les particules du solide sont graduellement chauffées provoquant un transfert de chaleur effective et efficace vers la portion centrale des particules. Quand la vitesse de chauffe augmente, le gradient de température entre la surface et le centre de la particule devient plus grand et le degré de contrôle du phénomène de diffusion devient plus

important, renforçant ainsi l'effet d'inertie thermique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de dégradation **[17, 18]**.

# II.2. Equation générale et intégrale de la température

L'équation fondamentale différentielle de la cinétique à l'état solide exprimée dans l'équation (**II.5**) est applicable à tout programme de température, isotherme et/ou non isotherme. Après séparation des variables et l'intégration de l'équation (**II.5**) on aura :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = A \int_0^t exp\left[-\frac{E_a}{RT(t)}\right] dt \qquad \text{(II.11)}$$

Pour une vitesse de chauffe constante  $\beta$  l'équation (**II.11**) devient :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] dT \qquad (II.12)$$

La partie droite de l'équation (**II.12**) est appelée intégrale de la température. En remplaçant Ea/RT par x on aura :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_{x}^{x0} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE_{\alpha}}{\beta R} p(x)$$
(II.13)

L'évaluation de l'expression de l'intégrale de température p(x) n'a pas de solutions analytiques, elle s'effectue par approximation. Les approximations développées peuvent être classées en deux types [19]. Le premier type se base sur l'expression exponentielle suivante :

$$p(x) = \frac{\exp(-a.x+b)}{x^k}$$
(II.14)

Avec *a*, *b* et *k* sont des constantes,

Le deuxième type d'approximations de p(x) est appelé approximation rationnelle et il s'écrit sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}) = \frac{\exp(-\boldsymbol{x})}{\boldsymbol{x}^2} \boldsymbol{h}(\boldsymbol{x}) \tag{II.15}$$

Avec h(x) est l'approximation rationnelle et est sous la forme d'un ratio de polynômes [19].

# II.3. Les modèles cinétiques à l'état solide

Un modèle cinétique est une description mathématique de ce qui se passe expérimentalement à l'échantillon lors de sa transformation thermique. De nombreux modèles ont été proposés pour les réactions à l'état solide. Certains d'entre eux sont basés sur des approches liées aux propriétés mécaniques de la matière, tandis que d'autres sont des approximations mathématiques sans base théorique.

Contrairement aux lois de vitesse de la cinétique homogène qui dépendent généralement de l'ordre de la réaction, une loi de vitesse pour les réactions à l'état solide pourrait dépendre des facteurs tels que, la vitesse de formation de germes, l'interface, la diffusion et/ou la forme géométrique des particules solides (**Figure II.4**). Ces facteurs conduisent à plusieurs modèles cinétiques (36 modèles) résumés dans le **Tableau A.1** (Annexe A) **[20, 21]**.



Figure II.4: Schéma récapitulatif des mécanismes mis en jeu lors des transformations hétérogènes [21].

#### II.3.1. Modèles de nucléation/croissance

Les cinétiques de nombreuses réactions à l'état solide ont été décrites par les modèles de nucléation (ou germination) et croissance cristalline. Ces réactions comprennent notamment la cristallisation [22-24], la transition cristallographique [25], la décomposition [26, 27], l'adsorption [28, 29], l'hydratation [30] et la désolvatation [31].

#### II.3.1.1. Nucléation

La nucléation est un phénomène qui décrit la formation d'une nouvelle phase solide (B) (groupe d'atomes ou d'ions présentant une structure ordonnée) à partir d'un réactif de départ (A). Généralement, une réaction à l'état solide est donnée par le schéma suivant :

$$A(s) \to B(s) + C(g)$$

Où le solide 'A' sous un effet thermique se transforme en un autre solide 'B' avec production du gaz 'C' [14].

Il existe quatre catégories différentes de nucléation ; (1) nucléation continue (2) nucléation de saturation de site, (3) mélange de nucléation continue et de saturation de site, (4) Nucléation d'Avrami.

#### a. Nucléation continue

La nucléation continue signifie que le taux de nucléation augmente avec le temps d'une manière monotone. Le taux de nucléation est déterminé par le nombre de noyaux critiques présentent et le taux de saut ou de mouvement des atomes à travers l'interface séparant la phase parent et les noyaux critiques de la phase produite. La fréquence de saut à travers l'interface peut être décrite sous la forme d'Arrhenius :  $exp(-Q_N / RT)$  [32] où  $Q_N$  est l'énergie d'activation de la nucléation. Le nombre de noyaux critiques dépend de l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  qui peut être approché sous la forme suivante [33] :

$$\Delta G^* \approx C/_{\Delta T^2} \tag{II.16}$$

Où C, est une constante relativement dépendante de la température et  $\Delta T$  est le gradient de température soit en cours de refroidissement ou de chauffage. Par conséquent, le taux de nucléation par unité de volume peut être décrit par [33] :

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-Q_N}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad \text{(II.17)}$$

Si  $\Delta T$  est très élevé, alors  $\Delta G^*$  sera très petite et dans ce cas, le taux de nucléation ne dépend que de la mobilité des atomes à travers l'interface et l'équation (**II.17**) peut être décrite par :

$$N(T) = N_0 exp\left(\frac{-Q_N}{RT}\right) \qquad \text{(II.18)}$$

La principale caractéristique de la nucléation continue est qu'à t = 0, le nombre de noyaux de taille supercritique est nul.

#### b. Nucléation à saturation de site

Dans le cas d'une nucléation à saturation de site, le taux de nucléation ne change pas et il reste constant tout au long de la transformation, dans ce cas, le taux de nucléation peut être définie comme suit :

$$N(T) = N'\delta(t-0)$$
(II.19)

Où  $\delta$  désigne la fonction de **Dirac** et *N*' est le nombre de noyaux présents à t = 0.

#### c. Nucléation mixte

Il a souvent été observé que des modes de nucléation mixtes sont présents durant les transformations de phase en système réel. Dans cette catégorie, il y a des noyaux déjà présents à t = 0 et d'autres se forment au cours de la transformation. Le taux de nucléation pour le mode mixte est juste la moyenne pondérée du taux de nucléation continu et de saturation de site. Le taux de nucléation pour le mode mixte peut être décrit de la manière suivante [32,33].

$$N(T) = N'\delta(t-0) + N_0 exp\left(\frac{-Q_N}{RT}\right) \quad \text{(II.20)}$$

Dans l'équation (II.20), N' Et  $N_0$  représentent la contribution relative de deux modes différents.

#### d. Nucléation d'Avrami

Dans le cas du mode de nucléation d'Avrami, les noyaux de taille supercritique se forment à partir des noyaux de taille sous-critique, de sorte que le nombre total de noyaux de taille supercritique et sous-critique reste constant. Par conséquent, la vitesse de changement du nombre de noyaux supercritiques peut être exprimée comme suit **[34-36]** :

$$N = \eta N_{sub} \tag{II.21}$$

Où  $\eta$  est la vitesse à laquelle les noyaux sous-critiques se transforment en noyaux supercritiques et il peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\eta = \eta_0 exp \left(\frac{-Q_N}{RT}\right) \tag{II.22}$$

Avec  $\eta_{\theta}$  est le facteur pré-exponentiel. Lors de l'intégration de l'équation (**II.21**), après séparation de variables, à l'aide de l'équation (**II.22**) et les conditions aux limites selon lesquelles le nombre de noyaux sous-critiques est égal à N' à t = 0, le taux de formation de noyaux supercritiques à  $t = t^*$  est obtenu par :

$$N(T) = \eta_0 N' exp\left(-\int_0^{t^*} \eta dt\right) \qquad \text{(II.23)}$$

Par variation de  $\eta_0$ , le mode de nucléation peut varier de la saturation de site ( $\eta_0$  infiniment grand) à la nucléation continue ( $\eta_0$  infiniment petit).

#### II.3.1.2. Croissance

De manière plus générale, deux types de mode de croissance sont identifiés, dont l'un est la croissance **par diffusion contrôlée** et l'autre est la croissance par **interface contrôlée**.

Sous le mode de croissance par diffusion contrôlée, où la diffusion à longue distance est impliquée, la phase du produit à une composition différente de la phase parente. Cependant, le mode de croissance par interface contrôlée implique une diffusion à courte distance et une composition globale de la phase du produit identique à la phase parente.

#### a. Croissance par diffusion contrôlée

Dans le cas de la croissance par **diffusion contrôlée**, la diffusion à longue distance dans la matrice régit la croissance des nouvelles particules de phase. La longueur de diffusion, **R**, est proportionnelle à la racine carrée du temps et qui peut être exprimée sous la forme suivante :

$$R = (Dt)^{1/2}$$
 (II.24)

Où D est le coefficient de diffusion. L'équation (II.24) est valable uniquement en condition isotherme et il est également connu sous le nom de **croissance parabolique**. En condition non isotherme, la longueur de diffusion peut être approximée comme suit [32,33] :

$$R = \left[\int DT(t)dt\right]^{1/2}$$
 (II.25)

De plus, la dépendance du coefficient de diffusion à la température peut être décrite selon l'équation suivante :

$$D(T(t)) = D_0 exp(-Q_D/RT) \quad (II.26)$$

Avec  $D_0$  comme facteur pré-exponentiel et  $Q_D$  comme énergie d'activation de la diffusion.

Les lois de croissance données dans l'équation (**II.24**) et (**II.25**) ne sont valables que dans une très grande matrice de la phase parente et ne tient que dans les étapes initiales de la transformation jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de conflit (impact). [37]. A partir des équations (**II.24**) et (**II.25**), le volume de particules en croissance sera :

$$V = gR^d \tag{II.27}$$

Où  $\mathbf{g}$  est le facteur de géométrie des particules et d est la dimensionnalité de la croissance.

#### b. Croissance par interface contrôlée

Dans le cas de la croissance par **interface contrôlée**, la croissance des particules est régie par la mobilité (vitesse normalisée de la force motrice) de l'interface entre la phase produite et la phase parente. La vitesse de l'interface est déterminée par le mouvement (saut) net d'atomes de la phase parente à la nouvelle phase en croissance par unité de temps. Le saut des atomes est déterminé par la différence dans l'énergie libre de **Gibbs** d'un atome entre la phase parente et la phase produite.

Cependant, le transfert d'atomes est inhibé en raison de la formation d'une nouvelle interface qui, à son tour, crée une barrière d'énergie pour le saut des atomes à travers cette interface. Si  $\Delta G^a$  est la différence nette d'énergie libre entre la phase parente et la phase produite, donc le flux net de saut d'atomes de la phase parente à la phase de produite à travers l'interface peut être approximé comme suit [32, 33] :

$$J = J_0 exp\left(\frac{-\Delta G^a}{RT}\right)$$
(II.28)

Dans l'équation (**II.28**)  $J_{\theta}$  est le facteur pré exponentiel. De plus, dans la croissance par interface contrôlée, le volume des particules en croissance peut être décrit comme suit :

$$V = g(\int Jdt)^d \tag{II.29}$$

Les équations (II.27) et (II.28) pour les deux modèles de croissance peuvent être combinées et données sous une forme compacte. A tout moment t le volume V des particules en croissance, celles formées au temps  $t_0$ , est donnée par :

$$V = g(\int v dt)^{d/m}$$
(II.30)

$$v = v_0 exp\left(-\frac{Q_g}{RT}\right)$$
(II.31)

Avec  $v_0$  comme facteur pré-exponentiel de croissance,  $Q_g$  l'énergie d'activation pour la croissance, et m comme paramètre du mode de croissance.

Dans le cas d'une croissance par diffusion contrôlée, m = 2,  $Q_g$  est égal à  $Q_D$  (énergie d'activation pour la diffusion) et  $v_0$  est égal à  $D_0$ . Pour le cas de croissance par interface contrôlée, m = 1,  $Q_g$  est égal à  $\Delta G^a$  (barrière d'énergie d'interface) et  $v_0$  est égal à  $J_0$ .

#### c. Impact des domaines transformés (impingements) sur la croissance

Le volume des particules en croissance donné par l'équation (**II.30**) est appelé volume étendu, qui compte pour tout le volume transformé sans tenir compte de l'impact des domaines transformés. Ainsi, les domaines qui se chevauchent devraient être comptés deux, voire plusieurs fois, afin d'obtenir un volume étendu défini. En réalité, les particules ne se développent pas infiniment en une grande phase parente et le volume étendu ne tient pas compte du chevauchement des particules (**impact dur**) et leurs champs environnants possibles de diffusion (**impact doux**). Par conséquent, la relation entre le volume étendu  $V_{ext}$  et le volume réel  $V_t$  d'une phase transformée est nécessaire.

Si l'on suppose que les noyaux sont dispersés de façon aléatoire dans tout l'espace et supposons qu'à un instant donné le volume réellement transformé est  $V^t$  et au cours de la transformation après un laps de temps infinitésimal de dt, si les volumes étendus et réellement transformés sont augmentés par  $dV_{ext}$  et  $dV_t$ . Puis, à partir du changement du volume étendu  $dV_{ext}$ , seule une partie, à savoir une partie aussi grande que la fraction du volume non transformé (V-Vt) / V où V est le volume total du système, contribuera au changement du volume réellement transformé  $dV_t$ . Par conséquent, le changement du volume réel peut être exprimé comme suit :

$$dV_t = \left(V - \frac{V_t}{V}\right) dV_{ext}$$
(II.32)

De plus, le degré de transformation peut être défini comme :

$$X = \frac{V_t}{V}$$
(II.33)

Après avoir intégré l'équation (**II.32**), on peut obtenir l'expression suivante pour le degré de transformation [**38-41**] :

$$X = \frac{V_t}{V} = 1 - exp\left(\frac{V_{ext}}{V}\right) \quad \text{(II.34)}$$

#### II.3.2. Modèle d'Avrami-Erofeev

La cristallisation des matériaux amorphes et d'autres transformations à l'état solide implique généralement la nucléation et la croissance. Ces transformations sont généralement décrites par le modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami [42].

La relation de **KJMA** relie la fraction transformée,  $\alpha$ , avec le temps, t, à une température constante pendant une transformation de phase régie par le phénomène nucléation & croissance, comme indiqué ci-dessous.

$$\alpha = 1 - exp[-\{k(t - t_0)\}^n]$$
 (II.35)

Où k est le facteur de fréquence, t<sub>0</sub> est le temps de début de cristallisation, et n est l'exposant d'Avrami qui est une constante qui dépend du mécanisme de cristallisation et de la géométrie des cristaux en croissance. Le facteur de fréquence dépend de la température suivant l'équation (**II.1**)

La relation de **KJMA** peut expliquer explicitement le taux de transformation avec le temps, le mode de transformation et la dimensionnalité de la croissance des noyaux déjà formés avec l'aide des données expérimentales isothermes.

De nombreux chercheurs ont évalué les données cinétiques isothermes à partir des expériences non isothermes qui, contrairement aux tests isothermes, sont beaucoup plus rapides, et sont plus fiables en raison de la grande quantité de flux de chaleur dans le cycle DSC. Ainsi, l'équation de **KJMA** est appliquée en remplaçant le terme du temps par la température et le taux de chauffage.

Trois hypothèses de base du modèle KJMA qui sont :

(i) la condition isotherme de transformation ;

- (ii) la nucléation spatiale aléatoire ;
- (iii) le taux de croissance dépend de la température et non pas du temps.

Ces hypothèses limitent l'applicabilité du modèle **KJMA** aux transformations de phases non isothermes, où ces hypothèses sont valables **[43]**. Ainsi, une solution unique peut être atteinte. **Woldt [44]** a montré que les paramètres de la cinétique isotherme pouvaient être dérivés des données non isothermes **[43]**. Récemment, **Blazquez** et **al**. **[45]** ont montré une nouvelle technique pour calculer les paramètres cinétiques isothermes à partir d'une seule analyse DSC non isotherme, où l'exposant d'Avrami est évalué en fonction de la fraction transformée, et les paramètres cinétiques sont calculés avec une approximation correcte de l'énergie d'activation. Un certain nombre de travaux de recherche ont été réalisés, où les données expérimentales non isothermes sont utilisées pour calculer les paramètres cinétiques de cristallisation.

Cependant, dans tous les cas, l'évaluation de tous les paramètres cinétiques du modèle **KJMA** ne peut pas être evalué indépendamment. Seule l'énergie d'activation ou l'exposant d'Avrami a été calculé en supposant les valeurs d'autres paramètres de la littérature.

Afin de trouver les paramètres n et k pour une température isotherme donnée, l'équation (**II.35**) est généralement linéarisée sous la forme :

$$ln\{-ln(1-\alpha)\} = ln k + nln(t-t_0)$$
(II.36)

La courbe ln (- ln (1 - x)) Vs ln (t - t<sub>0</sub>) suit une ligne droite, où, la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure ligne d'ajustement donnera une estimation de *n* et *lnk*, respectivement. De plus, l'équation (**II.1**) peut également être réécrite pour donner une relation entre *lnk* et 1 / T (où, T est la température de maintien) :

$$lnk = lnA - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$
(II.37)

L'énergie d'activation (Ea) et le facteur pré-exponentiel (A) de cristallisation peuvent être calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure ligne d'ajustement entre lnk et 1 / T, respectivement [43].

# II.4. Méthodes d'évaluation du modèle cinétique

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour évaluer les paramètres cinétiques d'une transformation thermique. S. Vyazovkin et coll. **[46]** ont classé généralement ces méthodes selon deux types d'approches : les méthodes Model-Fitting et les méthodes Model-Free.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour évaluer les paramètres cinétiques d'une transformation thermique. S. Vyazovkin et coll. **[46]** ont classé généralement ces méthodes selon deux types d'approches : les méthodes Model-Fitting et les méthodes Model-Free.
#### II.4.1. Evaluation du modèle cinétique par les méthodes "Model-Fitting"

La méthode Model-Fitting consiste essentiellement à choisir, au préalable, le modèle cinétique approprié  $f(\alpha)$  parmi ceux répertoriés dans le Tableau A.1. Le modèle choisi est celui qui conduira à une meilleure représentation des données expérimentales. L'énergie d'activation (*Ea*) et le facteur pré-exponentiel (*A*) sont déterminés ensuite d'après les paramètres de régression. La méthode Model-Fitting peut être abordée selon différentes procédures, qui consistent toutes à minimiser la différence entre les données mesurées expérimentalement et celles calculées à partir de la vitesse de réaction représentée dans l'équation (II.5) (modélisation).

Les méthodes **Model-Fitting** ont été largement critiqués pour leurs validités **[47-49]**, en particulier quand il s'agit des méthodes basées sur l'expérience thermique en une seule vitesse de chauffe. Toutefois, le Comité International de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (ICTAC) a approuvé leurs utilisations quand plusieurs programmes de température sont utilisés simultanément **[50]**. Les méthodes **Model-Fitting** sont capables dans certains cas d'identifier la complexité des processus de transformation thermique **[49]**.

#### II.4.1.1. Méthode Model-Fitting linéaire

Les méthodes linéaires font intervenir la régression linéaire pour évaluer les paramètres cinétiques. En réarrangeant l'équation de vitesse (II.5) ou (II.10) et en introduisant le logarithme, cela entraine une équation linéaire dont l'inverse de la température est l'axe des abscisses.

#### a. Méthode différentielle directe

Cette méthode utilise la forme différentielle de la loi de vitesse (équation (**II.10**)). Le logarithme de l'équation (**II.10**) donne :

$$ln\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = ln\frac{A}{\beta} - \frac{E_{\alpha}}{RT}$$
(II.38)

En traçant  $ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}$  côté gauche en fonction de 1/T, on détermine l'énergie d'activation (*Ea*) et le facteur de fréquence (*A*), à partir de la pente et l'interception, respectivement.

# b. Méthode Freeman-Carroll

Freeman-Carroll ont proposé une méthode proche de celle décrite au-dessus, **[51,52]** en prenant le logarithme de la forme différentielle de la loi de vitesse non-isotherme (équation **(II.10)**), on obtient :

$$ln\frac{d\alpha}{dT} = ln\frac{A}{\beta} - \frac{E_{\alpha}}{RT} + lnf(\alpha)$$
(II.39)

La différence de la différentielle de l'équation (II.39) conduit à l'équation suivante :

$$\Delta ln \frac{d\alpha}{dT} = \Delta ln f(\alpha) - \frac{E_{\alpha}}{R} \Delta T \qquad (II.40)$$

Un réarrangement de l'équation (II.40) donne :

$$\frac{\Delta ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{\Delta ln f(\alpha)}{\Delta \frac{1}{T}} - \frac{E_{\alpha}}{R}$$
(II.41)

Ou aussi,

$$\frac{\Delta ln\frac{d\alpha}{dT}}{\Delta lnf(\alpha)} = 1 - \frac{E_{\alpha}}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta lnf(\alpha)}$$
(II.42)

L'énergie d'activation peut être obtenue en traçant  $\frac{\Delta ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \frac{1}{T}}$  ou  $\frac{\Delta ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta ln f(\alpha)}$  en fonction du

terme  $\frac{\Delta 1/T}{\Delta lnf(\alpha)}$ 

# c. Méthode de Kissinger

La méthode proposée par Kissinger [53, 54] est basée sur la double dérivation  $(d^2\alpha/dT^2)$  de l'équation (II.10). Selon Kissinger, la vitesse maximale de la réaction se produit lorsque la dérivée seconde est égale à zéro. On trouve ainsi :

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = -Af'((\alpha_m))e^{\frac{-E}{RT_m}}$$
(II.43)

Où  $T_m$  et  $\alpha_m$  représentent respectivement la température et le taux de conversion mesurés au maximum de la vitesse de conversion. Le logarithme de l'équation (**II.43**) conduit, après réarrangement à l'équation (**II.44**) :

$$ln\frac{\beta}{T_m^2} = ln\left[-\frac{AR}{E}f'(\alpha_m)\right] - \frac{E}{RT_m} \quad (II.45)$$

L'énergie d'activation (E) est obtenue à partir du tracé de ln ( $\beta/T^2m$ ) en fonction de 1/Tm à une vitesse de chauffe  $\beta$ . Le **Tableau II.1** regroupe les méthodes Fitting linéaires les plus utilisées dans les expressions d'analyse thermique.

Modèles	Equation	ordonnés	abscisses
Différentielle	$ln\frac{d\alpha/dT}{c} = ln\frac{A}{a} - \frac{E_a}{n\pi}$	$ln\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}$	1/T
directe	$f(\alpha)  \beta  RT$	$f(\alpha)$	
	$\Delta ln \frac{d\alpha}{dT}$ $E_a \Delta \frac{1}{T}$	$\Delta ln \frac{d\alpha}{dT}$	$\Delta \frac{1}{T}$
Freeman-Caroll	$\frac{dlnf(\alpha)}{\Delta lnf(\alpha)} = 1 - \frac{1}{R} \frac{dlnf(\alpha)}{\Delta lnf(\alpha)}$	$\overline{\Delta lnf(\alpha)}$	$\overline{\Delta lnf(\alpha)}$
Kissinger	$ln\frac{\beta}{T_m^2} = ln\left[-\frac{AR}{E}f'(\alpha_m)\right] - \frac{E}{RT_m}$	$lnrac{eta}{T_m^2}$	$\frac{1}{T_m}$
Coats-Redfern	$ln\frac{g(\alpha)}{T^2} = ln\left(\frac{AR}{\beta E}\left[1 - \frac{2RT_{exp}}{E}\right]\right) - \frac{E}{RT}$	$lnrac{g(\alpha)}{T^2}$	1/T

Tableau II.1: Méthodes Model-Fitting linéaires les plus connues [14].

