

THESE

présentée devant

I'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON I

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

spécialité : Sciences des Matériaux

(arrêté du 30-03-92)

par

Nathalie ACHARD

**SYNTHESE D'OXYDES MIXTES STABILISANT Sb ET Bi
PAR OXYDATION DIRECTE D'UN ALLIAGE PRECURSEUR (O.D.A.P.)**

**IMPLICATION DANS LA MICROSTRUCTURE DES
CERAMIQUES ELECTRIQUES ZnO**

soutenue le 11 avril 1996 devant la commission d'examen

JURY : Mme A. PERCHERON-GUEGAN
MM. J.J. COUNIOUX
H. DELALU
B. GUILHOT
A. MARCHAND
G. MARICHY
J.C. MATHIEU
J.P. SCHARFF

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université
1er Vice-président Fédération Santé
1er Vice-président Fédération Sciences
Président du Comité de Coordination
des Etudes Médicales
Secrétaire Général

M. le Professeur G.FONTAINE
M. le Professeur DECHAVANNE
M. le Professeur Y. LEMOIGNE

M. le Professeur P. ZECH
M. J. FLACHER

FEDERATION SANTE

- UFR de Médecine GRANGE-BLANCHE
- UFR de Médecine ALEXIS-CARREL
- UFR de Médecine LYON-NORD
- UFR de Médecine LYON-SUD
- Institut des Sciences Biologiques
et Pharmaceutiques
- UFR d'Odontologie
- INSTITUT DES TECHNIQUES DE
FEDERATION
- Département de Biologie Humaine
- Département d'INNOVATION ET DE
COORDINATION PEDAGOGIQUE

Directeur : Mme le Pr. PELLET
Directeur : M. le Pr. PERRIN
Directeur : M. le Pr. PATRICOT
Directeur : M. le Pr. GERARD

Directeur : M. le Pr. COLLOMBEL
Directeur : M. le Pr. DOURY

Directeur : M. le Pr. EYSSETTE
Directeur : M. le Pr. BRYON

Directeur : M. le Pr. LLORCA

FEDERATION SCIENCES

- Institut DES SCIENCES DE LA MATIERE
- Institut DES SCIENCES DE
L'INGENIERIE ET DU DEVELOPPEMENT
TECHNOLOGIQUES
- Institut de CHIMIE ET BIOLOGIE
- Institut d'ANALYSE DES SYSTEMES
BIOLOGIQUES ET SOCIO-ECONOMIQUES
- Institut DES SCIENCES DE LA TERRE
DE L'OCEAN, DE L'ATMOSPHERE, DE
L'ESPACE ET DE L'ENVIRONNEMENT
- UFR des ACTIVITES PHYSIQUES ET
SPORTIVES
- I.U.T. A
- I.U.T. B
- Département de 1er Cycle
pluridisciplinaire Sciences
- Département de 2ème Cycle
 - Sciences de la Vie et de la
Terre
 - Sciences pour l'Ingénieur
 - Sciences de l'Analyse et de
la Matière

Directeur : M. le Pr. ELBAZ

Directeur : M. le Pr. GRELLET
Directeur : Mme. VARAGNAT, M. C.

Directeur : M. le Pr. DEBOUZIE

Directeur : M. le Pr. ELMI

Directeur : M. le Pr. CAMY
Directeur : M. le Pr. GIELLY
Directeur : M. le Pr. PIVOT

Directeur : M. PONCET, M.C.

Directeur : M. le Pr. BLANCHET
Directeur : M. le Pr. BETHOUX

Directeur : M. le Pr. VIALLE

Les travaux, objet du présent mémoire, concernent un procédé de fabrication industriel.

La société FERRAZ demande à l'Université Claude Bernard Lyon I ainsi qu'aux membres du jury la confidentialité de ce rapport tout en autorisant sa soutenance publique.

M. G. MARICHY
Recherche et Prédéveloppement

G. Marichy

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie Minérale II (UPRES A CNRS 5079) de l'Université Claude Bernard - Lyon I.

J'exprime à Monsieur le Professeur J.J. Counioux, son Directeur, toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe de recherche et de la confiance qu'il m'a témoignée.

Que Monsieur H. Delalu, Chargé de Recherche au CNRS, trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir suivi ce travail en tant que co-Directeur de Thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur A. Marchand, initiateur et co-Directeur de ce travail, pour l'aide précieuse et bienveillante qu'il n'a cessé de m'apporter sur le plan scientifique comme sur le plan humain. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Monsieur G. Marichy, Ingénieur de Recherche et Développement de la Société Ferraz, pour la fructueuse collaboration scientifique qui s'est instaurée.

Malgré ses nombreuses obligations, Madame A. Percheron, Directeur de Recherche au CNRS, me fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Messieurs J.C. Mathieu, Directeur de Recherche au CNRS, et B. Guilhot, Directeur de Recherche à l'ENSMSE, ont accepté d'être rapporteurs et de participer au jury. Je les en remercie vivement et leur suis très reconnaissante de l'intérêt qu'ils ont ainsi manifesté pour cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.P. Scharff d'avoir accepté d'examiner ce mémoire. La qualité de l'enseignement qu'il m'a dispensé a su me donner le goût de la Chimie Minérale, que l'aboutissement de ce travail en soit le témoignage.

Mes remerciements s'adressent à toutes les personnes de la Société Ferraz qui ont participé aux nombreuses réunions et aux caractérisations électriques.

Mes remerciements vont également à Messieurs J. Dubois et M. Taha du GEMPPM de l'INSA pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée et les conseils qu'ils m'ont généreusement donnés.

Ma sincère reconnaissance s'adresse à toute l'équipe du laboratoire, étudiants et permanents. Ils ont su m'accueillir avec chaleur, être présents dans les bons moments et, au besoin, m'encourager durant ces trois années.

Que toute ma famille et tous mes amis reçoivent ce mémoire comme récompense à la confiance qu'ils m'ont témoignée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	7
 PRESENTATION GENERALE DES VARISTANCES A BASE DE MONOXYDE DE ZINC.....	 13
1. caractéristiques électriques, applications	15
2. constitution et élaboration des varistances.....	17
voie traditionnelle d'élaboration.....	19
voie par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP).....	21
 CHAPITRE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	 23
A. produits utilisés	25
1. le zinc.....	25
2. l'antimoine.....	26
3. le bismuth.....	26
4. l'oxyde de cobalt.....	27
5. l'oxyde de manganèse.....	27
6. l'oxyde de chrome.....	27
B. techniques de caractérisation	29
1. analyses thermiques différentielle et directe (ATD-AT).....	29
2. dosage des alliages par spectrométrie DCP	30
3. analyse thermogravimétrique	31
4. traitements thermiques au four	34
5. caractérisation par diffraction de rayons X	34
6. microscopie optique	34
7. microscopie électronique	34
8. pressage.....	35
9. broyeur, mélangeur.....	35
10. caractéristiques semi-conductrices.....	35
C. diagrammes d'équilibres entre phases	37
1. système zinc-antimoine	37
2. binaire antimoine-bismuth	38
3. binaire zinc-bismuth.....	39
4. ternaire zinc-antimoine-bismuth.....	41

CHAPITRE 2 : ETUDE DE LA REACTION TRANSITOIRE.....	45
A. élaboration par ODAP des phases intervenant dans l'élaboration des varistances.....	47
1. obtention des alliages et de leurs poudres.....	48
a. cryoabrasion.....	49
b. atomisation.....	50
c. répartition granulométrique, taille et géométrie des particules.....	53
2. obtention des oxydes mixtes par ODAP.....	54
a. synthèse de BiSbO_4	57
b. synthèse de ZnSb_2O_6	60
c. synthèse de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	63
d. synthèse de la phase pyrochlore : $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	67
3. $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$	73
B. stabilité thermique des oxydes mixtes synthétisés par ODAP.....	77
1. BiSbO_4	77
2. ZnSb_2O_6	78
3. $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	80
4. $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	81
5. conclusion.....	83
C. étude du frittage : détermination de la température de la réaction transitoire.....	85
1. bibliographie.....	85
2. température de la réaction transitoire (frittage).....	88
CHAPITRE 3 : PROCEDE A ODAP PARTIEL.....	93
1. comportement thermique des oxydes simples majoritaires.....	95
a. l'oxyde de bismuth.....	95
b. l'antimoine oxydé.....	97
c. le monoxyde de zinc.....	100
2. ODAP : Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur.....	102
a. protocole général.....	102
b. procédé à ODAP partiel : description de la méthode.....	102
première phase : élaboration des oxydes mixtes.....	103
deuxième phase : mélange des produits.....	103
troisième phase : obtention du matériau final.....	103
c. avantage du procédé à ODAP partiel.....	104

3. obtention des crus et frittage.....	106
a. mélange d'oxydes.....	106
b. pressage	107
c. frittage en présence d'une phase liquide.....	109
4. caractérisation.....	112
a. diffraction de rayons X	112
b. microscopie électronique à balayage.....	113
c. tests électriques (mesures courant-tension)	115
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	119
BIBLIOGRAPHIE.....	125

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les varistances sont des composants électroniques dont la résistance électrique décroît fortement quand la tension augmente.

A ce titre, elles présentent un avantage pour la protection contre les surtensions parasites momentanées du réseau. Ces perturbations ont pour origine des sources internes ou externes comme par exemple les commutations de charges inductives ou la foudre.

Le matériau constitutif des varistances est polycristallin, il appartient à la classe des céramiques. Les premiers composants de ce type ont été élaborés au cours de la première moitié de ce siècle avec le carbure de silicium. Celui-ci était broyé puis fritté sous forme de pastilles [1], les performances électriques des composés obtenus étaient cependant très limitées.

Dès 1957, Valeev et Mashkovich [2] mettaient en évidence l'effet varistance dans les céramiques à matrice de monoxyde de zinc dopé avec TiO_2 .

En 1958, Koseman et Gesse [3] ajoutent de l'oxyde de bismuth à l'oxyde de zinc et obtiennent des constantes diélectriques élevées.

C'est en 1969 que Matsuoka [4, 5] et ses collaborateurs élaborent des composants par mélange intime à l'oxyde de zinc de faibles quantités d'oxydes de cobalt, de manganèse, d'antimoine et de bismuth. La caractéristique courant-tension de non linéarité est alors fortement augmentée.

Depuis, de nombreux travaux dans ce domaine ont été entrepris dans le but de mieux connaître les mécanismes régissant l'effet varistance, et par suite d'orienter les méthodes d'obtention de ces céramiques. Dans tous les cas, les nouvelles voies d'accès ont été abordées dans un souci d'amélioration des points suivants :

- qualité des produits initiaux,
- homogénéité physico-chimique des poudres (densité, composition),
- maîtrise de la composition chimique globale,
- reproductibilité des performances,
- tenue aux contraintes électriques et thermiques (fiabilité, vieillissement).

Les voies chimiques sont actuellement très étudiées, elles consistent à préparer des précurseurs salins (nitrates, sulfates, acétates...) [6, 7, 8] en solution ou cristallisés puis à les pyrolyser pour aboutir au mélange d'oxydes désiré.

Une autre méthode, pouvant conduire à des oxydes de très faible dimension granulométrique ($0,5 \mu\text{m}$), s'appuie sur la technique de formation d'un gel [9]. Celui-ci contient l'ensemble des cations de la varistance, les oxydes correspondants sont obtenus par précipitation puis calcination.

Si les méthodes chimiques sont pénalisées par leur complexité de mise en œuvre, elles fournissent cependant des poudres d'oxydes de bonne qualité granulométrique.

L'inconvénient le plus important de ces voies se situe au niveau des opérations de calcination et de pyrolyse. Elles engendrent, dans la plupart des cas, des rejets de grosses quantités d'acides agressifs et polluants, le traitement de ces produits résiduels entraîne un surcoût financier en exploitation industrielle.

En 1989, le laboratoire dégage une voie d'accès originale d'élaboration des céramiques. Il propose alors une collaboration à un de ses partenaires industriels (Société Ferraz) utilisateur de varistances ZnO dans la construction des parafoudres. Les essais de faisabilité, montrant l'intérêt de la méthode, conduisent au dépôt d'un premier brevet en 1991 [10]. Fin 1992, une thèse de doctorat est soutenue sur ce thème [11].

De concept simple, ce procédé est basé sur le fait qu'un alliage liquide est par nature homogène à l'échelle atomique, et que l'oxydation de l'ensemble de ses entités (sous certaines conditions) ne perturbe pas cette homogénéité.

Pour l'essentiel, le protocole de mise en œuvre consiste, dans un premier temps à mettre tous les éléments métalliques constitutifs d'une céramique sous la forme d'un alliage liquide et de le diviser en fines particules puis, dans un deuxième temps d'oxyder rapidement et complètement ces dernières dans un flux gazeux oxydant.

Dans ces conditions, on obtient un mélange homogène d'oxydes. Il est alors prêt à être traité par les méthodes traditionnelles des céramistes, pour aboutir au matériau densifié utilisable. Ce procédé a été baptisé : Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP) [10, 11, 12, 13, 14, 15].

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de varistances ZnO obtenues par ODAP. Son objectif principal est d'atteindre une meilleure compréhension des mécanismes intervenant au cours de la formation de la microstructure. Pour ce faire, une étude sur les cheminements et les réactions d'oxydation des éléments métalliques alliés a été entreprise. Les équilibres thermodynamiques des phases présentes ont été traduits dans le système zinc-antimoine-bismuth-oxygène.

Les préparations préliminaires, d'alliages et de poudres métalliques ayant l'homogénéité et la pureté recherchées, ont nécessité la mise en œuvre de dispositifs particuliers conçus au laboratoire.

Les enseignements acquis, au cours de la partie théorique de cette étude, nous ont permis d'imaginer puis d'expérimenter une nouvelle méthode d'élaboration des varistances ZnO. Un brevet a été déposé avec la Société Ferraz [16].

Le premier chapitre est consacré aux techniques expérimentales, aux produits utilisés, aux techniques de caractérisation et aux diagrammes d'équilibres entre phases des systèmes métalliques.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les phénomènes relatifs au frittage, à travers la réaction transitoire faisant apparaître l'oxyde de bismuth liquide. Pour cela, nous synthétiserons les phases hautes températures par ODAP, nous déterminerons leur stabilité thermique puis nous définirons les températures des transformations transitoires.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous définirons et expérimenterons un nouveau procédé à ODAP partiel, ayant pour vocation de stabiliser les oxydes thermolabiles.

**PRESENTATION GENERALE
DES VARISTANCES A BASE DE MONOXYDE
DE ZINC**

PRESENTATION GENERALE DES VARISTANCES A BASE DE MONOXYDE DE ZINC

1. caractéristiques électriques, applications

Les céramiques à base de monoxyde de zinc dopé sont des semi-conducteurs de type N dont la conductivité augmente avec la température. Leur caractéristique courant-tension est fortement non linéaire au-dessus d'une tension seuil V_S . La courbe $J = F(V)$ (figure 1) comporte quatre zones distinctes, chacune d'elles étant caractérisée par un régime de conduction.

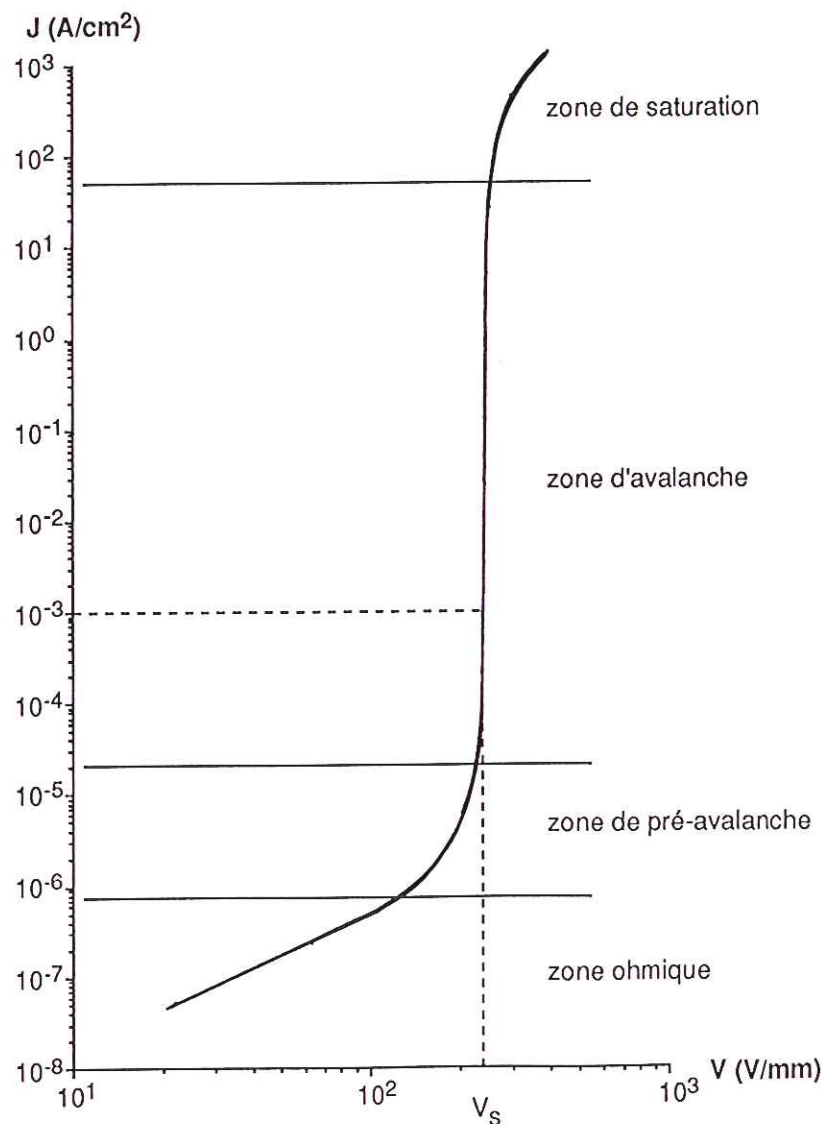


figure 1 : caractéristique courant-tension des varistances

- zone ohmique :

Elle correspond à une relation linéaire entre le courant et la tension, cette zone n'est pas exploitée dans l'application de ces semi-conducteurs.

- zone de pré-avalanche :

Cette zone est importante pour les applications ; elle correspond au fonctionnement de la varistance en l'absence de toute perturbation électrique et détermine le niveau de performance du courant de fuite (I_f) sous la contrainte (V_s).

- zone d'avalanche :

Ce domaine de la courbe correspond à l'effet varistance proprement dit. C'est dans cette zone que la variation de J en fonction de V est la plus élevée, elle est représentée par la relation empirique : $J = KV^\alpha$

où K est une constante et α le coefficient de non linéarité. Il peut atteindre des valeurs supérieures à 40 pour les semi-conducteurs les plus performants, il est défini par :

$$\alpha = d \ln J / d \ln V$$

- zone de saturation :

Cette zone correspond au passage des courants élevés lors de l'écrêtage d'une perturbation, la relation courant-tension tend à devenir ohmique. La conduction est limitée par la résistivité des cristallites de ZnO dopées et non plus par les barrières de potentiel situées aux joints de grains. Plus la conductivité du grain est élevée, plus la saturation est repoussée vers les forts courants.

De façon générale, les varistances sont utilisées pour la protection de dispositifs électriques contre les surtensions transitoires de tous ordres (selfiques, capacitifs, électrostatiques...). Par exemple, une application industrielle importante met en œuvre cette propriété dans des systèmes de protection contre la foudre, EDF les installe pour protéger son réseau moyenne tension contre les surtensions momentanées qui sont engendrées par les perturbations atmosphériques. La figure 2 schématise l'installation d'un parafoudre sur le réseau 24 kV.

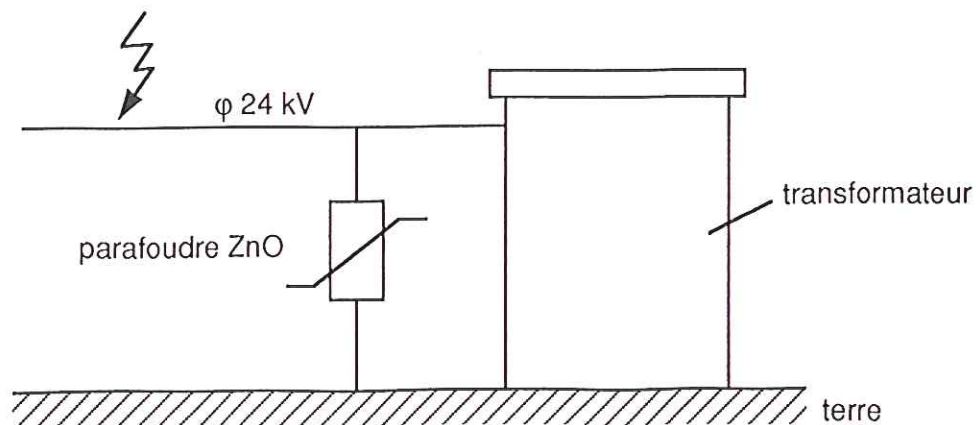


figure 2 : schéma d'installation d'un parafoudre sur le réseau EDF 24 kV

Un système protecteur 24 kV est constitué principalement de trois parties : un empilement d'éléments actifs (ZnO) au centre, une enveloppe à ailettes de protection et deux broches métalliques de raccordement. La figure 3 présente la coupe d'un parafoudre Ferraz type OZE 24 C.

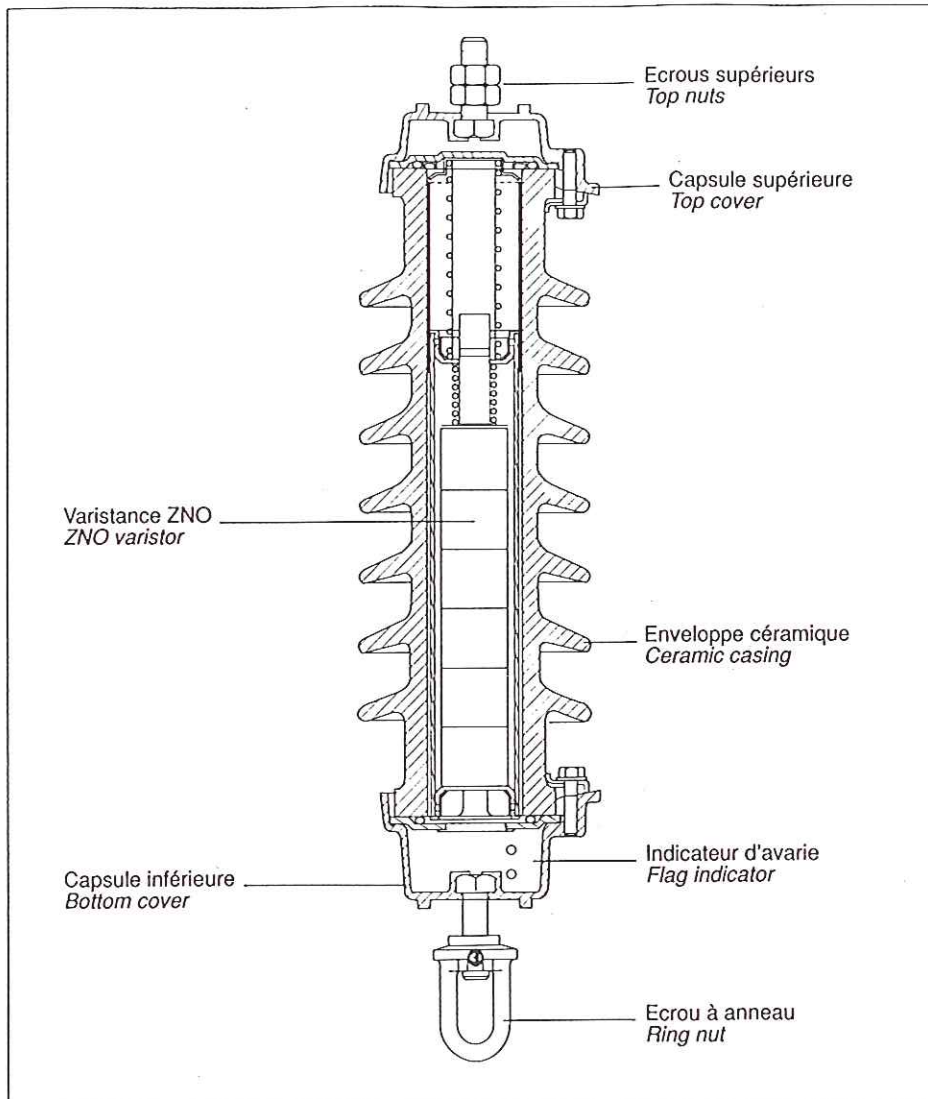


figure 3 : coupe d'un parafoudre Ferraz type OZE 24 C (notice Ferraz NTPF2)

2. constitution et élaboration des varistances

Le matériau est une céramique polycristalline de ZnO dopé avec différents oxydes. Le tableau I montre l'influence des éléments qui sont le plus souvent utilisés dans l'élaboration de ce produit.

tableau 1 : rôle des dopants dans la varistance [17]

élément	oxyde formé	influence
Bi	Bi_2O_3	- frittage en présence d'une phase liquide, - effet non linéaire augmenté par la présence de Bi_2O_3 en ségrégation dans le réseau ZnO,
Sb	Sb_2O_3	- contrôle la taille des grains lors du frittage, - influence la tension de seuil,
Co Ni Mn	CoO NiO MnO	augmente le gradient de résistivité entre ZnO et la couche intergranulaire,
Mg	MgO	augmente la solubilité de CoO et NiO dans ZnO,
Si	SiO_2	augmente la viscosité de Bi_2O_3 liq. lors du frittage,
Cr	Cr_2O_3	- se dissout dans la phase spinelle, - influence le contrôle de la taille des grains.

La microstructure est constituée de grains de ZnO dopés et de phases intergranulaires dans lesquels se répartissent les constituants d'addition. Les phases multiconstituées (structure pyrochlore, structure spinelle) jouent un rôle très important sur les performances électriques et mécaniques de ces composés. La figure 4 montre le diagramme de diffraction X d'une varistance, où toutes les phases présentes sont mises en évidence.

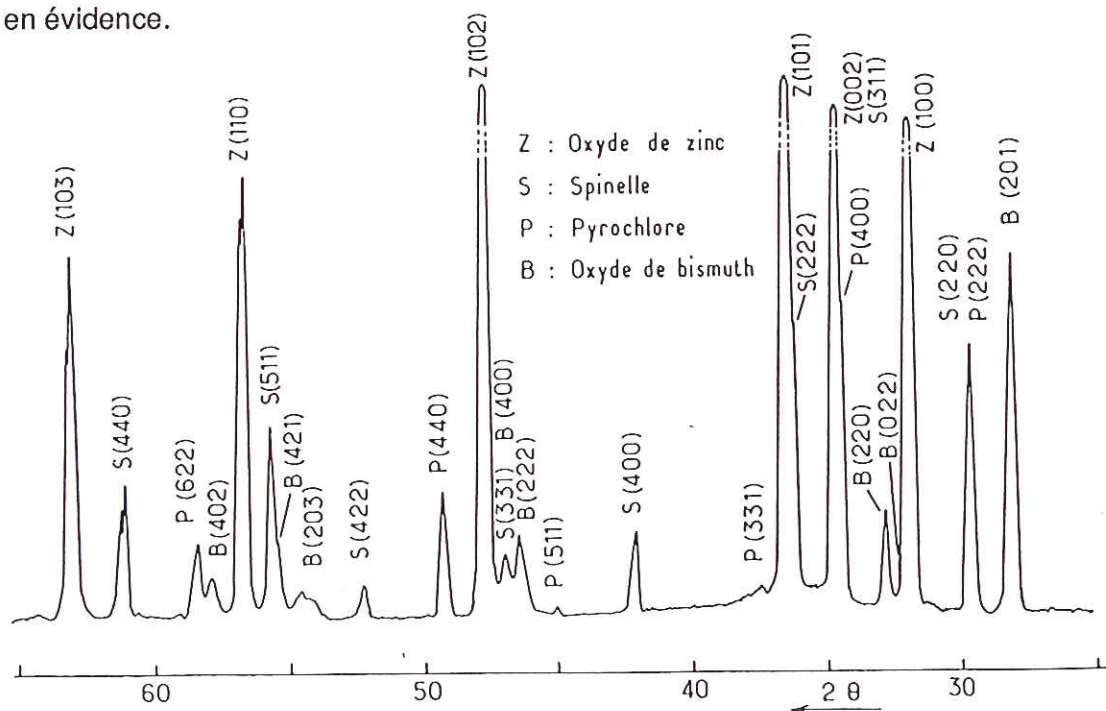


figure 4 : diagramme de diffraction X d'une varistance [18]

Une représentation simplifiée de la microstructure (figure 5) montre les grains conducteurs (ZnO) d'un diamètre de 20 μm environ, séparés les uns des autres par une barrière de potentiel de quelques nanomètres.

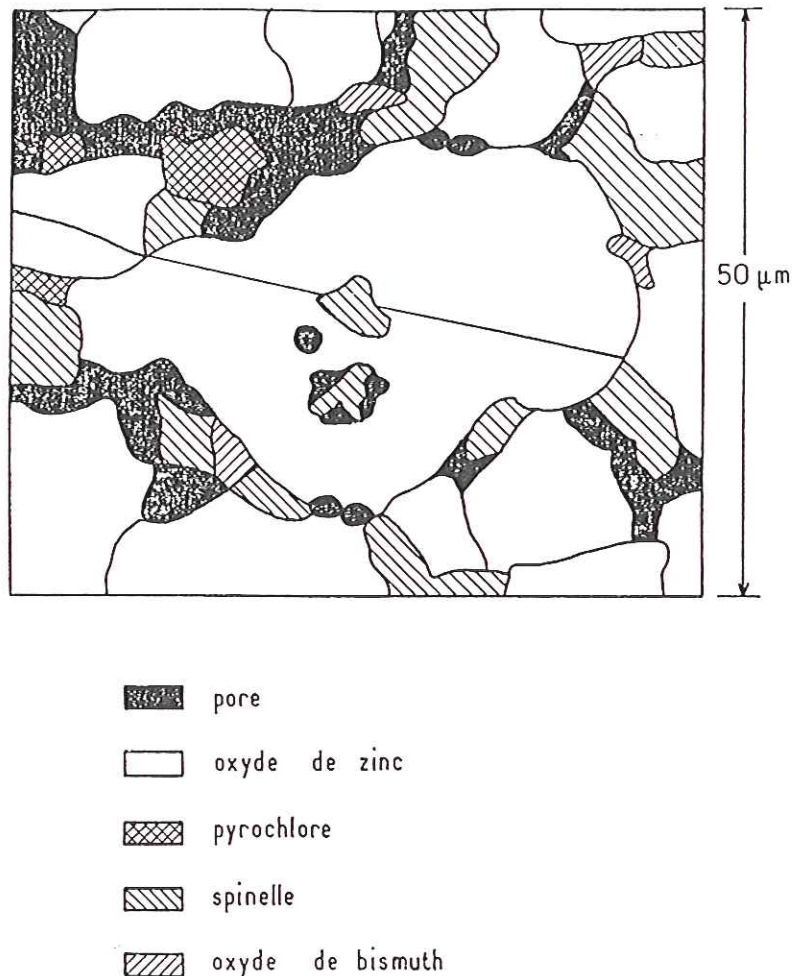


figure 5 : représentation simplifiée de la microstructure des varistances

voie traditionnelle d'élaboration

Les varistances sont élaborées à partir des méthodes traditionnelles [19, 20] de l'art du céramiste ; la figure 6 décrit les étapes du procédé. Le mélange des oxydes est l'une des opérations essentielles du cycle de fabrication des céramiques. Généralement, le mélange s'effectue en milieu humide. L'utilisation judicieuse d'ajouts et de dispersants empêche les particules les plus fines de se regrouper, c'est un point fondamental qui régit l'homogénéité et la rhéologie de la barbotine. Une autre étape est de première importance : il s'agit du frittage. En effet, c'est au cours de ce traitement thermique haute température que le matériau polycristallin se constitue. Cette opération est délicate car elle peut être la source de pertes importantes et aléatoires de constituants thermolabiles, sa maîtrise induira la reproductibilité de la microstructure.