#### II.4.1.2. Méthodes Model-Fitting basées sur la méthodologie de Master Plots

#### a. Master Plots issus de la forme différentielle

En prenant comme point de référence le taux de conversion  $\alpha = 0,5$ , l'équation (II.5) donne l'équivalence suivante :

$$\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=0.5}} = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)}$$
(II.46)

Où f(0.5) est une constante pour une fonction cinétique donnée.

L'équation (II.46) indique qu'à chaque valeur de  $\alpha$ , la valeur expérimentale de la vitesse de conversion réduite (d $\alpha$  / dt) / (d $\alpha$  / dt)  $_{\alpha=0.5}$  et la valeur calculée théoriquement  $f(\alpha)$  /f (0,5) sont équivalentes quand le modèle cinétique  $f(\alpha)$  est adéquatement choisi [55]. Pour en s'assurer, on compare donc le tracé de la courbe expérimentale en fonction de  $\alpha$  et les différents tracés théoriques de  $f(\alpha)$  / f(0,5) du **Tableau A.1** en fonction de  $\alpha$ . La **Figure II.5** montre les différentes courbes Master Plots de  $f(\alpha)$  / f(0,5). Ces courbes théoriques coïncident toutes à  $\alpha = 0,5$ .



Figure II.5: Courbes théoriques représentant le rapport  $f(\alpha)/f(0,5)$  aux différents modèles cinétiques [14].

#### b. Master Plots issus de la forme intégrale

En prenant en considération l'équation (II.13), à un point de référence  $\alpha = 0,5$ , l'équivalence suivante peut être écrite :

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{p(x)}{p(0.5)}$$
(II.47)

Le calcul des courbes expérimentales p (x)/p (0,5) en fonction du taux de conversion  $\alpha$  nécessite une première estimation de l'énergie d'activation (*Ea*). La comparaison de la courbe expérimentale p (x)/p (0,5) et la courbe théorique g ( $\alpha$ )/g(0,5) en fonction de  $\alpha$  donnera des tracés identiques quand le modèle cinétique choisi décrit correctement le processus thermique mis en jeu [56]. La Figure II.6 montre les différentes courbes Master Plots de g ( $\alpha$ )/g (0,5).



Figure II.6: Représentation graphique des courbes théoriques de  $g(\alpha)/g(0,5)$  [14].

#### c. Master Plots basés sur la combinaison des formes différentielle et intégrale

En multipliant la forme intégrale de l'équation (II.5) par sa forme différentielle, on obtient l'équation suivante :

$$\left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0.5}} = \frac{f(\alpha).g(\alpha)}{f(0.5).g(0.5)} = \frac{z(\alpha)}{z(0.5)} \quad (\text{II.48})$$

Le modèle cinétique décrivant le processus thermique mis en jeu est obtenu en comparant la courbe expérimentale  $(T/T_{0.5})^2[(d\alpha/dt)_{\alpha}/(d\alpha/dt)_{0.5}]$  avec les courbes théoriques de  $f(\alpha)$ .  $g(\alpha)/f(0.5)$ . g(0.5) en fonction de  $\alpha$ . La **Figure II.7** montre les différentes courbes Master Plots  $f(\alpha)$ .  $g(\alpha)/f(0.5)$ .g(0.5) [57].



Figure II.7: Représentation graphique des courbes théoriques de  $f(\alpha)$ .  $g(\alpha)/f(0,5)$ .g(0,5) [14].

# II.4.2. Evaluation du modèle cinétique par la méthode ``Model-Free''

# II.4.2.1. Principe de base de la méthode

Contrairement au Model-Fitting, la méthode Model-Free est une méthode dont le principe consiste à ne choisir aucun modèle cinétique au préalable. EIIe se base en premier lieu sur la détermination de l'énergie d'activation par les méthodes isoconversionnelles, suivie des autres facteurs du triplet cinétique, à savoir le facteur pré-exponentiel (A) et la fonction de conversion  $f(\alpha)$ . La condition nécessaire pour l'application de cette méthode est que le processus de transformation doit se faire en une seule étape impliquant un seul triplet cinétique. Dans le cas contraire, où la cinétique est complexe et ne peut être décrite comme une cinétique en une seule étape, il est primordial de procéder en première lieu à une séparation des processus.

# II.4.2.2. Les méthodes isoconversionnelles

# a. Principe

Les méthodes isoconversionnelles sont des méthodes fondées sur le principe qui stipule qu'à un certain degré de conversion, la vitesse d'une réaction à l'état solide ne dépend que de la température **[50, 58, 59]**. En prenant la dérivée logarithmique de l'équation cinétique générale (équation (**II.5**)), à un taux de conversion donnée, on obtient l'équation :

$$\left[\frac{\partial ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial lnk(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial lnf(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha}$$
(II.49)

Notons que pour un taux de conversion  $\alpha$  donnée, la fonction  $f(\alpha)$  reste constante et le second terme du côté droit de l'équation (**II.49**) est égal à zéro. Dans ces conditions, l'équation (**II.49**) peut se réduire pour donner l'équation (**II.50**) suivante :

$$\left[\frac{\partial ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial lnk(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{a}}{R}$$
(II.50)

D'après cette équation, l'énergie d'activation peut donc être déterminée sans aucune estimation ou détermination au préalable du modèle cinétique de la réaction **[58]**, ce qui confère à ces méthodes l'appellation du **Model-Free**.

Afin de déterminer l'énergie d'activation *Ea*, les essais expérimentaux doivent être effectués en utilisant différents programmes de température. Ces programmes peuvent être une série de 3 à 5 vitesses de chauffe dans le cas du mode non-isotherme, ou bien une série de trois températures constantes ou plus en mode isotherme.

Il est recommandé d'évaluer l'énergie d'activation *Ea* dans l'intervalle de  $\alpha$  compris entre [0,05-0,95] avec une cadence ne dépassant pas 0,05. La variation de l'énergie d'activation *Ea* en fonction du taux de conversion  $\alpha$  permet de déceler les processus complexes. Si cette variation est constante, le processus étudié est très probablement simple et se déroule en une seule étape [**50**, **59**]. Tandis qu'une variation de plus de 10% reflète une cinétique complexe [**50**].

Bien que l'équation de vitesse (équation (**II.5**)), utilisée pour avoir l'équation (**II.50**), est relative à une réaction simple, le principe isoconversionnelle marche également pour les réactions en multi-étapes parce qu'il décrit la cinétique du processus par de multiples réactions simples, chacune associée à un taux de conversion et à un intervalle de température lié à cette conversion (**Figure II.8**).

De nombreuses méthodes ont été développées sur la base du principe isoconversionnelle. Ces méthodes peuvent se diviser en deux catégories, différentielle et intégrale. Les méthodes les plus populaires d'entre elles sont décrites dans ce qui suit.





#### b. Méthodes isoconversionnelles différentielles

La méthode différentielle la plus communément utilisée est la méthode de **Friedman** [60]. En prenant le logarithme de l'équation (II.5) et après réarrangement, on obtient la forme suivante :

$$ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]_{\alpha,i} = ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$
(II.51)

A chaque taux de conversion  $\alpha$ , la valeur de l'énergie d'activation *Ea* est déterminée à partir de la pente du tracé de  $ln[d\alpha/dt]_{\alpha,i}$ en fonction de $1/T_{\alpha,i}$ . En mode non-isotherme, l'indice i désigne les différents programmes de température, appliquées au système (au moins 3), ou les différentes températures explorées dans le cas du mode isotherme. Le paramètre  $T_{\alpha,i}$  est la température à un taux de conversion donné durant le programme de température i. L'équation (**II.51**) peut également s'écrire comme suit :

$$ln\left[\beta_{i}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = ln[A_{\alpha}f(\alpha)] - \frac{E_{a}}{RT_{\alpha,i}} \qquad (II.52)$$

Cette méthode a l'avantage d'être simple à utiliser et n'inclut aucune approximation. Toutefois, dans la pratique, la méthode différentielle de **Friedman** est associée à certaines erreurs et imprécisions. Dans le cas d'une analyse ATG, le calcul de la différentielle génère parfois un bruit de fond qui peut être liée à des erreurs, surtout aux débuts des expériences. Ces dernières peuvent être accentuées encore quand les données expérimentales sont "retouchées" (lissage) [61]. Ces problèmes montrent que la méthode différentielle n'est pas toujours la plus commode.

#### c. Méthodes intégrales régulières

Les méthodes intégrales sont basées sur les différentes approximations de l'intégrale de température de l'équation (**II.13**). Il existe un nombre important de méthodes intégrales isoconversionnelles dont la forme linéaire générale est la suivante :

$$ln\left(\frac{\beta_i}{T^B_{\alpha,i}}\right) = C - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}$$
(II.52)

Où B et C sont des paramètres déterminés par le type d'approximation de l'intégrale de température.

# ✓ Méthode Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

**Ozawa** [62] et Flynn-Wall [63] ont développé indépendamment une méthode isoconversionnelle connu sous leur nom et symbolisée par OFW. Cette méthode est basée sur l'équation (II.13) dont le logarithme conduit :

$$\log(g(\alpha)) = \log\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \log(p(x))$$
(II.53)

En remplaçant p(x) par l'approximation de **Doyle [19]**, valable pour un intervalle de x compris entre  $20 \le x \le 60$ , suivante :

$$ln(p(x)) = -5,3305 - 1,052x$$

Après substitution de p(x) dans l'équation (II.53) et réarrangement, on obtient :

$$ln\beta_{i} = ln\frac{AE_{a}}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052\frac{E_{a}}{RT_{\alpha,i}}$$
(II.54)

La valeur de l'énergie d'activation *Ea* est alors évaluée à partir de la pente du tracé linéaire de  $ln\beta_i$  en fonction de 1/Ti, pour chaque degré de conversion  $\alpha$ .

# ✓ Méthode Kissinger, Akahira et Sunose (KAS)

La méthode de **Kissinger-Akahira-Sunose**, également connue sous le nom de méthode générale de **Kissinger [53]**, adopte l'approximation suivante, dont l'intervalle de validité est compris entre  $20 \le x \le 50$ :

$$\boldsymbol{p}(\boldsymbol{x}) = \frac{\exp(-\boldsymbol{x})}{\boldsymbol{x}^2} \tag{II.55}$$

En remplaçant p(x) dans l'équation (**II.13**) et après réarrangement, on obtient :

$$g(\alpha) = \frac{A_{\alpha}E_{\alpha}e^{(-x)}}{\beta R x^{2}}$$

$$g(\alpha) = \frac{AE_{\alpha}}{\beta R}\frac{R^{2}T_{\alpha,i}^{2}}{E_{\alpha}}exp\left[-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}\right]$$

$$\ln g(\alpha) = \ln \left[\frac{AE_{\alpha}}{\beta R}\frac{R^{2}T_{\alpha,i}^{2}}{E_{\alpha}^{2}}exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}\right)\right]$$

$$\ln g(\alpha) = \ln \left[\frac{ART_{\alpha,i}^{2}}{\beta E_{\alpha}}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

$$\ln g(\alpha) = \ln \left[\frac{AR}{E_{\alpha}}\right] - \ln \left[\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^{2}}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$

$$\ln \left(\frac{\beta_{i}}{T_{\alpha,i}^{2}}\right) = \ln \left[\frac{A_{\alpha}R}{E_{\alpha}g(\alpha)}\right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$$
(II.56)

La valeur de l'énergie d'activation *Ea* peut être évaluée en traçant  $ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^2)$  en fonction de  $1/T_{\alpha,i}$ .

# d. Méthodes intégrales itératives

Dans les méthodes itératives, une première estimation s'avère nécessaire de la valeur d'énergie d'activation par les méthodes intégrales régulières précédentes, telles que la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (**OFW**) (équation (**II.54**)) et la méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (**KAS**) (équation (**II.56**)). Les méthodes intégrales itératives sont obtenues en supposant que dans un petit intervalle  $\Delta \alpha$ , l'énergie *Ea* est constante [**64**, **65**]. L'équation correspondante à cette supposition s'écrira comme suit :

$$\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha} \frac{d\alpha}{Af(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_{\alpha}-\Delta\alpha}^{T_{\alpha}} exp\left(-\frac{E_{a-\Delta\alpha/2}}{RT}\right) dT$$
(II.57)

En introduisant le logarithme et après réarrangement, on obtient :

$$\ln\left[\frac{\beta_{i}}{T_{\alpha,i}^{2}\left[h(x_{\alpha,i})-\frac{x_{\alpha,i}^{2}e^{x_{\alpha,i}}h(x_{\alpha-\Delta\alpha,i})}{(x_{\alpha-\Delta\alpha,i}^{2}e^{x_{\alpha-\Delta\alpha,i}})\right]}\right] = \ln\left[\frac{R}{E_{\alpha-\Delta\alpha/2}\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{d\alpha}{Af(\alpha)}}\right] - \frac{E_{\alpha-\Delta\alpha/2}}{RT_{\alpha,i}} \quad (II.58)$$

Avec  $x_{\alpha} = E_{\alpha - \Delta \alpha/2}/RT_{\alpha}$ ,  $x_{\alpha - \Delta \alpha} = E_{\alpha - \Delta \alpha/2}/RT_{\alpha - \Delta \alpha}$  et  $h(x) = x^2 e^x \int_x^\infty x^{-2} e^x dx$ 

Où h(x) est exprimée par l'approximation de degrée 4 de Senum et Yang [19] :

$$h(x) = \frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}$$
(II.59)

Lorsque x = E / RT, H(x) est exprimée par la fonction suivante :

$$H(x) = \frac{\exp(-x)h(x)/x^2}{0,0048\exp(-1,0516x)}$$
(II.60)

Les méthodes intégrales régulières deviennent donc :

• Méthode itérative d'Ozawa-Flynn-Wall (IT-OFW):

$$ln\frac{\beta}{H(x)} = ln\frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1,0516\frac{E_a}{RT}$$
(II.61)

• Méthode itérative de Kissinger, Akahira et Sunose (IT-KAS):

$$ln\frac{\beta}{h(x)T^2} = ln\frac{AR}{g(\alpha)E_a} - \frac{E_a}{RT}$$
(II.62)

La procédure itérative est réalisée selon les étapes suivantes [66, 67] :

1- Mettons h(x) ou H(x) = 1, pour estimer la valeur initiale de  $E_1$  à l'aide des méthodes isoconversionnelles régulières.

2- Utiliser la valeur de E<sub>1</sub> pour calculer une nouvelle valeur d'énergie E<sub>2</sub> à partir du graphe de  $\ln[\beta/H(x)]$  en fonction de 1/T (équation (II.61)) ou  $\ln [\beta/h(x)T2]$  par rapport à 1/T (équation (II.62)).

3- Répétez l'étape (2) en remplaçant Ei par Ei-1. Lorsque  $|Ei - Ei - 1| < 0,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , la dernière valeur de Ei sera considérée comme la valeur exacte de l'énergie d'activation.

# II.4.2.3. L'approche de Malek

Une fois l'énergie d'activation est évaluée, il est possible de s'en servir pour chercher un modèle cinétique adéquat en utilisant l'approche développée par **Malek [68]**. L'utilisation de cette méthode est valable pour les processus simples, dans lesquelles la variation d'énergie d'activation ne doit pas dépasser 10% dans l'intervalle du degré de conversion [0,2-0,8]. L'application de la méthodologie de **Malek** consiste à utiliser deux fonctions mathématiques spéciales  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$  dont les caractéristiques donnent des informations plus précises sur le modèle cinétique le plus probable de la transformation mise en jeu. Dans les conditions nonisothermes, ces fonctions sont définies comme suit :

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} exp\left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) \quad (\text{II.63}) \qquad \qquad z(\alpha) = p(x)\frac{d\alpha}{dt}\frac{T}{\beta} \quad (\text{II.64})$$

Le terme p(x) est une expression de l'intégrale de température, avec x = E/RT. Il est estimé à partir de la fonction polynomiale de quatrième degré proposée par **Senum** et **Yang [19]**. Les fonctions  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$  doivent être normalisées entre (0,1) et tracées en fonction du taux de conversion  $\alpha$ .

La détermination des maxima  $\alpha_m$ ,  $\alpha_p^{\infty}$  et  $\alpha_p$  des tracés de  $y(\alpha)$ ,  $z(\alpha)$  et  $d\alpha/dt$  respectivement permettent de prédire la forme mathématique de la fonction  $f(\alpha)$ . Les allures caractéristiques des fonctions  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$  peuvent conduire sans ambiguïté au modèle adéquat de la réaction de transformation thermique. Les propriétés mathématiques et les allures des tracés  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$  des principaux modèles cinétiques sont résumées dans les **Figure II.9** et **II.10** 

#### II.4.2.4. La méthode d'analyse cinétique combinée

L'analyse cinétique combinée implique une analyse simultanée de données expérimentales représentatives de la réaction directe à l'état solide obtenue dans n'importe quelles conditions expérimentales. L'analyse est basée sur le fait que lorsqu'une réaction à l'état solide est décrite par une seule énergie d'activation, un facteur pré-exponentiel et un modèle cinétique, chaque triplet expérimental T- $\alpha$ -d $\alpha$ /dt doit correspondre à l'équation différentielle générale indépendamment des conditions expérimentales utilisées pour enregistrer un tel triplet.



**Figure II.9:** Détermination du modèle cinétique en utilisant les fonctions  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$  [20].



Figure II.10: Tracé théorique des fonctions  $y(\alpha)$  et  $z(\alpha)$ , pour différents modèles cinétiques [68].

Ainsi, seul le modèle cinétique correct convient pour toutes les données expérimentales donnant une énergie d'activation unique et un seul facteur pré-exponentiel. Néanmoins, comme

indiqué ci-dessus, chaque triplet résultant,  $\alpha$ -d $\alpha$ / dt-T, enregistré doit correspondre à l'équation (**II.5**) ou à sa forme logarithmique, qui peut être décrit comme suit :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln(A) - Ea/RT$$
(II.65)

Si la fonction f(a) appropriée est sélectionnée, le tracé du côté gauche de l'équation (**II.65**) en fonction de 1/ T donnerait une ligne droite dont la pente conduit à l'énergie d'activation, *Ea*, tandis que l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, *A*, une fois l'énergie d'activation est connue.

Il est à noter que la relation entre le triplet  $d\alpha/dt-\alpha-T$ , citée par l'équation (**II.65**), est indépendante de la voie thermique utilisée pour atteindre une valeur particulière du triplet, ce qui conduit à la conclusion que l'équation (**II.65**) permettrait une analyse simultanée de tous les données expérimentales ensemble obtenues sous différentes voies de chauffage [**69**].

Cependant, nous devons prendre en compte certaines limitations. Ainsi, on sait que dans des conditions de vitesse de chauffage linéaire, il n'est pas possible de différencier la dépendance de la température et le taux de conversion sur la vitesse de réaction à partir d'une seule courbe expérimentale, car une seule courbe peut être ajustée par plus d'une fonction  $f(\alpha)$  et la fonction f(T) résultante va considérablement dépendre de  $f(\alpha)$  sélectionné [70]. Par conséquent, pour calculer les paramètres cinétiques corrects, plusieurs courbes expérimentales obtenues dans différentes conditions expérimentales, telles que différentes vitesses de chauffage linéaires, doivent être analysés simultanément [71].

Il existe une autre limitation importante liée à la façon dont la fonction  $f(\alpha)$  appropriée est sélectionnée. Les équations cinétiques  $f(\alpha)$  proposées dans la littérature ont été développées en supposant des conditions physiques idéales qui ne seraient pas nécessairement remplies par la véritable réaction à l'état solide. On s'attendrait à un écart par rapport aux modèles idéaux décrits dans le **Tableau A.1** en raison de certains facteurs tels que la distribution hétérogène de la taille des particules, la forme des particules, etc. Pour surmonter ce problème, une nouvelle procédure a été introduite dans un ouvrage récent, où l'expression générale  $f(\alpha)$  suivante a été proposée [**70**] :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m \qquad (II.66)$$

Cette équation est une forme simplifiée de l'équation du Sestak-Berggren [70] :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m (-\ln(1 - \alpha))^p \qquad (\text{II.67})$$

Pour p = 0, l'équation cinétique de **Sestak-Berggren**, contrairement à ceux dans le **Tableau A.1**, est une équation empirique sans signification physique. Néanmoins, nous avons constaté que cette fonction peut ajuster n'importe quelle fonction du **Tableau A.1** après l'introduction de la constante d'ajustement, *c*, dans l'équation (**II.66**) qui devient :

$$f(\alpha) = c(1-\alpha)^n \alpha^m$$
 (II.68)

Cette équation est une forme modifiée de l'équation empirique de **Sestak-Berggren** [72]. Il a été démontré que cette équation peut ajuster n'importe quelle fonction du **Tableau A.1** en variant simplement les paramètres c, n et m. Par conséquent, elle fonctionne comme un parapluie qui couvre les modèles physiques les plus courants et ses écarts possibles par rapport aux conditions idéales [71]. Les courbes de  $f(\alpha)$  par rapport à  $\alpha$  ainsi que les équations de **Sestak-Berggren** avec les paramètres c, n et m correspondants sont représentés dans la Figure II.11.



Figure II.11: Comparaison des f (α) (points) correspondant aux mécanismes de diffusion (a) et de nucléation-croissance (b) avec les équations de Sestak-Berggren avec les paramètres n et m correspondants présentés dans le Tableau A.1 (traits pleins) [70].

Il est clair de la **Figure II.11** que l'ajustement Eentre les fonctions  $f(\alpha)$  et les équations de Sestak-Berggren correspondants est excellent. Par conséquent, l'équation (**II.66**) peut décrire chaque modèle cinétique du **Tableau A.1** simplement en sélectionnant les bons paramètres c, n et m.

A partir des **équations (II.65)** et (**II.68**), on peut écrire l'équation suivante qui devrait correspondre à toutes les données expérimentales :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n\alpha^m}\right) = \ln cA - E\alpha/RT \qquad (II.69)$$

La méthode proposée ici pour déterminer les paramètres cinétiques est une procédure en plusieurs étapes. Tout d'abord, le coefficient de corrélation linéaire de **Pearson** est utilisé comme fonction objectif pour l'optimisation, où les paramètres n et m sont les variables de la fonction objective à maximiser (se fait en générale en moyen du logiciel **Mathcad** (**PTC**)). Par cette procédure d'optimisation, les paramètres n et m produisant une meilleure corrélation linéaire du graphe tracé entre la partie gauche de l'équation (**II.69**) et l'inverse de la température sont obtenues. Ensuite, la véritable énergie d'activation est obtenue à partir de la pente et le facteur pré-exponentiel multiplié par le facteur c est obtenu à partir de l'équation de **Sestak-Berggren** simplifiée (équation (**II.68**)), des résultats identiques sont obtenus [**70**].

#### II.4.3. Combinaison des Model-Fitting et Model-Free

La méthode du Model-Fitting peut générer autant de triplets cinétiques qu'il y a de modèles cinétiques (**Tableau A.1**). Le triplet cinétique décrivant le mécanisme réactionnel est sélectionné dans ce cas selon deux critères, à savoir le coefficient de corrélation  $R^2$  et l'énergie d'activation obtenue par la méthode du Model-Free. Cependant, cette approche n'est pas toujours recommandée pour déterminer le facteur pré-exponentiel et le modèle de la réaction, vu que, dans certains cas, deux modèles ou plus peuvent avoir des coefficients  $R^2$  élevés et on ne peut pas donc trancher sur le modèle cinétique adéquat. De plus, on obtient rarement une valeur d'énergie égale à celle obtenue par la méthode Model-Free. Sans omettre que dans la majorité des cas, les valeurs de *Ea* et *A* changent selon la vitesse de chauffage employée.

Afin d'avoir des résultats significatifs fiables, la détermination du modèle cinétique et du facteur pré-exponentiel peut s'effectuer en utilisant l'effet de compensation **[73]**, représenté par l'équation suivante :

$$lnA_i = aE_i + b \tag{II.70}$$

En prenant toutes les valeurs de Ei et Ai obtenus par la méthode du Model-Fitting, on peut avoir les deux paramètres a et b. Ces paramètres sont ensuite remplacés dans l'équation (II.71) où  $E_0$  est l'énergie d'activation obtenue par la méthode du Model-Free.

$$lnA_0 = aE_0 + b \tag{II.71}$$

Une fois le facteur pré-exponentiel est déterminé, le modèle cinétique peut être construit en substituant les valeurs de  $E_0$  et  $A_0$  dans l'équation (**II.13**).

Le facteur pré-exponentiel peut également être directement déterminé à partir de la relation proposée par Malek **[74]** :

$$A = \frac{-\beta E_0}{RT_{max}^2 f'(\alpha_{max})} exp\left(\frac{E_0}{RT_{max}}\right) \quad (\text{II.72})$$

# Conclusion

Dans le présent travail, la cinétique de cristallisation des poudres céramique est étudiée dans les deux modes isothermes et non isothermes. Les méthodes isoconversionnelles (Friedman et KAS) ont été utilisé pour calculer l'énergie d'activation et la méthode d'analyse cinétique combinée pour déterminer le model cinétique de cristallisation.

# **Références bibliographiques**

 [1] Morgan, D. J. (1989). ME Brown. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. London and New York (Chapman and Hall), 1988. viii+ 211 pp., 113 figs.
 Price£ 17.50. Mineralogical Magazine, 53(373), 662-662.

[2] Šesták, J., Hubík, P., & Mareš, J. J. (Eds.). (2017). Thermal Physics and Thermal Analysis: From Macro to Micro, Highlighting Thermodynamics, Kinetics and Nanomaterials (Vol. 11). Springer.

[3] Vyazovkin, S. (2015). Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes. Springer.

[4] Lewis, G. N. (1905). Zersetzung von silberoxyd durch autokatalyse. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 52(1), 310-326.

[5] Deb, P. (2014). Kinetics of heterogeneous solid state processes. Springer India.

[6] Van't Hoff, J. H. (1884). Etudes de dynamique chimique (Vol. 1). Muller.

[7] Arrhenius, S. (1889). On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids. Zeitschrift fur physikalische Chemie, 4, 226ff.

[8] Llewellyn-Jones, F. (1990). The Origins of Ionization and Plasma Physics} L. Physicists Look Back: Studies in the History of Physics, 348.

[9] Evans, M. G., & Polanyi, M. (1935). Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. Transactions of the Faraday Society, 31, 875-894.

[10] Bolhuis, P. G., Chandler, D., Dellago, C., & Geissler, P. L. (2002). Transition path sampling: Throwing ropes over rough mountain passes, in the dark. Annual review of physical chemistry, 53(1), 291-318.

[11] Khawam, A. (2007). Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. Iowa, USA: University of Iowa.

**[12]** Paul, I. C., & Curtin, D. Y. (1973). Thermally induced organic reactions in the solid state. Accounts of Chemical Research, 6(7), 217-225.

**[13]** Brown, M. E. (2001). Introduction to thermal analysis: techniques and applications (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

**[14]** Lemine, O. M., & Cheikh, E. (2018). Nouvelle approche de l'étude cinétique nonisotherme de pyrolyse et d'oxydation des schistes bitumineux d'origines Marocaines. [15] Zoglio, M. A., Windheuser, J. J., Vatti, R., Maulding, H. V., Kornblum, S. S., Jacobs, A., & Hamot, H. (1968). Linear nonisothermal stability studies. Journal of pharmaceutical sciences, 57(12), 2080-2085.

[16] Maulding, H. V., & Zoglio, M. A. (1970). Flexible nonisothermal stability studies. Journal of pharmaceutical sciences, 59(3), 333-337.

[17] Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J., & Rubiera, F. (2010). Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. Bioresource technology, 101(14), 5601-5608.

[**18**] Bai, F., Sun, Y., Liu, Y., Li, Q., & Guo, M. (2015). Thermal and kinetic characteristics of pyrolysis and combustion of three oil shales. Energy Conversion and Management, 97, 374-381.

[**19**] Deng, C., Cai, J., & Liu, R. (2009). Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications. Solid state sciences, 11(8), 1375-1379.

[20] Šesták, J., & Málek, J. (1993). Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics. Solid State Ionics, 63, 245-254.

[21] Koga, N., Malek, J., Sestak, J., & Tanaka, H. (1993). Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological models. Netsu Sokutei, 20(4), 210-223.
[22] Yang, J., McCoy, B. J., & Madras, G. (2005). Kinetics of nonisothermal polymer

crystallization. The Journal of Physical Chemistry B, 109(39), 18550-18557.

[23] Yang, J., McCoy, B. J., & Madras, G. (2005). Temperature effects for isothermal polymer crystallization kinetics. The Journal of chemical physics, 122(24), 244905.

[24] Liu, J., Wang, J., Li, H., Shen, D., Zhang, J., Ozaki, Y., & Yan, S. (2006). Epitaxial crystallization of isotactic poly (methyl methacrylate) on highly oriented polyethylene. The journal of physical chemistry B, 110(2), 738-742.

[25] Burnham, A. K., Weese, R. K., & Weeks, B. L. (2004). A distributed activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reactions and its application to the  $\beta$ -  $\delta$  phase transition of HMX. The Journal of Physical Chemistry B, 108(50), 19432-19441.

[26] Graetz, J., & Reilly, J. J. (2005). Decomposition kinetics of the AlH3 polymorphs. The Journal of Physical Chemistry B, 109(47), 22181-22185.

[27] Wang, S., Gao, Q., & Wang, J. (2005). Thermodynamic analysis of decomposition of thiourea and thiourea oxides. The Journal of Physical Chemistry B, 109(36), 17281-17289.

[28] Hromadová, M., Sokolová, R., Pospíšil, L., & Fanelli, N. (2006). Surface interactions of s-triazine-type pesticides. An electrochemical impedance study. The Journal of Physical Chemistry B, 110(10), 4869-4874.

[29] Wu, C., Wang, P., Yao, X., Liu, C., Chen, D., Lu, G. Q., & Cheng, H. (2005). Effects of SWNT and metallic catalyst on hydrogen absorption/desorption performance of MgH2. The Journal of Physical Chemistry B, 109(47), 22217-22221.

[**30**] Peterson, V. K., Neumann, D. A., & Livingston, R. A. (2005). Hydration of tri-calcium and di-calcium silicate mixtures studied using quasi-elastic neutron scattering. The Journal of Physical Chemistry B, 109(30), 14449-14453.

[**31**] Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2005). Complementary use of model-free and modelistic methods in the analysis of solid-state kinetics. The Journal of Physical Chemistry B, 109(20), 10073-10080.

[32] Christian, J. W. (2002). The theory of transformations in metals and alloys. Newnes.

[**33**] Porter, D. A., Easterling, K. E., & Sherif, M. (2009). Phase transformations in metals and alloys (Revised Reprint). CRC press.

[34] Avrami, M. J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103.

[**35**] Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. The Journal of chemical physics, 8(2), 212-224.

[36] Avrami, M. J. Chem. Phys., 9 (1941) 177.

[**37**] Ham, F. S. (1958). Theory of diffusion-limited precipitation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 6(4), 335-351.

[**38**] Mittemeijer, E. J. (1992). Analysis of the kinetics of phase transformations. Journal of Materials science, 27(15), 3977-3987.

[**39**] Liu, Y. C., Sommer, F., & Mittemeijer, E. J. (2006). The austenite–ferrite transformation of ultralow-carbon Fe–C alloy; transition from diffusion-to interface-controlled growth. Acta materialia, 54(12), 3383-3393.

[40] Krüger, P. (1993). On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 54(11), 1549-1555.

[41] Liu, F., Sommer, F., Bos, C., & Mittemeijer, E. J. (2007). Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes. International materials reviews, 52(4), 193-212.

[42] Farjas, J., & Roura, P. (2006). Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl– Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. Acta Materialia, 54(20), 5573-5579.

[43] Chattopadhyay, C., Sarkar, S., Sangal, S., & Mondal, K. (2014). Simulated Isothermal Crystallization Kinetics from Non-Isothermal Experimental Data. Transactions of the Indian Institute of Metals, 67(6), 945-958.

[44] Woldt, E. (1992). The relationship between isothermal and non-isothermal description of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetics. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 53(4), 521-527.

**[45]** Blázquez, J. S., Conde, C. F., & Conde, A. (2005). Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: application to the nanocrystallization of HITPERM alloys. Acta materialia, 53(8), 2305-2311.

**[46]** Vyazovkin, S., & Linert, W. (1995). The application of isoconversional methods for analyzing isokinetic relationships occurring at thermal decomposition of solids. Journal of solid state chemistry, 114(2), 392-398.

**[47]** Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. Thermochimica acta, 340, 53-68.

**[48]** Burnham, A. K. (2000). Computational aspects of kinetic analysis.: Part D: The ICTAC kinetics project—multi-thermal–history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. Thermochimica Acta, 355(1-2), 165-170.

**[49]** Roduit, B. (2000). Computational aspects of kinetic analysis.: part E: the ICTAC kinetics project—numerical techniques and kinetics of solid state processes. Thermochimica Acta, 355(1-2), 171-180.

[50] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica acta, 520(1-2), 1-19.

**[51]** Freeman, E. S., & Carroll, B. (1958). The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. The Journal of Physical Chemistry, 62(4), 394-397.

[52] Sharp, J. H., & Wentworth, S. A. (1969). Kinetic analysis of thermogravimetric data. Analytical chemistry, 41(14), 2060-2062.

**[53]** Kissinger, H. E. (1956). Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. Journal of research of the National Bureau of Standards, 57, 217.

[54] Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry, 29(11), 1702-1706.

[55] Gotor, F. J., Criado, J. M., Malek, J., & Koga, N. (2000). Kinetic analysis of solid-state reactions: the universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments. The journal of physical chemistry A, 104(46), 10777-10782.

[56] Koga, N., & Criado, J. M. (1998). Kinetic analyses of solid-state reactions with a particle-size distribution. Journal of the American Ceramic Society, 81(11), 2901-2909.

[57] Criado, J. M. (1978). Kinetic analysis of DTG data from master curves. Thermochimica Acta, 24(1), 186-189.

[58] Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1997). Kinetics in solids. Annual review of physical chemistry, 48(1), 125-149.

[59] Vyazovkin, S. (2006). Model-free kinetics. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 83(1), 45-51.

**[60]** Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In Journal of polymer science part C: polymer symposia (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.

[61] Šimon, P. (2004). Isoconversional methods. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76(1), 123.

[62] Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of the chemical society of Japan, 38(11), 1881-1886.

[63] Flynn, J. H. (1997). The 'temperature integral'—its use and abuse. Thermochimica Acta, 300(1-2), 83-92.

**[64]** Chen, Z., Chai, Q., Liao, S., He, Y., Wu, W., & Li, B. (2012). Preparation of LiZnPO4· H2O via a novel modified method and its non-isothermal kinetics and thermodynamics of thermal decomposition. Journal of thermal analysis and calorimetry, 108(3), 1235-1242.

**[65]** Wu, X., Zhou, K., Wu, W., Cui, X., & Li, Y. (2013). Magnetic properties of nanocrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and kinetics of thermal decomposition of precursor. Journal of thermal analysis and calorimetry, 111(1), 9-16.

[**66**] Genieva, S. D., Vlaev, L. T., & Atanassov, A. N. (2010). Study of the thermos-oxidative degradation kinetics of poly (tetra-fluoroethene) using iso-conversional calculation procedure. Journal of thermal analysis and calorimetry, 99(2), 551-561.

[67] Chen, Z., Chai, Q., Liao, S., He, Y., Li, Y., Bo, X., ... & Li, B. (2012). Application of isoconversional calculation procedure to non-isothermal kinetic study: III. Thermal decomposition of ammonium cobalt phosphate hydrate. Thermochimica acta, 543, 205-210.
[68] Málek, J. (1992). The kinetic analysis of non-isothermal data. Thermochimica acta, 200, 257-269.

[69] Perez-Maqueda, L. A., Criado, J. M., Gotor, F. J., & Malek, J. (2002). Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile. The Journal of Physical Chemistry A, 106(12), 2862-2868.

[70] Perez-Maqueda, L. A., Criado, J. M., & Sanchez-Jimenez, P. E. (2006). Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. The Journal of Physical Chemistry A, 110(45), 12456-12462.

[71] Sánchez-Jiménez, P. E., Pérez-Maqueda, L. A., Perejón, A., & Criado, J. M. (2009). Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. Polymer degradation and stability, 94(11), 2079-2085.

[72] Šesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. Thermochimica Acta, 3(1), 1-12.

**[73]** Lesnikovich, A., & Levchik, S. (1983). A method of finding invariant values of kinetic parameters. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 27(1), 89-93.

[74] J. Málek. A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data. Thermochim. Acta 1989;138(2):337-346.

# Chapitre III

# **Techniques Expérimentales**

# Introduction

Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant une méthode d'élaboration particulière et il est souvent synonyme dans le public d`objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle etc...Dans le cas des céramiques techniques notamment pour l'électronique, il y a plusieurs méthodes pour l'élaboration de ces matériaux **[1]**.

Ce chapitre présente les différentes étapes de la synthèse des poudres du BCZT ainsi que les techniques de caractérisation et de détermination des paramètres cinétiques de la cristallisation de ces matériaux.

# **III.1. Elaboration des céramiques**

En général, la synthèse des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être rassemblées en quatre parties (**Figure III.1**) :

- ✓ Synthèse ou préparation de poudre
- ✓ Calcination ou chamottage
- ✓ Mise en forme
- ✓ Frittage

Ces étapes d'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendent d'une part de la pureté, l'homogénéité et la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage **[2]**.



Figure III.1: Les différentes étapes pour la fabrication des céramiques.

#### III.1.1. Elaboration des poudres des céramiques

La préparation de poudre est une étape importante pour la mise en œuvre d'une

céramique massive.

LOUAER.A

Il existe différentes techniques d'élaboration de poudre qui peuvent être classer en deux catégories selon le mode de synthèse :

- 1 Synthèse par voie liquide.
- 2 Synthèse par voie solide [1].

# III.1.1.1. La synthèse par voie liquide (chimique)

La synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres à répartition chimique homogène et est définie par la transformation d'une solution organométallique à un matériau solide. Les trois techniques principales de cette synthèse sont : le procédé de sol gel, le procède de coprécipitation et la synthèse hydrothermale **[3]**.

#### a. Le procédé sol-gel

Le terme sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration des matériaux à partir d'une solution organométallique, la solution de début ou sol évolue suivant divers mécanismes vers un gel qui lui-même, après le traitement thermique, donne le matériau final. Cette méthode est utilisée pour élaborer plusieurs types de céramiques et plus utilisée ces dernières années pour élaborer des céramiques en couches minces [4].

Les inconvénients présentés par cette synthèse sont :

- Impureté organique résiduelle.
- Elle est très sensible à l'humidité et à la lumière.
- Elle prende beaucoup de temps.
- Ce procédé est coûteux [1].

# b. La synthèse par coprécipitation

Ce procédé, utilisé pour la préparation de la poudre, est la technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne. Elle consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces. Le précipité final est un composé d'hydroxydes de formule général MR(OH)x **[5]**.

La poudre préparée par la synthèse co-précipitation est de bonne qualité, elle a des particules très fines et la température de calcination est très basse, mais cette méthode est plus coûteuse et la gamme de valeur du pH doit être extrêmement commandée afin de précipiter les constituants, il faut contrôler à chaque fois la valeur exacte du pH de la solution [1].

# c. La synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale est utilisée depuis environ trente ans pour dépôt des matériaux divers. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des alcoolates ou des

hydroxydes. Cette méthode est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse. Généralement, la préparation de cette solution est basée sur le protocole suivant :

1. Mélange des précurseurs alcoolates, puis hydrolysé ;

2. Addition d'une solution aqueuse de nitrate ;

3. Ajustement de la basicité du milieu par ajout de KOH ;

4. Traitement hydrothermal : typiquement la réaction se produit par un chauffage dans l'autoclave (qui contient le mélange) vers 350 °C et la pression à l'intérieur augmente pour atteindre 15 MPa ;

5. Filtration, lavage par l'eau distillée ou l'acide acétique et séchage de la solution pour obtenir la poudre désirée [1].

#### III.1.1.2. La synthèse par voie solide

L'élaboration par voie solide est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides des céramiques. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie car facile à mettre en œuvre et peu-couteux. Il y a deux méthodes de cette voie : la voie solide par calcination et la voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

#### a. La voie solide par calcination

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates et il est constitué des étapes suivantes :

#### ✤ Mélange et broyage :

Les matières premières sont des poudres d'oxydes, des carbonates ou des nitrates. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée des grains de petite taille. Le mélange et le broyage sont des étapes essentielles du cycle de fabrication et c'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs [6].

Les poudres (les oxydes, les carbonates ou les nitrates) sont pesées suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. Le mélange des poudres s'effectue dans un milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) ou en présence d'acétone, pendant plusieurs minutes (45 jusqu'à 90 min) et le mélange obtenu est séché dans une étuve à 80 °C pendant plusieurs heures puis broyé dans un mortier d'agate ou céramique. La poudre est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre 13 mm et d'épaisseur

d'environ de 10 mm à l'aide d'une pastilleuse et une presse. Cette pastille est alors déposée sur une plaque de platine dans une nacelle d'alumine et introduite dans un four électrique.

✤ Calcination ou chamotage :

Cette étape est un traitement thermique qui a pour but de transformer un mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien défini par des phénomènes de diffusion en phase solide **[6]**. Dans notre cas le mélange des poudres réagit pour donner la structure pérovskite. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement : la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement.

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le **Tableau III.1**.

Problèmes possibles	Causes	
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion	
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement	
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop brève ou température trop basse)	
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace	
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par des oxydes volatils (Pb, Bi, Lietc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique	

 Tableau III.1: Les problèmes causés par la voie solide par calcination [1]

# b. La voie solide par activation mécanique (broyage sec)

La technique d'activation mécanique ou broyage sec est une nouvelle technique qui s'est apparue récemment (à partir de 1999). Elle est formée de mêmes étapes que la synthèse par voie solide et utilise les mêmes matières premières, mais dans cette technique le mélange des poudres après séchage est soumis à un broyage sec de plusieurs heures (> 25 heures), dans un broyeur planétaire à des billes vibrantes. Cette opération s'appelle activation mécanique.

Les deux avantages principaux de cette méthode sont :

1- La transformation du mélange des poudres en matériau céramique de structure pérovskite se fait directement sans passage par les phases intermédiaires ;

2- La réaction entre les matières premières est complète et les particules de la poudre obtenue sont très fines [1].

#### c. Inconvénients et Avantages de la voie solide

La synthèse par voie solide est le procédé industriel le plus largement employé puisqu'il est très économique, plus direct et peu-couteux, mais il présente quelques inconvénients [7] :

La réaction est parfois incomplète et la poudre calcinée contient généralement des agglomérats.

Le broyage sec du mélange peut engendrer des défauts de contamination [1].

#### III.1.2. Elaboration des céramiques sous forme céramique massive

Après la synthèse des poudres à petits grains, et pour obtenir des matériaux sous forme céramiques massives, il faut passer par deux étapes principales :

- La mise en forme.
- Le frittage.

#### III.1.2.1. La mise en forme

On réalise un deuxième broyage, d'une durée de 6 heures, pour affiner la poudre et réduire les agglomérats formés lors de l'étape de calcination. La poudre est comprimée en utilisant une presse hydraulique avec une pression de 2 tonnes/cm<sup>2</sup>. Le produit issu de la compression est appelé **pièce à vert** ou **cru**. Par glissement, écrasement des agglomérats et fragmentation des grains les plus dures, la compression permet de mettre en contact les particules de poudre et d'augmenter les points de contact entre ces grains sous l'action d'une pression. Cette étape donne au produit une tenue mécanique avant le frittage **[8]**. Les pastilles sont réalisées par un moule de 13mm de diamètre et 1mm d'épaisseur.

Pour réduire les frictions entre les parois des particules et pour faciliter le compactage, on utilise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV), appelée **liant organique**. On ajoute à la poudre 10% en masse d'APV. Les particules sont alors enrobés d'une fine couche plastique ce qui entraîne la formation d'agglomérats dites (mous) facilement déformables ce qui permet aux particules de se glisser les unes sur les autres pendant le compactage **[1]**.

## III.1.2.2. Le frittage

Le frittage peut être défini comme étant la consolidation par action de la chaleur d'une agglomération granulaire plus ou moins compacte, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants. Il minimise l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (**Figure III.2**) [9].



Figure III.2: Les mécanismes de transfert de matières lors du frittage. (a) Evaporation /condensation et dissolution /cristallisation, (b) Diffusion en surface, (c) Diffusion en volume à partir d'une surface convexe, (d) Diffusion en volume à partir du joint de grain, (e) Diffusion inter granulaire [10].

Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement de deux paramètres qui sont la température (cinétique et palier) et l'atmosphère de frittage qui influents directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau [11].

Dans le frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage :

 Réarrangement des particules qui se produit à basse température, favorisé par des contraintes internes en présence d'une phase liquide. Ces particules se collent entre elles en développant des zones de raccordement ; • Densification et élimination des porosités inter granulaires ;

• Grossissement des grains et élimination progressive des porosités formées.