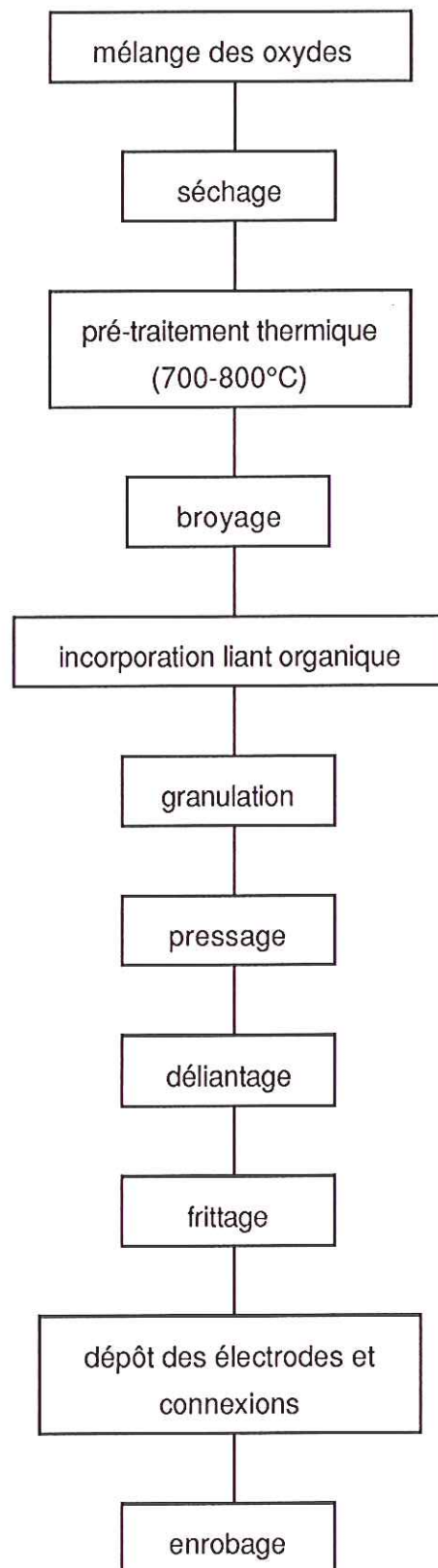


figure 6 : organigramme de fabrication traditionnelle des céramiques [20]

voie par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP)

Cette voie d'accès qui a pris naissance au laboratoire [10, 11] fait intervenir comme précurseur un alliage liquide, celui-ci est par nature homogène à l'échelle atomique. L'organigramme de ce procédé est présenté sur la figure 7.

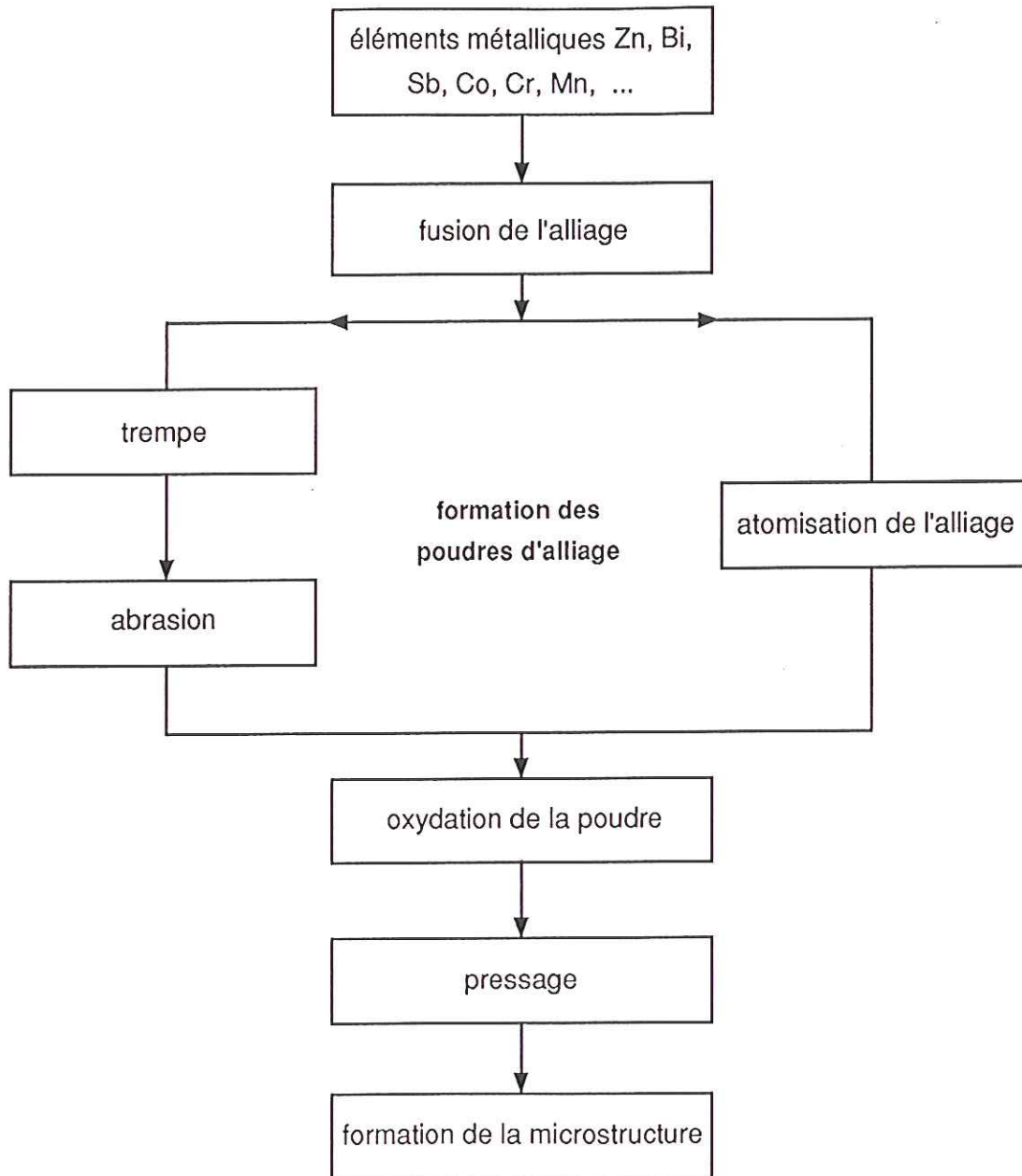


figure 7 : organigramme d'élaboration par ODAP [10, 11]

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 1

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. produits utilisés

1. le zinc

Le zinc utilisé est un produit Prolabo Normapur. Il est sous forme de granules de 3 à 5 mm de diamètre. Sa pureté est de 99,9 % au minimum. Les impuretés prédominantes sont Pb (50 ppm), Fe (20 ppm), Cu, Cd et Sn (10 ppm). De manière à diminuer le rapport oxyde superficiel sur métal, le zinc est reconditionné sous la forme de lingots de 12 mm de diamètre.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, peu ductile et peu malléable à la température ordinaire. Brillant lorsqu'il vient d'être coupé, il se ternit rapidement au contact de l'air et en présence d'humidité.

masse molaire : 65,37 g/mol

point de fusion : 419°C

point d'ébullition : 907°C à la pression atmosphérique

masse volumique : 7,14 g/cm³

tension de vapeur [21] :

température (°C)	tension de vapeur (kPa)	état physique
400	$1,1 \cdot 10^{-2}$	solide
500	0,18	liquide
600	1,5	liquide
700	8,1	liquide
800	31	liquide
900	94	liquide

Chauffé à température élevée (> 750°C), le zinc brûle avec émission de fumées bleu-verdâtres d'oxyde de zinc. A partir d'un certain diamètre, la poudre de zinc peut s'enflammer spontanément en présence d'humidité. A température ordinaire et en

atmosphère parfaitement sèche, le métal est un produit stable. L'oxydation continue de poudres de diamètre compris entre 50 et 80 μm ne commence de manière sensible que vers 400°C selon un mécanisme de diffusion à travers la couche d'oxyde en cours de formation [11, 22].

L'oxyde de zinc utilisé, sous forme de poudres, est un produit Prolabo à 98 %.

2. l'antimoine

L'antimoine utilisé est un produit Aldrich en morceaux (< 13 mm) de pureté 99,8 %. C'est un métal à faible caractère métallique (électronégativité 1,9) d'aspect blanc argenté, il présente des reflets bleuâtres.

masse molaire : 121,75 g/mol

point de fusion : 630°C

point d'ébullition : 1380°C à la pression atmosphérique

masse volumique : 6,62 g/cm³

tension de vapeur [21] :

température (°C)	tension de vapeur (kPa)	état physique
400	$2,8 \cdot 10^{-6}$	solide
500	$2,6 \cdot 10^{-4}$	solide
600	$8,4 \cdot 10^{-3}$	solide
700	$7,4 \cdot 10^{-2}$	liquide
800	0,34	liquide
900	1,2	liquide

L'oxyde d'antimoine utilisé est du Sb_2O_3 , produit Ventron en poudre de pureté 99,7 %. Il est sous la forme β Sb_2O_3 , sénarmontite, de type cubique.

3. le bismuth

Le bismuth est un produit Carlo Erba en granulés, de pureté 99,99 %. Il est refondu sous forme de lingots avant son utilisation.

Le bismuth est un métal blanc argenté (électronégativité 1,9).

masse molaire : 208,98 g/mol

point de fusion : 271°C

point d'ébullition : 1560°C à la pression atmosphérique

masse volumique : 9,8 g/cm³

tension de vapeur [21] :

température (°C)	tension de vapeur (kPa)	état physique
400	$6,4 \cdot 10^{-8}$	liquide
500	$5,6 \cdot 10^{-6}$	liquide
600	$1,7 \cdot 10^{-4}$	liquide
700	$2,5 \cdot 10^{-3}$	liquide
800	$2,1 \cdot 10^{-2}$	liquide
900	0,13	liquide

L'oxyde de bismuth est un produit Merck extra pur en poudre.

4. l'oxyde de cobalt

L'oxyde de cobalt utilisé est le monoxyde CoO de chez Aldrich, il est sous forme de poudre de 0,7 mm de diamètre environ. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées et fond à 1723°C. Le domaine de stabilité thermique de CoO est compris entre 895 et 2860°C.

Avant emploi, cet oxyde est traité à 800°C à l'air pour former Co₃O₄ composé stable à la température ambiante, il cristallise dans le système cubique de type spinelle.

5. l'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse utilisé est le sesquioxyde Mn₂O₃, c'est un produit Aldrich à 99 % sous forme de poudre de 0,7 mm de diamètre environ. A l'état naturel, il cristallise dans le système orthorhombique en petits cristaux noirs. Sous une pression d'oxygène de 20 kPa, sa stabilité thermique est comprise entre l'ambiante et 960°C.

6. l'oxyde de chrome

L'oxyde utilisé est le Cr₂O₃, c'est un produit Aldrich à 99 % sous forme de morceaux de 3 à 6 mm. Cet oxyde est isomorphe du corindon ; il cristallise dans le système rhomboédrique. C'est un composé thermiquement très stable et sa température de fusion est de 1990°C. A 1000°C, sa tension de vapeur est de l'ordre de 10⁻⁷ kPa, elle devient significative une centaine de degrés avant la fusion.

B. techniques de caractérisation

1. analyses thermiques différentielle et directe (ATD-AT)

Cette technique a été utilisée pour déterminer les températures de fusion des alliages, ainsi que les températures de réaction entre oxydes.

Dans les deux cas, nous avons enregistré en fonction du temps la température d'un échantillon, ainsi que la différence de température entre un deuxième échantillon et un produit témoin. Les deux échantillons de même nature et le témoin (tableau 2) sont placés dans un four vertical dont la température est programmée.

tableau 2 : références et creusets utilisés selon le type d'échantillon

échantillon	référence	nature du creuset
alliage	cuivre	tube de silice scellé sous vide
oxydes	alumine	nickel/platine

Les changements de phases se traduisent par une modification de la loi d'échauffement de l'échantillon. La courbe température-temps présente un palier ou une brisure dans le cas de l'analyse thermique directe. En analyse thermique différentielle, un pic est observé sur la ligne de base, le sens de la déviation est lié à la nature endo ou exothermique de la réaction.

Afin de quantifier correctement les phénomènes thermiques liés aux équilibres thermodynamiques, nous avons opéré en dynamique de température à 3°C/min pour l'alliage et à 5°C/min pour les réactions interoxydes.

L'appareil utilisé a été réalisé au laboratoire. Il permet d'enregistrer simultanément les courbes d'analyses thermiques directe et différentielle. Il est constitué d'un four vertical Eraly pouvant atteindre une température maximale de 1100°C. La température est pilotée à l'aide d'un régulateur Eurotherm 818 à seize pas de programme, associé à un thermocouple de type K (chromel-alumel). Les thermocouples de mesures sont raccordés à un enregistreur graphique Séfram type 8800. Le porte échantillon (la tête de mesure) est représenté sur la figure 8.

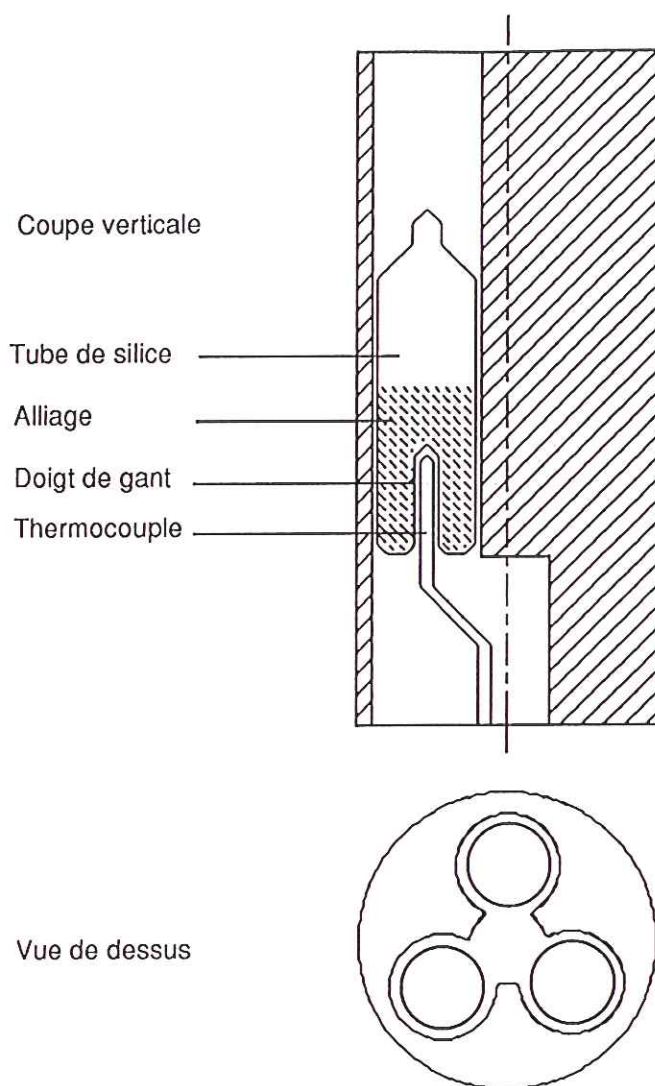


figure 8 : porte échantillon

2. dosage des alliages par spectrométrie DCP

La composition des alliages élaborés est vérifiée par spectrométrie d'émission par plasma à décharge continue. L'appareil utilisé est un Beckman Spectra Span IV. Sa sensibilité est de l'ordre de 1 mg/l.

L'alliage est mis en solution dans l'eau régale (1/3 HCl 37 %, 2/3 HNO₃ 65 %) ; la réaction est vive et totale. La solution est ensuite étendue à environ 2,5 fois son volume. Le milieu doit rester fortement acide afin d'éviter toute hydrolyse de l'ion antimoine.

Les longueurs d'ondes choisies pour chaque élément, ainsi que leurs domaines de réponse linéaire sont présentées dans le tableau 3.

tableau 3 : paramètres du dosage DCP des ions

élément	longueur d'onde caractéristique (nm)	domaine de dosage (mg/l)	limite de détection (mg/l)	précision du résultat (%)
Bi	223,1	1-1000	0,09	8
Sb	259,8	1-1000	0,06	4
Ni	243,8	1-1000	0,09	8
Co	340,5	1-1000	0,005	3
Mn	257,6	0,03-100	0,003	5
Cr	284,98	0,1-1000	0,007	4

La longueur d'onde de l'élément à doser est réglée à l'aide d'une solution à 1 g/l. Le zéro est repéré avec une solution d'eau régale diluée 2,5 fois contenant la matrice zinc. Des solutions étalons sont préparées pour chaque constituant à doser ; la concentration choisie pour chaque élément est proche de la valeur attendue. Une solution témoin contenant tous les ions en proportions similaires à l'échantillon permet de s'assurer de la précision des résultats.

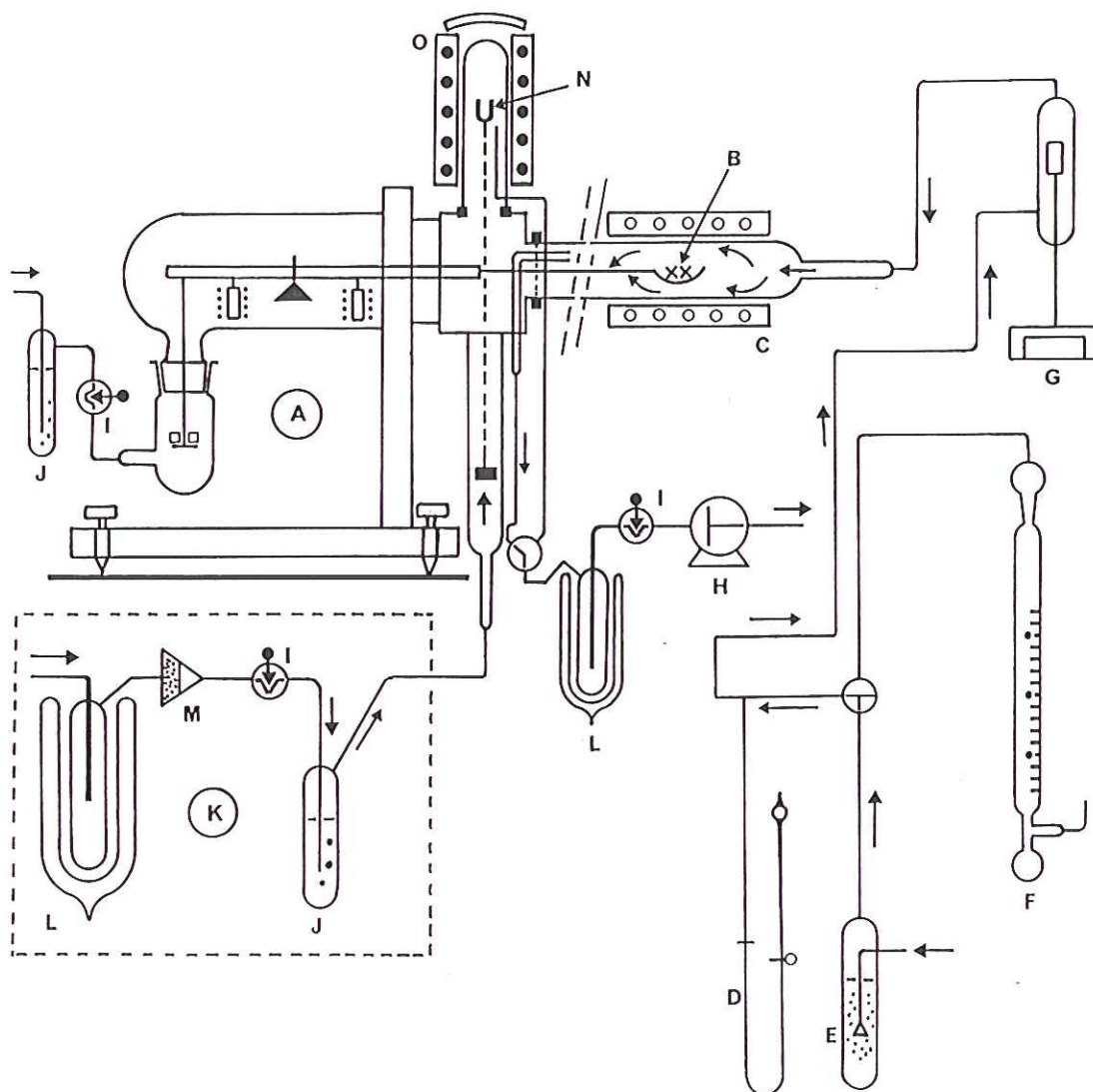
3. analyse thermogravimétrique

Un échantillon de masse connue est suspendu au fléau de la balance, dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique, la variation de la masse est proportionnelle à l'énergie nécessaire à fournir pour garder le fléau horizontal.

Les poudres métalliques soumises à un traitement d'oxydation prennent de la masse. La thermogravimétrie est une méthode d'analyse appropriée pour suivre convenablement ce type de phénomènes. Cette technique a été également utilisée dans la détermination des températures de décomposition ou d'évaporation des oxydes simples ou mixtes synthétisés.

La figure 9 présente le montage complet de l'installation. Il se compose d'une thermobalance Linseis L 81 (A), équipée de deux fours : un horizontal 1100°C (C) et un autre vertical 1550°C (O). Le pilotage (balance, fours), la collecte et l'analyse des données sont effectués à l'aide d'un ordinateur compatible IBM PC AT et d'une table traçante HP. Les données techniques principales sont :

- masse maximale de l'échantillon : 10 g en horizontal (B) et 25 g en vertical (N),
- échelle de sensibilité optimale : 1 mg,
- résolution 1 % sur l'étendue de mesure.



- A thermobalance électronique Linseis L81 :
 B échantillon horizontal C four 1100°C
 N échantillon vertical O four 1550°C
- D manomètre
 E saturateur thermorégulé (eau)
 F débitmètre
 G sonde hygrométrique
 H pompe de circulation des gaz réactifs
 I vannes de réglage du débit gazeux
 J témoins de débit
- K générateur d'air sec :
 L pièges basse température (N₂ liquide)
 M filtre anti primage (basse température)

figure 9 : analyse thermogravimétrique, installation générale

Un balayage de gaz réactif constitué d'air saturé en eau (E) à 25°C circule lentement autour de l'échantillon grâce à une pompe (H). Le débit est régulé par l'intermédiaire d'un robinet pointeau (I) ; il est fixé à 0,2 dm³/min. Le contrôle du débit (F) et du taux d'hygrométrie (G) permettent de vérifier les conditions opératoires. En régime permanent, la circulation de gaz entraîne une légère dépression due à la perte de charge au niveau du saturateur, celle-ci est mesurée à l'aide d'un manomètre à eau (D), la pression réelle est comprise entre 95 et 96 kPa. Enfin, un générateur d'air sec (K) et un balayage d'azote de débits réguliers (I) permettent de protéger le mécanisme de la thermobalance de toute condensation d'eau.

Protocole opératoire :

Toutes les expériences sont conduites de manière identique. Les nacelles utilisées sont en alumine pour l'oxydation des poudres d'alliage ou en platine lorsqu'on traite des oxydes à hautes températures. Les masses d'échantillonnage sont choisies en fonction des bilans massiques théoriques et de manière à ce que leur prise de masse soit significative, celles-ci sont comprises entre 50 et 100 mg pour les oxydations. Pour les décompositions d'oxydes simples ou mixtes, la masse de l'échantillon est de 1 g environ.

Pour chaque expérience, un essai à vide est effectué dans le domaine de température étudié, de manière à soustraire toute évolution de masse non relative à l'expérimentation. Celle-ci provient de la poussée d'Archimède (figure 10) due à l'expansion du gaz autour de la nacelle (évolution de la densité) et à la dilatation du support (montage horizontal).

La variation de force du système sans réaction chimique lorsque la température évolue se traduit par :

$$\Delta F = L \cdot \Delta m + m \cdot \Delta L \text{ avec } \Delta L = C \cdot \Delta T, C : \text{coefficient de dilatation de la silice}$$

et $\Delta m = f(\Delta T)$: courbe de la variation volumique du gaz

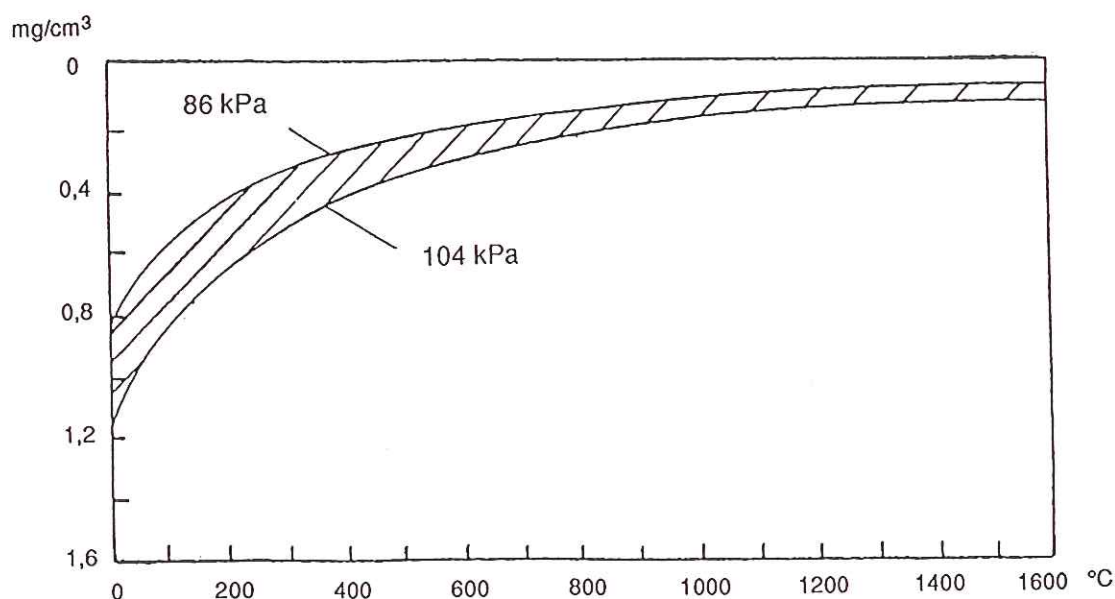


figure10 : courbe de la variation volumique de l'air en fonction de la température

4. traitements thermiques au four

La synthèse de plus grandes quantités de produits oxydés a été effectuée dans un four 1450°C. Les programmes thermiques et les conditions hygrométriques établies en thermogravimétrie sont rigoureusement reproduites.

Le four de marque Vecstar est programmable, son volume utile est de 5400 cm³ (30 x 15 x 12 cm). Il est régulé par un système Eurotherm 818 associé à un thermocouple (Pt, PtRh 10 %) placé à l'intérieur d'un doigt de gant en alumine.

L'arrivée du gaz réactif se fait par le fond du four. Le système utilisé pour contrôler la vitesse du gaz à l'intérieur du moufle est composé d'un ajutage en mullite et d'un tube d'alumine de section rectangulaire ; il supporte des plaques porte échantillon sur lesquelles sont déposées les poudres d'alliage à oxyder.

Ce four est aussi utilisé pour le traitement thermique de frittage des céramiques.

5. caractérisation par diffraction de rayons X

Les diagrammes de rayons X sont effectués sur les poudres d'oxydes ou alliages finement broyés. Les mesures sont effectuées au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard. L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500 piloté par ordinateur en acquisition et en traitement des données. La longueur d'onde émise par l'anticathode de cuivre est celle de la raie $K\alpha_1$: $\lambda(\text{Cu}K\alpha_1) = 0,15406 \text{ nm}$. Les diagrammes sont analysés à l'aide d'un logiciel informatique Diffrac AT installé sur IBM PC.

6. microscopie optique

Cette technique a été utilisée principalement pour observer la morphologie des poudres d'alliage obtenues par cryoabrasion et par atomisation. Le matériel de marque Leitz est équipé d'un système de prise de vue à développement instantané.

7. microscopie électronique

La microstructure des céramiques synthétisées a été observée en microscopie électronique à balayage. Les échantillons massifs sont inclus dans une résine à froid puis sont polis mécaniquement. Le polissage est effectué à l'aide de carbure de silicium calibré et fini en présence d'alumine de granulométrie 3 et 1 μm . Les préparations sont recouvertes sous vide d'un dépôt d'or-palladium.

Le microscope électronique à balayage, du Centre de Microscopie Electronique Appliquée à la Biologie et à la Géologie, est un Hitachi S800 muni d'une source à effet

de champ ; il est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Les clichés sont pris sous 15 kV pour des grossissements variant de 40 à 100 000.

8. pressage

Les poudres oxydées sont compactées à froid avant de subir les opérations thermiques de frittage. Le matériel utilisé se compose d'une presse et d'une matrice à pastiller en acier. La presse (de marque Perkin Elmer) a une poussée maximale de 20 tonnes. Elle est actionnée manuellement à l'aide d'un levier associé à un surpresseur à huile. La matrice a pour dimensions : hauteur 45 mm, diamètre intérieur 12 mm, diamètre extérieur 50 mm.

Afin de définir l'aptitude à la compaction des poudres, des essais préliminaires ont été effectués sur une machine d'essais mécaniques Instron Ltd 1195 à l'INSA au GEMPPM. Ils permettent de déterminer la pression nécessaire à appliquer sur les poudres pour obtenir la rupture des agglomérats.

Ces essais consistent à déplacer à vitesse constante le piston supérieur de la matrice sur le lit de poudres. On enregistre alors la contrainte appliquée en fonction du temps qui est directement relié à la déformation du lit. La courbe de la densité relative du comprimé est tracée en fonction de la pression appliquée.

La poudre est comprimée de 0 à 200 MPa dans une matrice cylindrique de 10 mm de diamètre. La vitesse de déplacement de la traverse au dessus du piston est de 0,5 mm/min pour tous les essais, afin d'éviter l'influence de la vitesse sur le comportement de la poudre lors de la compaction. Un essai à blanc, dans les mêmes conditions, permet de corriger la courbe obtenue en tenant compte de la déformation élastique de l'équipage et de la cellule. Enfin, la densité est calculée à partir de la mesure de la géométrie du cru après avoir appliqué une pression de 200 MPa.

9. broyeur, mélangeur

Certains alliages sont divisés à l'aide du broyeur d'analyse Ika Universalmühle type M20. La chambre de broyage en inox 18/8 permet de traiter un volume maximal de 250 cm³ de poudre. Les couteaux en carbure de tungstène ou en inox pulvérisent les produits à une vitesse de 20 000 rpm.

Les poudres d'oxydes sont traitées dans un dispositif centrifuge à billes Retsch type S1. Les bols et les billes utilisés sont en agate. Le temps de mélange peut être défini entre 0 et 60 min, la vitesse de rotation est réglable entre 55 et 530 rpm, un système d'inversion automatique du sens de rotation peut être sélectionné.

10. caractéristiques semi-conductrices

Les mesures basse tension donnent des renseignements dans le domaine de dissipation des basses énergies ; elles concernent la zone de conduction ohmique et l'apparition de la non linéarité. Les tests électriques sont effectués sur des pastilles de faible épaisseur (1 à 3 mm) et de diamètre de 10 à 12 mm. Les dimensions sont mesurées au palmer au 1/100 de mm. Le générateur utilisé est de marque Kepco, il fournit un courant maximum de 10 mA sous une tension de 1500 V. Les contacts électriques sont maintenus à pression constante par un système à ressorts, la liaison électrique avec la céramique est assurée à l'aide d'une laque conductrice à base d'argent. Le montage électrique est présenté sur la figure 11.

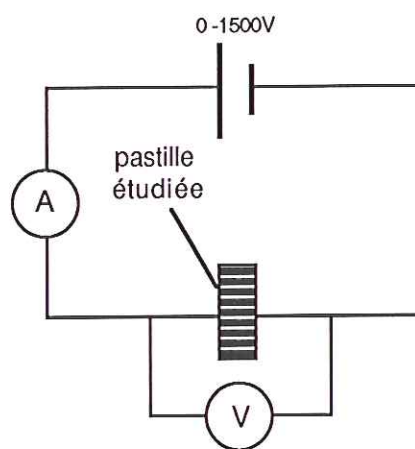


figure 11 : schéma électrique de mesure courant-tension des varistances

C. diagrammes d'équilibres entre phases

Les céramiques et les oxydes mixtes que nous avons synthétisés ont pour précurseurs des poudres métalliques de composition définie.

Les conditions thermiques à mettre en œuvre pour élaborer des alliages homogènes nécessitent la connaissance des diagrammes d'équilibres entre phases. Les éléments utilisés zinc, bismuth, antimoine et leurs combinaisons sont repérables dans quatre systèmes : trois binaires et un ternaire (Zn-Sb, Sb-Bi, Bi-Zn, Zn-Sb-Bi).

1. système zinc-antimoine

Les données bibliographiques montrent de nombreuses discordances tant au niveau de la nature des phases présentes, qu'au niveau de leurs domaines d'existence. Le système a entièrement été repris au laboratoire dans le cadre des études sur l'ODAP [23]. Le diagramme expérimental est représenté sur la figure 12.