Dans les deux dernières phases du frittage, on constate une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et aux joints des grains **[12]**.

#### III.1.3. Choix de la méthode de synthèse des poudres BCZT

Pour la synthèse de nos échantillons, nous avons opté pour la méthode par voie solide « dite méthode classique », qui est la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie. Elle est facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel.

# III.1.3.1. Produits de départ

Notre solution solide BCZT a été préparée à partir d'un mélange des poudres d'oxydes et de carbonates :  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BaCO_3$  et  $CaCO_3$  dont les taux de pureté dépassent 98%

# ➢ Le dioxyde de zirconium (ZrO₂)

La Zircone ou Zirconia, de couleur blanche, présente une bonne dureté, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, une conductivité thermique basse et un coefficient de frottement bas.

La structure est de type fluorine. La maille est monoclinique de paramètres a = 5.14Å, b = 5.20Å et c = 5.21Å,  $\beta = 80.45^{\circ}$ . Sa température de fusion est de 2715°C **[13]**.

# $\blacktriangleright Le dioxyde de titane (TiO_2)$

C'est une poudre cristalline blanche, Dans la nature, le titane est présent sous la forme de rutile. Il s'agit d'un minéral tétragonale à groupe d'espace P 4/mm ayant pour paramètres de maille : a = 4,5933 Å et c = 2,9592 Å. Sa température de fusion est de 1855°C [14].

#### Carbonate de calcium(CaCO<sub>3</sub>)

Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>), cette substance blanche, est composé d'ions carbonate  $(CO_3^{2-})$  et d'ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) selon la simple équation :

#### $Ca^{2+} + CO_3{}^{2-} \rightarrow CaCO_3$

Le carbonate de calcium est le composant majeur des calcaires comme la craie, mais également du marbre. C'est aussi le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il cristallise naturellement en deux formes cristallines principales : l'aragonite et la calcite. Sa température de fusion (décomposition) est de 825°C.

➤ Carbonate de baryum (BaCO<sub>3</sub>)

Le carbonate de baryum, aussi dénommé withérite, est un composé chimique utilisé comme rodenticide (raticide) ainsi que dans la préparation des briques, de la glaçure et du ciment.

Il est préparé industriellement à partir du sulfure de baryum (BaS) soit par traitement avec du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) à une température de 60 à 70 °C, soit par traitement sous un flux de dioxyde de carbone à une température de 40 à 90 °C.

Le carbonate de baryum réagit avec les acides, comme l'acide chlorhydrique HCl, pour former des sels, comme le chlorure de baryum :

BaCO<sub>3</sub> (s) + 2 HCl (aq) 
$$\rightarrow$$
 BaCl<sub>2</sub> (aq) + CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l)

Sa température de fusion (décomposition) est de 1300 °C.

# III.1.3.2. Pesée et agitation

Il s'agit d'une phase essentielle du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des précurseurs, avec les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance de type **KERN**, model **ABS 220-4N** à précision de +/- 0,0001 gr.

L'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique en présence d'éthanol, pendant 90 minutes avec une vitesse de rotation de 300 tr/min. Il faut noter que le choix de l'éthanol s'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

# III.1.3.3. Etuvage

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température de 80 °C pendant 2 heures pour l'élimination totale de l'éthanol. L'étuve utilisé est de type **memmert**, model **UF 30**.

# III.1.3.4. Broyage

Le broyage est fait à l'aide d'un mortier en céramique pendant 10 heures. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de la phase pérovskite par diffusion solide /solide plus rapide.

# III.1.3.5. Calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce matériau étant l'élément constitutif

principal ou unique de la future céramique **[15,16]**. Cette opération se fait dans un four programmable permettant d'ajuster les principaux paramètres de traitement : la vitesse de montée de la température (le pas), la durée du palier thermique et la rampe de refroidissement. Dans le but d'obtenir la phase pérovskite, les échantillons, placés sur une plaque en céramique, sont soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée **[2]**.

La calcination s'est faite avec un four Linn High Therm VMK 1800, à régulation programmable et à température maximale de chauffe de 1800°C. Les échantillons sont calcinés à des températures de 600,700,800,900 et 1000°C pendant 1 heure avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min.

# **III.2.** Techniques des Caractérisation

#### **III.2.1.** Analyse thermique

#### a. Définition

L'analyse thermique est un ensemble de techniques permettant de mesurer la dépendance de la température à n'importe quelle propriété intrinsèque d'une substance. Ainsi, toutes les transformations thermiques pouvant faire changer un système donné, vont s'effectuer avec altération de l'une ou plusieurs de ses propriétés. En fonction de la propriété physico-chimique intrinsèque à mesurer, on distingue les techniques thermiques regroupées dans le **Tableau III.2 [17]**.

Tableau III.2:	Techniques principales d'analyse thermique [17]	

Propriété	Technique	Abréviation
Masse	Thermogravimétrie	TG
Température	Analyse thermique différentielle	ATD
Chaleur	Calorimétrie différentielle à balayage	DSC
Déformation	Analyse thermomécanique	TMA
Dimension	Analyse thermodilatométrique	TDA

b. Mode de programmation de la température

Lors de l'analyse thermique, le régime de la température peut inclure plusieurs modes de programmation, en fonction de la propriété à mesurer.

Le programme de la température dépend généralement du temps (t) et des facteurs influençant l'échantillon. Il s'exprime de la manière suivante :

$$\beta = \partial T / \partial t \qquad (\text{III.1})$$

Il y a le mode dynamique dans lequel la température varie d'une façon linéaire ( $\beta$  (vitesse de chauffage) = constante), on parlera alors du mode **non-isotherme**. Il y a aussi le mode **isotherme** où  $\beta$  = 0. Dans certains cas, on utilise une combinaison de ces deux modes d'analyse qu'on appelle mode **quasi-isotherme [19]**. La **Figure III.3** montre les divers modes de programmation de la température.





# c. Appareillage

Les expériences d'analyse thermique ont été réalisées au laboratoire **LSPN** de l'université de Guelma, sur un appareil **STA 449 (F3)** *-Jupiter*, (**Figure III.4**). C'est un appareil ATG couplé à un dispositif DSC qui fonctionne en simultanée. Il est composé d'une structure intégrante contenant :

- Une microbalance ATG associé à un capteur DSC.

- Un thermocouple sensible qui mesure la température du système (température de l'échantillon et de la référence).

- Un four à résistor métallique pouvant montée jusqu'à 1600°C.

- Un ordinateur multitâche qui permet de piloter les différents modules et d'enregistrer les résultats.

- Une circulation d'eau qui est maintenue en permanence dans le four de l'appareil pendant l'essai et le refroidissement.

- Un circuit de gaz de balayage ( $N_2$  ou He) est aussi présent afin de protéger l'intérieur du four et de travailler dans des conditions atmosphériques particulières (**Figure III.4**).



Figure III.4: Appareil (ATG/DSC) STA 449 (F3) –Jupiter.

# d. Etalonnage de la microbalance

Les microbalances des appareils d'analyse thermogravimétrique sont susceptibles d'être calibrer par simple manipulation à travers leur propre logiciel. On parle du calibrage dit mécanique et électronique.

# e. Protocole opératoire

Lors de l'analyse thermique pondérale (Thermogravimétrie), la variation de la masse se distingue sur le thermogrammes soit par une perte ou un gain du poids. Cette variation de la masse est généralement exprimée en pourcentage. Dans la plupart des cas, la référence est prise en utilisant un creuset vide [17]. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, les transformations intervenant dans un matériau sont accompagnées d'un échange de chaleur.

Les mesures calorimétriques ou DSC donnent des informations qualitatives et quantitatives à propos de ces changements physiques et chimiques à partir des processus endothermiques, exothermiques ou des changements de la capacité calorifique. Toute transition de phases se produisant dans le matériau se traduit par un échange de chaleur qui correspond à une anomalie dans le signal de la DSC. Elle donnerait un pic en cas de présence d'une chaleur latente lors d'une transition de phases du premier ordre **[18]**. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en

flux de chaleur. Si le flux de chaleur est négative la réaction est dite exothermique et s'il est positif, la réaction est donc endothermique **[17]**.

Dans notre cas et pour étudier la décomposition thermique des poudres BCZT, l'échantillon est chauffé jusqu'à 1200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

# III.2.2. Caractérisations structurale et microstructurale des poudres calcinées

## III.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX sur poudre est une méthode commode pour identifier, différencier les diverses phases d'un mélange et déterminer leur domaine d'existence. La préparation des échantillons semble être un des paramètres essentiels à l'obtention des résultats reproductibles et de bonne qualité, car les trois informations principales : la position, l'intensité et la forme des raies, obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par la préparation de l'échantillon [**19-22**].

# > Principe d'obtention des spectres

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fente Soller) et de fenêtre située avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un port échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientation possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnants lieu, à la fin, à une diffraction, pour lesquels la relation de BRAGG est vérifiée.

#### $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ (III.2)

Où :

**d**<sub>hkl</sub> : distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k,l.

 $\boldsymbol{\theta}$  : Angle de diffraction.

 $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X incident.

**n** : nombre entier.

Un détecteur mesure l'intensité de rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence ( $\theta$ ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2 $\theta$ ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans
les petits angles  $(2\theta < 10^\circ)$ . Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme I=  $f(2\theta)$ . La Figure III.5 présente le schéma du DRX [2].



Figure III.5: Schéma du principe d'un diffractomètre à rayon X [2].

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou les spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials 2000), faisant correspondre les distances interarticulaire (d) aux angles ( $2\theta$ ) enregistrés. La **Figure III.6** montre un exemple d'indexation (association d'un pic de diffraction à un plan (hkl)) sur un diffractogramme.





La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentent dans l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable **[2]**.

Les spectres de nos poudres sont réalisés à température ambiante sur un diffractomètre vertical de type « **PANalytical Advance** » au sein du laboratoire des rayons X de l'Institut des Sciences et des Techniques Appliquée (**ISTA**), Université des Frères Mantouri Constantine (**Figure III.7**). L'anticathode utilisée est en cuivre et le doublet K $\alpha$ 1, K $\alpha$ 2 est caractérisé par une longueur d'onde moyenne  $\lambda k\alpha = 1.54$  A°. La tension d'accélération en continue utilisée est égale à 45 Kv et le courant de chauffage est de 40 mA. Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un temps de comptage de 0.2 seconde par pas. Tous les diagrammes de diffractions sont enregistrés dans le domaine angulaire 20° < 20 < 80°, qui peut être suffisant pour l'identification des différentes phases. Le Balayage de cet intervalle s'est fait par pas de 0.0130°, toujours sur l'échelle 20. On note aussi que le dépouillement utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert High Score.



Figure III.7: Diffractomètre PANalytical Advance.

#### III.2.2.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse par MEB permet d'obtenir une image topologique ou chimique de l'échantillon. C'est une technique basée sur la détection des électrons secondaires récoltés par bombardement de l'échantillon. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, et les électrons réfléchis sont collectés par un détecteur. Le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran d'un tube à rayons cathodiques. La brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté et de sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons **[23, 24]**.

La **Figure III.8** est une coupe schématique d'un microscope électronique à balayage. L'ensemble des éléments permettant d'obtenir un faisceau d'électrons focalisé au niveau de l'échantillon constitue la colonne électronique.

Les micrographies de nos échantillons, calcinés à 1000°C pendant 1 heure, sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type SEM, JEOL, JSM-IT 100 du laboratoire **LSPN** de l'université de Guelma (**Figure III.9**). Il est piloté par un ordinateur grâce à un logiciel d'exploitation. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire et le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 10 et 3 Kv. Ces analyses ont pour but d'étudier la morphologie de la poudre calcinée.



Figure III.8: Coupe schématique d'un microscope électronique à balayage [25].



Figure III.9: Schéma d'un microscope électronique à balayage de type SEM, JEOL, JSM-IT 100.

# III.3. Protocole récapitulatif de l'étude de la cinétique de cristallisation des céramiques BCZT

La modélisation cinétique est une procédure mathématique permettant de donner une explication adéquate aux données expérimentales. Dans le cas d'une analyse thermique, la complexité des mécanismes mis en jeu rend la modélisation difficile et délicate et nécessite une procédure judicieuse. La cinétique non isotherme a été étudiée avec quatre vitesses de chauffe : 2.5, 5,10 et 15°C/min. L'étude isotherme de la cinétique a été réalisée avec trois températures de maintien : 823, 833 et 838°C avec une vitesse de chauffe de 30°C/min pour chaque température. Le taux de nucléation ainsi que le mécanisme de croissance des particules du BCZT ont été obtenus en appliquant l'équation Johnson–Mehl–Avrami (JMA) sur les données isothermes de l'étude cinétique. Les calculs et simulations ont été réalisés à l'aide des logiciels Microsoft Excel 2016 et Originlab Pro 2017. L'organigramme ci-dessous présent la procédure suivie dans cette thèse.





#### Conclusion

Dans ce travail, les poudres sont préparées par voie solide. Leur décomposition thermique est suivie par l'analyse thermogravimétriques et calorimétrie différentielle à

balayage. L'analyse structurale de ces poudres est réalisée par diffraction des rayons X tandis que la morphologie texturale est étudiée par microscopie électronique à balayage.

Pour étudier la cinétique de cristallisation de notre matériau, les données d'analyse DSC sont collectées soit à différentes vitesses de chauffe (mode non-isotherme) ou bien à différentes températures de maintien (mode isotherme). Ces données sont converties en état d'avancement de la réaction qui est employé dans toutes les étapes qui suit. Après on a étudié le processus de cristallisation (simple ou complexe) soit par la correspondance énergie d'activation (Ea) / état d'avancement ( $\alpha$ ) soit par la forme des pics de cristallisation et puis on a calculé les paramètres cinétiques (Energie d'activation (Ea) et le facteur pré-exponentiel (A)) ce qui nous a permis de déterminer le modèle cinétique. Finalement on a étudié le mécanisme de croissance des particules en appliquant l'équation de Johnson – Mehl– d'Avrami (JMA).

# **Références bibliographiques**

[1] Kharief, A. (2012). Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb1-XLa<sub>z</sub>CaX [( $Zr_Y Ti_{1-Y}$ ) 0.75 (Sb) 0.25] O<sub>3</sub>. Mémoire de magistère, université Mentouri de Constantine, Algérie.

[2] Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire : Pb0.95 (La<sub>1-z</sub>, Biz) 0.05 [(Zr<sub>0.6</sub>, Ti<sub>0.4</sub>) 0.95 (Mn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>) 0.05] O<sub>3</sub> (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
[3] Jaffe, B. (2012). Piezoelectric Ceramics (Vol. 3). Elsevier.

[4] Schneider, T. (2006). Elaboration, étude et analyse par spectroscopie M-lines de guides d'ondes composites multicouches (Thèse de doctorat, Université de Nantes).

[5] Xu, G., Weng, W., Yao, J., Du, P., & Han, G. (2003). Low temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation. Microelectronic engineering, 66(1-4), 568-573.

[6] Aydi, A. (2005). Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeurs de formule MSnO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> (M= Ba, Ca) (Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

[7] Xu, Z. J., Chu, R. Q., Li, G. R., Shao, X., & Yin, Q. R. (2005). Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization. Materials Science and Engineering: B, 117(2), 113-118.

[8] Živković, L. M., Stojanović, B. D., Foschini, C. R., Paunović, V. V., & Mančić, D. D. (2003). Effects of powder preparation and sintering procedure on microstructure and dielectric properties of PLZT ceramics. Science of Sintering, 35(3), 133-140.

[9] Cizeron, G. (1968). Le frittage sous son aspect physico-chimique. L'industrie Céramique, 611(10), 713-729.

[10] Brunckova, H., Briančin, J., & Saksl, K. (2004). Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol-gel process on the stoichiometry of PZT powders. Ceramics international, 30(3), 453-460.

[11] Bouzid, A. (2002). Contribution à la compréhension des phénomènes de dissipation d'énergie dans les céramiques piézo-électriques de type PZT : effets du dopage au potassium et au niobium (Thèse de doctorat, Lyon, INSA).

[12] Boucher, E. (2002). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituees et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique (Thèse de doctorat, Lyon, INSA).

[13] Kalpakjian, S. (2003). Manufacturing processes for engineering materials.

[14] Benzebeiri, D., Bouterfaia, A., & Mehdi, B. (2012). Etude structural et caractérisations des céramiques PZT de type pérovskite Pb1-XCaX [(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>) 0.75 Sb<sub>0.25</sub>] O<sub>3</sub>. In 3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12). Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).

[15] Haussonne, J. M. (2002). Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. PPUR presses polytechniques : French Edition ,98-99.

[16] Hassonne, J. M. Barton, J. Bowen, L. P. Carry, C. P. (2005). Céramiques et verres, Presses polytechniques et universitaires. EPFL (Lausanne-Suisse).

[17] Lemine, O. M., & Cheikh, E. (2018). Nouvelle approche de l'étude cinétique nonisotherme de pyrolyse et d'oxydation des schistes bitumineux d'origines Marocaines.

[18] Kaddoussi, H. (2016). Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution Ba1-XCaX ( $Zr_{0,1}Ti_{0,9}$ ) 1-ySnyO<sub>3</sub> (Thèse de doctorat, Amiens).

[19] Ouahes, R. (1984). Eléments de radiocristallographie, publisud.

[20] Zachariasz, R., Ilczuk, J., & Bochenek, D. (2003). Influence of the Technology Conditions on the Mechanical and Dielectric Properties of the PZT-based Piezoceramics Transducers. In Solid State Phenomena (Vol. 89, pp. 303-308). Trans Tech Publications Ltd.
[21] Louer, D. Mittemeijer, E. J. (2000). Powder diffraction in materials science. UMR 6511. CNRS. Rennes (France).

[22] Berti, G., Delhez, R., Norval, S., Peplinski, B., Tolle, E., & Verollet, J. (2004). Standardization of X-ray powder diffraction methods. In Materials Science Forum (Vol. 443, pp. 31-34). Trans Tech Publications Ltd.

[23] Eberhart, J. P. (1997). Analyse structurale et chimique des matériaux.

**[24]** Lynch, J. (2001). Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation. Editions Technip.

**[25]** Louanes, H. (2013). Etude des propriétés diélectriques et piézo-électriques dans le système ternaire : Pb0.98Ca0.02 ( $Zr_{0.52}Ti_{0.48}$ ) 0.98 ( $Cr_{3.5}$ ,  $Ta_{5.5}$ ) 0.02 O<sub>3</sub> effet du dopage (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).

# **Chapitre IV**

# Caractérisations et cinétique de

cristallisation

# Introduction

Aujourd'hui, il y a un grand intérêt pour le développement des matériaux multifonctionnels sans plomb à base de BaTiO<sub>3</sub>, à cause de leurs nombreuses applications technologiques. Parmi les systèmes intéressants, on trouve les systèmes Ba( $Zr_xTi_{1-x}$ ) O<sub>3</sub> (BZT) et (Ba<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>) ( $Zr_xTi_{1-x}$ ) O<sub>3</sub> (BZT-BCT) où l'incorporation de l'élément Calcium (Ca) a été trouvée intéressante pour améliorer les propriétés piézoélectriques grâce à l'existence de la phase morphotropique, où plusieurs phases ferroélectriques coexistent. Le problème majeur du système BCZT est sa température de calcination et de frittage très élevées ce qui nécessite une grande énergie pour leur synthèse [1].

De nombreux chercheurs ont essayé d'améliorer encore les performances d'utilisation globale des BCZT, dans l'espoir d'accélérer son processus d'application pratique. Le dopage avec des ions étrangers ou / et un deuxième composant ; l'adoption de différentes techniques de frittage ; utilisation des voies de synthèse distinctes et le contrôle de la taille des grains sont parmi les approches les plus suivies ces dernières années [2]. A notre connaissance aucune étude ne s'est intéressée à comprendre le mécanisme de formation de ce matériau ou à quantifier l'énergie nécessaire pour une telle formation. Dans ce cadre on a vu que c'est très utile d'éclaircir ce point pour qu'il soit une base des futures recherches sur ce matériau.

Ce chapitre expose la décomposition thermique, les propriétés structurales et morphologiques ainsi que la cinétique de cristallisation du composé  $0,5(Ba_{0,85}Ca_{0,15})$  TiO<sub>3</sub>-0,5 Ba (Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT).

## IV.1. Synthèse des poudres et stabilité de la structure pérovskite

#### IV.1.1. Synthèse des poudres

Les poudres BCZT étudiées, de formule générale :  $0.5(Ba_{1-y}Ca_y)$  Ti O<sub>3</sub>- 0.5 Ba  $(Zr_xTi_{1-x})$  O<sub>3</sub>, sont préparées par la réaction à l'état solide, décrite dans le chapitre III, selon l'équation de la réaction globale suivante :

#### 1000°C,1atm

0,85BaCO<sub>3</sub> + 0,15CaCO<sub>3</sub> + 0,9TiO<sub>2</sub> + 0,1ZrO<sub>2</sub> → (Ba0,85 Ca0,15) (Zr0,1Ti0,9) O<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>

Les précurseurs ont été mélangés dans un milieu éthanoïque au moyen d'un agitateur pendant 90 minutes avec une vitesse de 300 tours/ minute. Ensuite le mélange de poudres a été broyé en présence d'éthanol dans un broyeur en céramique pendant 10 heures puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 2 heures avant la calcination et l'étude de la cinétique de cristallisation.

Il est à noter que le choix de cette composition est basé sur le fait que le matériau (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) - (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> a attiré beaucoup d'attention et s'est avéré posséder un coefficient piézoélectrique (d<sub>33</sub>) élevé en comparaison avec les PZT. Cette amélioration des propriétés piézoélectriques du BCZT a été attribuée à l'existence d'une frontière morphotropique de phase (FMP) à une température proche de la température ambiante. La région FMP est située dans la composition 1 - x (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) - x (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> pour x = 0,50.

#### IV.1.2. Stabilité de la structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement des trois conditions :

#### a. Condition d'électroneutralité

$$\sum_{i=1}^{k} X_{Ai} \, n_{Ai} + \sum_{j=1}^{l} X_{Bj} n_{Bj} = 6 \qquad \text{(IV.1)}$$

Où k et l indiquent les catégories des cations A et B correspondant. Avec :

 $X_{Ai}$ : La fraction de moles du cation  $A_i$  et  $X_{Bj}$ : La fraction de moles du cation  $B_j$ ;  $n_{Ai}$ : Nombre de valence du cation  $A_i$  et  $n_{Bj}$ : Nombre de valence du cation  $B_j$ .

#### b. Condition Stæchiométrique

$$\sum_{i=1}^{k} X_{Ai} = 1; \qquad 0 \le X_{Ai} \le 1$$
$$\sum_{j=1}^{l} X_{Bj} = 1; \qquad 0 \le X_{Bj} \le 1$$

#### c. Condition Géométrique

Les rayons des cations doivent obéir à la relation de Goldschmidt

$$t = \frac{(R_{\bar{A}} + R_0)}{\sqrt{2} \times (R_{\bar{B}} + R_0)}$$
(IV.2)

Avec :

 $R_A^- = \sum_{i=1}^k X_{Ai} R_{Ai}$  Moyenne des rayons ioniques des atomes Ai ;  $R_B^- = \sum_{j=1}^l X_{Bj} R_{Bj}$  Moyenne des rayons ioniques des atomes Bj

Il est avantageux que les cations A et B soient en contact avec les anions  $O^{2-}$  pour former une structure stable. Donc, la structure est d'autant plus stable que le facteur **t** se rapproche de l'unité **[3]**. La stabilité de la structure pérovskite du système BCZT a été vérifié

et les résultats de calcul de chaque condition de stabilité sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

 Tableau IV.1: Résultats de calcul des conditions de stabilité de la structure pérovskite des poudres BCZT

Matériau	Atomes	Rayon ionique (A°)	Valence	Facteur t
	Ba	1,35	+2	
	Ca	1,00	+2	
BCZT	Ti	0,61	+4	0,946
	Zr	0,72	+4	
	0	1,40	-2	

## IV.2. Caractérisations des poudres BCZT

#### IV.2.1. Décomposition thermique de la poudre BCZT non calcinée

Nous avons suivi la formation des poudres BCZT, ainsi que les réactions intermédiaires (décomposition, oxydation, ...etc.) par l'analyse thermogravimétrique (TG) et calorimétrique différentielle (DSC). La **Figure VI.1** montre les courbes TG-DSC de la poudre BCZT non calcinée de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C / min et un atmosphère d'azote.

La courbe TG montre une perte de poids globale de presque 19%. L'évolution de la perte de poids des poudres BCZT non calcinées peut être divisé en trois étapes :

1- Dans la première étape, une perte de poids de 8% est observée entre 50 et 400°C ; cela pourrait être dû à l'évaporation de l'eau et à la décomposition des composés organiques thermiquement instables [4]. Dans cette plage de température, la courbe DSC montre un pic endothermique, corrélé à la décomposition de l'eau lors de la décomposition thermique des précurseurs [5].

2- Dans la seconde, une perte de poids de ~2% est observée entre 400 et 700°C, ce qui correspond à deux pics endothermiques sur la courbes DSC. Le premier pic, à environ 520°C, peut être attribué à la décomposition des particules très fines du BaCO<sub>3</sub> présentes dans le précurseur [6] et le second, à environ 620°C, est causé par la décomposition du CaCO<sub>3</sub> en CaO et CO<sub>2</sub>.

3- La troisième perte de poids d'environ 9% est produite entre 735 et 990°C. Elle coïncide avec un pic endothermique et un pic exothermique. L'apparition d'un pic endothermique

pointu à ~810°C, pourrait être dû à la transformation de phase  $\gamma$ -BaCO<sub>3</sub>  $\rightarrow \beta$ -BaCO<sub>3</sub> et la décomposition majeure des carbonates résiduelles (notamment BaCO<sub>3</sub>) avec l'émission du CO<sub>2</sub> [6-8]. La survenue d'un pic exothermique à ~910°C (874, 892 et 925°C pour 2,5,5 et 15 ° C / min respectivement) (Figure IV.4 (a)) dans la courbe DSC peut être liée à la cristallisation des poudres BCZT [5,9]. Aucune perte de poids ou pic DSC significatif n'est observé au-delà de 1000°C.



Figure IV.1: Courbes TG-DSC des poudres BCZT chauffées avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min.

#### IV.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure IV.2** représente les diffractogrammes X des poudres BCZT, à la température ambiante, calcinées à 600,700,800,900 et 1000°C pendant 1 heure.

Les pics de diffraction de l'échantillon calciné à 600°C sont attribués aux composants initiaux. D'après les diffractogrammes X des échantillons calcinés de 700 à 1000°C, on peut voir que la phase pérovskite se forme avec les phases d'impuretés comme CaTiO<sub>3</sub> (**JCPDS 42- 423**), BaZrO<sub>3</sub> (**JCPDS No.74-1299**) et Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (**JCPDS 38-148**) après calcination à 800°C. Lorsque la température augmente à 1000°C, ces composés intermédiaires

disparaissent. En outre, l'échantillon calciné à 1000°C présente une structure de phase pérovskite unique indiquant la formation d'une solution solide par diffusion de Ca et Zr dans le réseau de BaTiO<sub>3</sub> [**10,11**]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par analyse DSC -TG.

Les pics de diffraction du BCZT ont été indexés sur la structure de type pérovskite tétragonale avec groupe d'espace (P4 mm) conformément à la carte de diffraction des poudres n° **00-005-0626**.

La taille moyenne apparente des cristaux a été calculée à partir de l'élargissement du pic XRD le plus intense ( $2\theta \sim 30^\circ$ ) en utilisant l'équation de **Scherrer** :

$$\mathbf{D} = \mathbf{K}\lambda / \beta \mathbf{Cos}(\theta) \tag{IV.3}$$

Où, **K** (constant) = 0,89,  $\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement X,  $\beta$  est la largeur à mihauteur (en radian) et  $\theta$  est l'angle de Bragg [12]. La valeur obtenue était de 39,31 nm pour l'échantillon calciné à 1000°C.



Figure IV.2 : Diffractogrammes des poudres de BCZT calcinées de 600 à 1000 ° C pendant 1 h.

#### IV.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB des poudres BCZT calcinées à 1000°C pendant 1 heure sont données sur la **Figure IV.3**. Généralement, les particules sont agglomérées et réparties uniformément. On voit également que les particules ont une morphologie irrégulière avec une variation substantielle de taille. La taille des particules, qui peut être estimée à partir des micrographies MEB, s'est avérée être dans la plage de 180 à 600 nm.

Les tailles de particules moyennes obtenues par MEB étaient supérieures aux valeurs déterminées par diffraction des rayons X. Cela peut s'expliquer par le fait que la technique MEB donne la taille des particules secondaires, qui sont formées par l'agglomération de nombreux monocristallites, tandis que l'analyse aux rayons X ne représente que la taille des particules primaires (à savoir : les cristallites).



Figure IV.3 : Micrographies MEB de poudres de BCZT calcinées à 1000 ° C pendant 1 h.

## **IV.3.** Cinétique de cristallisation

#### IV.3.1. Cinétique non isotherme

La cinétique de cristallisation des poudres BCZT a d'abord été étudiée à partir des courbes obtenues par DSC (**Figure IV.4 (a et b**)) dans des conditions non isothermes avec une vitesse de chauffe de 2,5, 5, 10 et 15°C /min.

A partir des exothermes DSC (**Figure IV.4** (b)), on peut voir que l'augmentation de la vitesse de chauffe ( $\beta$ ) se traduit par l'augmentation de la température du pic de cristallisation de BCZT(**Tp**). De plus, la température de début de cristallisation (**To**) se décale vers une température plus élevée, tandis que les exothermes de cristallisation deviennent plus pointues, ce qui est caractéristique des processus cinétiquement contrôlés [**13,14**]. Cet effet peut être associé à la présence d'un procédé activé thermiquement [**15**]. Les données DSC de la cristallisation non isotherme de BCZT sont répertoriées dans le **Tableau IV.2**.



**Figure IV.4:** (a) Courbes DSC et (b) pics de cristallisation des poudres de BCZT non calcinées enregistrées à différentes vitesses de chauffage ( $\beta = 2,5, 5, 10$  et 15 ° C / min).

 Tableau IV.2: Données DSC non isothermes des poudres de BCZT à différentes vitesses de chauffage.

Vitesse de	Température de début	Température du pic	Température de Fin
chauffe	de cristallisation (To)	exothermique Tp	de cristallisation (Tf)
β (°C/min)	(° <b>C</b> )	(°C)	(°C)
2.5	865.8241	874.1230	882.3073
5	883.5714	891.6589	901.4401
10	898.4915	910.3335	920.9553
15	916.9940	924.9496	933.4735

#### IV.3.1.1. Degré de conversion

Le degré de conversion,  $\alpha$ , peut être calculée à partir des courbes DSC par l'équation :

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^T \left(\frac{dHc}{dt}\right) dT} = \frac{S_0}{S_f}$$
(IV.4)

Où  $T_0$  et  $T_f$  sont respectivement la température de début et de fin du pic de cristallisation. S<sub>0</sub> et S<sub>f</sub> sont la surface du pic DSC de T<sub>0</sub> à T et de T<sub>0</sub> à T<sub>f</sub>, respectivement.

Pour le processus de cristallisation non isotherme, la relation entre le temps de cristallisation t et la température T est la suivante :

$$t = \frac{|T - T0|}{\beta}$$
 (IV.5)

Où T<sub>0</sub> est la température de début de la cristallisation (t = 0), T est la température au temps t de cristallisation et  $\beta$  est la vitesse de chauffage.

Les résultats de calcul de la relation entre le degré de conversion ( $\alpha$ ) et le temps (t) de cristallisation pour toutes les vitesses de chauffage sont présentés dans la **Figure IV.5** (a). Toutes les courbes sont en forme sigmoïdale et plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la cristallisation se termine rapidement.

La **Figure IV.5** (b) présente les courbes du degré de conversion en fonction de la température (**T**), obtenues par intégration numérique des courbes DSC normalisées. Toutes les courbes sont en forme de S et plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la température de fin de cristallisation est élevée.

La **Figure IV.5 (c)** montre la vitesse de réaction (conversion) ( $d\alpha / dt$ ), pour chaque vitesse de chauffage, en fonction de la température, calculée en différenciant les tracés  $\alpha$ -T par rapport au temps (t).



Figure IV.5 : Courbes (a)  $\alpha$ -temps, (b)  $\alpha$ -Température et (c) d $\alpha$  / dt-Température correspondant à la cristallisation du BCZT poudres.

#### IV.3.1.2. Type du processus de cristallisation des poudres BCZT

Le processus de cristallisation est dit simple (le matériau se forme en une seule étape) si l'énergie d'activation reste constante le long du processus.

Pour les réactions activées thermiquement, les méthodes isoconversionnelles libres sont les plus efficaces pour le calcul de l'énergie d'activation **[16]**. Ces méthodes peuvent être classées en méthodes isoconversionnelles différentielles et intégrales.

#### a. Méthode de Friedman

La méthode de **Friedman** est la méthode isoconversionnelle différentielle la plus courante [17]. Elle ne nécessite aucune hypothèse préalable sur le modèle cinétique,  $f(\alpha)$ ,

pour déterminer l'énergie d'activation,  $E_{\alpha}$ , des processus à l'état solide [13,17,18]. La méthode est basée sur l'équation suivante :

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = ln[Af(\alpha)] - \frac{E\alpha}{RT\alpha} \qquad (IV.6)$$

Où  $f(\alpha)$  est le modèle réactionnel ou cinétique, A et  $E_{\alpha}$  sont le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation, respectivement, et R est la constante universelle de gaz.  $T_{\alpha}$  est la température à laquelle le degré de conversion  $\alpha$  est atteint sous la vitesse de chauffe  $\beta$ .

Selon l'équation (**IV.6**), à une valeur déterminée de  $\alpha$ ,  $f(\alpha)$  est constante et l'énergie d'activation en fonction de  $\alpha$  peut être déterminée à partir de la pente du tracé de ln ( $d\alpha/dt$ ) par rapport à  $1/T_{\alpha}$ .

La dépendance  $E_{\alpha} - \alpha$  est importante pour le dépistage de la cinétique en plusieurs étapes ; une variation significative de  $E_{\alpha}$  avec  $\alpha$  indique qu'un processus est cinétiquement complexe, c'est-à-dire la cinétique du processus ne peut pas être décrite par une équation de vitesse en une seule étape [17].

#### b. Méthode de Kissinger – Akahira – Sunose

La méthode de **Kissinger – Akahira – Sunose** (**KAS**), parfois appelée méthode **Kissinger généralisée**, est l'une des meilleures méthodes isoconversionnelles intégrales. Tout comme les méthodes différentielles, c'est une méthode libre, c'est-à-dire qu'elle n'a pas besoin d'identifier le modèle de réaction au début, elle suppose que la dépendance de conversion au taux de la réaction obéit à un modèle f(a) donné [17,18]. La méthode **KAS** est fondée sur l'équation suivante :

$$ln\left(\frac{\beta}{T^{2}\alpha}\right) = -\frac{E\alpha}{RT\alpha} + C \qquad (IV.7)$$

Où *C* est un paramètre indépendant de T et  $\beta$ . Selon l'équation (IV.7), le tracé de ln ( $\beta / T^2_{\alpha}$ ) en fonction de  $1/T_{\alpha}$  devrait conduire à des droites, la pente de ces droites égalant  $E\alpha / R$  [18].

Toutes les courbes expérimentales incluses dans la **Figure IV.5** ont été analysées simultanément par les méthodes de **Friedman** et **KAS**. La **Figure IV.6 (a et b)** montre les courbes de **In (da/dt)** et **In (\beta / T<sup>2</sup><sub>a</sub>)** en fonction de **1/Ta**, respectivement. L'ajustement linéaire des données de la **Figure IV.6 (a et b)** donne les valeurs de l'énergie d'activation qui sont énumérées dans le **Tableau IV.3** et présentées dans la **Figure IV.6 (c)**.



**Figure IV.6:** Courbes de relation entre (**a**)  $\ln (d\alpha/dt) -1000/T$ , (b)  $\ln (\beta /T^2\alpha) -1000/T$  à différents degrés de conversion et (**c**) valeurs de l'énergie d'activation en fonction de  $\alpha$  obtenues à partir de l'analyse isoconversionnelle de Friedman et KAS des courbes expérimentales illustrées à la **Figure (IV.5)**.

Comme nous pouvons le voir, les valeurs d'énergie d'activation obtenues par les méthodes de **Friedman** et **KAS** sont très proches, ce qui indique que l'énergie d'activation de la cristallisation du BCZT peut être calculée par l'une de ces deux méthodes.

Les résultats de la **Figure IV.6** (c) montrent que pour les deux méthodes,  $E_{\alpha}$  est raisonnablement constante pendant tout le processus, ce qui suggère que la cristallisation des poudres de BCZT prend place à travers une seule étape [17].

 Tableau IV.3 : Paramètres déterminés à partir des méthodes Friedman et KAS à différents degrés de conversion.

Méthode de Friedman				Méthode de KAS				
α	Pente	R <sup>2</sup>	Eα	S D	Pente	R <sup>2</sup>	Eα	S D
0.1	-20.423	0,916	169.807	4,268	-46.3793	0.994	385.619	2,075
0.2	-46.262	0,999	384.650	0,499	-46.9063	0.994	390.000	1,991
0.3	-47.854	0,995	397.883	1,863	-46.6570	0.991	387.928	2,445
0.4	-48.032	0,999	399.363	0,835	-46.6361	0.992	387.754	2,362
0.5	-48.132	0,999	400.197	0,580	-47.0468	0.993	391.169	2,198
0.6	-47.154	0,999	392.062	0,753	-46.4320	0.994	386.057	1,910
0.7	-47.602	0,999	395.792	0,143	-47.0329	0.994	391.053	1,934
0.8	-49.238	0,997	409.393	1,479	-46.9367	0.995	390.253	1,814
0.9	-16.837	0,889	139.995	4,081	-46.5771	0.996	387.263	1,680
Valeur moy-		Valeur	(KJ/mol)	S D	Valeur (	KJ/mol	)	S D
enne de Ea		385,	84422	6,56268	388,2	22536		2,11673

#### IV.3.1.3. Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT

#### a. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel

Pour déterminer les paramètres cinétiques ( $E_{\alpha}$ , A et  $f(\alpha)$ ) de la cristallisation des poudres BCZT, l'analyse cinétique combinée a été utilisée. Il s'agit d'une méthode de modèle d'ajustement linéaire, qui utilise des techniques de régression linéaire et implique un traitement simultané de plusieurs courbes cinétiques mesurées sous divers modes d'analyses thermiques arbitraires sans aucune hypothèse préalable sur les paramètres cinétiques ou sur le modèle cinétique du processus [19–21]. À cet effet, toutes les courbes présentées dans La **Figure IV.5** ont été analysées.

L'analyse cinétique combinée est basée sur l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln(cA) - \frac{E\alpha}{RT}$$
 (IV.8)

Où :

$$f(\alpha) = c\alpha^m (1 - \alpha)^n \qquad (IV.9)$$

L'équation (**IV.9**) peut être considérée comme une forme modifiée de l'équation de **Sestak Berggren** et est utilisée comme fonction d'ajustement.

Pour évaluer les paramètres n, m et c de l'équation (IV.9), l'ensemble des données expérimentales ont été substituées simultanément dans l'équation (IV.8) et le côté gauche a été tracé en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la **Figure IV.7**. Les meilleures valeurs d'ajustement de ces paramètres sont considérées comme celles fournissant la meilleure linéarité (coefficient de corrélation linéaire de Pearson, r, maximal) aux graphiques de la **Figure IV.7**.



Figure IV.7: Courbes d'analyse cinétique combiné au moyen de l'équation (IV.5) des courbes cinétiques expérimentales incluses dans la Figure (IV.5) de la cristallisation des poudres BCZT.

Les valeurs obtenues de *n* et *m* qui donnent une ligne droite parfaite, avec un coefficient de corrélation de 0,9994, étaient de 0,842 et 0,742, respectivement. La pente de la ligne droite a conduit à une énergie d'activation de  $396 \pm 1 \text{ KJ}$  / mol et l'intersection à l'axe des ordonnées à une valeur de 1,38 ( $\pm$  0,10) × 10<sup>18</sup> min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à *cA*. L'énergie d'activation obtenue est très proche de celle obtenue par les méthodes isoconversionnelles.

#### b. Le modèle cinétique

Pour établir le modèle cinétique régissant le processus de cristallisation, la fonction  $f(\alpha)$  avec les valeurs résultantes des paramètres n et m,  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{-0.842} \alpha^{0.742}$ , a été comparée avec certaines fonctions  $f(\alpha)$  les plus connues, utilisées pour décrire les processus à l'état solide. Pour une meilleure différenciation entre ces modèles, toutes les courbes, comme le montre la **Figure IV.8**, sont normalisées à  $\alpha = 0,5$  et tracées en fonction du degré de conversion. Il est clairement visible que la fonction expérimentale  $f(\alpha)$  correspond parfaitement au modèle cinétique **Avrami-Erofeev A3**.





#### c. Fiabilité des paramètres cinétiques déterminés

Pour tester l'efficacité des paramètres cinétiques calculés par la méthode d'analyse cinétique combinée, la reconstruction des courbes expérimentales avec les courbes cinétiques simulées obtenues avec ces paramètres en utilisant les mêmes vitesses de chauffage est une méthode utile. Pour obtenir les courbes simulées  $\alpha$ -T, l'équation cinétique générale a été intégrée. Pour obtenir les courbes simulées d $\alpha$  / dt-T, les courbes intégrales simulées obtenues ont été différenciées en fonction du temps. Comme le montre la **Figure IV.9 (a et b)**, les courbes simulées correspondent bien aux courbes expérimentales pour chaque vitesse de chauffe, prouvant ainsi la fiabilité des paramètres cinétiques calculés.





#### IV.3.2. Cinétique isotherme

La cristallisation des poudres BCZT a été également étudiée par la méthode DSC sous des conditions isothermes, à différentes températures de maintien (823, 833 et 838°C). Il est important de mentionner que l'un des principaux problèmes de la méthode isotherme est la difficulté de déterminer le début de la cristallisation [13,22]. La Figure IV.10 montre les pics DSC typiques à différentes températures de maintien.



Figure IV.10: Les pics DSC typiques des poudres BCZT à différentes températures de maintien.

Comme le montre la **Figure IV.10**, toutes les courbes présentent un seul pic exothermique après une période d'incubation donnée, ce qui indique que le processus de cristallisation est simple **[23]**.

L'évolution du degré de conversion  $\alpha$  en fonction du temps à toutes les températures de maintien est illustrée dans la **Figure IV.11**. Toutes les courbes présentent une tendance sigmoïdale typique.



Figure IV.11: Degré de conversion  $\alpha$  en fonction du temps de maintien t pour les poudres BCZT à différentes températures de maintien.

Les données isothermes et les paramètres cinétiques sont répertoriés dans le **Tableau IV.4**. **Tableau IV.4 :** Données isothermes et paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT.

Temperature de maintien (°C)	Temps incuba- tion τ (min)	L'exposant d'Avrami, <i>n</i>	Constante de vitesse de réac- tion k(min <sup>-1</sup> )	Largeur du pic (min)
823	0.201	2.495	1.432	0.554
833	0.159	2.531	2.343	0.368
838	0.136	2.561	2.503	0.316

Comme on peut le voir du tableau, le temps d'incubation  $\tau$  (défini comme l'échelle de temps entre le temps t<sub>0%</sub> qui est le temps auquel la température de maintien est atteinte et t<sub>1%</sub> qui est le temps d'atteindre 1% du degré de conversion) est relativement court pour les différentes températures de maintien et sa valeur diminue légèrement lorsque la température de maintien augmente en raison de la mobilité élevée des atomes dans les hautes températures de maintien [23]. Cependant, la largeur du pic exothermique s'élargit considérablement, indiquant un comportement de cristallisation plus paresseux (mou ou lent) [24].

#### IV.3.2.1. Paramètres cinétiques de cristallisation des poudres BCZT

#### a. Le modèle cinétique

L'analyse cinétique des courbes α-temps de la **Figure IV.11** a été réalisée en utilisant la méthode isotherme, qui est basée sur l'intégration de l'équation [**17**] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{IV.10}$$

Où  $\alpha$  est le degré de conversion,  $d\alpha/dt$  est la vitesse de réaction,  $f(\alpha)$  est le modèle cinétique de la réaction à l'état solide et k est la constante de vitesse de réaction, généralement définie par l'expression d'Arrhenius,  $K = e^{-E\alpha/RT}$ .

L'intégration de l'équation (IV.10) dans des conditions isothermes, où le terme k est considéré comme constant, donne :

$$g(\alpha) = kt \tag{IV.11}$$

Pour chaque graphe de la **Figure IV.11**, les courbes de  $g(\alpha)$  en fonction du temps (équation (**IV.11**)) ont été construites en supposant certains modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature pour  $f(\alpha)$ : à interface contrôlée (R2, R3), Avrami Erofeev (A2,

A3) et à diffusion bidimensionnelle et tridimensionnelle (D2, D3). Si le modèle cinétique sélectionné est correct, le tracé des courbes expérimentales donne des droites dont la pente correspond à la constante de vitesse k.

La Figure IV.12 (a et b) affiche les courbes  $g(\alpha)$ -temps du processus pour les modèles cinétiques les plus connus et en considérant le modèle cinétique A3 pour chaque isotherme de la Figure IV.11 respectivement.





A partir de ces courbes, on peut déduire que le meilleur ajustement linéaire était obtenu pour le modèle cinétique **Avrami-Erofeev A3**, qui est en bon accord avec les résultats obtenus par l'analyse non isotherme.