Trois composés intermédiaires se manifestent : SbZn , Sb_3Zn_4 et Sb_2Zn_3 . Le premier subit une décomposition péritectique à $544,5^\circ\text{C}$, les deux autres sont des composés à fusion congruente dont les températures de fusion sont respectivement 566 et 568°C .

Dans le domaine riche en antimoine une transformation eutectique se manifeste à 506°C entre Sb et SbZn , la composition du liquide invariant contient 80 g% d'antimoine. Dans le domaine riche en zinc une transformation eutectique est repérée à 414°C , le liquide invariant à cette température contient 98 g% de zinc. A plus basse température une transformation solide-solide apparaît entre Sb_3Zn_4 , Sb_2Zn_3 et Zn, elle donne un eutectoïde à 407°C , suivant la réaction $\zeta (\text{Sb}_2\text{Zn}_3) \rightarrow \text{Zn} + \beta (\text{Sb}_3\text{Zn}_4)$.

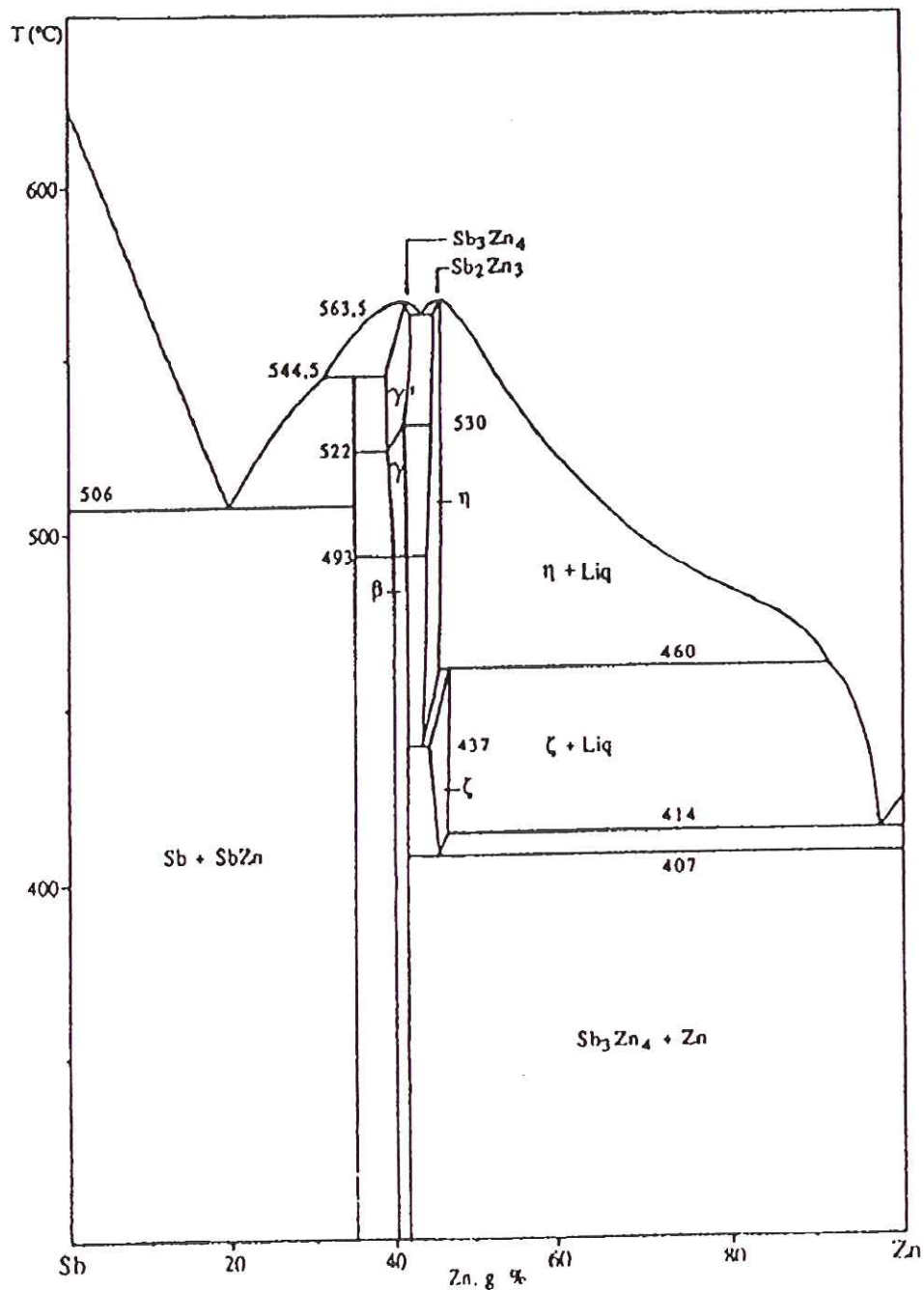


figure 12 : diagramme de phases expérimental du système zinc antimoine [23]

2. binaire antimoine-bismuth

Ce binaire [24] ne présente aucune difficulté particulière. Les données expérimentales du domaine de fusion recoupent convenablement les considérations théoriques [25, 26], une évaluation critique des résultats a conduit à le retenir comme référence dans le Hansen [27].

L'antimoine et le bismuth cristallisent dans le système rhomboédrique, ils sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue. Le liquidus et le solidus décrivent un fuseau simple (figure 13).

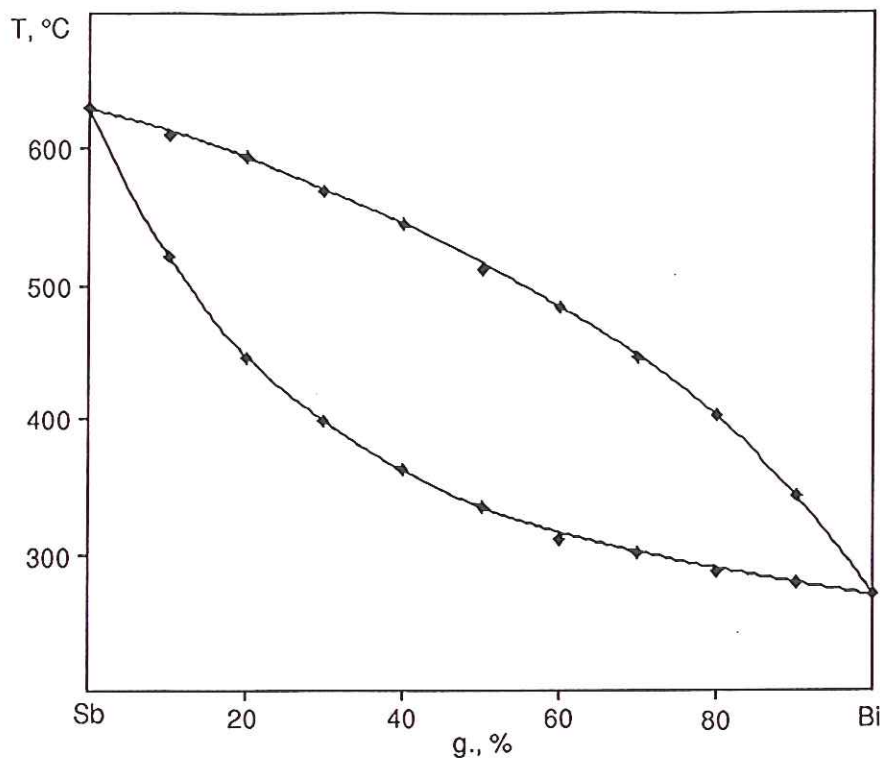


figure 13 : diagramme de phases expérimental du système antimoine bismuth [24]

3. binaire zinc-bismuth

Ce binaire présente une démixtion liquide-liquide. Celle-ci a fait l'objet de nombreuses études, cependant les données bibliographiques sont disparates et controversées, elles ne permettent pas de définir convenablement les limites du domaine liquide monophasique. L'ensemble du système a été repris [23] par calorimétrie différentielle (DSC) et par mesures de solubilités isothermes. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans la figure 14 a.

Le palier invariant relatif à la lacune de miscibilité faisant intervenir deux liquides et un solide se situe à 416,8°C. Cette monotexie met en jeu le zinc et deux phases liquides à 2,5 et 88,1 g% de bismuth. Le point critique de ce domaine se situe à une température de 595°C pour une composition de 36,3 g% de Bi, ses coordonnées ont été précisées par modélisation [28]. Dans la zone riche en bismuth (figure 14 b), un eutectique apparaît à 256°C, le liquide invariant titrant 97,5 g% de Bi est en équilibre thermodynamique avec le zinc et le bismuth. Aucun composé intermétallique défini n'apparaît dans ce système.

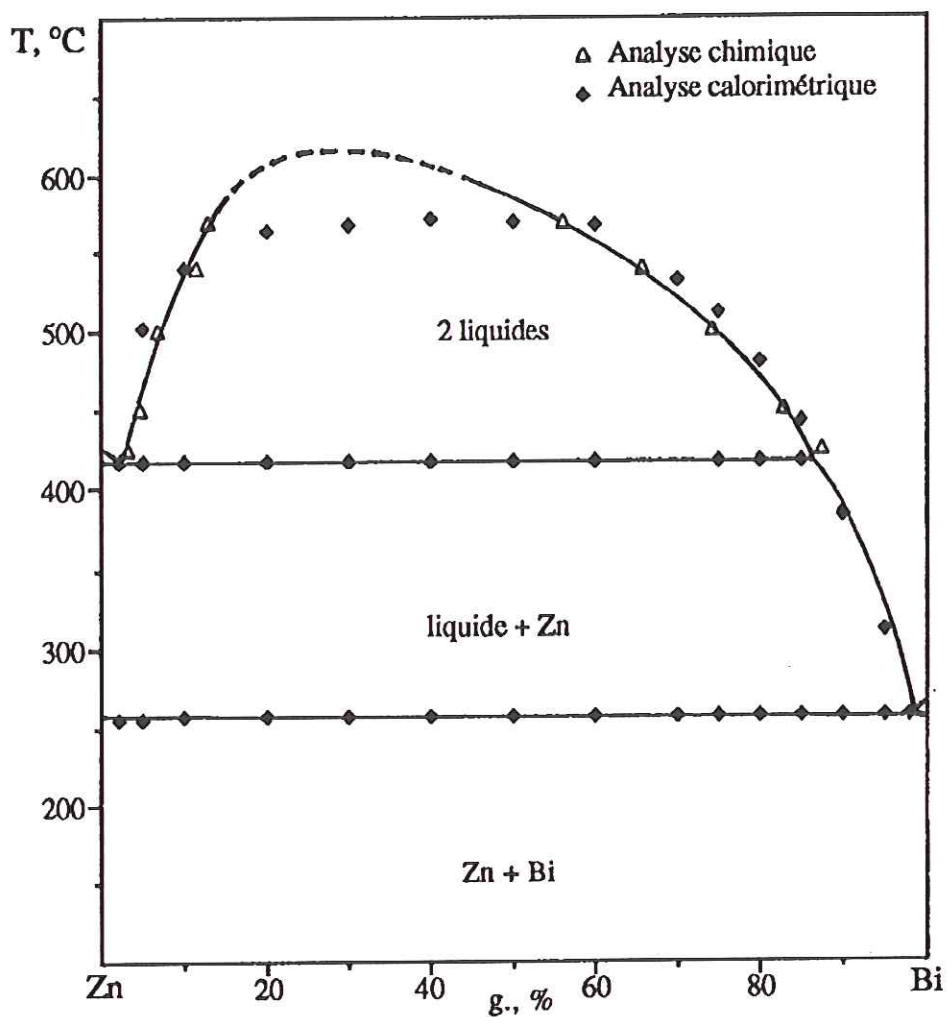


figure 14 a : diagramme de phases expérimental du système zinc bismuth [28]

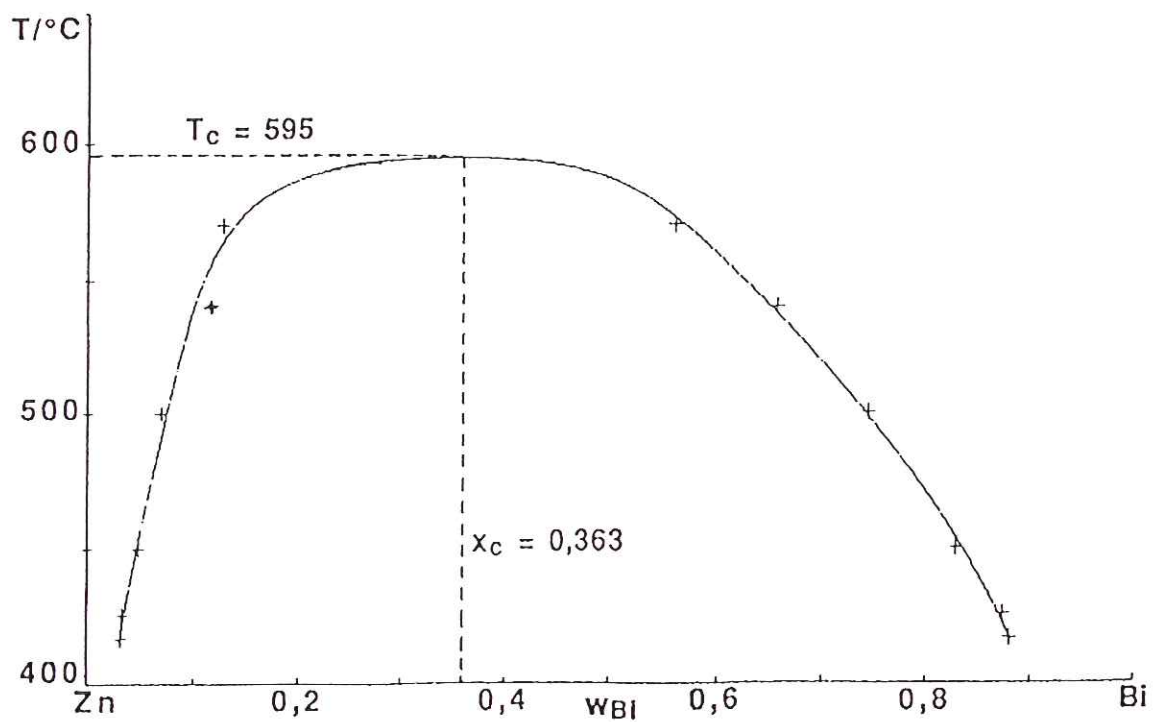


figure 14 b : courbe de démixtion calculée [28]

4. ternaire zinc-antimoine-bismuth

L'étude de ce système ternaire n'ayant jamais été abordée antérieurement, sa détermination a été récemment effectuée au laboratoire [23].

Les nappes délimitant le domaine liquide monophasique dans le ternaire Zn-Sb-Bi sont représentées sur le diagramme polythermique figure 15. Sept domaines se manifestent : six sont liés à des cristallisations et un est relatif à une démixtion liquide-liquide.

Les nappes de cristallisation correspondent aux équilibres thermodynamiques avec les solides suivants :

- ① la solution solide du binaire Bi-Sb,
- ② le composé SbZn ,
- ③ les solutions solides γ ou β autour de Sb_3Zn_4 ,
- ④ la solution solide η de composition voisine de Sb_2Zn_3 ,
- ⑤ la solution solide ζ de composition voisine de Sb_2Zn_3 ,
- ⑥ le domaine de cristallisation du zinc.

La zone de démixtion liquide-liquide ⑦ issue du binaire Zn-Bi se développe dans le ternaire. Les coupes isopléthiques représentées sur les figures 16 et 17 passent par un mélange de bismuth et d'antimoine et coupent le domaine liquide-liquide, elles mettent en évidence l'évolution des limites de solubilités avec la température. La concentration maximale en antimoine dans la lacune de miscibilité est de 13 et 15 g% dans ce domaine.

La composition limite de la lacune de miscibilité est de 19 g% d'antimoine, 27 g% de bismuth et 54 g% de zinc à une température de 440°C.

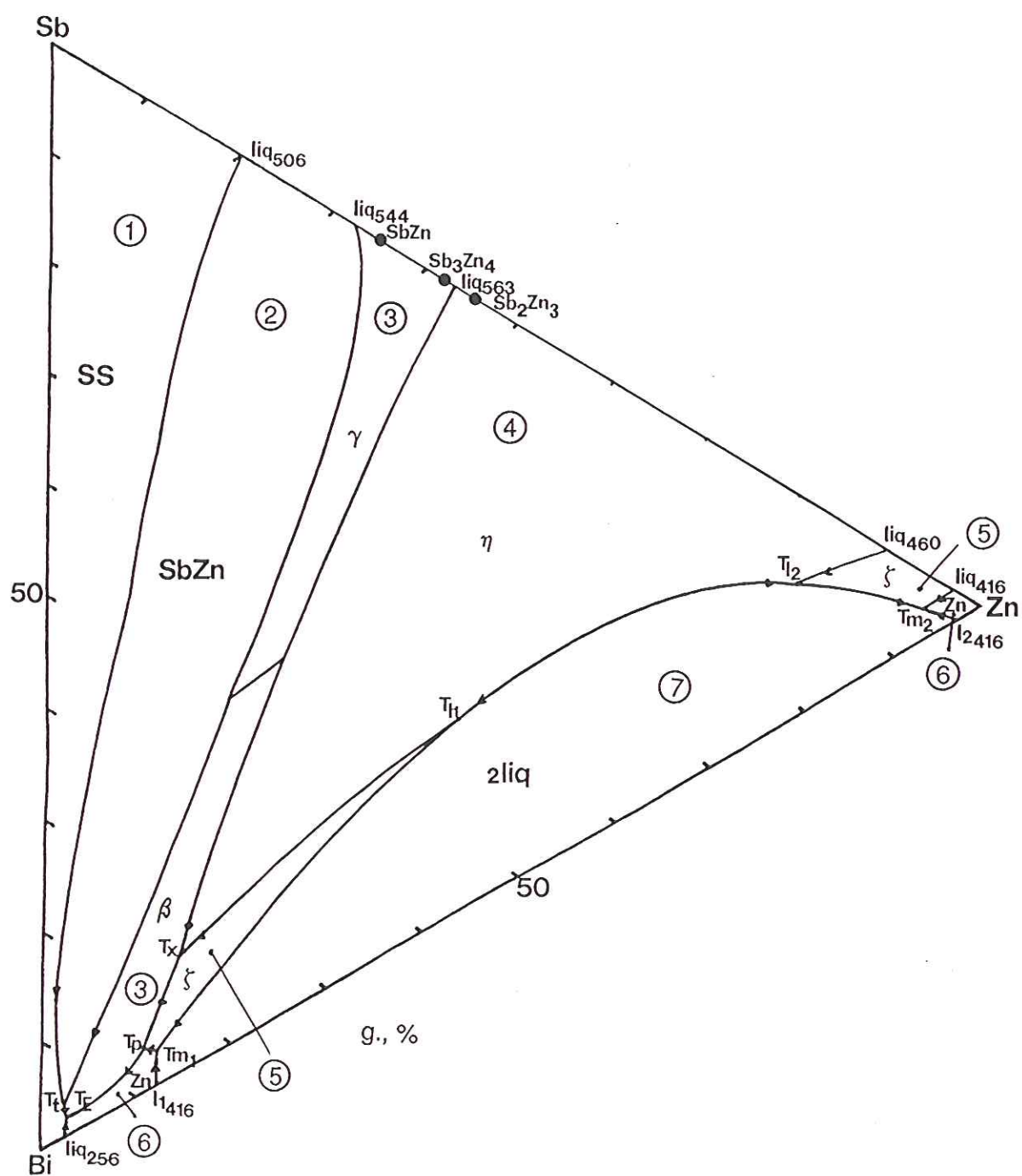


figure 15 : diagramme de phases polythermique du système Zn-Sb-Bi [23, 29]

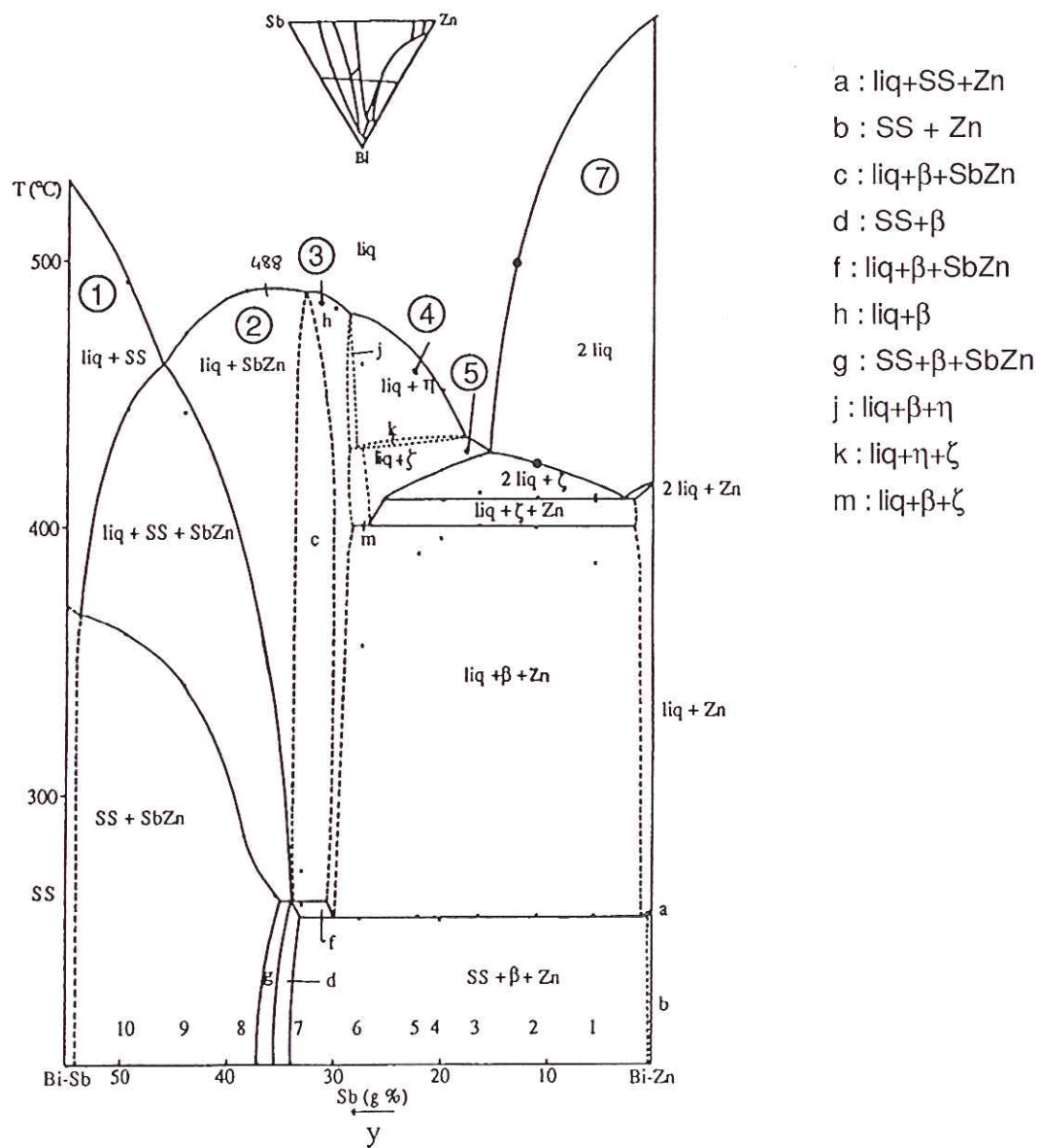


figure 16 : coupe isopléthique du système Zn-Sb-Bi de coordonnées Bi-Sb (45-55 g%), Bi-Zn (50-50 g%) [23]

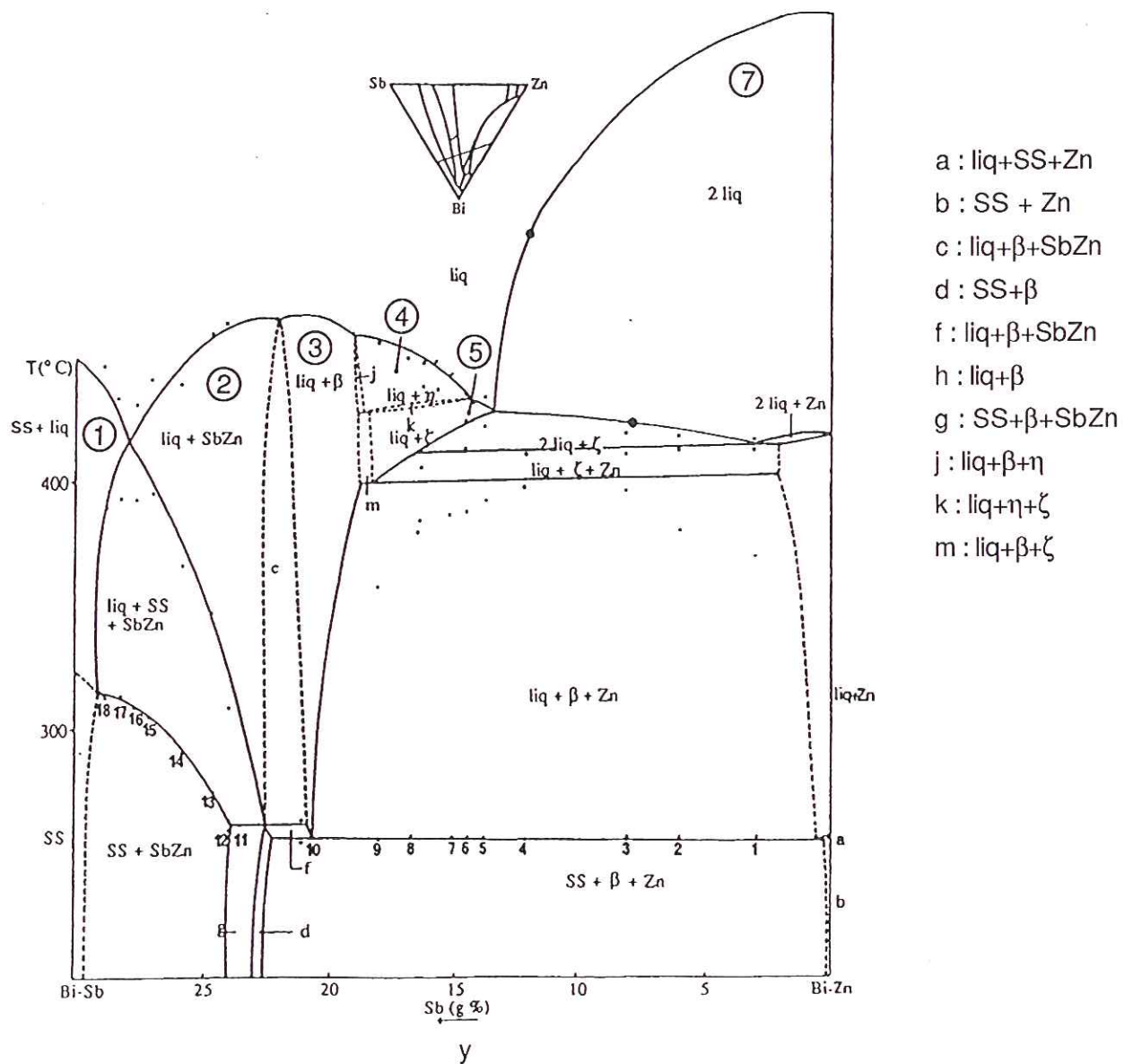


figure 17 : coupe isopléthique du système Zn-Sb-Bi de coordonnées Bi-Sb (70-30 g%),
Bi-Zn (50-50 g%) [23]

CHAPITRE 2

ETUDE DE LA REACTION TRANSITOIRE

CHAPITRE 2

ETUDE DE LA REACTION TRANSITOIRE

A. élaboration par ODAP des phases intervenant dans l'élaboration des varistances [30]

La construction de la microstructure des varistances est complexe, l'art de son élaboration consiste à faire apparaître successivement, au cours des traitements thermiques de frittage, un certain nombre de phases indispensables. Cependant, certaines d'entre elles n'atteindront jamais l'équilibre thermodynamique final. Cette opération est de première importance, car c'est elle qui conduira au matériau final possédant les propriétés semi-conductrices recherchées. Une étude approfondie des phénomènes de constitution des phases et de leurs domaines d'existence a été abordée en vue d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de frittage.

Dans ce but, certains composés ont été préparés par oxydation directe d'alliages précurseurs. Les réactions d'oxydation de ces d'alliages, sous forme de poudres, conduisent à des oxydes mixtes définis. Ils sont synthétisés à partir des mélanges faisant intervenir les binaires métalliques Zn-Bi, Bi-Sb, Sb-Zn et le ternaire Zn-Bi-Sb. Les cheminements au cours de l'oxydation et les points représentatifs des phases susceptibles de se former sont repérables dans trois triangles délimitant un tétraèdre, celui-ci étant tracé en coordonnées de Kurnakov (figure 18).

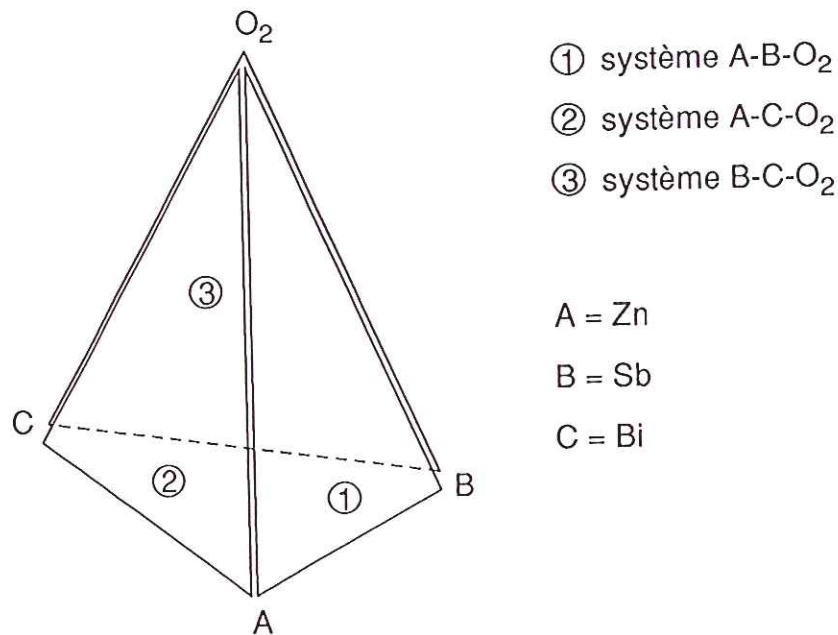


figure 18 : tétraèdre A-B-C-O₂

Hormis le monoxyde de zinc, la microstructure des varistances est constituée principalement de trois phases : Bi_2O_3 , $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. L'oxyde de bismuth a un double rôle : d'une part il intervient comme ciment au cours du frittage en présence de la phase liquide avec dissolution partielle de monoxyde de zinc et de dopants minoritaires comme le cobalt et le manganèse et d'autre part, il joue un rôle prépondérant sur les propriétés électriques et plus particulièrement sur le coefficient α . Les deux autres phases [31, 32, 33, 34] n'ont d'importance qu'au cours du traitement thermique de densification. La phase spinelle contrôle la croissance des grains de ZnO [33, 35, 36] tandis que la phase pyrochlore réagit à haute température en libérant Bi_2O_3 liquide [37]. Selon notre approche d'élaboration de varistances, comme nous le verrons plus loin, deux autres phases peuvent être utilisées : ZnSb_2O_6 , BiSbO_4 . De plus, $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ est susceptible de se former au refroidissement à partir du liquide qui solubilise du monoxyde de zinc [38].

Afin d'étudier les réactions hautes températures mises en jeu au cours du frittage, les oxydes mixtes cités ci-dessus ont été synthétisés par ODAP.

1. obtention des alliages et de leurs poudres

L'obtention d'un alliage solide homogène n'est possible qu'à partir du mélange liquide correspondant, contenant tous les constituants en proportions voulues. La fusion étant obtenue, une trempe efficace est effectuée afin d'éviter tout phénomène de ségrégation majeure au cours du refroidissement. Les conditions d'obtention d'alliages homogènes nécessitent la connaissance des diagrammes d'équilibres entre phases. Les diagrammes Zn-Bi, Bi-Sb, Sb-Zn nous ont permis de déterminer les températures de fusion des alliages binaires. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 4.

tableau 4 : températures de fusion des alliages élaborés

composé	composition de l'alliage	température de fusion (°C)	figure
BiSbO ₄	63,19 Bi 36,81 Sb (g%) 50,0 Bi 50,0 Sb (at%)	480	13
ZnSb ₂ O ₆	21,16 Zn 78,84 Sb (g%) 33,3 Zn 66,7 Sb (at%)	511	12
Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	65,27 Zn 34,73 Sb (g%) 77,8 Zn 22,2 Sb (at%)	509	12
Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄	55,83 Bi 11,64 Zn 32,53 Sb (g%) 37,5 Bi 25,0 Zn 37,5 Sb (at%)	490 - 460	15, 16, 17
eutectique Zn-Bi pour Bi ₃₈ ZnO ₅₈ + ZnO	97,31 Bi 2,69 Zn (g%) 91,9 Bi 8,1 Zn (at%)	256	14 a et b

Le point représentatif de la composition de l'alliage correspondant à la phase pyrochlore se situe dans le ternaire Zn-Sb-Bi, entre les deux coupes isoplétiques représentées figures 16 et 17. A partir de celles-ci, nous pouvons repérer deux températures limites : 490 et 460°C. Compte tenu de la situation du mélange entre ces deux points, une interpolation simple donne 474°C. Une vérification par analyse thermique directe et différentielle (AT et ATD) a donné une température de 477°C, proche de l'interpolation.