#### b. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentielle

Les valeurs de la constante de vitesse k pour chaque température de maintien ont été obtenues à partir des pentes des courbes présentées dans la **Figure IV.12(b)**. En réarrangeant l'équation d'Arrhenius sous forme logarithmique, on obtient l'équation suivante :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (IV.12)$$

Dans cette équation, A est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  est l'énergie d'activation, T est la température et R est la constante du gaz.

L'énergie d'activation  $E_a$  du processus peut être calculée à partir de la pente du tracé de *lnk* en fonction de l'inverse de la température et le facteur A de l'intersection.



**Figure IV.13:** Courbe du Logarithme de la constante de vitesse (ln (k)) en fonction de l'inverse de température de cristallisation des poudres BCZT.

La Figure (IV.13) montre le tracé de ln (k) en fonction de 1/T. Les valeurs de l'énergie d'activation,  $E_a$  et le facteur pré exponentiel, A, obtenus étaient respectivement 393  $\pm$  10 KJ / mol et 8,74 ( $\pm$  9) × 10<sup>18</sup>min<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel obtenus sont très proches de ceux calculés dans des conditions non isothermes.

#### IV.3.3. Mécanisme de croissance des particules BCZT

Au cours du processus de cristallisation, deux phénomènes se produisent : la nucléation et la croissance. Habituellement, puisque la cristallisation commence à basse température dans le mode non isotherme, on suppose que la nucléation est déterminante. D'autre part, dans la cristallisation isotherme, la nucléation et la croissance sont impliquées avec la même signification. Ainsi, la barrière énergétique en mode isotherme est supérieure à celle en mode non isotherme [23]. Dans cette étude, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel obtenus dans les deux conditions : non isothermes et isothermes, sont très proches, suggérant ainsi que les mécanismes de cristallisation dans les deux modes sont similaires.

#### IV.3.3.1. L'exposant d'Avrami

Dans les conditions isothermes, la cinétique de transformation peut être décrite en utilisant l'équation de Johnson – Mehl–d'Avrami (JMA) [23] :

$$\alpha = 1 - exp[-k(t - \tau)n^2]$$
 (IV.13)

Où  $\tau$  est le temps d'incubation, k est la constante de vitesse de réaction (définie ci-dessus) et *n* est l'exposant cinétique d'Avrami.

En prenant le double logarithme de l'équation (IV.13), on peut déduire l'expression :

$$ln[-ln(1-\alpha(t))] = n \, lnk + n \, ln(t-\tau) \qquad (IV.14)$$

L'exposant cinétique d'Avrami, *n*, qui dépend du mécanisme de nucléation et de croissance, peut être calculé de la pente de la courbe de ln [-ln (1- $\alpha$ )] en fonction de ln (t –  $\tau$ ) à différentes températures de maintien pour 0,1  $\leq \alpha \leq$  0,9, comme le montre la **Figure IV.14** et les résultats sont répertoriés dans le **Tableau IV.4**.



Figure IV.14: Diagrammes isothermes d'Avrami à différentes températures de maintien pour la cristallisation des poudres BCZT.

Comme le montrent les résultats, l'exposant d'Avrami, *n*, est pratiquement le même pour toutes les températures de maintien avec une moyenne de 2,5.

#### IV.3.3.2. Le mécanisme de croissance

L'exposant d'Avrami, *n*, tel que proposé par **Ranganthan** et **Von Heimendahl [25]**, peut être exprimé par :

LOUAER.A

Où : a : est le paramètre de nucléation (pour une vitesse de nucléation constante a = 1, pour une vitesse de nucléation décroissante a est <1 et pour une vitesse de nucléation croissante a est > 1) ;

b : est la dimension de croissance qui peut prendre la valeur de 1, 2 ou 3 pour une croissance à une, deux ou trois dimensions, respectivement ;

p: est l'indice de croissance. Pour une croissance par interface contrôlée, p est 1; et pour une croissance par diffusion contrôlée, p est 0,5 [25].

Pour la présente étude, nous avons n = 2,5 et pour la cinétique d'Avrami-Erofeev A3, b = 3. En appliquant l'expression de **Ranganthan** et **Von Heimendahl**, on obtient p égal à 0,5, ce qui correspond à une croissance par diffusion contrôlée.

Selon la théorie de croissance par diffusion contrôlée, n = 2,5 indique que la croissance des particules se produit à une vitesse de nucléation constante [23]. Par conséquent, la cristallisation des particules des poudres BCZT, se produit par diffusion contrôlée avec un taux de nucléation constant.

### Conclusion

A partir des résultats de l'étude cinétique, on peut constater que La fréquence de collision des particules impliquées dans la formation des particules BCZT était un peu élevée dans le mode isotherme alors que l'énergie d'activation et le modèle cinétique de réaction étaient les mêmes. Ce qui nous permet de conclure que le mode isotherme est le mieux adapté industriellement pour la synthèse de ces matériaux.

# **Références bibliographiques**

[1] Kaddoussi, H. (2016). Étude de l'effet électrocalorique en corrélation avec les propriétés structurales, pyroélectrique et ferroélectrique de la solution Ba1-XCaX ( $Zr_{0,1}Ti_{0,9}$ ) 1-ySnyO<sub>3</sub> (Thèse de doctorat, Amiens).

[2] Zhang, Y., Sun, H., & Chen, W. (2018). A brief review of Ba (Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>) O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>) TiO<sub>3</sub> based lead-free piezoelectric ceramics: Past, present and future perspectives. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 114, 207-219.

[3] Kahoul, F. (2013). Elaboration et caractérisation de céramiques PZT dope et détermination de la frontière morphotropique (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra).

[4] Louaer, A., Chaguetmi, S., Taibi, A., Layachi, A., & Satha, H. (2020). Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 ( $Ba_{0.85} Ca_{0.15}$ ) TiO<sub>3</sub>- 0.5 Ba ( $Zr_{0.1} Ti_{0.9}$ ) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction. Phase Transitions, 93(1), 116-133.

[5] Guihua, H. O. U., Zhanhong, W. A. N. G., & Zhang, F. (2011). Sintering behavior and microwave dielectric properties of (1 - x) CaTiO<sub>3</sub>- xLaAlO<sub>3</sub> ceramics. Journal of Rare Earths, 29(2), 160-163.

[6] James, A. R., Kumar, R., Premkumar, M., Srinivas, K., Radha, V., Vithal, M., & Vijayakumar, M. (2010). Chemical synthesis, structural, thermo-physical and electrical property characterization of PLZT ceramics. Journal of alloys and compounds, 496(1-2), 624-627.

[7] Yang, R. B., Fu, W. G., Deng, X. Y., Tan, Z. W., Zhang, Y. J., Han, L. R., ... & Guan, X. F. (2011). Preparation and characterization of (Ba<sub>0.88</sub>Ca<sub>0.12</sub>)(Zr<sub>0.12</sub>Ti<sub>0.88</sub>) O<sub>3</sub> powders and ceramics produced by sol-gel process. In Advanced Materials Research (Vol. 148, pp. 1062-1066). Trans Tech Publications Ltd.

[8] Mishra, P., & Kumar, P. (2012). Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT–BCT 50/50 ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 545, 210-215.

[9] Praveen, J. P., Karthik, T., James, A. R., Chandrakala, E., Asthana, S., & Das, D. (2015). Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 35(6), 1785-1798.

[10] Bjørnetun Haugen, A. Forrester, J.S. Domanovic, D. et al. (2013). Structure and phase transitions in 0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>) from -100 °C to 150 °C. Journal of Applied Physics, 113(1), 014103.

[11] Li, S. B., Wang, C. B., Ji, X., Shen, Q., & Zhang, L. M. (2017). Effect of composition fluctuation on structural and electrical properties of BZT-xBCT ceramics prepared by Plasma Activated Sintering. Journal of the European Ceramic Society, 37(5), 2067-2072.

**[12]** Sindhu, M., Ahlawat, N., Sanghi, S., Kumari, R., & Agarwal, A. (2013). Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics. Journal of Applied Physics, 114(16), 164106.

[13] Gil-González, E., Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P. E., Medina-Carrasco, S., Kupčík, J., Šubrt, J., ... & Pérez-Maqueda, L. A. (2018). Crystallization kinetics of nanocrystalline materials by combined X-ray diffraction and differential scanning calorimetry experiments. Crystal Growth & Design, 18(5), 3107-3116.

[14] Wang, Y., Kang, H. L., Wang, R., Liu, R. G., & Hao, X. M. (2018). Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics. Journal of Applied Polymer Science, 135(26), 46409.

[15] Peixoto, E. B., Mendonça, E. C., Mercena, S. G., Jesus, A. C. B., Barbosa, C. C. S., Meneses, C. T., ... & Silva, R. A. G. (2018). Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe40Ni40P14B6 ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. Journal of Alloys and Compounds, 731, 1275-1279.

[16] Rezaei-Shahreza, P., Seifoddini, A., & Hasani, S. (2017). Thermal stability and crystallization process in a Fe-based bulk amorphous alloy: the kinetic analysis. Journal of Non-Crystalline Solids, 471, 286-294.

[17] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochimica acta, 520(1-2), 1-19.

**[18]** Starink, M. J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. Thermochimica Acta, 404(1-2), 163-176.

**[19]** Perez-Maqueda, L. A., Criado, J. M., & Sanchez-Jimenez, P. E. (2006). Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. The Journal of Physical Chemistry A, 110(45), 12456-12462.

[20] Sánchez-Jiménez, P. E., Pérez-Maqueda, L. A., Perejón, A., & Criado, J. M. (2009). Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. Polymer degradation and stability, 94(11), 2079-2085. [21] Perez-Maqueda, L. A., Criado, J., & Malek, J. (2003). Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non-crystalline solids. Journal of non-cristalline Solids, 320(1-3), 84-91.

[22] Sánchez-Jiménez, P. E., Perejón, A., Pérez-Maqueda, L. A., & Criado, J. M. (2015). New insights on the kinetic analysis of isothermal data: the independence of the activation energy from the assumed kinetic model. Energy & Fuels, 29(1), 392-397.

[23] Qiao, J. C., & Pelletier, J. M. (2011). Crystallization kinetics in Cu46Zr45Al7Y2 bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC). Journal of non-crystalline solids, 357(14), 2590-2594.

[24] Yan, Z. J., Dang, S. E., Wang, X. H., & Lian, P. X. (2008). Applicability of Johnson-Mehl-Avrami model to crystallization kinetics of Zr60Al15Ni25 bulk amorphous alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(1), 138-144.

[25] Scudino, S., Venkataraman, S., & Eckert, J. (2008). Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun Zr-Ti-Cu-Ni metallic glass. Journal of alloys and compounds, 460(1-2), 263-267.

# Conclusion générale et perspectives

# Conclusion générale et perspectives

Ce travail constitue une contribution à l'étude des matériaux piézoélectriques de structure pérovskite (ABO<sub>3</sub>) exempts de plomb dont l'importance est en train de devenir de plus en plus grande pour des raisons à la fois de santé publique et d'environnement.

Les propriétés de ces matériaux fonctionnels sont le résultat du processus de cristallisation et la connaissance de la cinétique de cristallisation permet une meilleure compréhension de la morphologie cristalline et des mécanismes impliqués.

Sur le même axe, nous nous sommes intéressés à l'étude de la cinétique de cristallisation du matériau piézocéramique 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub> – 0.5 Ba (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub>, dénoté BCZT, qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années en raison de ces propriétés piézoélectriques élevées.

L'intérêt de cette étude a été porté sur la détermination du triplet cinétique (modèle cinétique, énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) ainsi que le mécanisme de croissance des particules de ce matériau.

Les solutions solides du BCZT ont été préparées par réaction à l'état solide et différentes techniques ont été utilisées pour leurs caractérisations.

La décomposition thermique des poudres BCZT révèle un pic exothermique à environ 910°C, qui peut être attribué à la cristallisation de ce matériau.

L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer l'existence, à la température ambiante, d'une phase pérovskite pure pour les échantillons calcinés à 1000°C confirmant ainsi les résultats de l'ATG/DSC. L'application de l'équation de Scherrer donne une taille moyenne des cristallites de 39,31 nm pour ces échantillons.

Les micrographies MEB ont indiqué que les poudres BCZT résultantes sont composées de particules agglomérées et réparties uniformément avec une taille moyenne variant de 180 à 600 nm.

La cinétique de cristallisation a été étudiée en utilisant la technique DSC dans des conditions non isothermes et isothermes et les paramètres cinétiques de la cristallisation du BCZT (le facteur pré-exponentiel (A), l'énergie d'activation ( $E\alpha$ ) et le modèle cinétique ( $f\alpha$ )) ont été déterminés.

Les valeurs de *A*, qui décrivent la fréquence de collision des particules impliquées dans la formation du complexe activé, étaient respectivement de  $1,38 \times 10^{18}$  et  $8,74 \times 10^{18}$  min<sup>-1</sup> pour les modes non isotherme et isotherme.

La barrière énergétique de la réaction,  $E_{\alpha}$ , calculée était de **396 KJ / mol** pour le mode non isotherme et de **393 KJ / mol** pour le mode isotherme.

Le mécanisme de cristallisation, donné par le modèle de réaction cinétique,  $f(\alpha)$ , a été estimé d'être le modèle d'**Avrami-Erofeev A3** dans les deux conditions.

Les paramètres cinétiques obtenus nous ont permis de simuler des courbes cinétiques en parfait accord avec les données expérimentales.

Le bon accord entre les paramètres cinétiques obtenus à partir des deux modes cinétiques indique que les deux méthodes sont adaptées pour étudier la cinétique de cristallisation de la céramique BCZT.

L'application du modèle de Johnson – Mehl – Avrami dans les conditions isothermes donne un indice de croissance de **0,5** et une valeur moyenne d'exposant d'Avrami de **2,5**, indiquant une croissance des particules de BCZT par un mécanisme de diffusion contrôlée avec un taux de nucléation constant.

Les points importants à développer et à améliorer dans les perspectives de ce travail sont :

- ✓ Etudier l'influence de la méthode de synthèse (Coprécipitation, Sol-gel...) sur la cinétique de cristallisation des BCZT.
- ✓ Etudier l'influence de certains composants dites aides frittage (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO, CuO...) sur la cinétique de cristallisation des BCZT et plus précisément sur l'énergie d'activation.
- ✓ Etudier la cinétique de cristallisation des céramiques 1-x (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub> − x Ba (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> pour différentes valeurs de x.
- ✓ Etudier la cinétique de cristallisation des céramiques 1-x (Ba₁-y Cay) TiO₃ x Ba (Ti₁z Zrz) O₃ pour différentes valeurs de x, y et z.
# Annexes

## Annexe A

*Expressions de la fonction de conversion et de son intégrale pour les différents mécanismes* 

Tableau A.1: Expressions de la fonction de conversion et de son intégrale pour les

différents	mécanismes	[1	]	
------------	------------	----	---	--

	N° Symbole	Nom du fonction	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Mécanismes
			1. Modèles d'ordre		
1	F1/3	Réaction d'ordre	$(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{2/3}]$	Réaction chimique
2	F1/2	Réaction d'ordre	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)]^{1/2}$	Réaction chimique
3	F3/4	Réaction d'ordre	$(1-\alpha)^{3/4}$	4[1-(1- α)1/4]	Réaction chimique
4	F1	Réaction d'ordre	(1 <b>-</b> α) <sup>1</sup>	<b>-ln</b> (1-α)	Réaction chimique
5	F4/3	Réaction d'ordre	(1-α)4/3	3[(1-α)-1/3- 1]	Réaction chimique
6	F3/2	Réaction d'ordre	<b>(1-α)3/2</b>	<b>2</b> [(1-α)-1/2-1]	Réaction chimique
7	F2	Réaction d'ordre	(1-α)2	(1-α)-1-1	<b>Réaction</b> chimique
8	F5/2	Réaction d'ordre	<b>(1-α)5/2</b>	$(2/3)[(1-\alpha)-3/2-1]$	<b>Réaction</b> chimique
9	F3	Réaction d'ordre	(1-α)3	[(1-α)-2-1]/2	Réaction chimique
		<b>2.</b> N	Aodèles de Nucléation	n	-
10	P3/2	Loi de puissance de Mampel	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$	Nucléation
11	P1/2	Loi de puissance de Mampel	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	Nucléation
12	P1/3	Loi de puissance de Mampel	<b>3</b> α <sup>2/3</sup>	α <sup>1/3</sup>	Nucléation
13	P1/4	Loi de puissance de Mampel	4α <sup>3/4</sup>	$\alpha^{1/4}$	Nucléation
14 E1					
		Loi d'exponentiel	α	lnα	Nucléation
		 3. Modèles Sigmoïda:	ux ou Modèles de Nu	cléation croissance	
15	A3/	Avrami-Erofeev	$(3/2)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	2 $[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Nucléation et croissance avec, n=1,5
16	A2	Avrami-Erofeev	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucléation et croissance avec, n=2
17	A3	Avrami-Erofeev	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Nucléation et croissance avec, n=3

## Annexes

				7.57
N° Symbole	Nom du fonction	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Mécanismes
18 A4	Avrami-Erofeev	4(1- α)[-ln(1- α)] <sup>3/4</sup>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	Nucléation et croissance avec, n=4
	4. N 4 1 Modèle	lodeles de deceleratio s géométriques de co	n ntraction	
19 R2	4.1. Mouch	s geometriques de con		Contraction
	Loi de puissance	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	surface
20 R3	Loi de puissance	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	Contraction volumique
	4.2	. Modèles de diffusior	n	-
21 D1	Loi de Parabole	1/2α	$\alpha^2$	Diffusion unidimensionnell e
22 D2	Equation de Valensi	[-ln(1-α)] <sup>-1</sup>	α+[(1-α)ln(1- α)]	(symétrie plan) Diffusion bidimensionnelle (symétrie cylindrique) Diffusion
23 D3	Equation de Jander	$3(1-\alpha)^{2/3}/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	<b>[1-(1-α)1/3]</b> <sup>2</sup>	Tridimensionnell e (symétrie sphérique)
24 D4	Equation de Ginstling et Brounstein	$(3/2) [(1-\alpha)-1/3-1]^{-1/3-1}]^{-1/3-1}$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	Diffusion Tridimensionnell e (Type Ginstling et Brounstein)
25 D5	Equation de Zuravlev, Lesokin	$3(1-\alpha)^{4/3}/[2((1-\alpha)-1/3-1)]$	[(1-α) <sup>-1/3</sup> -1] <sup>2</sup>	Tridimensionnell e et Tempelman (Type Zuravlev, Lesokin et Tempelman)
26 D6	Equation anti- Jander	$3(1+\alpha)^{2/3}/[2((1+\alpha)^{1/3}-1)]$	[(1+α)1/3-1] <sup>2</sup>	Diffusion Tridimensionnell e (Type anti- Jander) Diffusion
27 D7	Equation anti- Ginstling et Brounstein	<b>3/2</b> ) [(1+α) <sup>-1/3</sup> -1] <sup>-1</sup>	$1-(2\alpha/3)+(1+\alpha)^{2/3}$	Tridimensionnell e (Type anti- Ginstling et Brounstein)

*Page* | 123

## Annexes

N° Symbole	Nom du fonction	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	Mécanismes
28 D8	Equation anti- Zuravlev, Lesokin	$\begin{array}{c} 3(1+\alpha)^{4/3} / [2(1-(1+\alpha)^{-1/3})] \end{array}$	[(1+α)-1/3-1] <sup>2</sup>	Diffusion Tridimensionnell e et Tempelman (Type anti- Zuravlev, Lesokin et Tempelman)
	5. Autres équation	ons cinétiques dont d	es mécanismes noi	n-justifiables
29 G1	$1/2(1-\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^2$		
30 G2	$1/3(1-\alpha)^2$	$1 - (1 - \alpha)^3$		
31 G3	$1/4(1-\alpha)^3$	$1 - (1 - \alpha)^4$		
32 G4	$(1/2)(1-\alpha) [-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[-\ln(1-\alpha)]^2$		
33 G5	$(1/3)(1-\alpha) [-ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$		
34 G6	$(1/4)(1-\alpha) [-ln(1-\alpha)]^{-3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^4$		
35 G7	$\begin{array}{c} 4\{(1-\alpha)[1-(1-\alpha)]^{1/2}\}^{1/2} \end{array}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$		
36 G8	$\frac{6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)1/3]^{1/2}}{\alpha}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$		

[1] Lemine, O. M., & Cheikh, E. (2018). Nouvelle approche de l'étude cinétique nonisotherme de pyrolyse et d'oxydation des schistes bitumineux d'origines Marocaines.

# Annexe B

**Publications Scientifiques** 

Taylor & Francis



**Phase Transitions** A Multinational Journal

ISSN: 0141-1594 (Print) 1029-0338 (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/gpht20

# Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 ( $Ba_{0.85} Ca_{0.15}$ ) TiO<sub>3</sub>-0.5 Ba ( $Zr_{0.1} Ti_{0.9}$ ) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction

Ali Louaer, Salem Chaguetmi, Ahmed Taibi, Abdelheq Layachi & Hamid Satha

To cite this article: Ali Louaer, Salem Chaguetmi, Ahmed Taibi, Abdelheq Layachi & Hamid Satha (2019): Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>-0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction, Phase Transitions, DOI: 10.1080/01411594.2019.1692014

To link to this article: https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1692014





View related articles

🕖 View Crossmark data 🗗

Full Terms & Conditions of access and use can be found at https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gpht20 PHASE TRANSITIONS https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1692014



Check for updates

### Crystallization kinetics and growth mechanism of 0.5 ( $Ba_{0.85} Ca_{0.15}$ ) TiO<sub>3</sub>-0.5 Ba ( $Zr_{0.1} Ti_{0.9}$ ) O<sub>3</sub> powders prepared via solid-state reaction

Ali Louaer<sup>a</sup>, Salem Chaguetmi<sup>a</sup>, Ahmed Taibi<sup>a</sup>, Abdelheq Layachi<sup>a,b</sup> and Hamid Satha<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN), Université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma, Algeria; <sup>b</sup>Institut des Sciences et des Techniques Appliquée (ISTA), Université des Frères Mantouri Constantine 1, Constantine, Algérie

#### ABSTRACT

The crystallization kinetics of 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>-0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> (BCZT) powders, synthesized using conventional solid-state reaction, was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in both non-isothermal and isothermal conditions. In non-isothermal mode, the samples were heated from room temperature to ~1200°C at various heating rates (2.5, 5, 10 and 15°C/min). In isothermal mode, the powders were firstly heated to 823,833 and 838°C and maintained at those temperatures until complete crystallization. The X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the formation of single perovskite phase. The kinetic parameters of the crystallization of BCZT powders were determined using model-free methods. The application of Johnson–Mehl–Avrami model yields a growth index of 0.5 and an average value of avrami exponent of 2.5, indicating a growth of BCZT particles by diffusion-controlled mechanism with a constant nucleation rate.