Les poudres d'alliages sont obtenues, soit par cryoabrasion puis broyage d'un lingot, soit par atomisation à haute température de l'alliage liquide.

a. cryoabrasion

Le dispositif (figure 19) est constitué principalement d'un disque métallique revêtu de SiC maintenu en rotation à 300 rpm et d'un chariot transversal mobile porte échantillon. Un système de double réservoirs contenant de l'azote liquide permet d'éviter l'échauffement du lingot au cours de l'abrasion. La répartition granulométrique des

poudres obtenues est comprise entre quelques μm et $250\ \mu\text{m}$, avec 35 % de la masse comprise entre 50 et $80\ \mu\text{m}$.

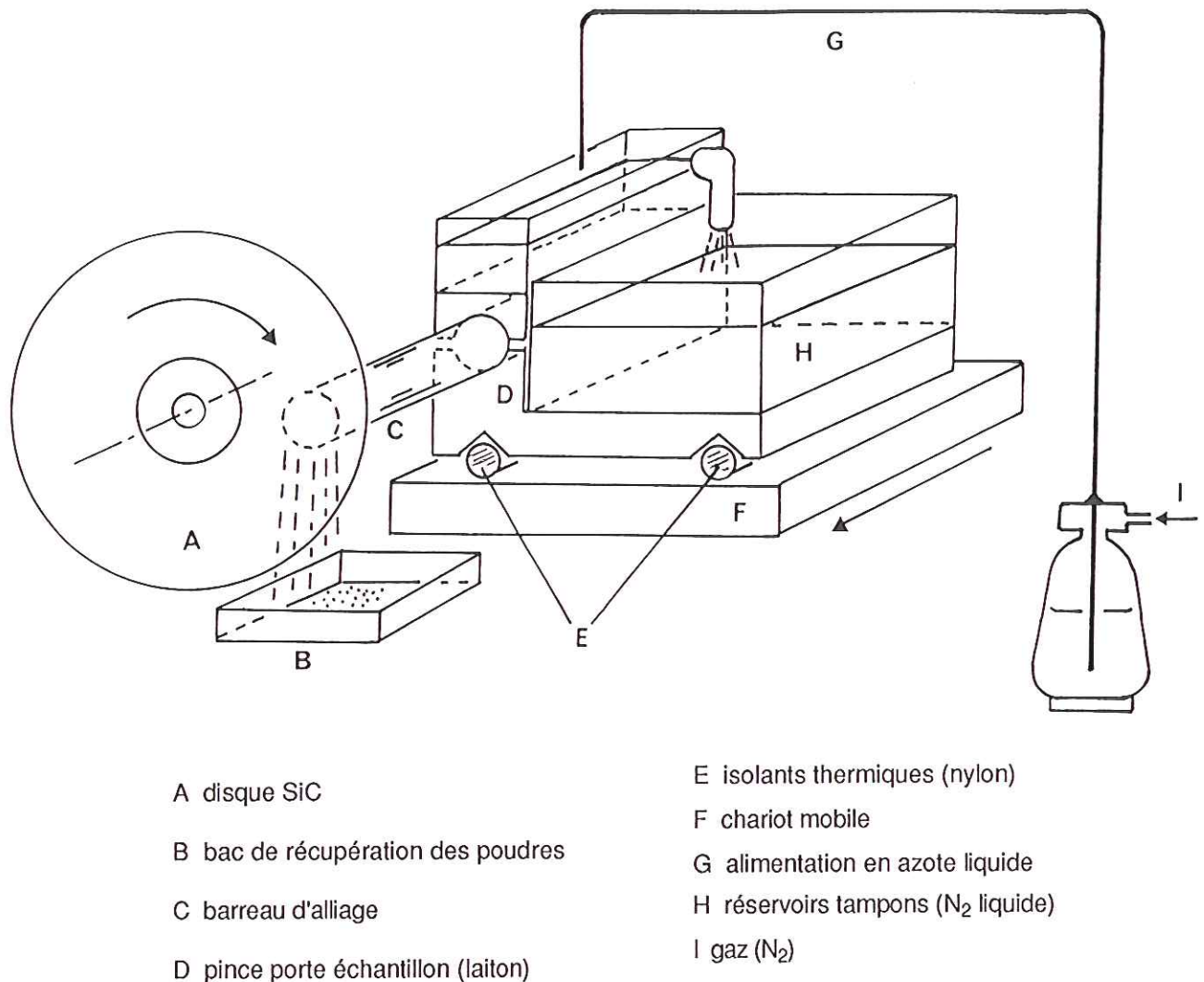
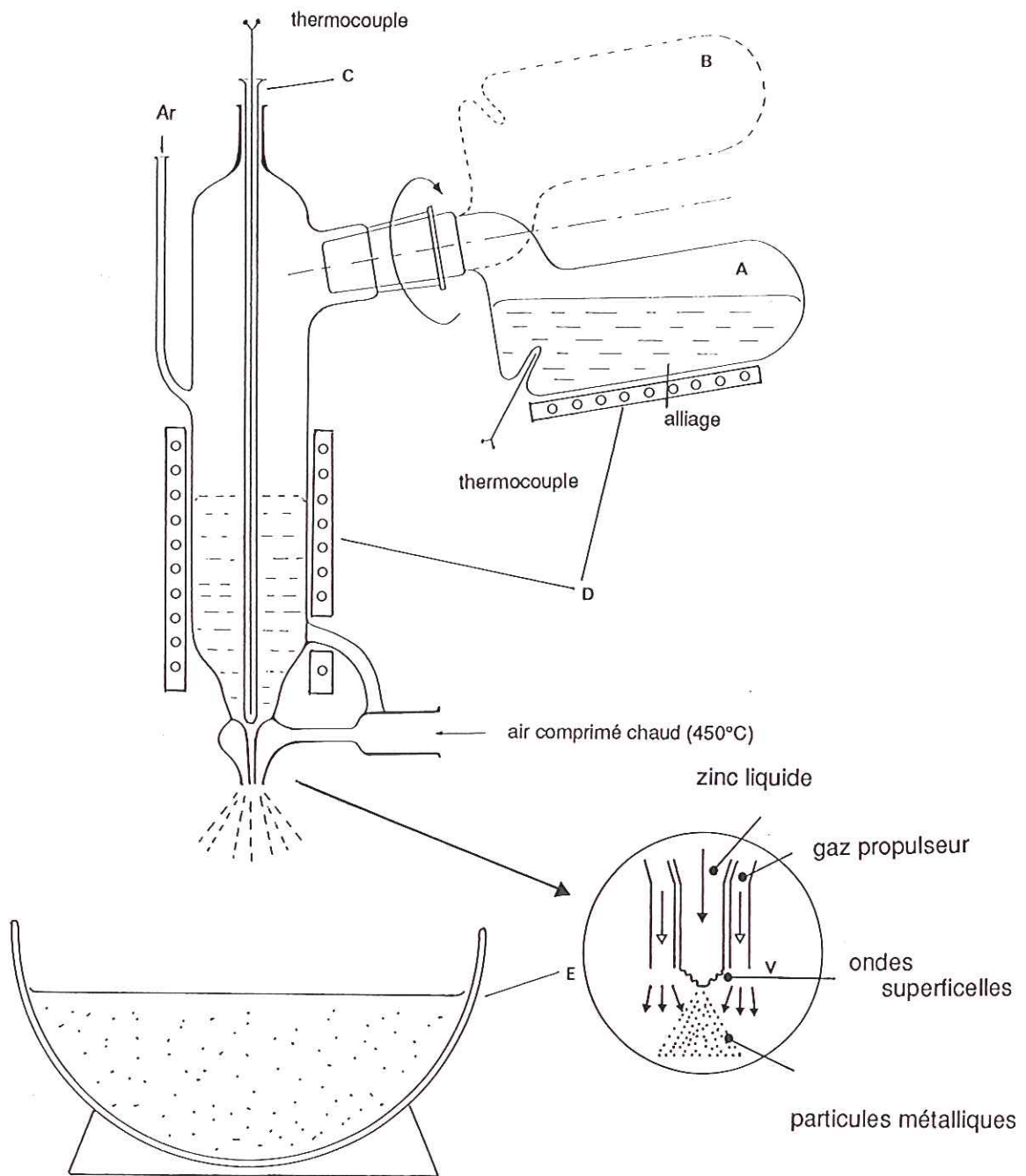


figure 19 : dispositif de cryoabrasion

b. atomisation [39]

Un système simple d'atomisation a été conçu et réalisé au laboratoire. Il est schématisé sur la figure 20. Il permet de traiter jusqu'à 200 g d'alliage. Sa température d'utilisation est limitée à celle du verre borosilicaté, soit 520°C en pointe. La buse d'atomisation est du type bifluide.



- A position fusion de l'alliage
- B position coulage de l'alliage
- C quenouille, opturation de la buse
- D chauffage
- E bac à eau, trempe et récupération des poudres

figure 20 : dispositif d'atomisation en verre borosilicaté

Le diamètre de jet de liquide et la surface offerte au gaz propulseur ont été calculés d'après la loi de Lubanska [40].

$$\frac{d_m}{d_t} = C \left[\frac{v_m}{v_g W} \left(1 + \frac{Q_{m_{Zn}}}{Q_{m_{air}}} \right) \right]^{1/2}$$

d_m : diamètre moyen des particules (m)

d_t : diamètre de jet de liquide (m)

v : viscosité cinématique du métal liquide et du gaz (m²/s)

$Q_{m_{Zn}}$: débit massique du zinc (kg/s)

$Q_{m_{air}}$: débit massique du gaz (kg/s)

or $W = (v^2 \rho d_t) / \sigma$

W : nombre de Weber

σ : tension capillaire du zinc (kg/s²)

ρ : masse volumique du liquide (kg/m³)

et $v = Q_{v_{air}} / S_{air}$

v : célérité des ondes superficielles du métal liquide (m/s)

$Q_{v_{air}}$: débit volumique du gaz (m³/s)

S_{air} : surface de jet de gaz (m²)

$$\frac{d_m^2}{d_t^2} = C^2 \left[\frac{v_m}{v_g} \cdot \frac{S_{air}^2 \sigma}{Q_{v_{air}}^2 \rho_{Zn} d_t} \left(1 + \frac{Q_{m_{Zn}}}{Q_{m_{air}}} \right) \right]$$

C : constante expérimentale

$C = 700$

Les premiers essais ont été conduits de façon empirique, ils nous ont permis de définir la constante C adaptée aux buses utilisées, de très petites dimensions.

$$d_m^2 = d_t C' \frac{S_{air}^2}{Q_{v_{air}}^2} \left(1 + \frac{Q_{m_{Zn}}}{Q_{m_{air}}} \right)$$

C' : paramètre physique du métal liquide et du gaz

$$C' = C^2 \frac{v_m \sigma}{v_g \rho_{Zn}} = 0,35 \text{ m}^3/\text{s}^2$$

En vue d'obtenir des particules de diamètre moyen de 40 μm , nous avons opéré dans les conditions suivantes :

$$d_t = 0,55 \text{ mm}$$

$$Q_{m_{Zn}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$$

$$S_{air} = 1,4 \text{ mm}^2$$

$$Q_{m_{air}} = 0,46 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$$

L'alliage à traiter est préparé séparément sous forme de lingots, puis introduit dans la partie horizontale du montage. Il est chauffé 10°C au-dessus de la température de fusion de l'alliage. La température au sein du liquide est repérée à l'aide de thermocouples et de lecteurs digitaux. L'alliage est protégé de l'oxydation par un balayage d'argon.

Lorsque l'alliage est liquide et que sa température est suffisante, il est coulé dans le réservoir vertical par rotation de la partie droite, ainsi les scories de la fusion restent dans celui-ci et ne risquent pas d'obturer la buse. La quenouille est alors soulevée et le liquide propre et homogène est divisé en fines gouttelettes par le gaz chaud propulseur. Le spray est récupéré dans une vasque remplie d'eau qui est disposée à 20 cm de la buse ; les particules sont, dans ces conditions, trempées très énergiquement.

c. répartition granulométrique, taille et géométrie des particules

Les particules ont un diamètre moyen compris (tableau 5) entre 36 et 50 μm . Seulement 18 g% ont un diamètre supérieur à 80 μm . Pour chaque alliage, seule la fraction de diamètre inférieur à 80 μm sera oxydée : ce choix est lié aux temps d'oxydation [11]. En effet, la constante de vitesse d'oxydation varie linéairement avec $1/r_0^2$, c'est à dire que la vitesse d'oxydation est ralentie neuf fois lorsque le diamètre de la particule passe de 20 μm à 60 μm .

tableau 5 : répartition granulométrique des particules d'alliage

classe granulométrique	fraction massique (g%)
$d > 250 \mu\text{m}$	2
$125 < d < 250 \mu\text{m}$	9
$80 < d < 125 \mu\text{m}$	7
$50 < d < 80 \mu\text{m}$	15
$36 < d < 50 \mu\text{m}$	42
$d < 36 \mu\text{m}$	25

Les particules obtenues par atomisation et cryoabrasion ont été visualisées au microscope optique ; leur géométrie est représentée sur les clichés figure 21 a et b.

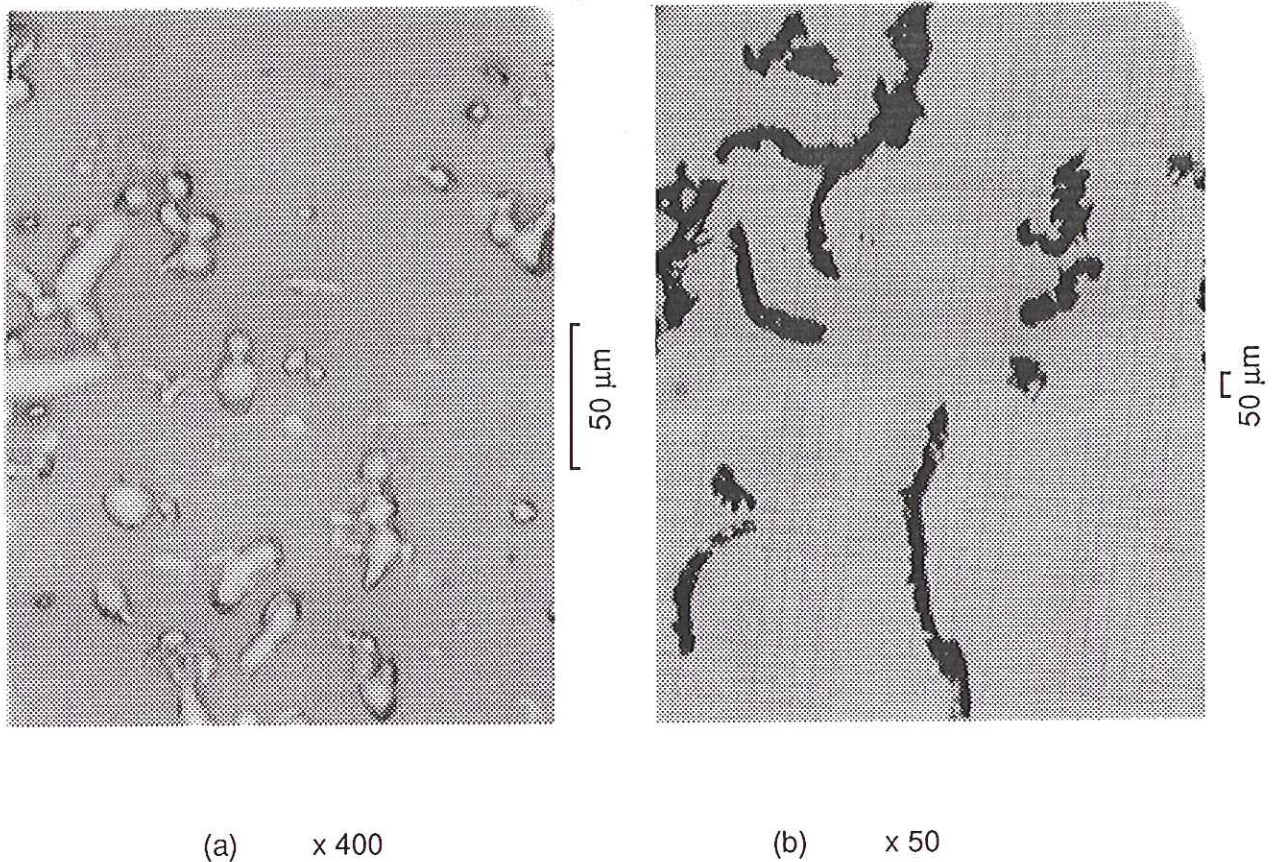


figure 21 : cliché obtenu en microscopie optique sur les poudres d'alliage atomisées (a) et sur les poudres obtenues par cryoabrasion (b)

Les particules obtenues par cryoabrasion forment des copeaux et des morceaux ayant un aspect de surface très perturbé et déchiqueté. Par atomisation, les poudres sont sphériques ou sous forme de gouttes oblongues, d'aspect brillant et lisse.

2. obtention des oxydes mixtes par ODAP

L'oxydation directe d'un alliage précurseur pulvérulent ($\phi < 80 \mu\text{m}$) s'effectue toujours avec une hiérarchie d'oxydation : un élément à plus forte affinité pour l'oxygène s'oxyde d'abord, lorsqu'il est totalement oxydé, les autres éléments s'oxydent à leur tour. Cette hiérarchie d'oxydation a fait l'objet d'une étude [11], elle a montré que l'oxydation suit une loi de diffusion des coréactifs à travers la couche d'oxyde. Elle s'applique aussi dans le cas de composés métalliques définis et elle est non ségrégative. Le tableau 6 donne les enthalpies et énergies standard de formation des différents oxydes.

tableau 6 : valeurs de $-\Delta H^\circ_{298K}$ et $-\Delta G^\circ_{298K}$ en $\text{kJ} \cdot (\text{mol O}_2)^{-1}$ [41]

I : métaux nobles et oxydes dissociables à la chaleur,

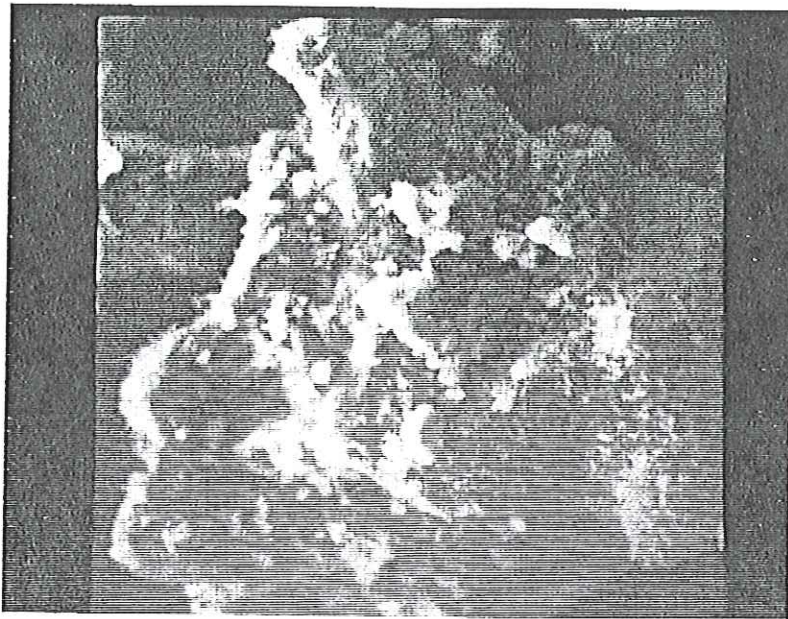
II : métaux à faible affinité pour l'oxygène,

III : métaux à forte affinité pour l'oxygène,

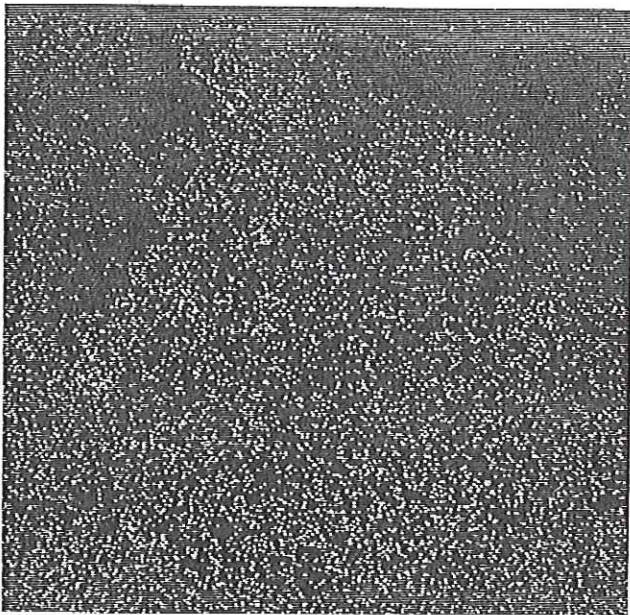
IV : métaux très oxydables

	oxyde formé	− ΔH° _{298K}	− ΔG° _{298K}		oxyde formé	− ΔH° _{298K}	− ΔG° _{298K}
I	Au ₂ O ₃	2,5	- 51,9	III	ZnO	696,8	595,1
	Ag ₂ O	60,3	20,9		K ₂ O	723,2	638,6
	IrO ₂	167,4	117,2		Cr ₂ O ₃	760,8	706,4
	HgO	181,8	117,1		MnO	770,5	726,1
	PdO	191,7	98,8		V ₂ O ₃	825,7	772,6
					Na ₂ O	832	752,5
II	Cu ₂ O	338,1	292,9				
	Bi ₂ O ₃	385,0	330,6	IV	B ₂ O ₃	851,6	798,9
	PbO	435,2	377,1		SiO ₂	878,4	824,0
	As ₂ O ₃	437,8	384,2		TiO ₂	1037,0	974,3
	Sb ₂ O ₃	470	416		ZrO ₂	1094,4	1036,8
	CoO	477,1	431,9		Al ₂ O ₃	1114,9	1080,6
	NiO	479,6	423,7		BaO	1117,4	1058,8
	CdO	520,6	461,2		SrO	1181,0	1121,6
	FeO	534,0	491,7		Li ₂ O	1191,9	1119,9
						BeO	1197,7
	MoO ₂	554,5	508,5		MgO	1203,6	1139,2
	WO ₂	573,3	521,5		ThO ₂	1227,0	1168,5
	SnO ₂	580,9	520		CaO	1260,9	1199,0

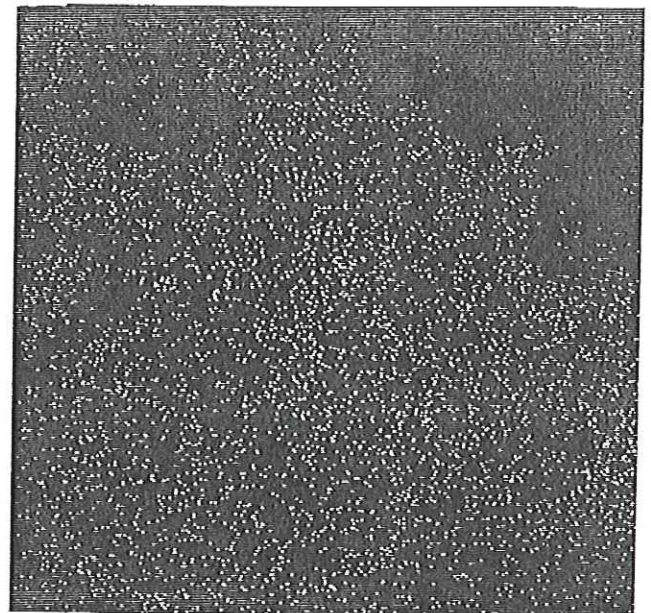
Le cliché (figure 22 a) obtenu en microscopie électronique à balayage [11] montre l'aspect d'une particule oxydée par ODAP, les clichés obtenus en microsonde électronique figure 22 b et c donnent la répartition spatiale des cations du bismuth et de l'antimoine dans la matrice de monoxyde de zinc : malgré la hiérarchie d'oxydation aucune ségrégation majeure n'est observée.



(a) x 2 000



(b) x 2 000



(c) x 2 000

figure 22 : répartition spatiale du bismuth (b) et de l'antimoine (c) sur une particule d'alliage Zn, Bi, Sb oxydée à 600°C (a) [11]

Les études d'oxydation par thermogravimétrie nous ont montré que cette méthode pouvait être riche en renseignements. En effet, sur les poudres d'alliage traitées, il est tout à fait remarquable de constater que les phénomènes de hiérarchie et les bilans massiques intermédiaires sont représentatifs des mécanismes d'oxydation. Nous avons donc exploité les résultats expérimentaux de façon à établir le cheminement des différentes étapes d'oxydation pour l'ensemble des produits synthétisés par ODAP.

Un traitement thermique d'oxydation a été mis au point pour chaque phase préparée. Son évolution est suivie par analyse thermogravimétrique. Pour une bonne précision, la prise d'essai est calculée de manière à obtenir une prise de masse en oxygène comprise entre 50 et 100 mg. Afin d'éviter tout gradient de concentration du gaz oxydant au sein des poudres, celles-ci sont disposées sous la forme d'un lit de faible épaisseur ($h < 1$ mm). La vitesse de montée en température est comprise entre 3 et 5°C/min, de manière à obtenir des vitesses d'oxydation compatibles avec la loi de diffusion à travers la couche d'oxyde. Le gaz oxydant est de l'air saturé en eau à 20°C. Il circule au dessus des poudres à une pression proche de la pression atmosphérique (entre 95 et 96 kPa). Après oxydation, le produit obtenu est broyé dans un mortier en agate puis caractérisé par diffraction de rayons X.

a. synthèse de BiSbO_4

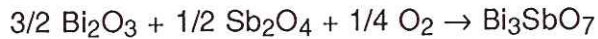
La composition de l'alliage correspondant à cette phase est équiatomique. Les poudres d'alliage sont oxydées à 3°C/min jusqu'à 900°C. Le thermogramme (figure 23) montre l'évolution en cinq étapes de l'oxydation. Celle-ci débute vers 400°C, les bilans matière intermédiaires font apparaître que l'antimoine et le bismuth s'oxydent avec une hiérarchie d'oxydation peu marquée. Ce particularisme est lié à leur affinité proche pour l'oxygène ($\Delta G^\circ_{298\text{K}}(\text{Bi}) = 331$, $\Delta G^\circ_{298\text{K}}(\text{Sb}) = 416$ kJ.(mol O_2)⁻¹).

cheminement d'oxydation :

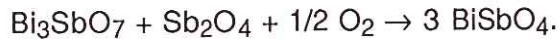
Nous avons représenté dans la figure 24 les différents domaines relatifs au processus d'oxydation des poudres issues de l'alliage équiatomique bismuth antimoine. Le cheminement d'oxydation se décline de la façon suivante :

- domaine 1 : l'oxydation ne concerne que l'antimoine, et cela jusqu'à sa consommation totale, le produit formé est Sb_2O_3 ,
- domaine 2 : le bismuth s'oxyde à son tour pour conduire à Bi_2O_3 .

Les domaines 3, 4 et 5 sont relatifs à l'oxydation au degré d'oxydation +V de l'antimoine. En 3, Sb_2O_4 (le dernier oxyde simple) se forme. En 4, le tiers de Sb_2O_4 réagit avec l'oxygène et le sesquioxyde de bismuth pour conduire à Bi_3SbO_7 selon :



Enfin en 5, Bi_3SbO_7 réagit avec les deux tiers de Sb_2O_4 restant et O_2 pour former le produit final, BiSbO_4 :



Le tableau 7 regroupe les bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation.

tableau 7 : bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation
(masse initiale d'alliage : 263 mg)

domaine	Δm_{th} (mg)	produit formé
1	19,1	Sb_2O_3
2	19,1	Bi_2O_3
3	6,4	Sb_2O_4
4	2,1	Bi_3SbO_7
5	4,2	BiSbO_4

Pour 263 mg de prise d'essai, la prise de masse observée est de 48,4 mg, ce qui correspond à un rendement massique global en oxygène de 95 %.

L'analyse du produit par diffraction de rayons X (figure 25) montre que le traitement thermique à 900°C conduit à une phase cristallisant dans le système monoclinique.

Le diagramme de poudres a été comparé à celui répertorié fiche n°30-177 répertorié par JCPDS [42] et permet d'identifier les raies caractéristiques de ce composé. On remarque, cependant, que la raie d'intensité relative $I/I_0 = 17 \%$ pour $d_{hkl} = 0,1623$ nm se trouve dissociée en deux raies, $d_{hkl} = 0,1630$ nm ($I/I_0 = 10 \%$) et $d_{hkl} = 0,1619$ nm ($I/I_0 = 13 \%$). De plus des raies de faibles intensités apparaissent ($d_{hkl} = 0,3015$; 0,2419 ; 0,2130 et 0,2095 nm), elles ne peuvent être associées à aucun des composés intermédiaires susceptibles de se former.

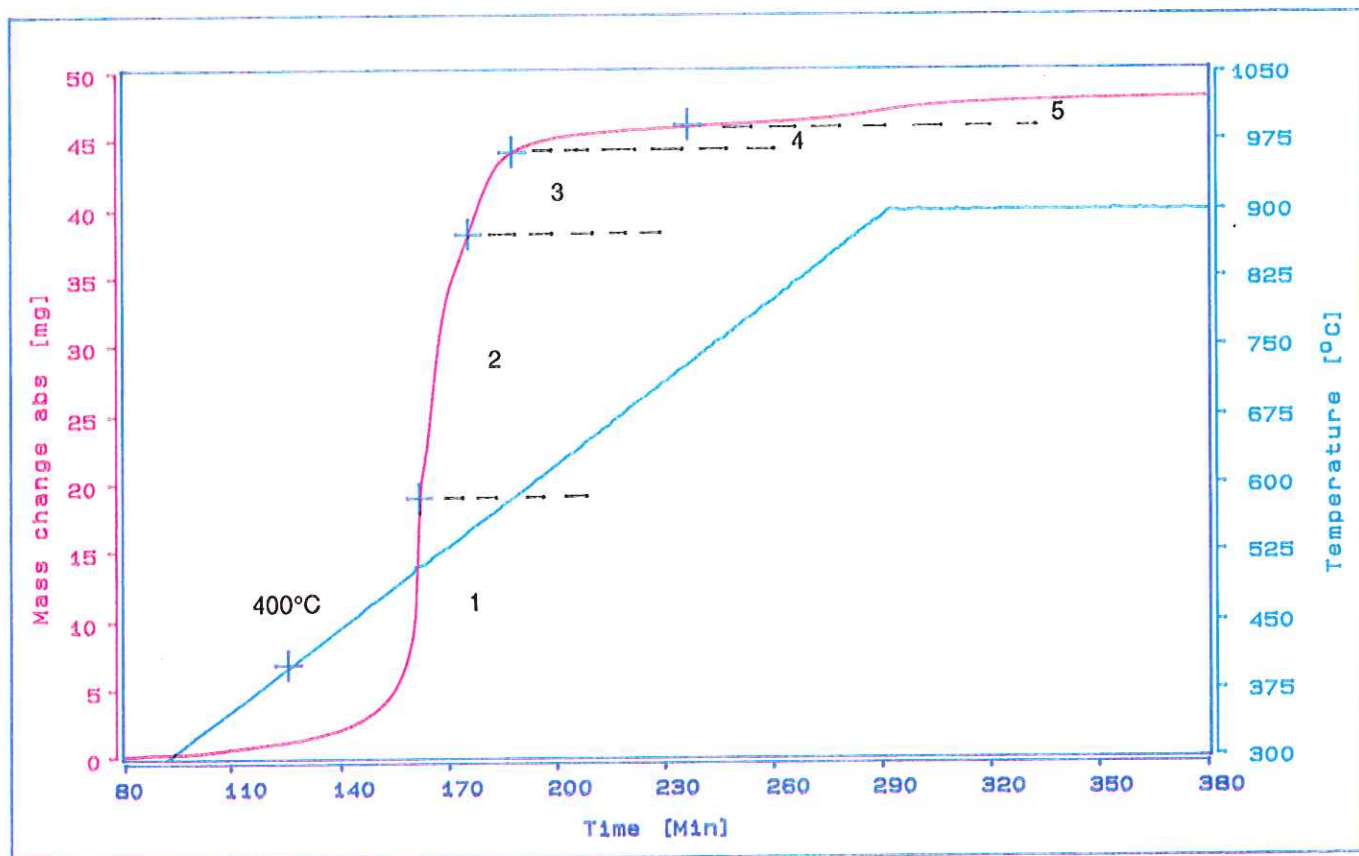


figure 23 : thermogramme d'oxydation des poudres d'alliage (50,0 Bi, 50,0 Sb at%)

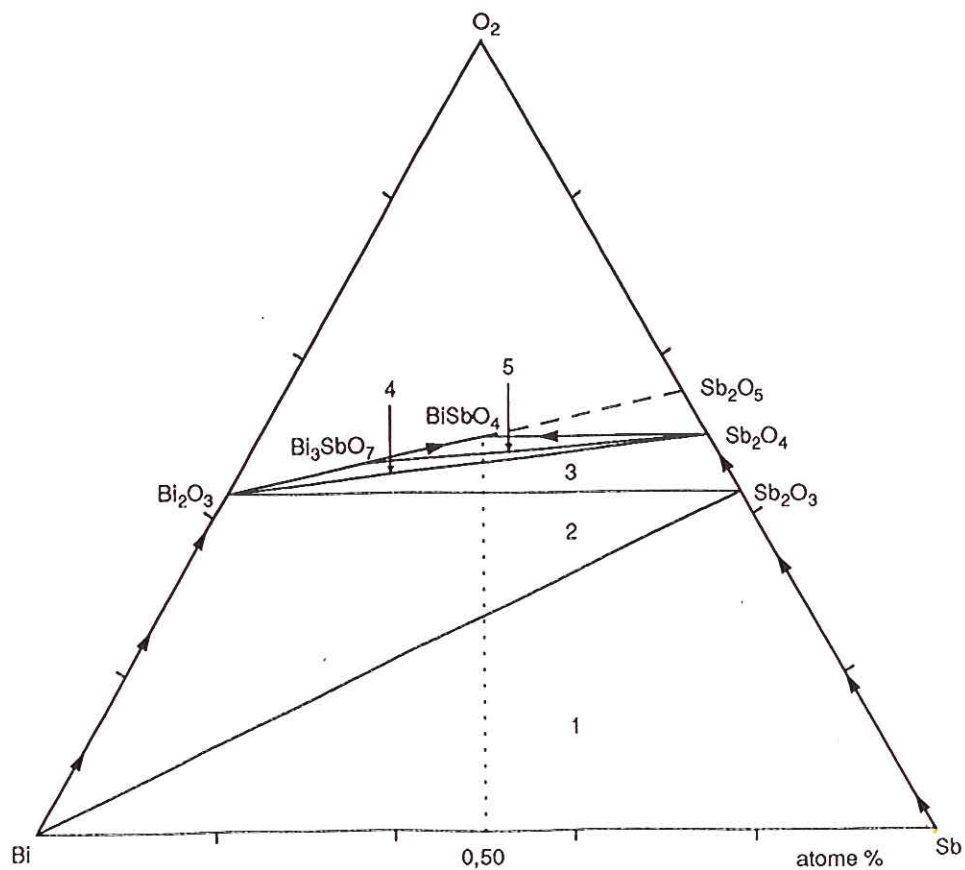


figure 24 : cheminement d'oxydation conduisant à BiSbO₄

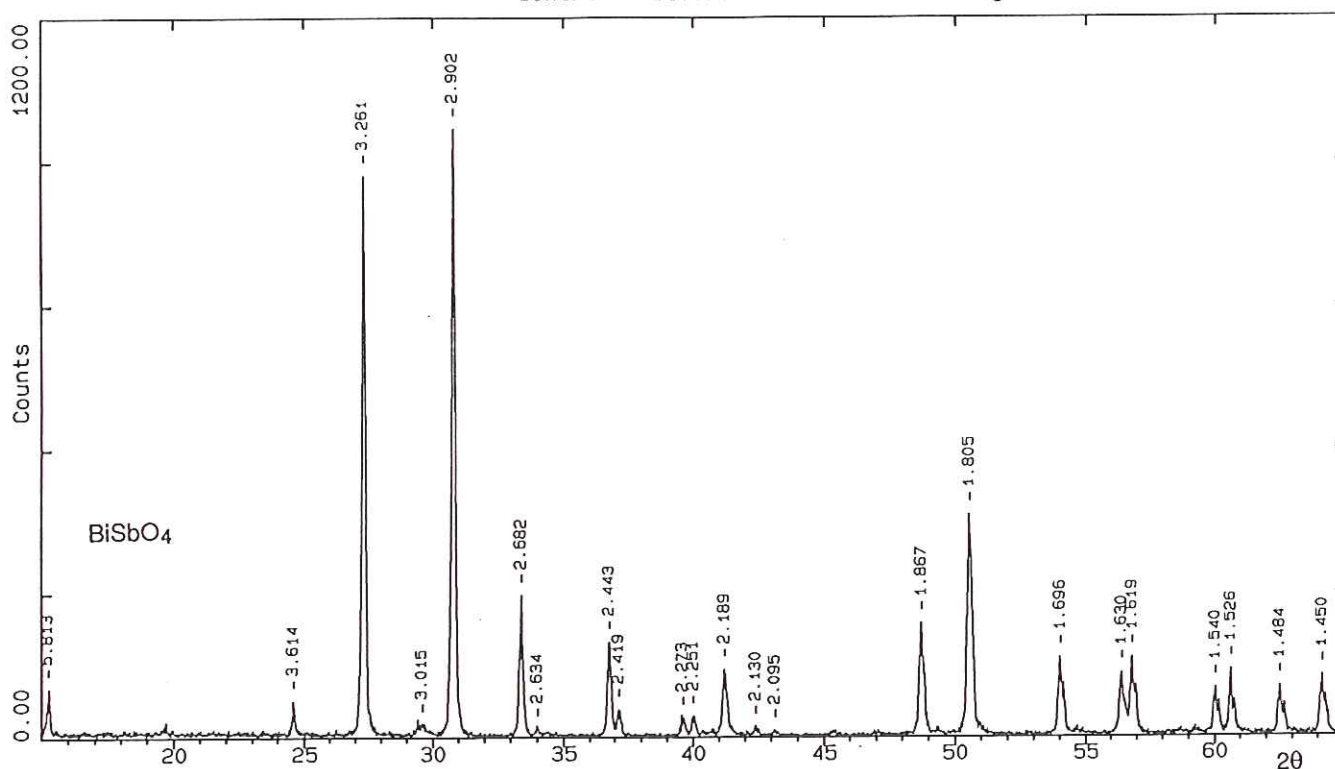


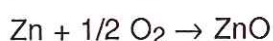
figure 25 : diagramme de diffraction de rayons X de BiSbO₄ obtenu à 900°C par ODAP

Cette nouvelle méthode de préparation de BiSbO₄ par ODAP, montre une légère divergence avec le produit répertorié, celui-ci étant synthétisé par réaction solide-solide à haute température entre Bi₂O₃ et Sb₂O₃. Une étude comparative des deux méthodes, sur la qualité des cristaux obtenus, devrait permettre aux cristallographes d'apporter une réponse à cette divergence.

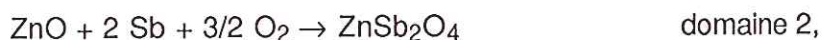
b. synthèse de ZnSb₂O₆

L'alliage correspondant à cet oxyde a pour composition 33,3 at% en zinc et 66,7 at% en antimoine. La poudre d'alliage est oxydée thermiquement, son évolution est suivie en thermogravimétrie. Le rythme de chauffage est de 3°C/min jusqu'à 1000°C, un palier de 3 heures est imposé à cette température. La prise de masse totale observée pour 161 mg de poudres d'alliage traitées est de 48,3 mg, la prise de masse théorique étant de 50,0 mg d'oxygène pour atteindre ZnSb₂O₆. Ce rendement réactionnel est de 97 %.

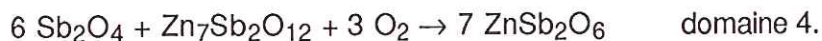
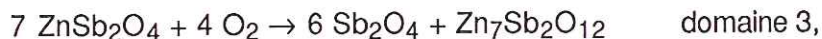
Le profil de prise de masse apparaît sur la figure 26, il met en évidence certains points relatifs au mécanisme d'oxydation (figure 27). La poudre d'alliage commence à s'oxyder vers 325°C. La première étape montre une prise d'oxygène de 8,0 mg. Elle correspond à l'oxydation du zinc dans le domaine 1 :



Celui-ci est totalement oxydé aux alentours de 500°C. Au dessus de cette température, l'échantillon prend à nouveau de la masse pour atteindre 32,3 mg : en ce point le bilan massique correspond à la formation de ZnSb_2O_4 :



les deux réactions suivantes ont lieu pour atteindre le composé :



A 1000°C, l'oxydation est totale. Au niveau de la dernière étape, à 780°C le diagramme de rayons X (figure 28 a) met en évidence ZnSb_2O_6 , α $\text{Zn}_7\text{Sb}_{12}\text{O}_{12}$, Sb_2O_4 mais aussi des traces de ZnO. Ceci peut s'expliquer par une température trop faible pour former intégralement l'oxyde $\text{Zn}_7\text{Sb}_{12}\text{O}_{12}$.

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu sur ces poudres (figure 28 b) à 1000°C correspond au produit donné dans la fiche n°38-453 [42] de ZnSb_2O_6 . Aucune raie caractéristique des précurseurs ou des produits intermédiaires n'est alors détectable.

Le tableau 8 regroupe les bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation.

tableau 8 : bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation
(masse initiale d'alliage : 161 mg)

domaine	Δm_{th} (mg)	produit formé
1	8,3	ZnO
2	25,0	ZnSb_2O_4
3	9,5	Sb_2O_4 et $\text{Zn}_7\text{Sb}_{12}\text{O}_{12}$
4	7,2	ZnSb_2O_6

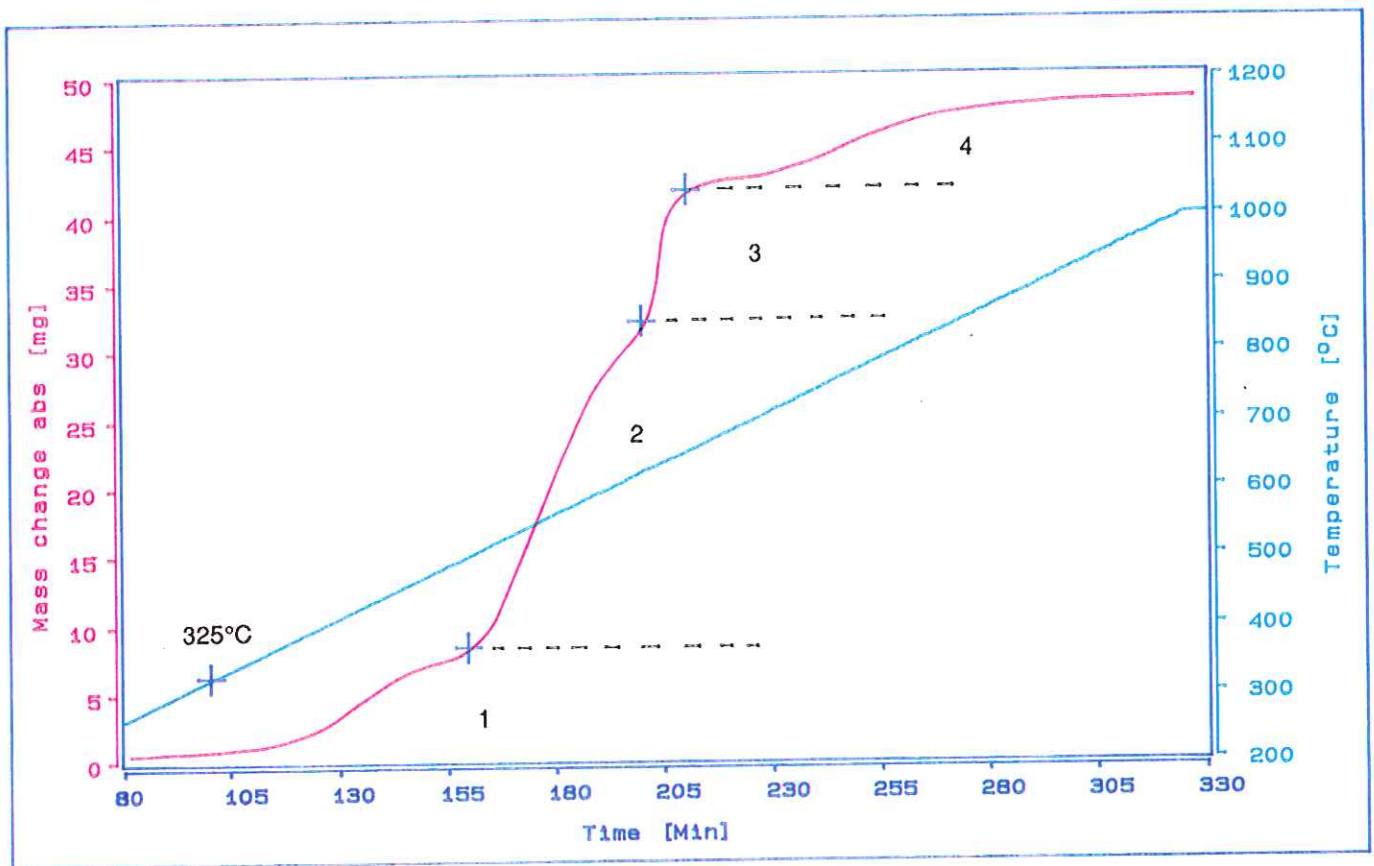


figure 26 : thermogramme d'oxydation des poudres d'alliage (33,3 Zn, 66,7 Sb at%)

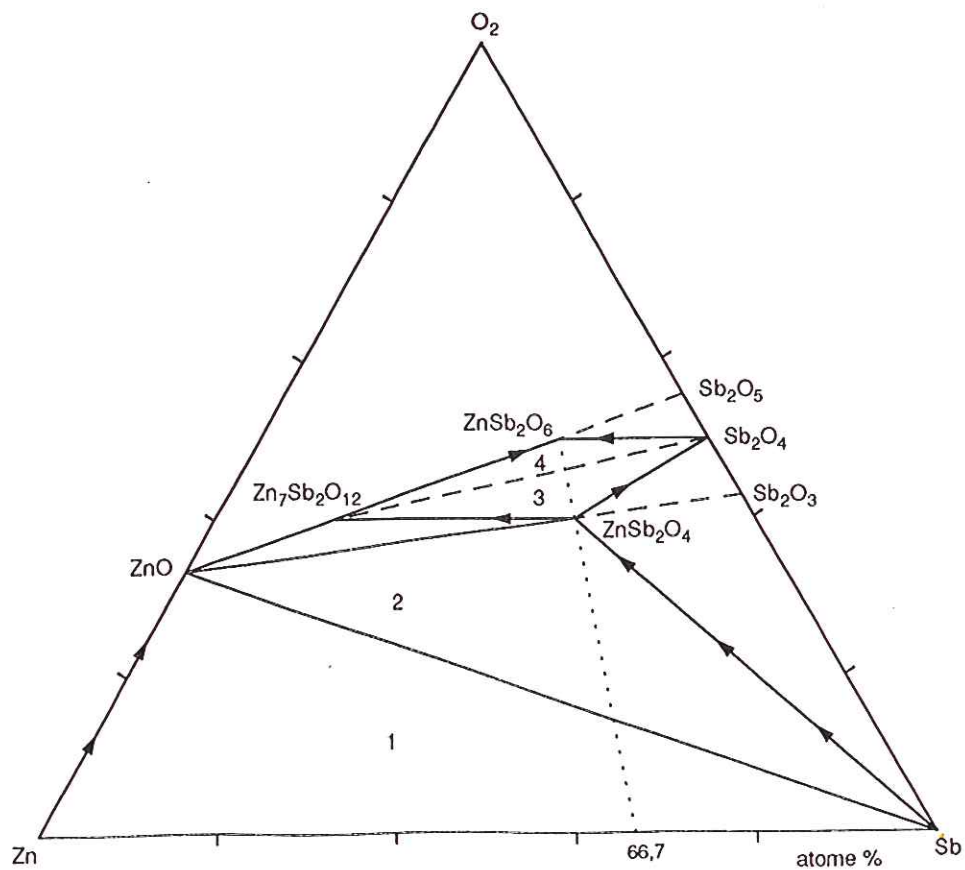


figure 27 : cheminement d'oxydation conduisant à ZnSb_2O_6

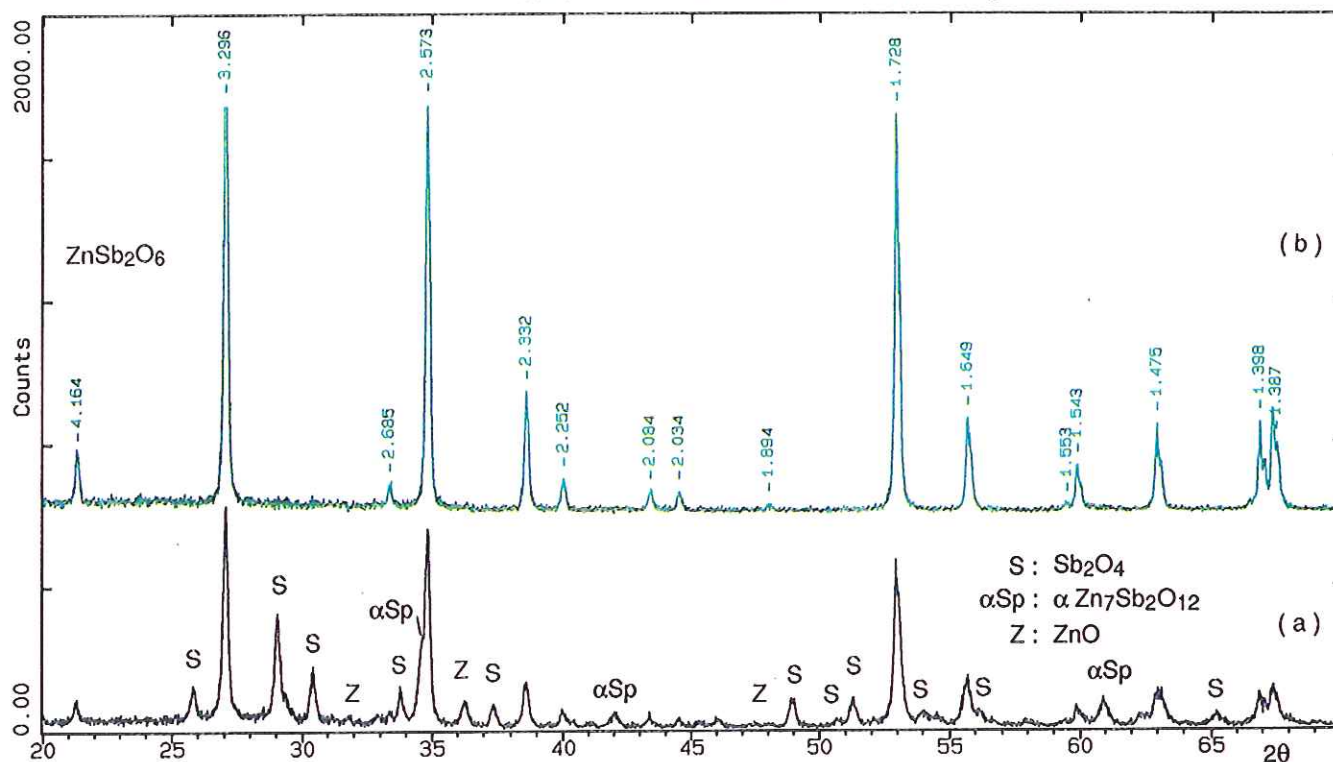


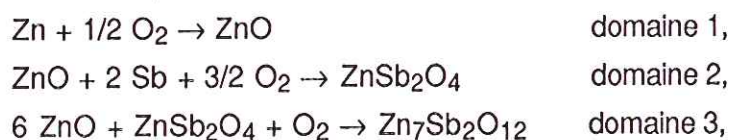
figure 28 : diagramme de diffraction de rayons X de ZnSb_2O_6 obtenu à 780°C (a) et 1000°C (b) par ODAP

Ce composé blanc grisâtre cristallise dans le système tétragonal [42] de paramètres cristallins $a = 0,46665(6)$ et $c = 0,9265(4)$ nm.

La synthèse de ZnSb_2O_6 par ODAP conduit à une structure isotypique du produit répertorié par JCPDS.

c. synthèse de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Cet oxyde est obtenu à partir des poudres d'alliage de composition 77,8 at% en zinc et 22,2 at% en antimoine. La prise de masse est totale suite à un traitement à 3°C/min jusqu'à 780°C, et à un maintien pendant 3 heures à cette température. L'oxydation débute dès 325°C, le thermogramme (figure 29) met en évidence une oxydation totale décomposable en trois étapes. Celles-ci correspondent aux domaines d'oxydation 1, 2 et 3 dans le diagramme d'équilibres Zn-Sb- O_2 (figure 30). Pour une masse d'échantillon de 248 mg, la variation de prise de masse observée en fin d'oxydation est de 67,4 mg, le rendement réactionnel est de 99 % par rapport à la prise de masse théorique.



A 780°C le bilan matière est atteint ($Sb_{do} = +V$) pour former la phase $Zn_7Sb_2O_{12}$. Cependant, l'étude en diffraction de rayons X (figure 31 a) montre que celle-ci n'est pas seule et qu'elle coexiste avec $ZnSb_2O_6$ et ZnO . Comme nous l'avons déjà observé précédemment, le composé n'a pas pu se constituer intégralement à cette température. La poudre obtenue dans ces conditions est légèrement grise. Nous avons traité cet échantillon à 1000°C, la figure 31 b montre que les intensités relatives de $ZnSb_2O_6$ et ZnO ont diminué alors que celles de β $Zn_7Sb_2O_{12}$ ont augmenté.

Pour que la réaction de formation soit totale, l'oxyde doit être traité à 1200°C (figure 31 c). A la suite de ce traitement, la poudre, très blanche, est constituée uniquement de $Zn_7Sb_2O_{12}$. Cette phase est sous sa forme allotropique β de type orthorhombique, thermodynamiquement stable entre 960 et 1260°C [43]. Ses paramètres cristallins sont alors [44] : $a = 0,8585$ nm, $b = 1,8559$ nm et $c = 0,8518$ nm. La masse volumique mesurée sur poudre est de $6,1$ g/cm³.

La forme spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$ (α) est obtenue après traitement à 1300°C. Les figures 32 a et b représentent les diagrammes de diffraction X obtenus sur les poudres traitées à 1200 et 1300°C. La forme haute température a pour paramètre de maille (fiche JCPDS n°15-687) $a = 0,8585$ nm et une densité de $6,0$ [42].

Le tableau 9 regroupe les bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation.

tableau 9 : bilans matière théoriques des différents domaines d'oxydation
(masse initiale d'alliage : 248 mg)

domaine	Δm_{th} (mg)	produit formé
1	39,6	ZnO
2	17,0	$ZnSb_2O_4$
3	11,3	$Zn_7Sb_2O_{12}$

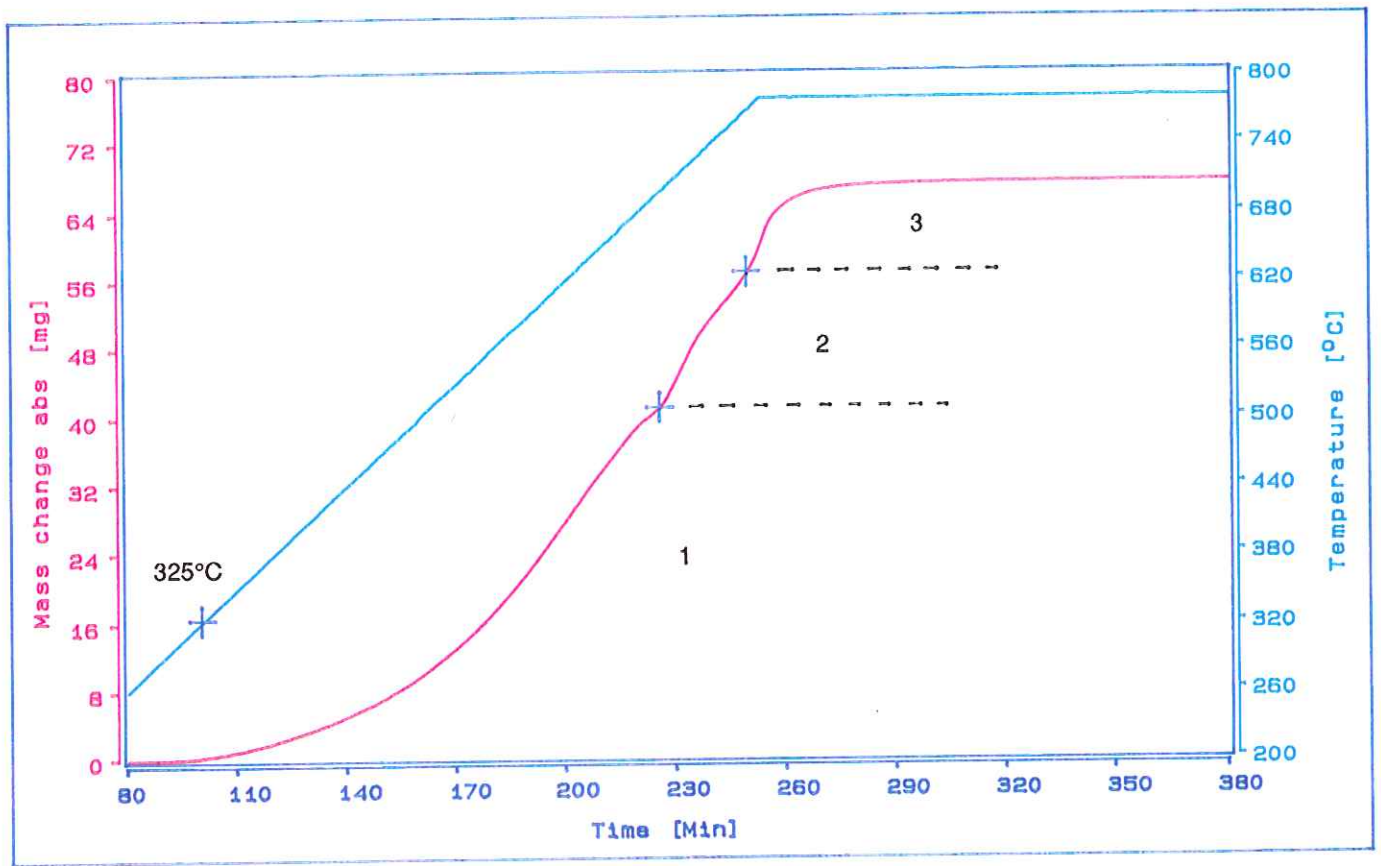


figure 29 : thermogramme d'oxydation des poudres d'alliage (77,8 Zn, 22,2 Sb at%)

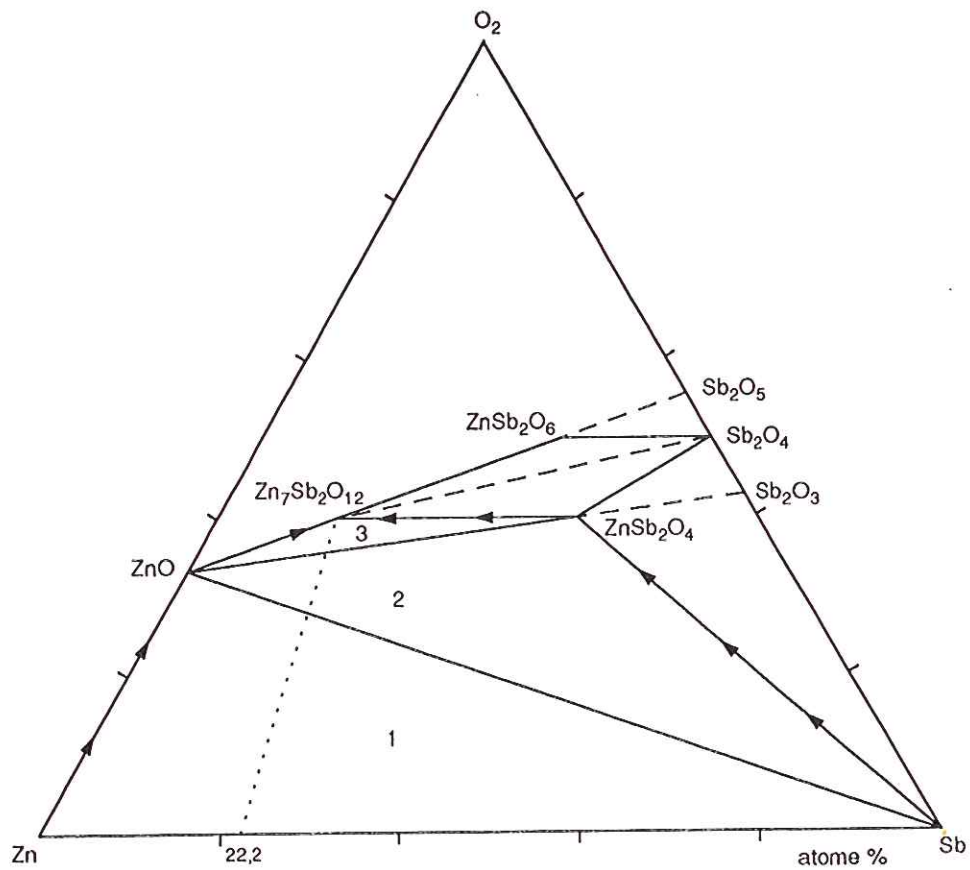


figure 30 : cheminement d'oxydation conduisant à $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

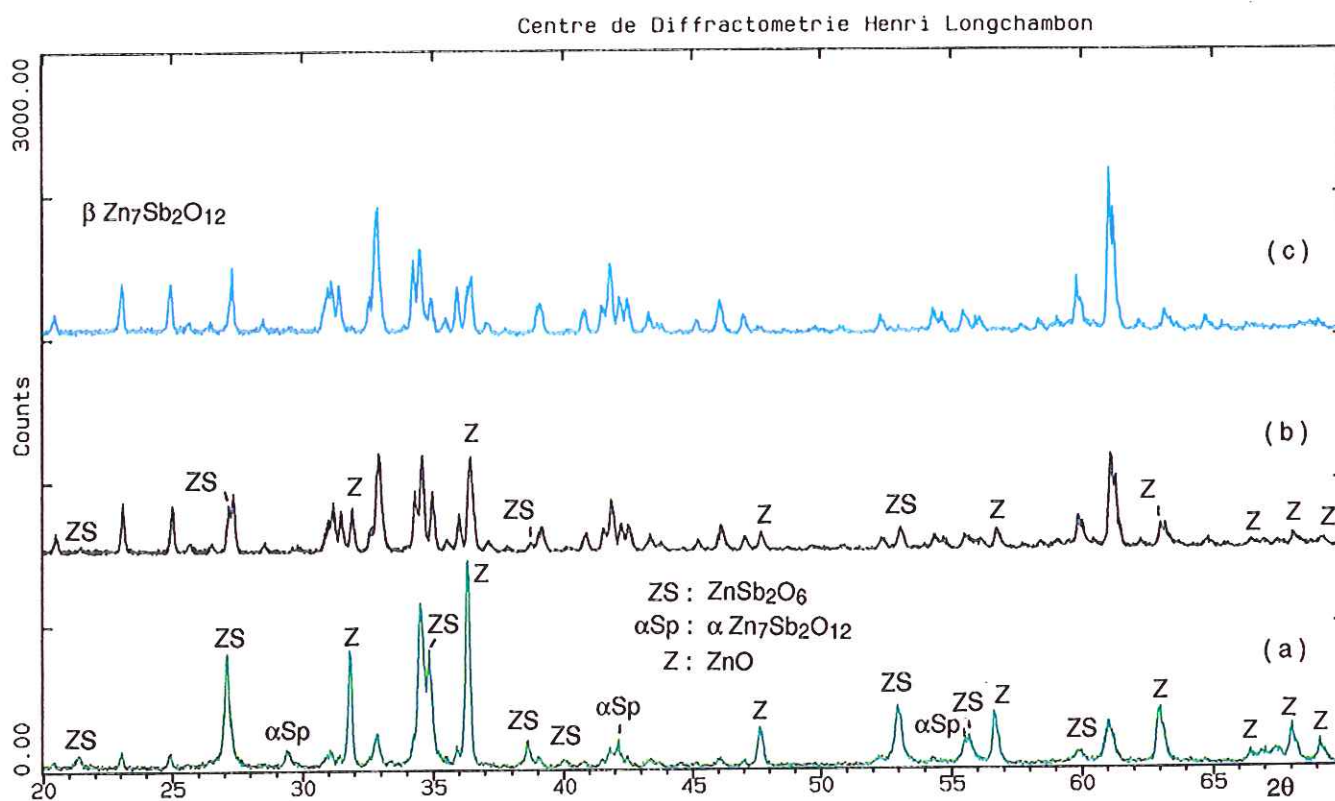


figure 31 : diagrammes de diffraction de rayons X obtenu à 780 (a), 1000 (b) et 1200°C (c) par ODAP