#### ARTICLE HISTORY Received 24 June 2019

Accepted 8 November 2019

#### **KEYWORDS**

Crystallization kinetics; piezoelectric ceramics; differential scanning calorimetry; growth index; activation energy; Avrami model

#### 1. Introduction

Perovskite piezoelectric ceramics including lead oxide such as Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>/(PZT) displays remarkable piezoelectric-ferroelectric properties, which led to their wide use in actuators, transformers, sensors and in other ferroelectric devices [1,2]. The PZT system exhibits excellent dielectric and electromechanical properties near the morphotropic phase boundary (MPB), separating the two ferroelectric orthorhombic and tetragonal phases at room temperature (RT) composition with Ti/Zr ratio ~48/52 [1–5]. Because of the volatilization of some amount of toxic lead oxide over high temperature sintering, lead-based perovskite materials are facing overall environmental restrictions [6–15]. As a result, attention has been drawn in recent years to a number of lead-free perovskite piezoelectric materials due to their environmental friendliness and good piezoelectric properties [16–22].

Among these materials, Barium Titanate oxide (BaTiO<sub>3</sub>) is one of the most extensively used ferroelectric materials, and barium titanate based systems exhibit excellent piezoelectric properties [5,23–26]. It is recognized that BaTiO<sub>3</sub> physical properties can be enhanced by addition of dopants in A or/and B site of the perovskite structure [27–30]. Lead-free piezoelectric compositions based on (Ba, Ca) – (Zr, Ti) O<sub>3</sub> have attracted great attention as powerful substitutes for PZT piezoceramics due to their piezoelectric properties. Particular lineaments of the (Ba, Ca) – (Zr, Ti) O<sub>3</sub> system are its sensitivity to processing and fabrication methods and also to the existence of highly curved morphotropic phase boundary (MPB) separating tetragonal (T), (Ba, Ca, Ti) O<sub>3</sub> side, and rhombohedral (R), (Ba, Zr, Ti) O<sub>3</sub> side, phases

CONTACT Ali Louaer 🐼 louaer.ali@univ-guelma.dz © 2019 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

[22]. The change of composition ratio R/T influences strongly the electric properties of the (Ba, Ca) – (Zr, Ti)  $O_3$  system [30–32].

Amongst the many lead free (Ba, Ca) – (Zr, Ti) O<sub>3</sub> systems, the (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> piezoceramic material denoted by BCZT, prepared by Liu and Ren in 2009 [33,34], has attracted much attention and has been found to possess high piezoelectric coefficient (d33) in comparison to PZT (d<sub>33</sub> of PZT = 500–600 pC/N while d<sub>33</sub> of BCZT ~ 620 pC/N) [19, 33–36].

Based on the modification of the chemical composition, a number of researchers have studied (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> system and promising results were achieved [36,37]. Yerang Cui et al. [38] found that CeO<sub>2</sub> employed as a sintering aid could increase the piezoelectric parameters for the (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> system with a kp of 0.51% and d<sub>33</sub> of 600 pC/N. For 0.06 mol % ZnO doped (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> system, the kp and d<sub>33</sub> values were 47.8% and 521 pC/N, respectively [39]. By modifying 0.2 mol. % BiFeO<sub>3</sub> in the (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> material [40], the kp and d<sub>33</sub> values attained 0.44% and 405 pC/N, respectively [30].

This enhancement of BCZT piezoelectric properties has been attributed to the existence of a morphotropic phase boundary (MPB) at near room temperature. An MPB region was located in the composition 1-x (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) – x (Ti<sub>0.90</sub> Zr<sub>0.10</sub>) O<sub>3</sub> for x = 0.50 [41].

The piezoelectric properties of BCZT ceramics may be affected by a number of parameters such as the measurement environment [19,42], the poling conditions [43,44] and the powder synthesis method [19,2,45]. It is well established that in solid-state synthesis, chemical reaction between the starting raw materials with densification could be achieved in one-step heat treatment [46,47]. This is one of the reasons why solid-state reaction method is widely used for ceramics synthesis.

The properties of these functional materials are the results of crystallization processes [48], and knowledge of crystallization kinetics allows better understanding of the involved mechanisms, the crystal morphology and help predict the crystallization behavior in extreme or untested experimental conditions [49].

The kinetics of thermal crystallization of nanocrystalline solids is usually studied by thermal analysis methods such as differential scanning calorimetry (DSC) [50,51], X-ray diffraction (XRD) methods, microscopic techniques and rheology [52]. DSC is based on the measurement of the heat flow released from the sample during the crystallization process and can be recorded under any heating conditions including conventional isothermal and linear heating rate or more complicated heating profiles [48].

Hence, in the present work, 0.5 (Ba<sub>0.85</sub> Ca<sub>0.15</sub>) TiO<sub>3</sub>–0.5 Ba (Zr<sub>0.1</sub> Ti<sub>0.9</sub>) O<sub>3</sub> pure phase was prepared via solid-state reaction. The kinetics of its crystallization process and the growth mechanism of its particles were also studied using DSC, under both non-isothermal and isothermal conditions, XRD analysis and SEM. Different model-free methods were employed to get insights into the kinetic parameters (preexponential factor, activation energy and reaction kinetic model) associated with crystallization. Hence, the contribution of this study is, on the one hand, to determine the kinetic parameters of ceramics synthesized by solid state reaction and on the other, to exploit the kinetic data obtained to further our understanding of the mechanisms causing property changes during the use of substituents in A and/or B sites of perovskite structure.

#### 2. Materials and methods

A solid-state reaction route was used to prepare 0.5 ( $Ba_{0.85}$   $Ca_{0.15}$ )–0.5 ( $Ti_{0.90}$   $Zr_{0.10}$ ) O<sub>3</sub> Pb-free powders. The starting materials,  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZrO_2$  and  $TiO_2$ , with high purity (>99%), were carefully weighed in stoichiometric proportion, mixed thoroughly and ground in a planetary milling machine (PM 100, Retsch) for 10 h using ethanol as a milling medium. After grinding, the thermal decomposition of the uncalcined BCZT powder was examined by differential scanning calorimeter (DSC STA 449 F3, *Jupiter*, NETZCH). The uncalcined powder was heated from room temperature to 1200°C at a heating rate of 10°C/min under high purity dry nitrogen at a flow rate of 20 ml/min. Alumina

#### PHASE TRANSITIONS 😔 3

crucibles were used as sample porters due to their thermal resistance and to avoid any chemical interaction with the sample.

The calcination of the powders was carried out at temperatures ranging from 600 to 1000°C for 1h at a heating rate of 10°C/min. To investigate the phases present in the system, XRD analysis of the calcined samples was performed on a PANalytical Advance diffractometer in the 20 range (20–80°) at a scanning rate of 2°/min with a scan step of 0.0130. The average crystallite size was calculated from XRD data using the Debye Scherrer equation. The microstructure of the sample calcined at 1000°C for 1h was visualized using a scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-IT 100).

The crystallization kinetics of BCZT was explored under non-isothermal and isothermal conditions using DSC under flowing high purity nitrogen. The non-isothermal DSC plots were recorded at a heating rate of 2.5, 5, 10 and 15°C/min. For the isothermal analysis, the samples were firstly heated to the holding temperature (823, 833, and 838°C) at a rate of 30°C/min, and then maintained for a certain period until completion of crystallization.  $Al_2O_3$  pans were used as sample porters for both analyses.

The kinetic parameters of the crystallization process were determined in non-isothermal mode using the Friedman and the generalized Kissinger methods for activation energy, and the combined kinetic analysis for the kinetic reaction model. In isothermal conditions, the kinetic parameters were obtained by employing the integral form of the kinetic equation generally used for the reaction rate of solid-state processes.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermal decomposition of BCZT uncalcined powder

Figure 1 shows TG-DSC curves of the uncalcined BCZT powder with a heating rate of  $10^{\circ}$ C/min (Figure 1 near here). The TG curve shows a global weight loss of ~19% from room temperature



#### Figure 1. TG-DSC curves of the uncalcined BCZT powders heated with a heating rate of 10°C/min.

up to 1000°C. The evolution of weight loss of the uncalcined BCZT powders is divided into three stages. In the first stage a weight loss of 8% is observed between 50 and 400°C; this could be due to evaporation of water and decomposition of thermally unstable organic compounds [53]. In this temperature range the DSC curve shows an endothermic peak, correlated to the decomposition of water during the thermal decomposition of the precursors [54]. In the second, a weight loss of ~2% is noticed between 400 and 700°C, which corresponds to two endothermic peaks on the DSC curves. The first peak, at around 520°C, may be attributed to the decomposition of very fine BaCO<sub>3</sub> particles present in the precursor [55] and the second one, at around 620°C, is caused by the decomposition of CaCO<sub>3</sub> to CaO and CO<sub>2</sub>. The third weight loss of around 9% is occurs between 735 and 990°C. It coincides with an endothermic peak and an exothermic peak. The appearance of a sharp endothermic peak at ~810°C, could be due to the phase transformation  $\gamma$ -BaCO<sub>3</sub>  $\rightarrow \beta$ -BaCO<sub>3</sub> and the major decomposition of the residual carbonates (especially BaCO<sub>3</sub>) with the emission of CO<sub>2</sub> [55–57]. The occurrence of exothermic peak at ~910°C (874, 892 and 925°C for 2.5,5 and 15°C/min respectively) (Figure 4(a)) in DSC curve can be related to the crystallization of BCZT powders [54,58]. No more significant weight loss or DSC peaks are observed beyond 1000°C.

#### 3.2. Structural and microstructural analysis of BCZT calcined powders

Figure 2(a) shows the XRD patterns of BCZT powders calcined from 600 to 1000°C for 1 h. The diffraction peaks of the sample calcined at 600°C are attributed to the initial components. From the XRD patterns of the samples calcined from 700 to 1000°C, it can be seen that the perovskite phase is formed along with the impurity phases like CaTiO<sub>3</sub> (JCPDS 42-423), BaZrO<sub>3</sub> (JCPDS No.74-1299) and Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (JCPDS 38-148) after calcination at 800°C. As temperature increases to 1000°C, these intermediate compounds disappear. Besides, the sample calcined at 1000°C exhibits single perovskite phase structure indicating the formation of a solid solution by Ca and Zr diffusion into BaTiO<sub>3</sub> lattice [59,60] (Figure 2(a) near here). These results are in good agreement with those obtained by DSC-TG analysis. The mean crystallite size was calculated from XRD peak broadening using the most intense peak (around 2 $\theta$ ~30) employing the equation of Debye Scherrer;  $D = K\lambda/\beta$ Cos  $\theta$ , where, *K* (constant) = 0.89,  $\lambda$  the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  is the full width at half maxima (in radian) and  $\theta$  is the Bragg's angle [61]. The obtained value was 39.31 nm for the sample calcined at 1000°C.

SEM micrographs of BCZT powders calcined at 1000°C for 1 h are given in Figure 2(b and c). Generally, the particles are agglomerated and are uniformly distributed. It can also be seen that the particles have an irregular morphology with a substantial variation in size (Figure 2(b and c), near here).

#### 3.3. Crystallization kinetics

#### 3.3.1. Non-isothermal mode

The Crystallization kinetics of BCZT powders was first studied from the curves obtained by DSC (Figure 3(a and b)) under non- isothermal conditions with a heating rate of 2.5, 5, 10 and 15°C/min.

From DSC curves<sub>2</sub> one can see that the increase in heating rate  $(\beta)$  results in the increase in the peak crystallization temperature (Tp). In addition, the onset temperature of the crystallization (To) shifts to higher temperature, whereas the crystallization exotherms become sharper, which is characteristic of kinetically controlled processes [48,62]. This fact can be associated with the presence of a thermally activated process [63]. The non-isothermal DSC data of BCZT crystallization are listed in Table 1 (Figure 3(a and b) near here) (Table 1 near here).

The relation between the extent of conversion ( $\alpha$ ) and the time (t) of crystallization for all heating rates is calculated and the results are presented in Figure 4(a). All curves are in sigmoidal shape and the higher the heating rate, the faster crystallization completion. Figure 4(b) presents the extent of conversion versus temperature (T) curves, obtained by numerical integration of the normalized









6 🛞 A. LOUAER ET AL.

**Figure 3.** (a) DSC curves and (b) crystallization peaks of the uncalcined BCZT powders recorded at different heating rates ( $\beta = 2.5, 5, 10$  and  $15^{\circ}$ C/min).

 Table 1. Non-isothermal DSC data of BCZT powders at different heating rates.

Heating rate $\beta$ (°C/min)	Onset temperature of Crystallization To (°C)	Temperature of exothermic peak Tp (°C)	Final temperature of crystallization Tf (°C)
2.5	865.8241	874.123	882.3073
5	883.5714	891.6589	901.4401
10	898.4915	910.3335	920.9553
15	916.9940	924.9496	933.4735

DSC plots. All curves are in S shape indicating the lag effect of heating rate on crystallization and the higher the heating rate, the higher the temperature for crystallization completion. Figure 4(c) displays the reaction (conversion) rate  $(d\alpha/dt)$ , for each heating rate, as a function of temperature, calculated by differentiating the  $\alpha$ -*T* plots with respect to time.

The extent (degree) of conversion,  $\alpha$ , can be calculated from the DSC curves by the equation:

$$\alpha = \frac{\frac{T}{T_0} \left(\frac{dHc}{dT}\right) dT}{\frac{T}{T_0} \left(\frac{dHc}{dt}\right) dT} = \frac{So}{Sf}$$
(1)

where  $T_O$  and  $T_f$  are the onset and final temperature of the crystallization peak, respectively.  $S_0$  and  $S_f$  are the area of DSC heating scans from  $T_O$  to T and from  $T_O$  to  $T_f$  respectively.

For the non-isothermal crystallization process, the relationship between the crystallization time t and temperature T follows the relationship as follows;

$$t = \frac{|T - T0|}{\beta} \tag{2}$$

where  $T_0$  is the initial temperature when crystallization begins (t = 0), T is the temperature of crystallization time t and  $\beta$  is the heating rate (Figure 4(a-c) near here).

For thermally activated reactions, model-free isoconversional methods are the most efficient for the calculation of activation energy [64]. These methods can be classified into differential and integral methods. The Friedman method is the most common differential isoconversional method [65]. It does not require any previous assumption on the kinetic model,  $f(\alpha)$ , to determine the activation energy,  $E\alpha$ , of the solid-state processes [48,65,66]. The method is based on the following equation:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E\alpha}{RT\alpha}$$
(3)

where  $f(\alpha)$  is the reaction or kinetic model, A and  $E\alpha$  are the preexponential factor and the activation energy, respectively, and R is the universal gas constant.  $T\alpha$  is the temperature at which the extent of conversion  $\alpha$  is reached under the heating rate  $\beta$ . According to equation (3), at a determinate value of  $\alpha$ ,  $f(\alpha)$  is constant and the activation energy as a function of  $\alpha$  can be determined from the slope of ln  $(d\alpha/dt)$  versus  $1/T\alpha$  plots. The  $E\alpha-\alpha$  dependence is important for multistep kinetics detection; a significant variation of  $E\alpha$  with  $\alpha$  denotes that a process is kinetically complex, i.e. the process kinetics cannot be described by a single-step rate equation [65].

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) method (sometimes called the generalized Kissinger method) is one of the best integral isoconversional methods. Just like differential methods, it is a model-free method, i.e. does not need to identify the reaction model, it does assume that the conversion dependence of the rate obeys some  $f(\alpha)$  model [65,66]. The KAS method is founded on the following equation:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2\alpha}\right) = -\frac{E\alpha}{RT\alpha} + C \tag{4}$$

where *C* is a parameter that is independent of *T* and  $\beta$ . According to equation (4), plots of  $\ln (\beta/T_{\alpha}^2)$  versus  $1/T_{\alpha}$  should result in straight lines, the slope of these straight lines equaling  $E\alpha/R$  [66]. All experimental curves included in Figure 4 were analyzed simultaneously by the Friedman and KAS methods. Figure 5(a and b), shows the plots of  $\ln(d\alpha/dt)$  and  $\ln (\beta/T_{\alpha}^2)$  as a function of  $1/T_{\alpha}$  respectively. The linear fitting of the data in Figure 5(a and b) resulted in the activation energy values. The results are listed in Table 2 and presented in Figure 5(c) (Table 2 near here). As we can see from the analysis, the activation energy values obtained by the Friedman and KAS methods are very close, which indicates that the activation energy of BCZT crystallization can be calculated by one of these two methods. According to Figure 5(c) the results show that for both methods  $E\alpha$  is reasonably constant during the entire process, which suggests that the crystallization of BCZT powders takes place through a single step [65] (Figure 5(a-c) near here).







•



PHASE TRANSITIONS 😔 9

Figure 5. Relation curves between (a) ln (da/dt)-1000/T, (b) ln ( $\beta/T^2a$ )-1000/T at different extent of conversion and (c) activation energy values as a function of  $\alpha$ , obtained from the Friedman and KAS isoconversional analysis of the experimental curves shown in Figure 4.

Table 2. Parameters determin	ed from Friedmar	and KAS methods a	at different degrees	of conversion.
------------------------------	------------------	-------------------	----------------------	----------------

	Friedman method			KAS method				
α	Slope	R <sup>2</sup>	Еа	SD	Slope	R <sup>2</sup>	Ea	SD
0.1	-20.423	0,916	169.807	4,268	-46.3793	0.994	385.619	2,075
0.2	-46.262	0,999	384.650	0,499	-46.9063	0.994	390.000	1,991
0.3	-47.854	0,995	397.883	1,863	-46.6570	0.991	387.928	2,445
0.4	-48.032	0,999	399.363	0,835	-46.6361	0.992	387.754	2,362
0.5	-48.132	0,999	400.197	0,580	-47.0468	0.993	391.169	2,198
0.6	-47.154	0,999	392.062	0,753	-46.4320	0.994	386.057	1,910
0.7	-47.602	0,999	395.792	0,143	-47.0329	0.994	391.053	1,934
0.8	-49.238	0,997	409.393	1,479	-46.9367	0.995	390.253	1,814
0.9	-16.837	0,889	139.995	4,081	-46.5771	0.996	387.263	1,680
Average value of Ea	Value (K	J/mol)	SD	)	Value (K	/mol)	SE	)
	385,84	422	6,562	268	388,22	536	2,110	573

To determine the kinetic parameters ( $E\alpha$ , A, and  $f(\alpha)$ ) for the crystallization of the BCZT powders, the combined kinetic analysis was used. It is a linear model-fitting method, which employs linear regression techniques and implies a simultaneous treatment of multiple kinetic curves measured under various arbitrary temperature programs without any previous assumption neither of the kinetic parameters or the kinetic model of the process [67–69]. For this purpose, all curves presented in Figure 4 were analyzed (Figure 6(a) near here). The combined kinetic analysis is based on the following equation:

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln(cA) - \frac{E\alpha}{RT}$$
(5)

where:

$$f(\alpha) = c\alpha^m (1 - \alpha)^n \tag{6}$$

Equation (6) can be considered as a modified form of Sestak-Berggren equation and is used as a fitting function. To evaluate the parameters n, m and c of equation (5), the set of experimental data was substituted simultaneously into this equation and the left-hand side was plotted against the reciprocal of temperature, as presented in Figure 6(a). The best fit values of these parameters are considered to be those providing the best linearity (maximum Pearson linear correlation coefficient, r) to the plots of Figure 6(a). The obtained values of n and m that yield a perfect straight line, with a correlation coefficient of 0.9994, were 0.842 and 0.742, respectively. The slope of the straight line led to an activation energy of  $396 \pm 1$  KJ/mol and the intercept to a value of  $1.38 (\pm 0.10) \times 10^{18}$  min<sup>-1</sup>, which corresponds to *cA*. The activation energy obtained is very close to that obtained by the isoconversional methods.

To establish the kinetic model governing the crystallization process, the  $f(\alpha)$  function with the resulting values of *n* and *m* parameters,  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{0.842} \alpha^{0.742}$ , was compared with some of the most known  $f(\alpha)$  functions used to describe solid state processes. For a better differentiation between these models, all curves, as presented in Figure 6(b), are normalized at  $\alpha = 0.5$  and plotted against the extent of conversion. It can be clearly observed that the experimental  $f(\alpha)$  function match perfectly the Avrami-Erofeev A3 kinetic model (Figure 6(b) near here).

To test the efficacy of the kinetic parameters calculated by the combined kinetic method, the reconstruction of the experimental curves with simulated kinetic curves obtained with these parameters using the same heating rates is a useful method. To obtain the  $\alpha$ -*T* simulated curves, the general kinetic equation was integrated. To obtain the  $d\alpha/dt$ -*T* simulated curves, the simulated integral curves obtained were differentiated with respect to time. As can be seen from Figure 4(b and c), the simulated curves match well the experimental curves for every heating rate, thereby proving the reliability of the calculated kinetic parameters.



#### PHASE TRANSITIONS 🛞 11

**Figure 6.** (a) Combined kinetic analysis plot by means of equation (5) of the experimental kinetic curves included in Figure 4 for the crystallization of BCZT powders and (b) Comparison of some f(a) theoretical functions (lines) normalized at a = 0.5 [f(a)/f(0.5)] with the f(a) function resulting from the combined kinetic analysis (dots) for the crystallization of BCZT powders. Avrami-Erofeev A2, Avrami-Erofeev A3, Mampel (First order) F1, Three-dimensional diffusion D3.

#### 3.3.2. Isothermal mode

The crystallization behavior of BCZT powders was also studied by DSC method under isothermal conditions at different holding temperatures (823,833 and 838°C). It is important to mention that one of the main problems of the isothermal method is the difficulty of process onset determination since the sample must be heated rapidly enough to evade the start of the process before reaching the desired temperature [48,70]. Figure 7(a) shows typical isothermal DSC traces at different holding temperatures (Figure 7(a and b) near here). As can be seen from the figure, all DSC traces exhibit a single exothermic peak after a given period of incubation, which indicates that the crystallization process is simple [71]. The isothermal DSC data and kinetic parameters are listed in Table 3. As can be seen from the latter, the incubation time  $\tau$  (defined as the time scale between the time  $t_{0\%}$  described as the time at which the holding temperature is reached and  $t_{1\%}$  which is the time to



**Figure 7.** (a) Isothermal DSC traces for BCZT powders at different holding temperature. (b) Extent of conversion  $\alpha$  as a function of holding time *t* for BCZT powders at different holding temperatures.

reach 1% of extent of conversion) is relatively short for the different holding temperatures and its value slightly decreases when the holding temperature increases due to higher mobility at higher holding temperature [71]. However, the exothermic peak width widens significantly, indicating a more slothful crystallization behavior [72]. The evolution of extent of conversion  $\alpha$  as a function of time at all holding temperatures is shown in Figure 7(b). All curves present a typical sigmoidal tendency.