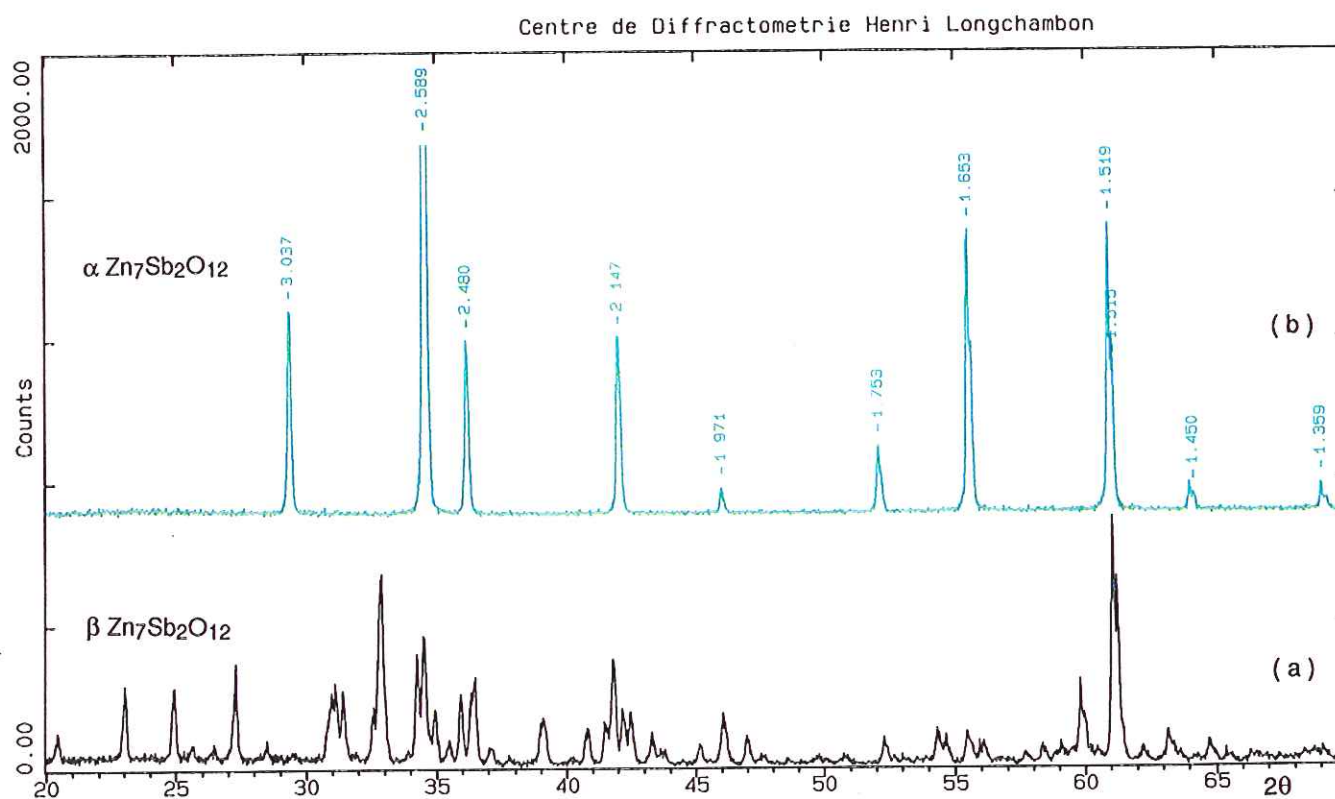


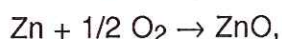
figure 32 : diagrammes de diffraction de rayons X de la phase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ sous ses formes β (a) et α (b)

d. synthèse de la phase pyrochlore : $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

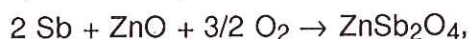
Cet oxyde mixte est obtenu par oxydation des poudres d'alliage de composition massique : 37,5 at% Bi, 25,0 at% Zn et 37,5 at% Sb. L'oxydation est totale après un traitement thermique à 4°C/min jusqu'à une température de 850°C maintenue 4 heures. La prise de masse alors observée sur 244 mg de poudres d'alliage correspond à un rendement de 100 % par rapport à la prise de masse théorique.

La thermogravimétrie d'oxydation des poudres d'alliage à trois constituants (zinc, antimoine, bismuth) est d'une interprétation plus complexe (figure 33) : les limites des différents domaines de réaction sont moins bien marquées que dans le cas des alliages binaires. Seule la courbe différentielle de la prise de masse montre clairement les différentes étapes liées à la hiérarchie d'oxydation. On observe quatre étapes d'oxydation pour atteindre la formation de la phase pyrochlore ($\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$). Les domaines traversés sont représentés dans la figure 34 a, le cheminement s'effectue selon les réactions suivantes :

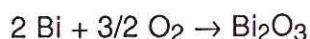
- dans le domaine 1, le zinc s'oxyde en présence d'antimoine et de bismuth,



- au cours de la deuxième étape, l'antimoine s'oxyde et réagit simultanément avec le monoxyde de zinc pour former ZnSb_2O_4 ,



- le bismuth s'oxyde à son tour dans le domaine 3 délimité par ZnO, ZnSb_2O_4 , Bi, Bi_2O_3 ,



- le quatrième domaine d'oxydation concerne la formation de la phase pyrochlore. Le thermogramme met en évidence une prise de masse relative au passage du degré d'oxydation +III à +V de l'antimoine. La figure 34 b représente ce domaine, elle est délimitée par Bi_2O_3 , ZnO, Sb_2O_3 qui forme le plan inférieur, le plan supérieur où l'antimoine est au do = +V contient la phase pyrochlore. Le cheminement permettant de l'atteindre passe par le tétraèdre faisant intervenir Bi_2O_3 , ZnO, ZnSb_2O_4 et correspond à la réaction d'oxydation globale suivante :



La caractérisation de ce produit a nécessité un travail supplémentaire puisqu'aucune fiche JCPDS n'existe. Il a donc fallu se référer à Wong [45] qui est le seul auteur à avoir publié quelques résultats sur ce produit. Il a obtenu un diagramme de diffraction de rayons X sur un mélange de phase pyrochlore et de phase spinelle. Ce mélange a été obtenu par dissolution sélective de ZnO et de Bi_2O_3 dans les céramiques semi-conductrices à l'aide de HClO_4 50 % volumique : cet acide a pour avantage d'être non oxydant et de contenir peu d'ions complexants ClO_4^- [46]. Cette dissolution sélective a été reprise par Graciet [18], il a établi les temps de dissolution

des poudres provenant des varistances. Afin de posséder une référence dans le fichier informatique, nous avons réduit en poudre une varistance, les poudres utilisées ont un diamètre inférieur à 125 μm . Le produit a été attaqué par HClO_4 (1N) pendant 200 heures sous agitation. Le diagramme de diffraction de rayons X de cette préparation est représenté sur la figure 35 a. Il met en évidence la phase pyrochlore et la phase spinelle. Les raies de la phase pyrochlore correspondent aux raies trouvées par Wong. Nous en avons déduit les pics caractéristiques ainsi que les indices de Miller de la phase pyrochlore.

Le diagramme de rayons X de référence (figure 35 a) ainsi établi, nous a permis de comparer nos essais d'oxydation. Après traitement à 850°C en thermogravimétrie, le diagramme de rayons X montre que le produit est présent, on observe (figure 35 b) cependant quelques raies supplémentaires de faible intensité. Un diagramme de meilleure qualité (figure 35 c) est obtenu après un nouveau traitement thermique à 1100°C pendant une heure. Les raies caractéristiques de l'oxyde mixte observées, pour 2θ compris entre 3 et 90° (figure 36), sont rassemblées dans le tableau 10.

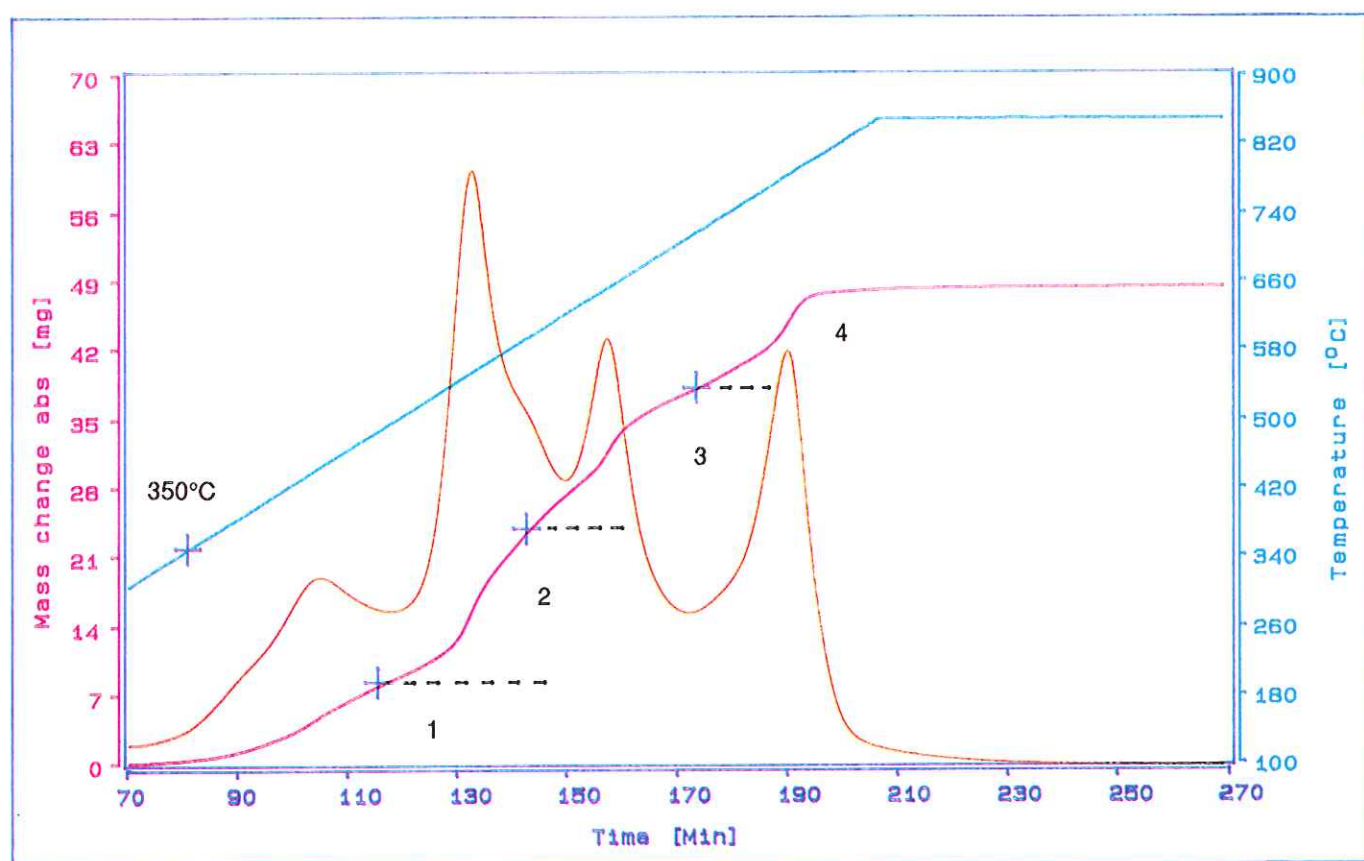


figure 33 : thermogramme d'oxydation des poudres d'alliage
(37,5 Bi, 25,0 Zn, 37,5 Sb at%)

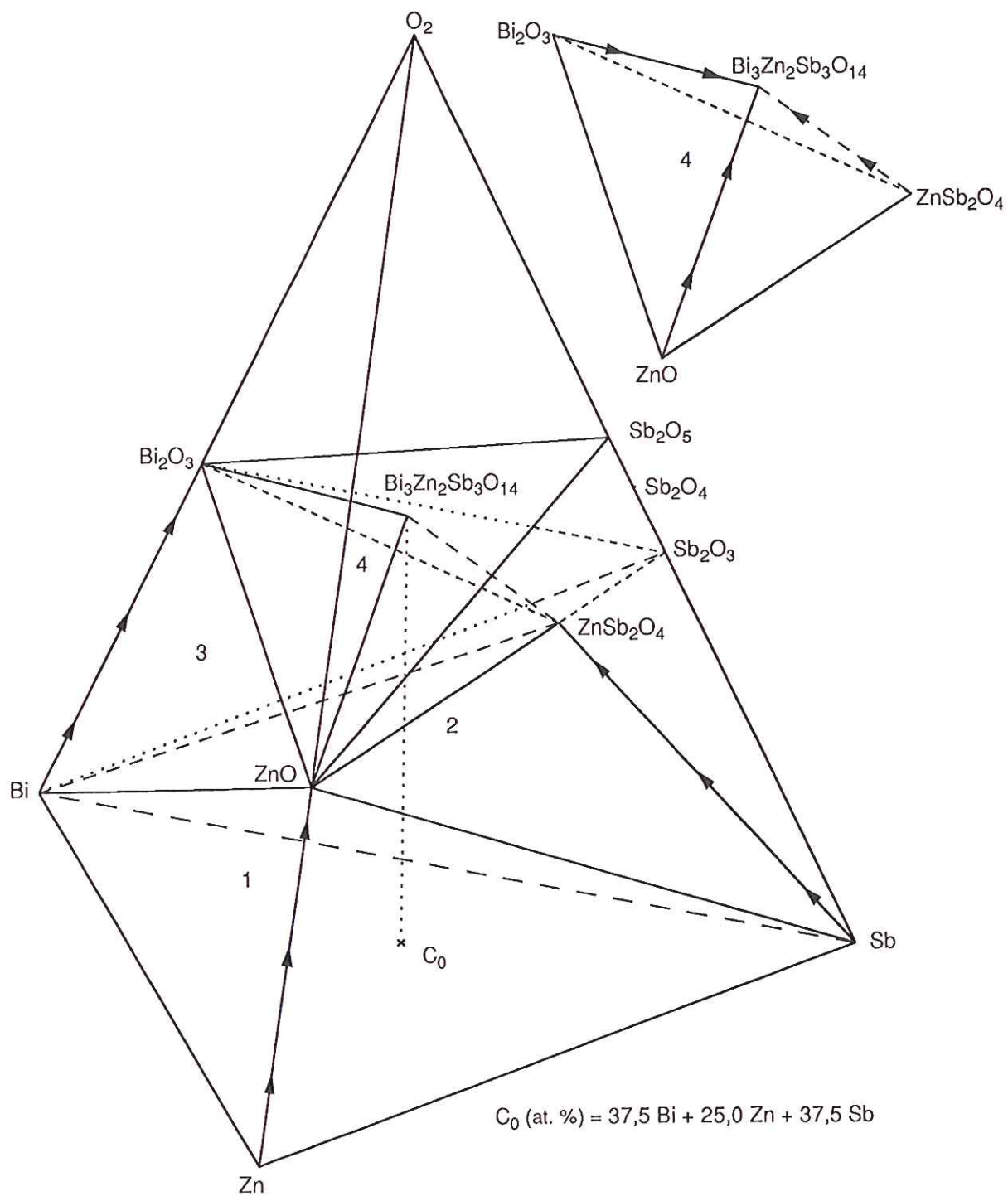


figure 34 a : cheminement d'oxydation conduisant à $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

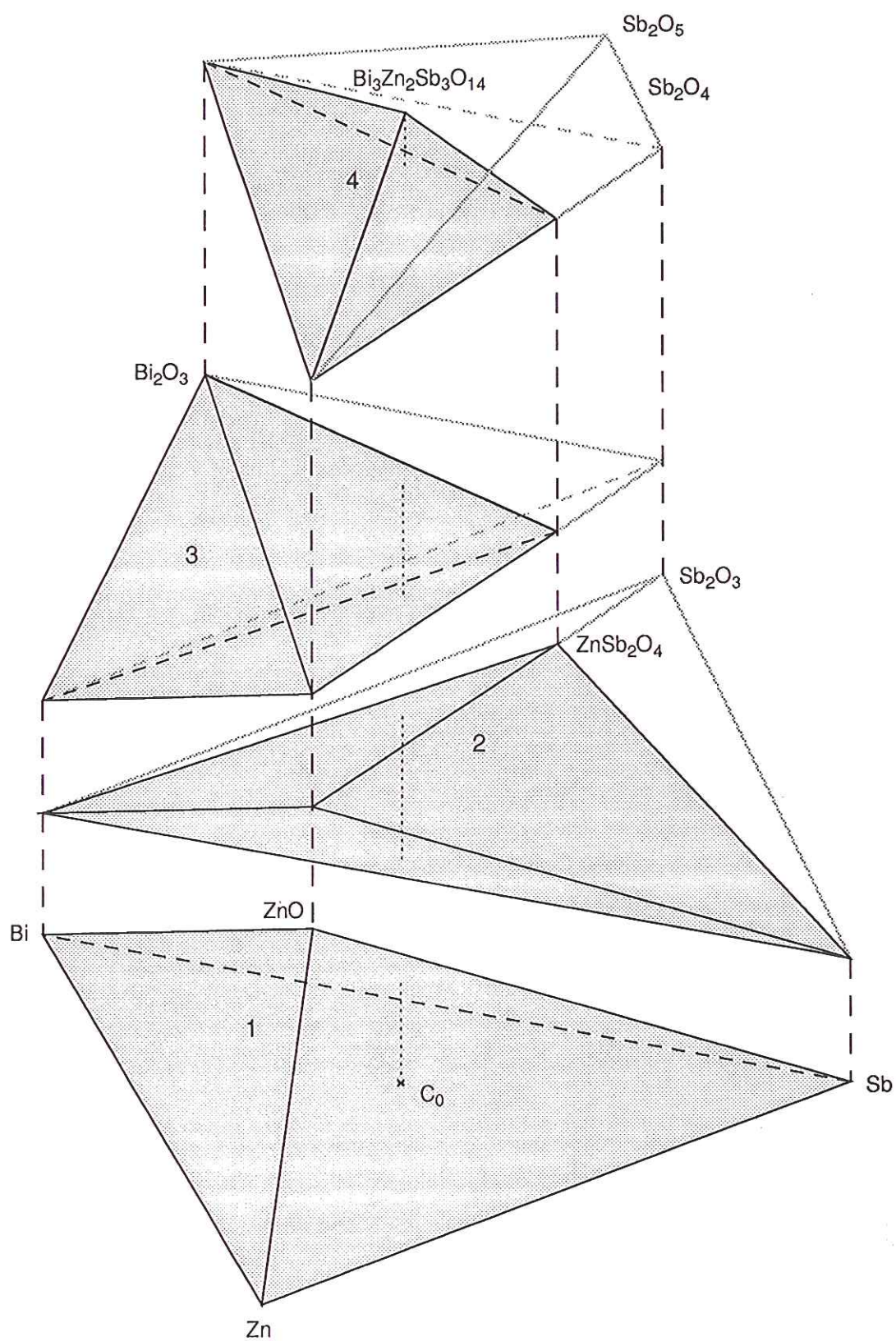


figure 34 b : domaines d'oxydation traversés lors du traitement de l'alliage conduisant à $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

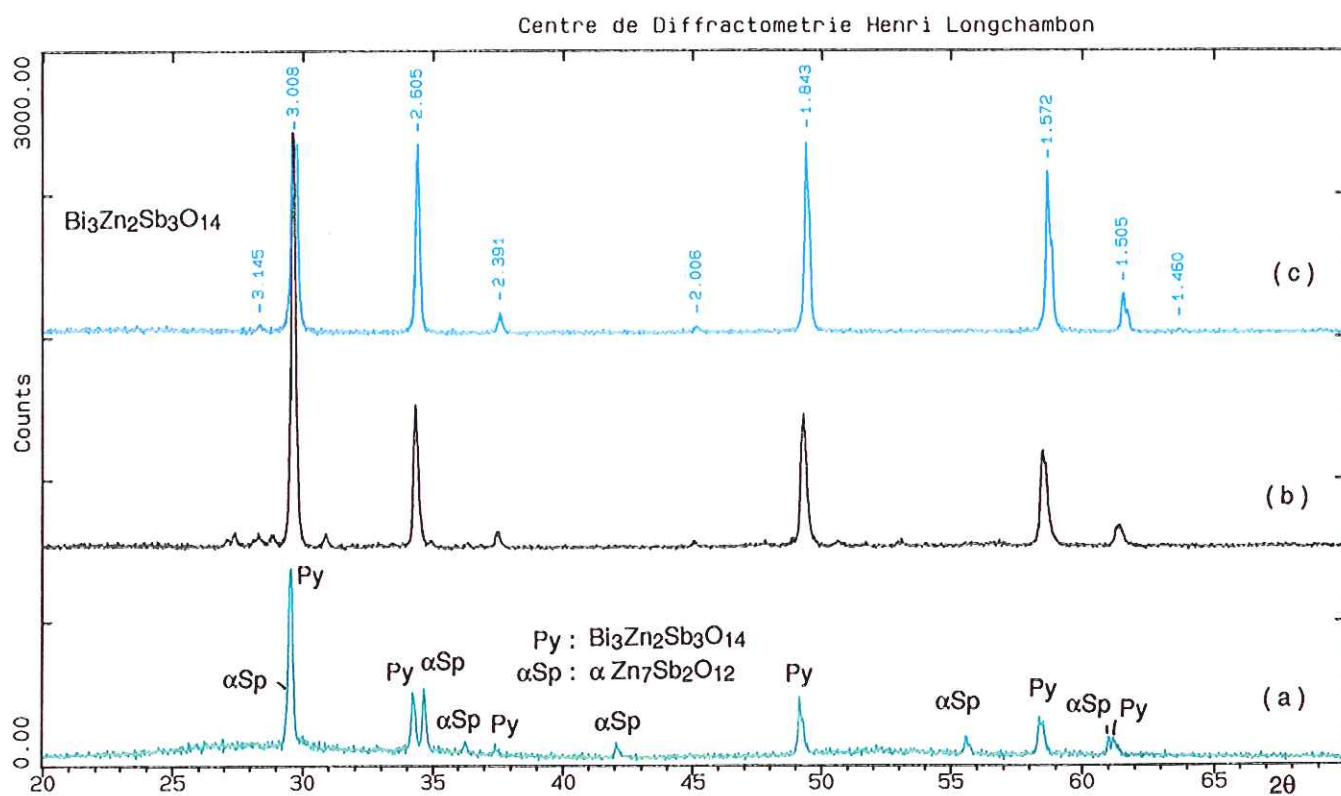


figure 35 : diagrammes de diffraction de rayons X de la phase pyrochlore obtenue :
par dissolution sélective en présence de Zn₇Sb₂O₁₂ (a),
à 850°C (b) et à 1100°C (c) par ODAP

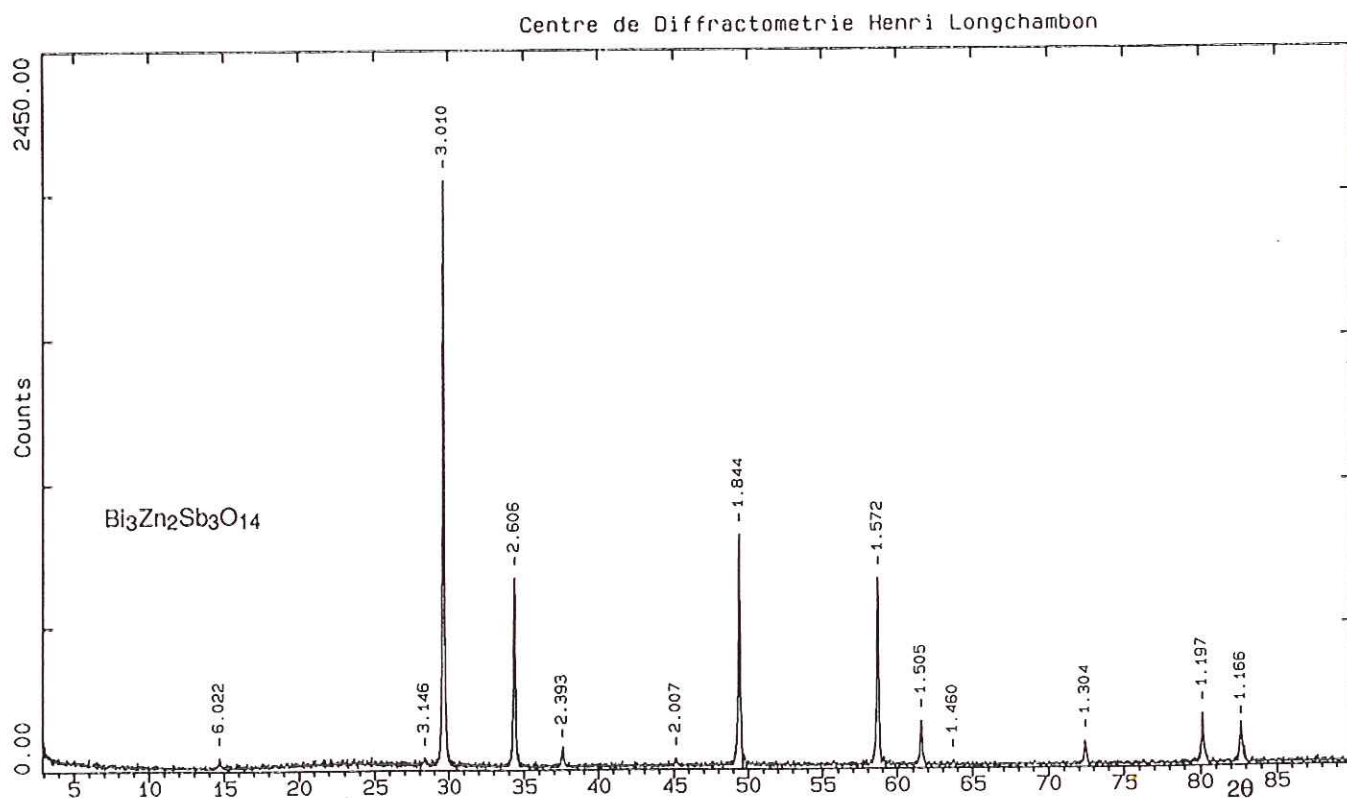


figure 36 : diagramme de diffraction de rayons X 1100°C par ODAP

tableau 10 : pics de diffraction de rayons X caractéristiques de la phase pyrochlore obtenue par ODAP

indices de Miller des pyrochlores [47]	indices de Miller des pics observés par Wong [45]	valeurs expérimentales obtenues par ODAP		
		angle de diffraction 2θ (°)	distance interréticulaire d (nm)	intensités relatives I/I_0
111	111	14,72	0,6022	3
220				
311	311	28,35	0,3146	2
222	222	29,68	0,3010	100
400	400	34,41	0,2606	33
331	331	37,59	0,2393	4
422				
511/333		45,16	0,2007	2
440	440	49,43	0,1844	36
531				
620				
533				
622	622	58,69	0,1572	28
444	444	61,58	0,1505	7
711/551		63,72	0,1460	1
542				
731/553				
800	800	72,45	0,1304	4
733				
822/660				
751/555				
662	662	80,16	0,1197	7
840	840	82,68	0,1166	5
911/753				
664				
931				

Le paramètre de maille obtenu dans ces conditions est de $1,0429 \pm 0,0003$ nm. La masse volumique mesurée à l'aide d'un pycnomètre sur un échantillon de 8,8 g de poudres est de $7,2 \text{ g/cm}^3$, la masse volumique calculée est de $7,9 \text{ g/cm}^3$.

3. $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$

Certains auteurs [38, 48, 49, 50] signalent un ou plusieurs composés définis dans le diagramme binaire $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Le composé $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ aurait une fusion non congruente à 750°C , le liquide eutectique apparaîtrait à 740°C pour une composition de 86 mol% en Bi_2O_3 [38, 48], alors que deux autres composés ont été signalés : 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ et 9 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, le premier à fusion congruente et le deuxième à fusion non congruente, l'eutectique serait à 742°C pour une composition de 73 mol% en Bi_2O_3 [49]. Tous ces composés proposés cristallisent dans le système cubique centré et leurs paramètres de maille sont du même ordre de grandeur : 1,020 nm. Ils cristallisent donc dans le même système que $\gamma \text{Bi}_2\text{O}_3$ dont le paramètre de maille est de 1,025 nm [51].

Par ailleurs, pour les fortes proportions en ZnO [48], il existe une faible solubilité de $\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$ (ou de Bi_2O_3) dans ZnO . La solubilité maximale est de $0,4 \pm 0,2$ mol% de Bi_2O_3 à la température de l'eutectique. En fin de frittage, aucun composé défini ne devrait apparaître [48] : seul $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ interviendrait.

L'existence d'un de ces composés conduirait à l'apparition du liquide vers 740°C (eutectique) au cours du traitement thermique de frittage, alors que l'apparition du liquide n'est signalée dans la littérature qu'aux alentours de $950-1050^\circ\text{C}$.

Afin de mieux comprendre dans quelles conditions un composé peut intervenir au cours des traitements thermiques, un échantillon d'une composition proche de l'eutectique binaire $\text{Zn}-\text{Bi}$ [48] a été préparé par ODAP, sa composition est de 85 mol% de Bi_2O_3 et de 15 mol% en ZnO , l'alliage correspondant titre 91,9 at% en bismuth et 8,1 at% en zinc. Cet alliage a une composition très proche de l'eutectique du binaire $\text{Zn}-\text{Bi}$, sa température de fusion est de 256°C . Celui-ci a été élaboré dans un tube en verre borosilicaté scellé sous vide, chauffé aux alentours de 300°C . Homogénéisé et trempé à l'air, il est ensuite broyé puis tamisé. Seules les poudres de diamètre inférieur à $80 \mu\text{m}$ sont oxydées.

L'oxydation est suivie en thermogravimétrie sur une prise d'essai de 600 mg (figure 37). Le programme de chauffage permet de monter à $3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C . La masse commence à évoluer vers 220°C , la courbe présente la hiérarchie devenue maintenant classique. Le zinc s'oxyde le premier, puis vers 320°C le bismuth s'oxyde à son tour, à 700°C l'oxydation de l'échantillon est totale et l'oxyde mixte est formé. Un rendement de 99% par rapport à la variation de masse théorique est observée.

L'analyse aux rayons X de l'échantillon oxydé a permis de retrouver les raies identifiées comme étant celles du composé $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ de la fiche JCPDS [42] n°42-183 (figure 38) ainsi que les raies les plus intenses de ZnO , puisque l'alliage contient un excès de zinc.

Le produit cristallise dans le système cubique de paramètre cristallin $a = 1,021$ nm, il semblerait qu'il cristallise dans un système proche de $\gamma \text{Bi}_2\text{O}_3$ (cubique centré $a = 1,025$ nm).

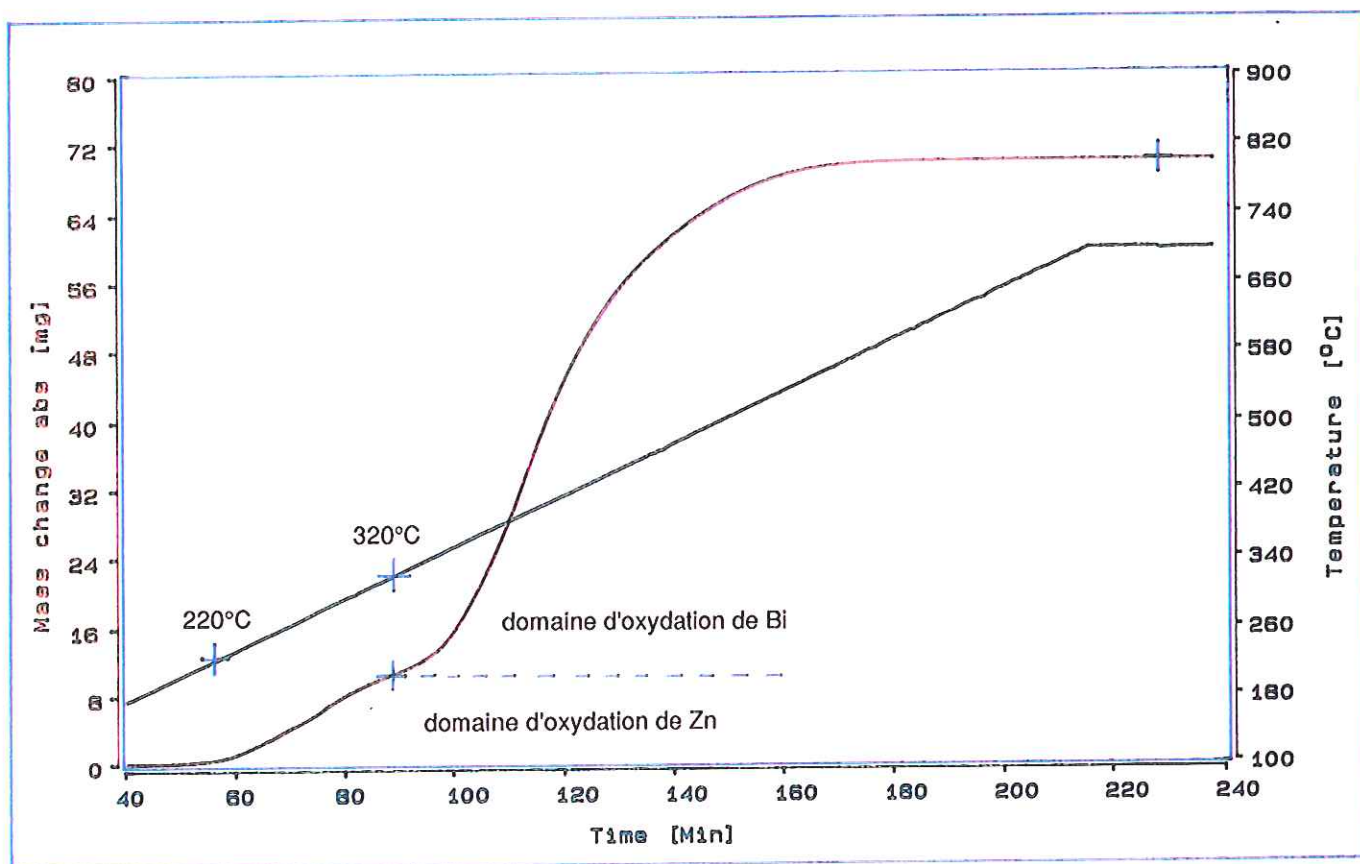


figure 37 : thermogramme d'oxydation des poudres d'alliage (91,9 Bi et 8,1 Zn at%)

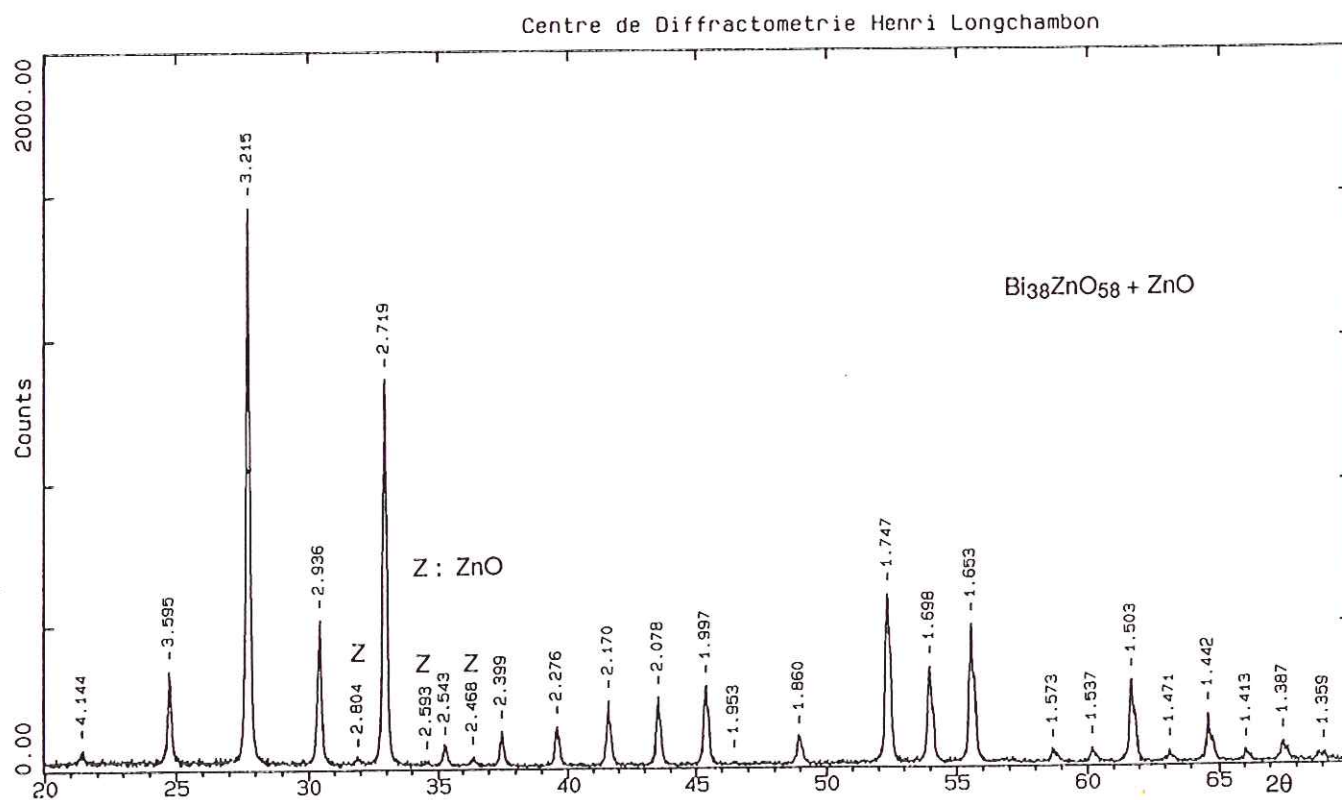


figure 38 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu à 700°C par ODAP

L'analyse des nombreuses études effectuées sur ce composé fait apparaître des contradictions ou des impossibilités selon les règles définissant les équilibres entre phases. Pour nous, Bi_2O_3 formerait tout simplement une solution solide avec ZnO , où la concentration maximale en ZnO se situerait au niveau du palier eutectique à 740°C pour une composition de 0,9 g% (5 mol%) de ZnO équivalente à $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$. Au refroidissement, en laissant les équilibres thermodynamiques s'effectuer, la solubilité de ZnO diminuerait avec l'abaissement de la température pour correspondre aux analyses montrant que seul Bi_2O_3 existe au cœur des joints de grains à la température ambiante [52]. Le monoxyde de zinc relargué au cours du refroidissement devrait se retrouver dans la zone de déplétion entre les grains de ZnO et l'oxyde de bismuth. Pour la suite de notre étude, nous ne tiendrons plus compte de ce "composé" qui est en fait assimilable au Bi_2O_3 puisqu'il en contient 99,1 g%.

tableau synoptique

La figure 39 regroupe les réactifs et les oxydes mixtes synthétisés apparaissant dans le système Zn-Bi-Sb-O₂ entre 250 et 1100°C (sous P_{totale} = 101 kPa et P(O₂) = 20 kPa).

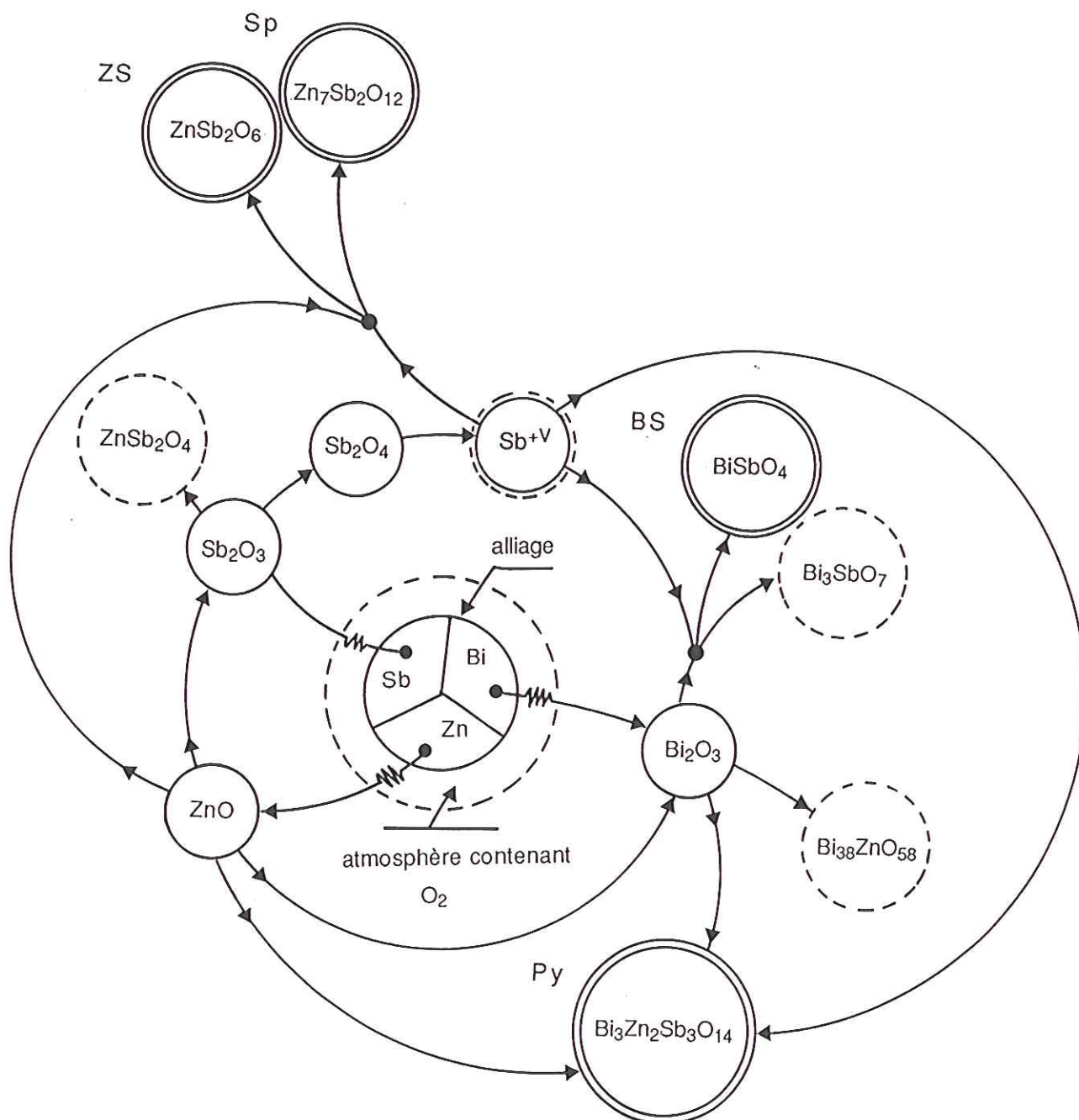


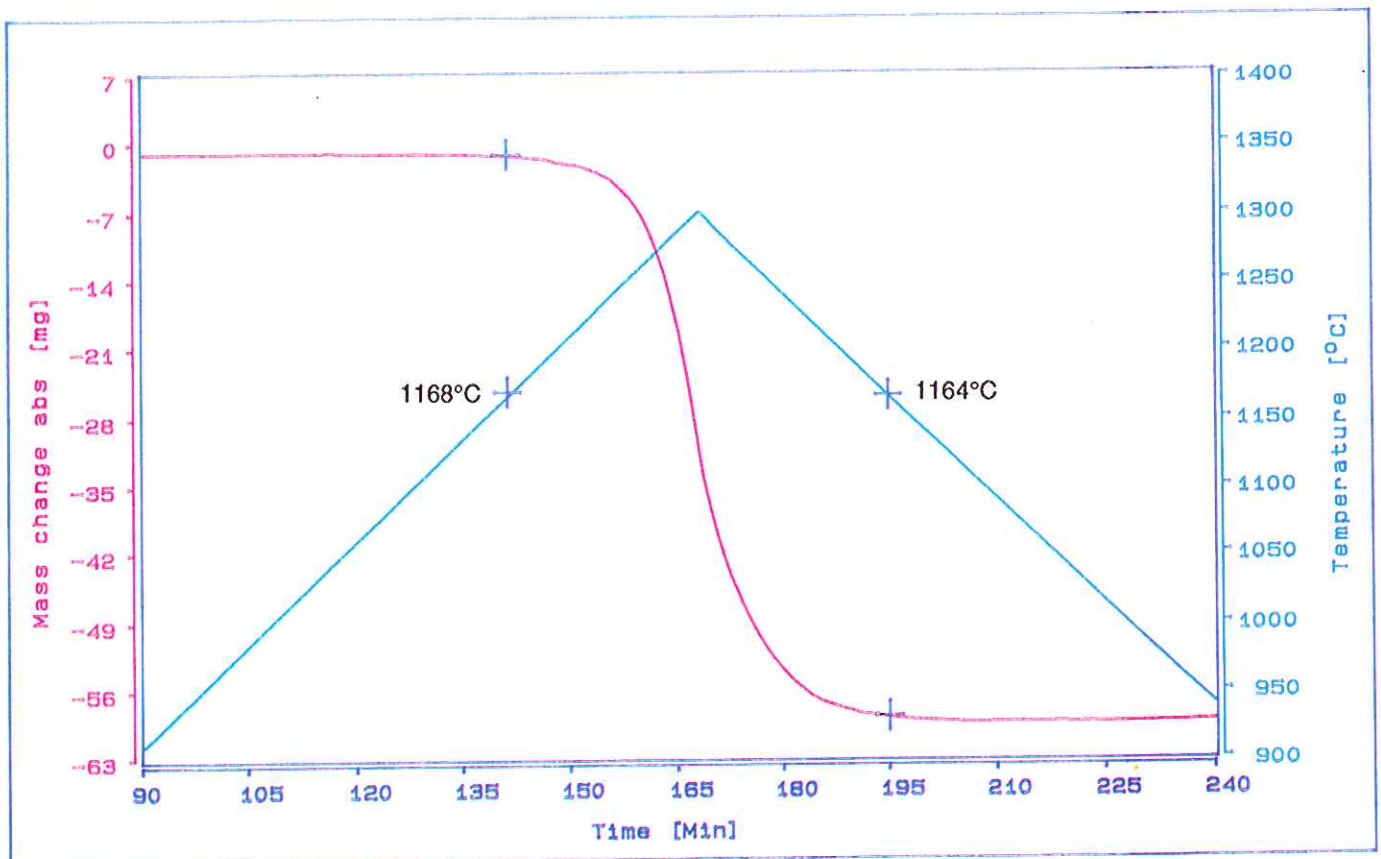
figure 39 : tableau synoptique des oxydations et combinaisons à haute température intervenant dans le système Zn, Bi, Sb, O₂.

B. stabilité thermique des oxydes mixtes synthétisés par ODAP

Les oxydes mixtes élaborés par ODAP interviennent dans les varistances [45, 53, 54] au cours des traitements thermiques faisant apparaître la microstructure. Ils contiennent les éléments dopants majoritaires tels que le bismuth et l'antimoine. Afin de définir leur domaine de stabilité en température, une série d'essais a été suivie par analyse thermogravimétrique.

1. BiSbO_4

Cet oxyde d'antimoine et de bismuth fondrait à 1290°C [55]. Cependant, lorsqu'il est traité en thermogravimétrie, il commence à perdre de la masse à $1165 \pm 10^\circ\text{C}$ (figure 40). Une analyse en diffractométrie de rayons X du produit restant montre que BiSbO_4 et Bi_2O_3 sont présents, mais que d'autres composés sont formés (figure 41).



La présence de Bi_2O_3 , liquide à cette température, conduit après un refroidissement de 5 à 10°C/min à une cristallisation partielle donnant des pics diffractés de faible intensité, ce qui rend délicat l'analyse des produits de décomposition. Il semblerait toutefois que les oxydes mixtes du bismuth et de l'antimoine Bi_2SbO_7 et BiSb_3O_7 se soient formés.

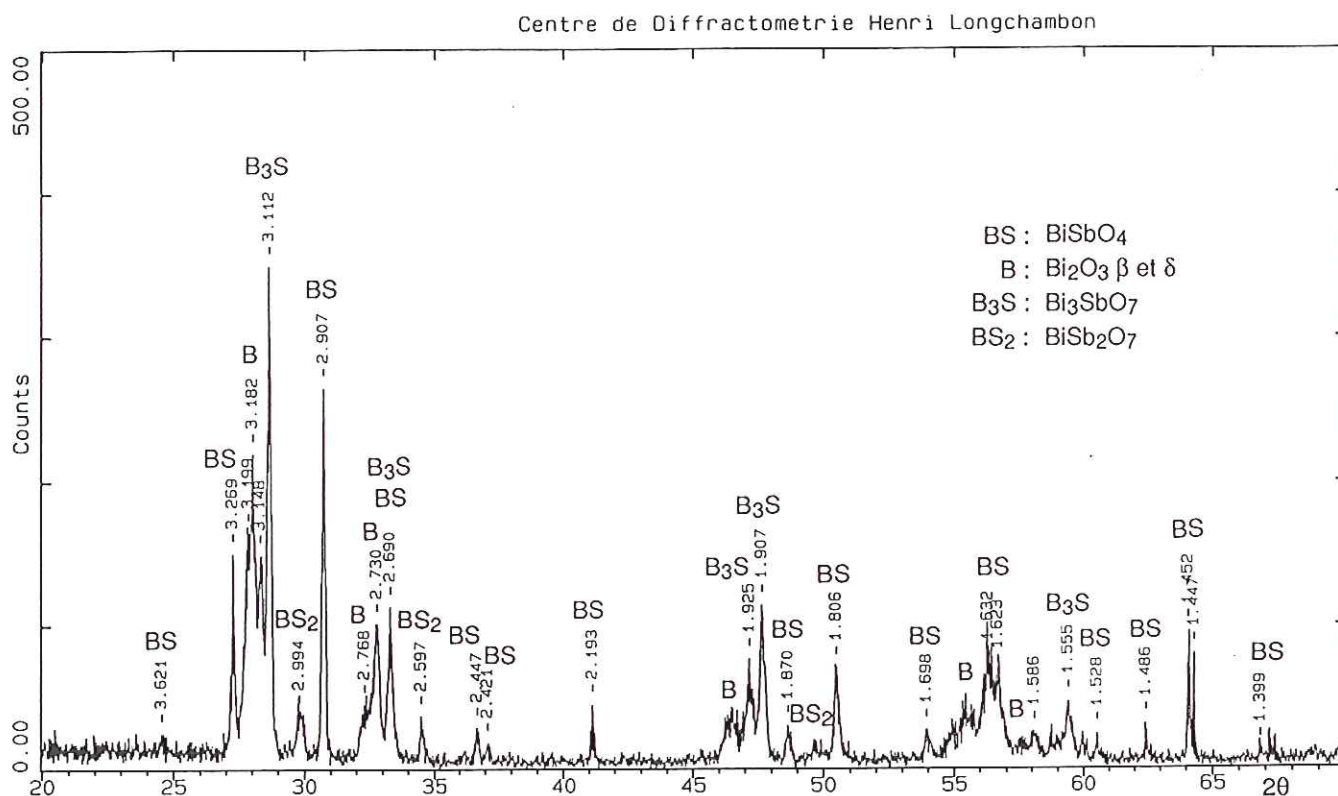


figure 41 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu après décomposition de BiSbO_4 à 1300°C

2. ZnSb_2O_6

Cet oxyde mixte constitué d'antimoine et de zinc, chauffé à pression atmosphérique, commence à perdre de la masse dès $1215 \pm 10^\circ\text{C}$ (figure 42). Pour une décomposition totale (figure 43), le seul composé mis en évidence est la phase de structure spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Ceci signifie que sa décomposition a lieu par perte d'antimoine sous forme d'oxyde jusqu'à obtention de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, soit une perte de masse observée de 68,5 %.

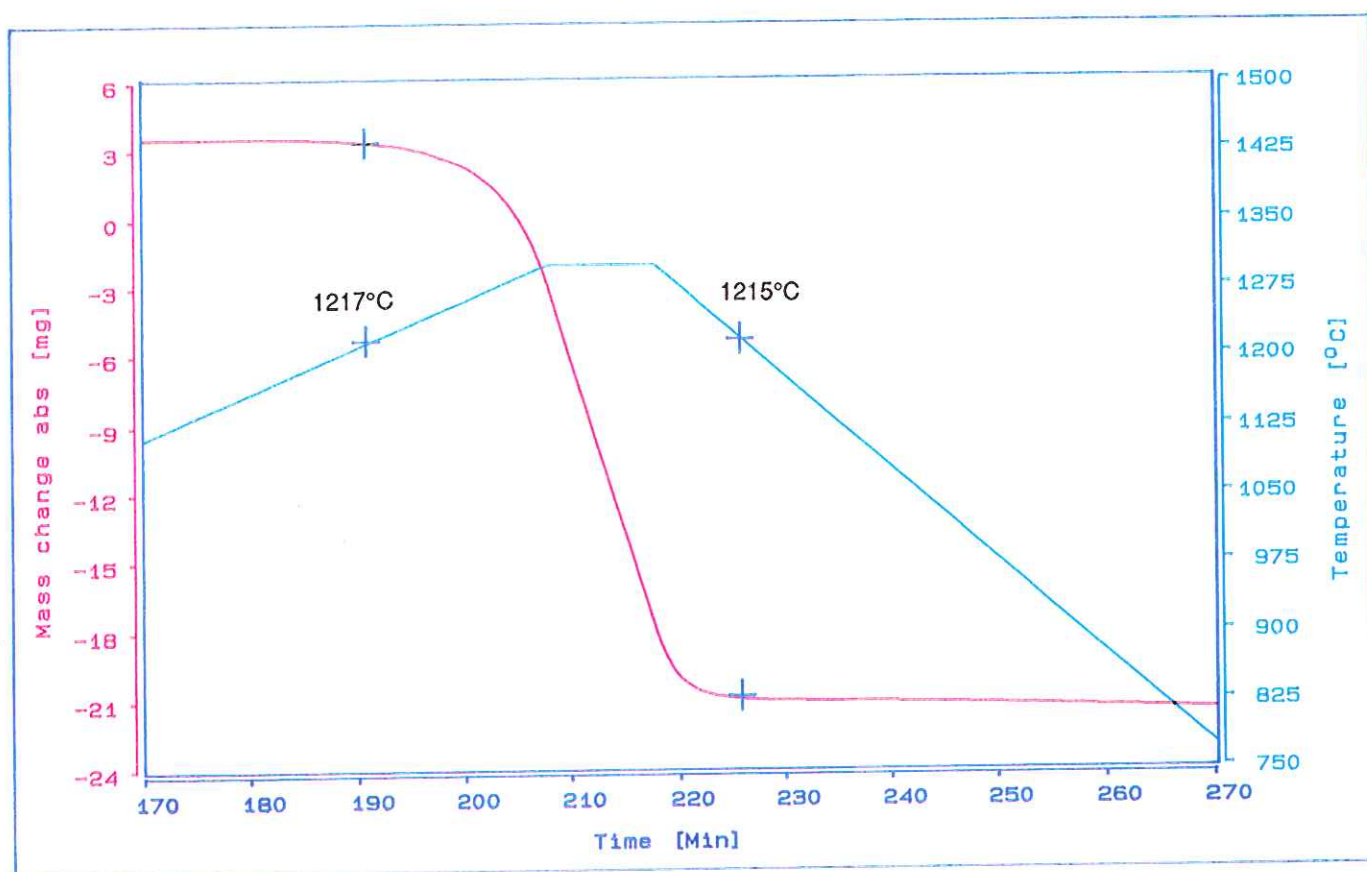


figure 42 : thermogramme de décomposition de ZnSb_2O_6

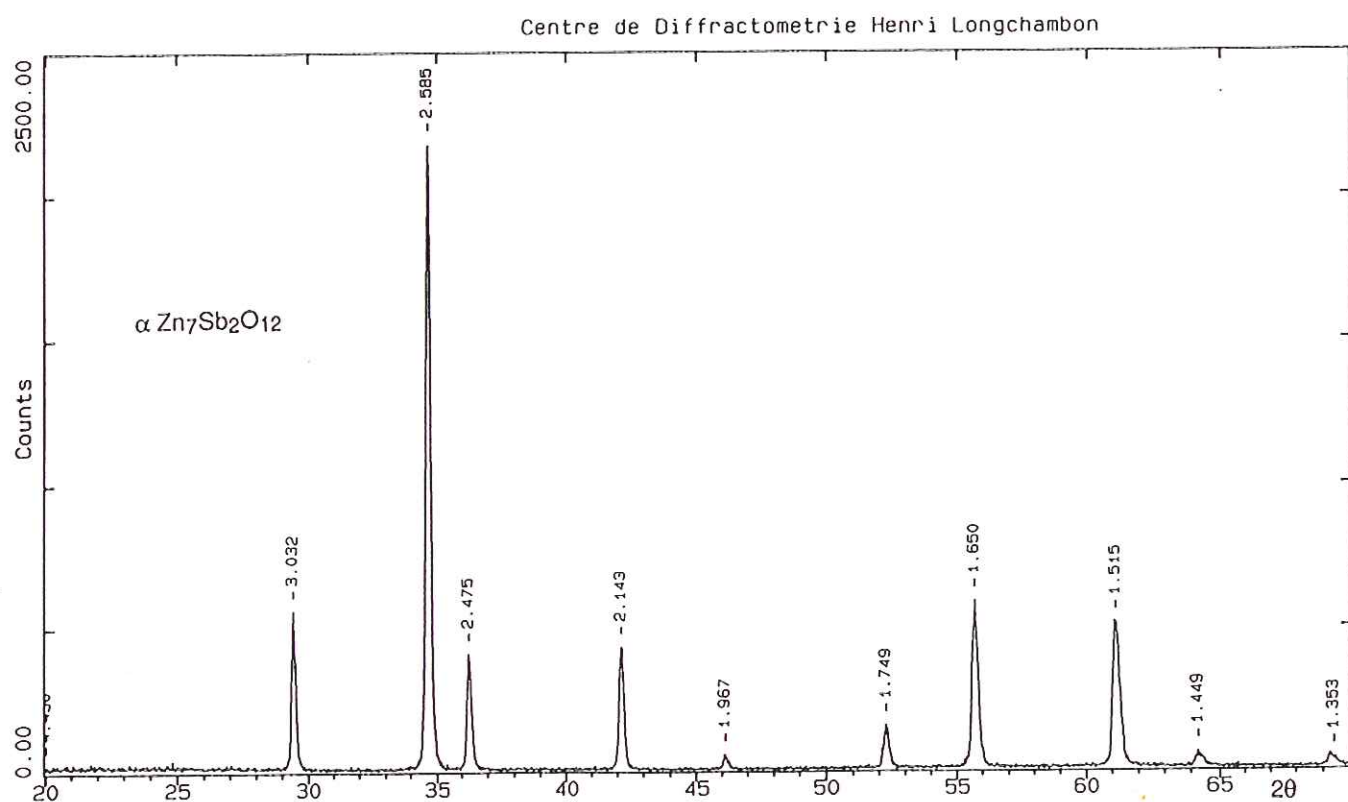


figure 43 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu après décomposition de ZnSb_2O_6 à 1300°C

3. $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

La décomposition thermique de cet oxyde double est obtenue à partir de $1350 \pm 10^\circ\text{C}$ (figure 44). $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ se décompose en éliminant de sa structure l'hémipentaoxyde d'antimoine, le diagramme de diffraction de rayons X (figure 45) effectué sur le produit dégradé montre que seul le monoxyde de zinc coexiste avec le produit initial.

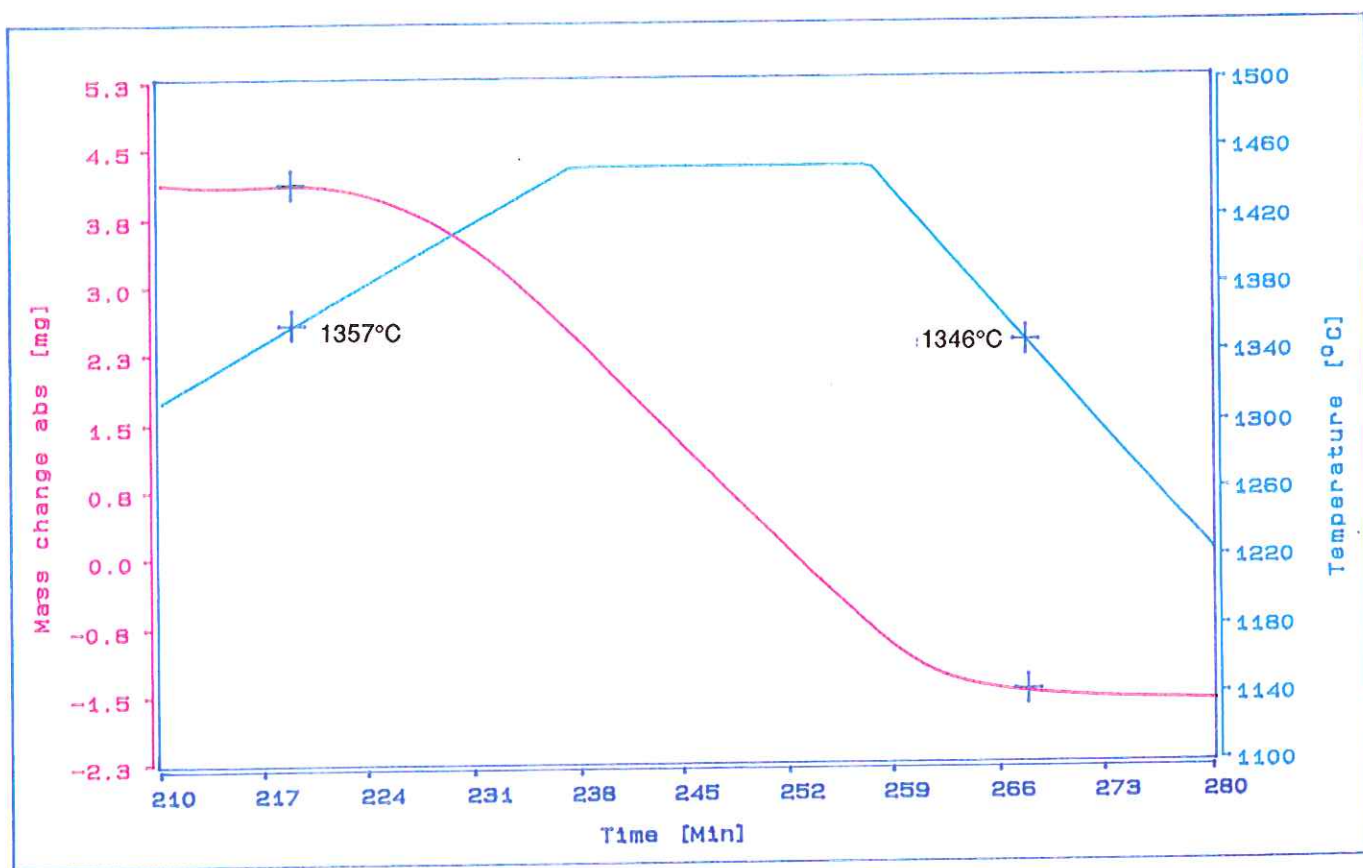


figure 44 : thermogramme de décomposition de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

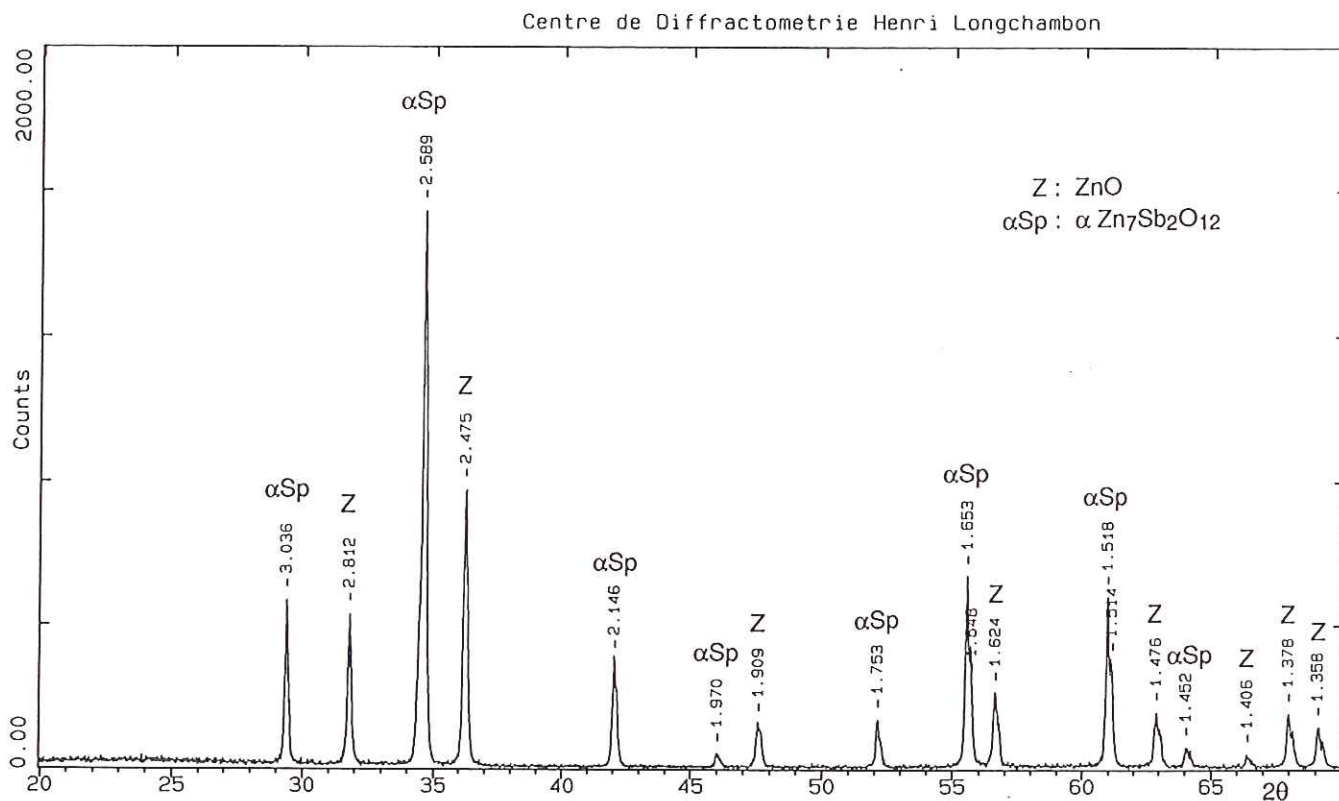


figure 45 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu après décomposition de Zn₇Sb₂O₁₂ à 1450°C

4. Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄

La fusion de ce composé est signalée à 1280°C [32]. L'étude thermogravimétrique (figure 46) effectuée sur de la poudre de Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, obtenue par ODAP, montre que celui-ci se décompose à cette même température. L'analyse par diffraction de rayons X (figure 47) sur le résidu permet d'identifier la présence de β Bi₂O₃ et de ZnO en plus de l'oxyde triple de départ.