#### Table 3. Isothermal DSC data and kinetic parameters of BCZT powders crystallization.

Holding Temperature (°C)	Incubation time $\tau$ (min)	Avrami exponent, n	Reaction rate constant $k(min^{-1})$	Peak width (min)
823	0.201	2.495	1.432	0.554
833	0.159	2.531	2.343	0.368
838	0.136	2.561	2.503	0.316

#### PHASE TRANSITIONS 😔 13

The kinetic analysis of  $\alpha$ -time curves of Figure 7(b) was carried out using the isothermal method, which is based on the integration of the kinetic equation [65]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{7}$$

where  $\alpha$  is the extent of conversion,  $d\alpha/dt$  is the reaction rate,  $f(\alpha)$  is the kinetic reaction model and k is the reaction rate constant usually defined by the Arrhenius expression,  $K = e^{-E\alpha/RT}$ .

The integration of equation (7) under isothermal conditions, where the term k is considered as a constant, gives:

$$g(\alpha) = kt \tag{8}$$

For each isotherm in Figure 7(b), the plots of  $g(\alpha)$  against time (equation (8)) were built assuming some of the most used kinetic models in literature for  $f(\alpha)$ : interface controlled (R2, R3), Avrami-Erofeev (A2, A3), and two and three-dimensional diffusion controlled (D2, D3). If the selected kinetic model is correct, the plot of the experimental curves yields straight lines whose slope corresponds to the rate constant k. Figure 8(a and b), displays  $g(\alpha)$ -process time curves for the most known kinetic models and considering A3 kinetic model for each isotherm of Figure 7(b) respectively (Figure 8 (a and b) near here). From these plots, it can be deduced that the best linear fit to the plots was obtained for Avrami-Erofeev A3 kinetic model, which is in good agreement with the results obtained by the non-isothermal analysis.

The values of the rate constant k for each holding temperature were obtained from the slopes of the curves presented in Figure 8(b). Rearranging the Arrhenius dependence of k in logarithmic form, we obtain the following equation:

1

$$n k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{9}$$

In this equation, A is the pre-exponential factor, *Ea* is the activation energy, *T* is the temperature and *R* is the gas constant The activation energy *Ea* of the process can be computed from the slope of the plot of the left-hand side versus the reciprocal of temperature of equation (9) and the factor A from the intercept (Figure 9 near here). Figure 9 shows the plot of  $\ln(k)$  versus 1/T. The values of activation energy, *Ea*, and preexponential factor, A, obtained were respectively  $393 \pm 10$  KJ/mol and 8,74  $(\pm 9) \times 10^{18}$ min<sup>-1</sup>. The Activation energy and preexponential factor obtained are very close to those calculated under non-isothermal conditions.

#### 3.4. Growth mechanism of BCZT particles

During the crystallization process two phenomena occur: nucleation and growth. Usually, since the crystallization begins at low temperature in non-isothermal crystallization, it is assumed that nucleation is determinant. On the other hand, in isothermal crystallization, nucleation and growth are involved with the same significance. Thus, the energy barrier in isothermal mode is higher than that in non-isothermal mode [71]. In this study, the activation energy and preexponential factor obtained under non-isothermal and isothermal conditions are very close, suggesting similar crystallization mechanisms in both modes.

Under isothermal conditions, the transformation kinetics can be described using Johnson–Mehl– Avrami (JMA) equation [71]:

$$\alpha = 1 - \exp[-k(t - \tau)n^2] \tag{10}$$

where  $\tau$  is the incubation time, *k* is the reaction rate constant (defined above) and *n* the kinetic exponent. By taking the double logarithm of equation (10), we can deduce the expression:

$$\ln[-\ln(1-\alpha(t))] = n \ln k + n \ln(t-\tau) \tag{11}$$



Figure 8. (a) g(a) versus time of the most known kinetic model ((R2, R3) interface controlled, (A2, A3) Avrami-Erofeev, (D2, D3) two and three-dimensional diffusion controlled) for BCZT powders crystallization and (b) considering the Avrami-Erofeev A3 model at various holding temperatures.

The kinetic exponent *n*, which depends on the nucleation and growth mechanism, can be calculated from the slope of  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  versus  $\ln(t-\tau)$  plots at different holding temperatures for  $0.1 \le \alpha \le 0.9$ , as presented in Figure 10 and the results are listed in Table 3. As can be seen from the results, Avrami exponent *n* is practically the same for all holding temperatures with an average of 2.5 (Figure 10 near here).

The Avrami exponent n, as proposed by Ranganthan and von Heimendahl [73], can be further expressed as:

$$n = a + bp \tag{12}$$

where *a* is the nucleation parameter (for constant nucleation rate a = 1, for decreasing nucleation rate *a* is <1 and for increasing nucleation rate *a* is >1), *b* is the dimension of growth that can take the value of 1, 2 or 3 for one, two or three-dimensional growth, respectively and *p* is the growth index (for

PHASE TRANSITIONS 🛞 15



Figure 9. Logarithm of rate constant (ln(k)) versus the reverse temperature of BCZT powders crystallization.

interface-controlled growth, *p* is 1; and for diffusion-controlled growth, *p* is 0.5) [73]. For the present study, we have n = 2.5 and for Avrami-Erofeev A3 kinetic, b = 3. By applying Ranganthan and von Heimendahl expression, we can get *p* equal to 0.5, which corresponds to diffusion-controlled growth. According to the diffusion-controlled growth theory, n = 2.5 indicates that growth of particles occurs with constant nucleation rate [71]. Therefore, for BCZT powders crystallization, the growth of crystalline particles occurs with a constant nucleation rate.

#### 4. Conclusion

The  $0.5(Ba_{0.85}\ Ca_{0.15})-0.5(Ti_{0.90}\ Zr_{0.10})$   $O_3$  (abbreviated as BCZT) powders was successfully synthesized by solid state reaction method. An exothermic peak has been identified from DSC curves,



Figure 10. Isothermal Avrami plots at various holding temperatures for BCZT powders crystallization.

which can be attributed to the crystallization process of BCZT powders. XRD analysis confirmed the formation of single perovskite phase structure. The Crystallization Kinetics was studied using DSC technique in both non-isothermal and isothermal conditions and the kinetic parameters of BCZT crystallization, preexponential factor (A), activation energy ( $E\alpha$ ) and kinetic model ( $f\alpha$ ), have been determined. The values of A, which describes the collision frequency of particles implicated in the formation of activated complex were  $1.38 \times 10^{18}$  and  $8,74 \times 10^{18}$  min<sup>-1</sup> for non-isothermal and isothermal modes respectively. The reaction energy's barrier,  $E\alpha$ , calculated was 396 KJ/mol for non-isothermal mode and 393 KJ/mol for isothermal mode. The mechanism of crystallization, given by the kinetic reaction model,  $f(\alpha)$ , was estimated to be Avrami-Erofeev A3 model in both conditions. The kinetic parameters obtained permitted us to simulate kinetic curves that agreed perfectly with the experimental data. The good agreement between the kinetic parameters obtained from the non-isothermal and isothermal modes suggests that the crystallization mechanism in both modes is similar and denotes that the two methods are adapted for studying the crystallization kinetics of BCZT powders. The application of Johnson-Mehl-Avrami model yields a growth index of 0.5 and an average value of Avrami exponent of 2.5, indicating a growth of BCZT particles by diffusion-controlled mechanism with constant nucleation rate.

#### Acknowledgements

Authors appreciate the efforts of the LSPN laboratory team for their encouragement throughout this project. Authors also thank Hssainia Abdelghani for his help during SEM analysis. Special thanks to Taibi Abdelhafid and Louaer Hassina for providing language help.

#### **Disclosure statement**

No potential conflict of interest was reported by the authors.

#### References

- [1] Jaffe B, Cook WR, Jaffe HL. Piezoelectric ceramics. New York: Academic Press; 1971.
- [2] Suchanicz J, Konieczny K, Kim-Ngan NTH, et al. Electric behaviour of soft and hard lead zirconate titanate ceramics under electromechanical loading. Phase Transit. 2019;92(5):475–485.
- [3] Randall CA, Kim N, Kucera J-P, et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phaseboundary lead zirconate titanate ceramics. J Am Ceram Soc. 1998;81(3):677–688.
- [4] Yamamoto T, Moriwake H. Ferroelectric properties and crystal structure of the Pb (Zr1-xTix) O-3, x= 0.200 to 0.750, ceramics. J Korean Phys Soc. 1998;32:S1301–S1303.
- [5] Mishra P, Sonia N, Kumar P. Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT-BCT system near MPB. Ceram Int. 2014;40(9):14149-14157.
- [6] Thomas R, Varadan VK, Komarneni S, et al. Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films. J Appl Phys. 2001;90 (3):1480–1488.
- [7] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics. Nature. 2004;432:84-87.
- [8] Li P, Liao Q, Zhang Z, et al. Flexible microstrain sensors based on piezoelectric ZnO microwire network structure. Appl Phys Exp. 2012;5(6):061101.
  [9] Rogers ME, Fancher CM, Blendell JE. Domain evolution in lead-free thin film piezoelectric ceramics. J Appl
- [9] Rogers ME, Panchel CM, Bienden JE. Domain evolution in read-nee dim min piezoelectric ceranics. J App Phys. 2012;112(5):052014.
- [10] Puli VS, Pradhan DK, Chrisey DB, et al. Structure, dielectric, ferroelectric, and energy density properties of (1 x) BZT-xBCT ceramic capacitors for energy storage applications. J Mater Sci. 2013;48(5):2151–2157.
- [11] Puli VS, Pradhan DK, Riggs BC, et al. Investigations on structure, ferroelectric, piezoelectric and energy storage properties of barium calcium titanate (BCT) ceramics. J Alloys Compd. 2014;584:369–373.
- [12] Li W, Xu Z, Chu R, et al. Enlarged polymorphic phase transition boundary and enhanced piezoelectricity in ternary component 0.8Ba1-xCaxTiO3-0.1BaTi0.8Zr0.2O3-0.1BaTi0.9Sn0.1O3 ceramics. Mater Lett. 2013;110:80-82.
- [13] Zhang L, Wang X, Liu H, et al. Structural and dielectric properties of BaTiO3-CaTiO3-SrTiO3 ternary system ceramics. J Am Ceram Soc. 2010;93(4):1049-1055.

PHASE TRANSITIONS 🛞 17

- [14] Coondoo I, Panwar N, Amorín H, et al. Synthesis and characterization of lead-free 0.5Ba (Zr0.2Ti0.8) O3-0.5 (Ba0.7Ca0.3) TiO3 ceramic. J Appl Phys. 2013;113(21):214107.
- [15] Puli VS, Pradhan DK, Riggs BC, et al. Synthesis and characterization of lead-free ternary component BST-BCT-BZT ceramic capacitors. J Adv Dielectr. 2014;04(02):1450014.
- [16] Rödel J, Jo W, Seifert KTP, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. J Am Ceram Soc. 2009;92(6):1153-1177.
- [17] Panda PK. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. J Mater Sci. 2009;44(19):5049–5062.
   [18] Shrout TR, Zhang S. Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT? J Electroceramics. 2007;19(1):185– 185.
- [19] Liu W, Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. Phys Rev Lett. 2009;103(25):257602.
- [20] Zhang B, Wu J, Cheng X, et al. Lead-free piezoelectrics based on potassium-sodium niobate with giant d33. ACS Appl Mater Interfaces. 2013;5(16):7718-7725.
- [21] Wang X, Wu J, Xiao D, et al. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. J Am Chem Soc. 2014;136(7):2905-2910.
- [22] Bai Y, Matousek A, Tofel P, et al. (Ba, Ca) (Zr, Ti) O3 lead-free piezoelectric ceramics—the critical role of processing on properties. J Eur Ceram Soc. 2015;35(13):3445–3456.
- [23] Bujakiewicz-Koronska R, Vasylechko L, Markiewicz E, et al. X-ray and dielectric characterization of Co doped tetragonal BaTiO3 ceramics. Phase Transit. 2017;90(1):78–85.
- [24] Bharathi P, Varma KBR. Grain and the concomitant ferroelectric domain size dependent physical properties of Ba0.85Ca0.15Zr0.1Ti0.9O3 ceramics fabricated using powders derived from oxalate precursor route. J Appl Phys. 2014;116(16):164107.
- [25] Sharma S, Kumar P, Palei P. Dielectric and piezoelectric properties of low temperature synthesized iso-valent modified BT ceramics. Ceram Int. 2012;38(7):5597–5603.
- [26] Qi JQ, Liu BB, Tian HY, et al. Dielectric properties of barium zirconate titanate (BZT) ceramics tailored by different donors for high voltage applications. Solid State Sci. 2012;14(10):1520–1524.
- [27] Thakur OP, Prakash C, James AR. Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. J Alloys Compd. 2009;470(1):548-551.
- [28] Wang X, Yamada H, Xu C-N. Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO3–CaTiO3 ceramics. Appl Phys Lett. 2005;86(2):022905.
- [29] Chen CS, Tu CS, Chen PY, et al. Dielectric properties in lead-free piezoelectric (Bi0.5Na0.5) TiO3–BaTiO3 single crystals and ceramics. J Cryst Growth. 2014;393:129–133.
- [30] Tuan DA, Tung V, Chuong TV, et al. Structure, microstructure and dielectric properties of lead-free BCT-xBZT ceramics near the morphotropic phase boundary. J Pure Appl Phys. 2015;53:409–415.
  [31] Xue D, Zhou Y, Bao H, et al. Large piezoelectric effect in Pb-free Ba (Ti, Sn) O3-x (Ba, Ca) TiO3 ceramics. Appl
- [31] Aue D, Zhoù T, Bao H, et al. Large piezoelectric effect in Po-free Ba (11, Sh) O5-x (Ba, Ca) 1103 ceramics. Appl Phys Lett. 2011;99(12):122901.
   [32] Zhou C, Liu W, Xue D, et al. Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free
- [52] Zhou C, Liu W, Ale D, et al. Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Po-free material—Ba (Ti0.8Hf0.2) O3-(Ba0.7Ca0.3) TiO3. Appl Phys Lett. 2012;100(22):222910.
- [33] Wang P, Li Y, Lu Y. Enhanced piezoelectric properties of (Ba0.85Ca0.15) (Ti0.9Zr0.1) O3 lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. J Eur Ceram Soc. 2011;31(11):2005-2012.
   [34] Jaimeewong P, Promsawat M, Watcharapasorn A, et al. Comparative study of properties of BCZT ceramics pre-
- [35] Jamed vormetional and sol-gel auto combustion powders. Integr Ferroelectr. 2016;175(1):25–32.
   [35] Kamba S, Simon E, Skoromets V, et al. Broad-band dielectric response of 0.5Ba (Ti0.8Zr0.2) O3–0.5(Ba0.7Ca0.3)
- TiO3 piezoceranics: soft and central mode behaviour. Phase Transit. 2016;89(7–8):785–793.
   Yan X. Peng B. Microstructure and electrical properties of (Ba0.85Ca0.15) (Zr0.10Tito.90) O3 lead-free piezoelec-
- [36] Yan X, Peng B. Microstructure and electrical properties of (Ba0.85Ca0.15) (Zr0.10Ti0.90) O3 lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. J Mater Sci Mater Electron. 2015;26(12):9649-9653.
- [37] Panda PK, Sahoo B. PZT to lead free piezo ceramics: a review. Ferroelectrics. 2015;474(1):128–143.
  [38] Cui Y, Liu X, Jiang M, et al. Lead-free (Ba0. 85Ca0. 15)(Ti0. 9Zr0. 1) 03–CeO2 ceramics with high piezoelectric
- coefficient obtained by low-temperature sintering. Ceram Int. 2012;38(6):4761–4764.
  [39] Wu J, Xiao D, Wu W, et al. Role of room-temperature phase transition in the electrical properties of (Ba, Ca) (Ti, Zr) O3 ceramics. Scr Mater. 2011;65(9):771–774.
- [40] Wu J, Wu W, Xiao D, et al. (Ba, Ca) (Ti, Zr) O3-BiFeO3 lead-free piezoelectric ceramics. Curr Appl Phys. 2012;12(2):534-538.
- [41] Coondoo I, Panwar N, Amorín H, et al. Enhanced piezoelectric properties of praseodymium-modified lead-free (Ba0.85Ca0.15) (Ti0.90Zr0.10) O3 ceramics. J Am Ceram Soc. 2015;98(10):3127–3135.
- [42] Ehmke MC, Daniels J, Glaum J, et al. Reduction of the piezoelectric performance in lead-free (1-x) Ba (Zr0.2Ti0.8) O3-x(Ba0.7Ca0.3) TiO3 piezoceramics under uniaxial compressive stress. J Appl Phys. 2012;112 (11):114108.
- [43] Li B, Blendell JE, Bowman KJ. Temperature-dependent poling behavior of lead-free BZT-BCT piezoelectrics. J Am Ceram Soc. 2011;94(10):3192–3194.
- [44] Tian Y, Wei L, Chao X, et al. Phase transition behavior and large piezoelectricity near the morphotropic phase boundary of lead-free (Ba0.85Ca0.15) (Zr0.1Ti0.9) O3 ceramics. J Am Ceram Soc. 2012;96(2):496–502.

- [45] Damjanovic D, Biancoli A, Batooli L, et al. Elastic, dielectric, and piezoelectric anomalies and Raman spectroscopy of 0.5Ba (Ti0.8Zr0.2) O3-0.5(Ba0.7Ca0.3) TiO3. Appl Phys Lett. 2012;100(19):192907.
- [46] Raghdi A, Heraiz M, Sahnoune F, et al. Mullite-zirconia composites prepared from halloysite reaction sintered with boehmite and zirconia. Appl Clay Sci. 2017;146:70–80.
- [47] Redaoui D, Sahnoune F, Heraiz M, et al. Phase formation and crystallization kinetics in cordierite ceramics prepared from kaolinite and magnesia. Ceram Int. 2018;44(4):3649-3657.
- [48] Gil-González E, Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, et al. Crystallization kinetics of nanocrystalline materials by combined x-ray diffraction and differential scanning calorimetry experiments. Cryst Growth Des. 2018;18 (5):3107-3116.
- [49] Svoboda R, Málek J. Crystallization kinetics of a-Se. J Therm Anal Calorim. 2014;115(1):81-91.
- [50] Málek J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. Thermochim Acta. 2000;355 (1):239–253.
- [51] Chen B, Momand J, Vermeulen PA, et al. Crystallization kinetics of supercooled liquid Ge-Sb based on ultrafast calorimetry. Cryst Growth Des. 2016;16(1):242–248.
- [52] Orava J, Greer AL, Gholipour B, et al. Characterization of supercooled liquid Ge2Sb2Te5 and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry. Nat Mater. 2012;11:279–283.
  [53] Ramaraghavulu R, Buddhudu S, Bhaskar Kumar G. Analysis of structural and thermal properties of Li2TiO3
- [55] Kainaragiavalu K, buduludu G, biaskai Kuinar G. Anaysis of structural and incrimal properties of E21105 ceramic powders. Ceram Int. 2011;37(4):1245–1249.
  [54] Hou G, Wang Z, Zhang F. Sintering behavior and microwave dielectric properties of (1–x) CaTiO3–xLaAlO3
- [54] Hou G, wang Z, Zhang F. Sineing behavior and increased and increased
- erty characterization of PLZT ceramics. J Alloys Compd. 2010;496(1):524–627.
   Yang RB, Fu WG, Deng XY, et al. Preparation and characterization of (Ba0.88Ca0.12) (Zr0.12Ti0.88) O3 pow-
- ders and ceramics produced by sol-gel process. Adv Mat Res. 2011;148-149:1062–1066. [57] Mishra P, Sonia N, Kumar P. Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric prop-
- [57] Mishra P, Sonia N, Kumar P. Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT-BCT 50/50 ceramics. J Alloys Compd. 2012;545:210–215.
- [58] Praveen JP, Karthik T, James AR, et al. Effect of poling process on piezoelectric properties of sol-gel derived BZT-BCT ceramics. J Eur Ceram Soc. 2015;35(6):1785-1798.
- [59] Bjørnetun Haugen A, Forrester JS, Domanovic D, et al. Structure and phase transitions in 0.5 (Ba0.7Ca0.3TiO3)-0.5(BaZr0.2Ti0.8O3) from -100°C to 150°C. J Appl Phys. 2013;113(1):014103.
- [60] Li SB, Wang CB, Ji X, et al. Effect of composition fluctuation on structural and electrical properties of BZT-xBCT ceramics prepared by Plasma Activated Sintering. J Eur Ceram Soc. 2017;37(5):2067–2072.
- [61] Sindhu M, Ahlawat N, Sanghi S, et al. Effect of Zr substitution on phase transformation and dielectric properties of Ba0. 9Ca0. 1TiO3 ceramics. J Appl Phys. 2013;114(16):164106.
- [62] Wang Y, Kang H-L, Wang R, et al. Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: non-isothermal crystallization kinetics. J Appl Polym Sci. 2018;135(26):46409.
- [63] Peixoto EB, Mendonça EC, Mercena SG, et al. Study of the dynamic of crystallization of an amorphous Fe40Ni40P14B6 ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. J Alloys Compd. 2018;731:1275–1279.
  [64] Rezaei-Shahreza P, Seifoddini A, Hasani S. Thermal stability and crystallization process in a Fe-based bulk amor-
- [64] Rezaei-Shahreza P, Seifoddini A, Hasani S. Thermal stability and crystallization process in a Fe-based bulk amorphous alloy: the kinetic analysis. J Non-Cryst Solids. 2017;471:286–294.
- [65] Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, et al. ICTAC kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. Thermochim Acta. 2011;520(1):1–19.
- [66] Starink MJ. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. Thermochim Acta. 2003;404(1):163–176.
- [67] Pérez-Maqueda LA, Criado JM, Sánchez-Jiménez PE. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism. J Phys Chem A. 2006;110(45):12456–12462.
- [68] Sánchez-Jiménez PE, Pérez-Maqueda LA, Perejón A, et al. Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. Polym Degrad Stab. 2009;94(11):2079–2085.
- [69] Pérez-Maqueda LA, Criado JM, Málek J. Combined kinetic analysis for crystallization kinetics of non-crystalline solids. J Non-Cryst Solids. 2003;320(1):84–91.
- [70] Sánchez-Jiménez PE, Perejón A, Pérez-Maqueda LA, et al. New insights on the kinetic analysis of isothermal data: the independence of the activation energy from the assumed kinetic model. Energy Fuels. 2015;29 (1):392-397.
- [71] Qiao JC, Pelletier JM. Crystallization kinetics in Cu46Zr45Al7Y2 bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC). J Non-Cryst Solids. 2011;357(14):2590–2594.
- [72] Yan Z-j, Dang S-e, Wang X-h, et al. Applicability of Johnson-Mehl-Avrami model to crystallization kinetics of Zr60Al15Ni25 bulk amorphous alloy. T Nonferr Metal Soc. 2008;18(1):138–144.
  [73] Scudino S, Venkataraman S, Eckert J. Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun
- [73] Scudino S, Venkataraman S, Eckert J. Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun Zr-Ti-Cu-Ni metallic glass. J Alloys Compd. 2008;460(1):263–267.