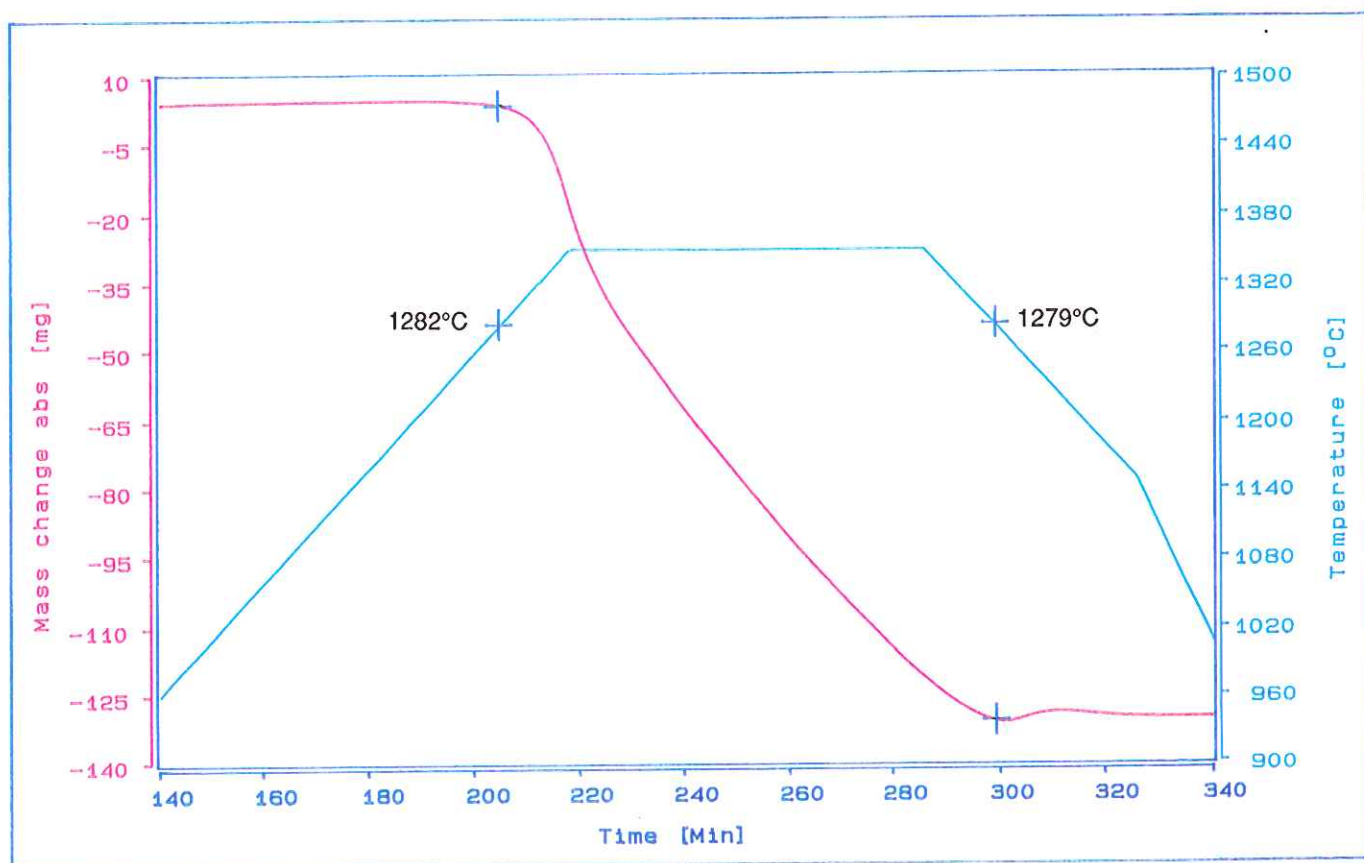


figure 46 : thermogramme de décomposition de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

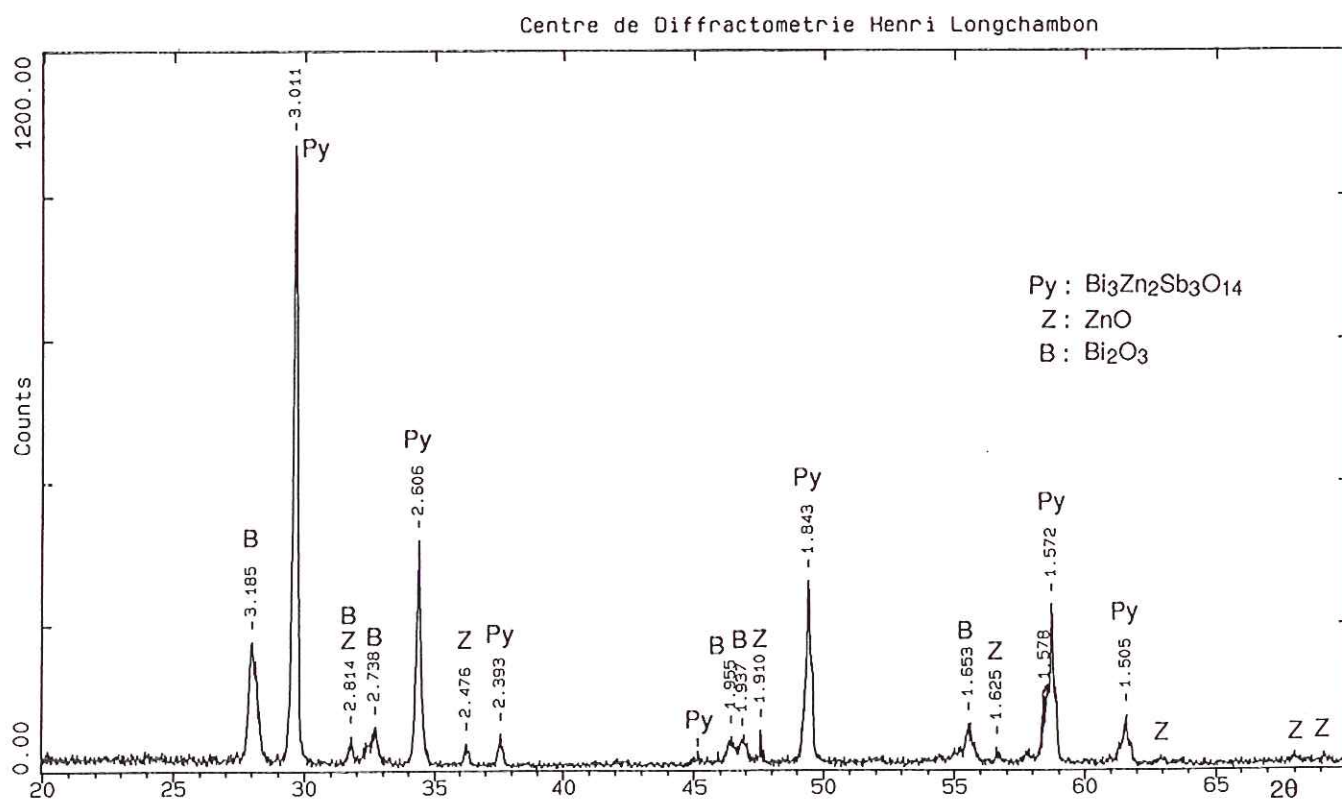


figure 47 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu après décomposition de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ à 1350°C

5. conclusion

Les résultats concernant les phases synthétisées par ODAP, sont regroupés dans le tableau 11. Il précise, pour chaque composé, la température de décomposition et les produits de dégradation identifiés .

tableau 11 : stabilité des composés élaborés par ODAP et produits de dégradation

	température de décomposition (°C)	produits de dégradation :	
		restants	volatils
ZnSb_2O_6	1215 ± 10	$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$
BiSbO_4	1165 ± 10	Bi_2O_3 , Bi_3SbO_7 , BiSb_2O_7	Bi_2O_3 , $\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$
$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	1350 ± 10	ZnO	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$
$\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	1280 ± 10	ZnO , Bi_2O_3	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

Il est remarquable de constater que toutes ces combinaisons d'oxydes mixtes, bien que dégradés à des températures différentes, mettent en jeu un processus de décomposition identique. Le constituant quittant la structure cristalline est toujours l'antimoine sous sa forme d'hémipentoxyde. Cette forme étant instable aux températures concernées, elle se dissocie instantanément en Sb_2O_4 , très volatil et O_2 .

La phase ZnSb_2O_6 donne comme solide de dégradation $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. On aurait logiquement pu penser que cette phase serait présente au cours de la décomposition de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, les entités en présence et les températures étant compatibles. En fait, la perte d'antimoine conduit à se déplacer dans le domaine à 3 phases limité par Bi_2O_3 et ZnO . L'oxyde de bismuth, liquide à cette température, solubilise l'oxyde de zinc et diminue considérablement sa volatilité. Au refroidissement, leurs solubilités réciproques étant quasiment nulles, ils cristallisent séparément comme le montre le diagramme de diffraction de rayons X (figure 47).

C. étude du frittage : détermination de la température de la réaction transitoire

L'opération de frittage consiste à faire évoluer les particules mises en forme par pressage, vers un état de compacité maximale. La densification de particules d'oxydes est fonction :

- de la nature du matériau,
- de la présence d'oxydes simples ou mixtes, d'un liquide réagissant avec la phase solide ou non, de la présence d'inhibiteurs de croissance,
- de l'énergie apportée à ce système (température, pression), du temps d'application ainsi que de l'atmosphère.

Il met en jeu des mécanismes de diffusion (en surface, le long des joints de grains, en volume par l'intermédiaire des dislocations) assurant le transport de matière et permettant :

- la croissance des ponts entre les grains,
- la diminution de la porosité,
- la croissance granulaire par migration des joints de grains et coalescence des grains.

Suite à ces mécanismes continus, le frittage va faire tendre le système de particules vers un état densifié dont l'énergie globale est plus faible, donc plus proche de l'équilibre thermodynamique.

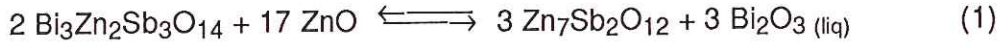
Dans le cas des varistances, l'évolution du système au cours du frittage est plus complexe puisqu'elle sont constituées d'oxyde de zinc, de bismuth et d'antimoine mais aussi de dopants minoritaires tels que le chrome, le manganèse, le cobalt, C'est un frittage en présence d'une phase liquide où Bi_2O_3 mouille parfaitement les grains de ZnO [18] et solubilise du zinc mais aussi du chrome et de l'antimoine [37].

La détermination précise de la température d'apparition de la phase liquide est importante pour la définition du protocole de frittage.

1. bibliographie

En 1975, Wong [45] est le premier auteur à signaler au cours du frittage une réaction haute température faisant réagir une phase de type pyrochlore de formule

$\text{Bi}_2\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_6$ avec le monoxyde de zinc en excès pour faire apparaître une phase spinelle de formule $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ et un liquide constitué principalement de Bi_2O_3 . Quatre ans plus tard, Inada [37] propose la formule $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ($a = 1,045 \text{ nm}$) et définit un intervalle de température de réaction avec ZnO : 950 à 1050°C [32] :



Le monoxyde de zinc est le composé majoritaire de la microstructure, mais les phases pyrochlore, spinelle et l'oxyde de bismuth bien que secondaires en proportions ont un rôle primordial dans la constitution de la varistance et par conséquent sur les caractéristiques électriques.

La phase pyrochlore a pour effet de retarder momentanément l'apparition du liquide au cours du cycle thermique de frittage. Dans le procédé traditionnel, elle doit se former au cours d'un prétraitement thermique appliqué au mélange de poudres d'oxydes entre 700 et 900°C [37] ou au cours du refroidissement entre 960 et 880°C, si celui-ci est suffisamment lent [32]. De plus, elle peut dissoudre certains ions comme ceux du chrome, du manganèse et du cobalt. D'autres auteurs ont proposé des formules telles que $\text{Bi}_{1,3}\text{Zn}_{2,3}\text{Sb}_{0,76}\text{Cr}_{0,24}\text{Ni}_{0,18}\text{Co}_{0,06}\text{Mn}_{0,11}\text{O}_7$ [56] ou $\text{Zn}_{1,4}\text{Bi}_{2,8}\text{Sb}_{3,0}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{14}$ formé à basse température (950°C) et $\text{Zn}_{2,4}\text{Bi}_{1,2}\text{Sb}_{3,6}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{14}$ formé à haute température (1300°C) [18].

Le composé de formule $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, retarde la densification et la croissance des grains d'oxyde de zinc [33]. Il se forme au cours de la réaction (1) mais aussi au cours du traitement thermique antérieur au frittage si l'antimoine est excédentaire par rapport au bismuth ($\text{Sb/Bi} > 1$) selon : $7 \text{ZnO} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ [53, 57]. Il apparaît dès 700°C, mais principalement entre 900 et 1000°C [37]. Ce composé existe sous deux formes allotropiques : $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ de type spinelle [42, 58] stable jusqu'à 960°C et au-dessus de 1260°C [43], quant au $\beta \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ de type orthorhombique [42, 44], son domaine de stabilité est compris entre 960 et 1260°C [43]. Cette phase solubilise principalement du cobalt, du manganèse et du chrome [37], mais peut aussi solubiliser le nickel et le magnésium [59].

L'oxyde de bismuth devient liquide entre 700 et 850°C selon les ions solubilisés. Par exemple, en présence de monoxyde de zinc, il formerait un eutectique à 740°C [38, 48]. Il intervient dans la diffusion des différents constituants au sein du matériau, sa présence favorise la croissance des grains de monoxyde de zinc [57].

L'évolution et la nature des phases dépendent du rapport des concentrations molaires du bismuth et de l'antimoine [53]. Le tableau 12 regroupe les phases observées en fonction de la température du traitement thermique et du rapport molaire Sb/Bi (0,5, 1 et 2).

tableau 12 : évolution des phases intermédiaires en fonction de la température et du rapport Sb/Bi (1 heure de chauffage) [53]

		température (°C)					
		700	900	1000	1100	1200	1300
$\frac{\text{Sb}}{\text{Bi}}$	0,5	Z + Py + β B			Z + Py + β B + α Sp		Z +
	1,0	Z + Py				Z +	β B +
	2,0		Z + Py + α Sp	Z + Py + β B + β Sp		β B + β Sp	α Sp

Z = ZnO

Py = $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

β B = β Bi_2O_3

β Sp = β $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

α Sp = α $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

Pour un rapport Sb/Bi = 0,5, avant la température de réaction (1), les phases en équilibre sont ZnO, $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ et l'excès de bismuth cristallise sous la forme β Bi_2O_3 . Au delà de 1000°C, la réaction fait apparaître en plus de la phase spinelle (α $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$). Enfin à 1300°C, la phase pyrochlore a totalement disparu et les composés présents sont ZnO, β Bi_2O_3 et α $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

Lorsque Sb/Bi = 1, la totalité du bismuth et de l'antimoine se trouve combinée sous forme de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ en présence du ZnO excédentaire. La réaction (1) fait apparaître Bi_2O_3 et β $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ entre 1000 et 1100°C. L'oxyde triple disparaît totalement à 1200°C : les composés présents sont alors ZnO, β Bi_2O_3 et β $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. A 1300°C, seule la transformation allotropique β $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ donnant α $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ est observée.

87

Le rapport $Sb/Bi = 2$ est employé afin de limiter la croissance des grains de ZnO et corrélativement d'augmenter le nombre de sites actifs (éléments à tension de seuil élevés). Avant la réaction de frittage, à $900^{\circ}C$, les phases en équilibre sont : ZnO , $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, l'excès d'antimoine est alors combiné au monoxyde de zinc sous forme de phase spinelle (α $Zn_7Sb_2O_{12}$). Comme dans le cas du rapport $Sb/Bi = 1$, à 1000 et $1100^{\circ}C$, la réaction (1) laisse apparaître l'oxyde de bismuth et la phase β $Zn_7Sb_2O_{12}$. A $1200^{\circ}C$, l'oxyde triple n'est plus présent et à $1300^{\circ}C$, β $Zn_7Sb_2O_{12}$ se transforme en α $Zn_7Sb_2O_{12}$.

Ainsi, le polymorphisme de l'oxyde mixte $Zn_7Sb_2O_{12}$ dépend, selon Kim [53], de la température et du rapport molaire Sb/Bi .

2. température de la réaction transitoire (frittage)

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons obtenu par ODAP les oxydes mixtes indépendamment les uns des autres. En vue de mieux comprendre les conditions thermiques de formation de la microstructure, nous les avons fait réagir avec le monoxyde de zinc.

A haute température, les oxydes mixtes stables correspondent au degré d'oxydation +5 de l'antimoine. Les phénomènes peuvent être décrits dans le diagramme ternaire $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_5$ (figure 48). La variance du système est alors donnée par $v = c + p - \phi$:

c = nombre de constituants indépendants,

p = nombre de paramètres physiques,

ϕ = nombre de phases présentes.

Dans ce système, la pression est fixée, le nombre de paramètres physiques est donc $p = 1$ et le nombre de constituants indépendants est de 3, dans les différents domaines de ce ternaire la variance devient : $v = 3 + 1 - \phi$.

La réaction de frittage, $2 Py + 17 ZnO \rightarrow 3 Sp + 3 Bi_2O_3$, met en jeu quatre phases : la variance du système $v = 3 + 1 - 4$ est nulle. La réaction transitoire ne peut donc pas avoir lieu dans un domaine de température comme le signale la littérature, elle devrait s'effectuer à une température définie.

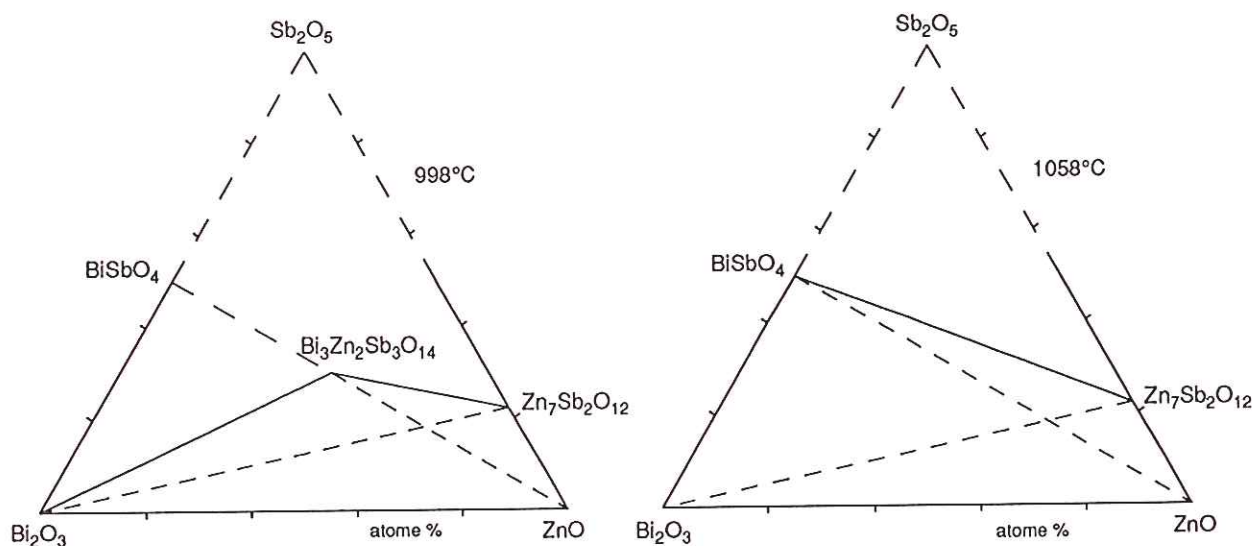


figure 48 : transformations transitoires du système ternaire ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅

Afin de déterminer la température de la réaction transitoire, nous avons mélangé de la phase pyrochlore synthétisée par ODAP avec du ZnO en proportions stœchiométriques. Ce mélange a été traité en analyse thermique directe et différentielle à 5°C/min. Au cours de la montée en température, un palier et un pic endothermique se manifestent à 998°C, ce phénomène thermique correspond à la réaction transitoire (1). Après refroidissement du mélange par trempe à l'air, l'analyse du diagramme de diffraction de rayons X (figure 49) montre que les composés attendus sont obtenus : Zn₇Sb₂O₁₂ (β) et Bi₂O₃ (β). La présence de la raie la plus intense de la phase pyrochlore et du monoxyde de zinc montre que la trempe à l'air n'est pas suffisamment efficace et qu'il est difficile, dans ces conditions, d'éviter totalement l'inversion de la réaction. Des mesures de diffraction de rayons X à haute température devraient permettre d'observer la transformation intégrale en Zn₇Sb₂O₁₂ et Bi₂O₃.

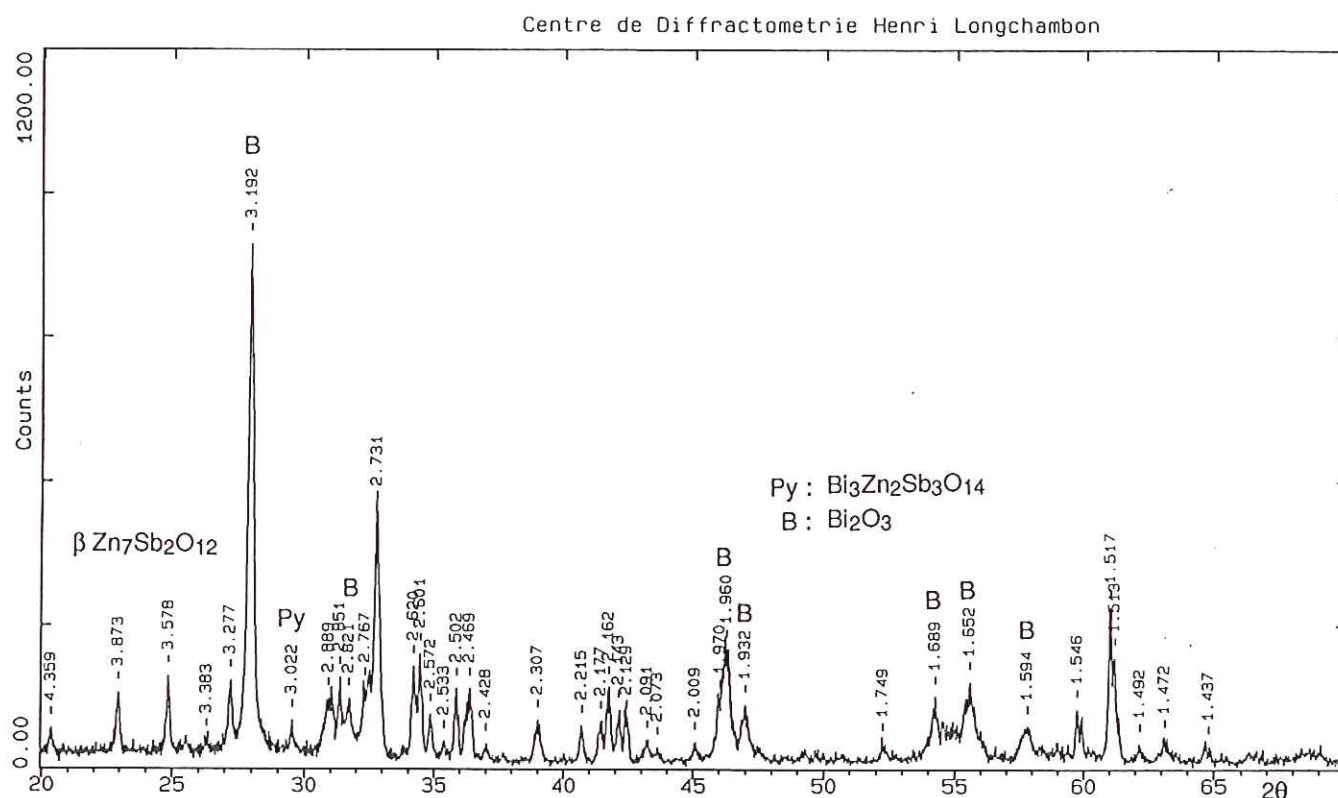
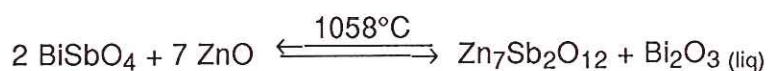
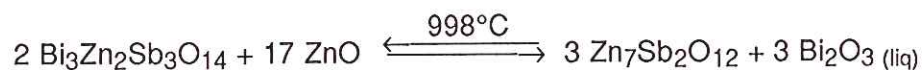


figure 49 : diagramme de diffraction de rayons X obtenu après réaction transitoire

Dans le même esprit, BiSbO_4 élaboré par ODAP a été mélangé à du monoxyde de zinc, et une étude identique en analyse thermique directe et différentielle (AT et ATD) a été effectuée. Le même type de phénomène thermique est observé, mais à une température de 1058°C . La réaction a lieu à une température supérieure de 60°C par rapport à celle faisant intervenir la phase pyrochlore, cela signifie d'une part qu'une activation thermique plus élevée est nécessaire pour enclencher cette réaction, et d'autre part que la phase pyrochlore n'est pas un intermédiaire réactionnel. Ces deux réactions sont donc indépendantes, selon :



Ces réactions sont représentables dans les isothermes du système $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ (figure 48). Les deux températures de transformation observées pourraient expliquer les résultats de la littérature, signalant que la réaction de frittage

s'effectue dans un domaine de température compris entre 950 et 1050°C [32]. En effet, au cours des traitements thermiques de chamottage, par mélange d'oxydes simples dans l'approche traditionnelle, BiSbO_4 pourrait apparaître au détriment de la phase pyrochlore. Ces deux composés réagiraient à leurs températures respectives pour donner les mêmes phases $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ et l'oxyde de bismuth, toutes deux étant présentes dans la microstructure finale.

CHAPITRE 3

PROCEDE A ODAP PARTIEL

CHAPITRE 3

PROCEDE A ODAP PARTIEL

En général, les matières premières utilisées dans l'élaboration des varistances sont des oxydes simples : ZnO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , NiO , MnO , etc... Ils sont pesés, broyés puis mélangés en milieu humide. Ces étapes sont suivies de la mise en forme en présence d'agents de pressage (adjuvants, liants...), puis du déliantage des crus. La densification est obtenue thermiquement au cours des opérations de chamottage et de frittage. Les produits bruts réalisés sont usinés puis enrobés après dépôt des contacts électriques. Enfin, le matériau est validé à la suite du contrôle des performances électriques.

Cette méthode de préparation est à l'heure actuelle la plus utilisée industriellement. Cependant, malgré des perfectionnements constants, les taux de rejets restent importants : de 5 à 10 % selon les séries [60]. Ceux-ci sont liés pour une part aux difficultés d'obtenir des barbotines parfaitement homogènes, mais surtout au caractère aléatoire des compositions finales. En effet, au cours des opérations de densification à haute température, les oxydes à fortes tensions de vapeur ou thermolabiles sont mal contrôlés et de ce fait partiellement perdus.

1. comportement thermique des oxydes simples majoritaires

a. l'oxyde de bismuth

Le sesquioxyde de bismuth peut exister sous quatre formes allotropiques. Elles ont fait l'objet de nombreuses études tant au niveau de leur structure [61] que de leur stabilité [51] :

- la forme monoclinique α est stable de la température ambiante jusqu'à 729°C où elle se transforme en $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$,

- la forme haute température δ Bi_2O_3 est cubique, elle est stable de 729°C jusqu'à sa fusion à 824°C,

- les formes β (quadratique) et γ (cubique centrée) sont des intermédiaires métastables, elles sont obtenues par refroidissement du liquide ou de la forme stable haute température. Elles apparaissent successivement à 650°C pour β et à 639°C pour γ . Généralement, ces variétés allotropiques métastables se transforment en α Bi_2O_3 vers 500°C.

De plus, l'influence du traitement thermique sur l'allotropisme de Bi_2O_3 a été étudiée, dans des céramiques utilisables après le traitement thermique de frittage [18] :

- un refroidissement rapide à partir de $710 \pm 10^\circ\text{C}$ à l'ambiante, tout comme un refroidissement à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ conduit à β Bi_2O_3 ,
- la trempe au dessus de $710 \pm 10^\circ\text{C}$ stabilise la variété δ ,
- un recuit à l'air de 15 heures à 650°C transforme les variétés β ou δ en γ Bi_2O_3 ,
- un refroidissement lent à partir du liquide à 825°C, donne naissance à α Bi_2O_3 , une trempe conduit à β Bi_2O_3 .

Par ailleurs, cet oxyde se décompose à haute température [21] : à 1562°C la pression d'oxygène due à sa décomposition est de $P(\text{O}_2) = 0,25 \text{ kPa}$. A 1350°C, température maximale utilisée pour le frittage, $P(\text{O}_2) = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}$. Dans les conditions opératoires de densification des varistances ($P_{\text{totale}} = 101 \text{ kPa}$, $P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$) la décomposition de Bi_2O_3 ne peut alors se manifester.

Concernant les tensions de vapeurs, peu de travaux ont été publiés : seules quelques études anciennes (1930) et partielles [62] font état d'une tension de vapeur appréciable dès 950°C, d'autres auteurs [53, 63, 64, 65, 66] signalent des pertes de cet oxyde au cours du frittage des varistances, sans les avoir quantifiées.

Afin de vérifier le comportement thermique de Bi_2O_3 , nous l'avons traité en thermogravimétrie. Un échantillon de 121 mg, placé dans un creuset en platine, est chauffé à la pression atmosphérique sous un faible balayage d'air ($0,2 \text{ dm}^3/\text{min}$). La courbe expérimentale, évolution de la masse en fonction de la température, est donnée figure 50. On observe à 1123°C le début de la perte significative de masse, celle-ci s'accélère avec la croissance de la température pour atteindre une vitesse de 0,05 mg/min à 1350°C.

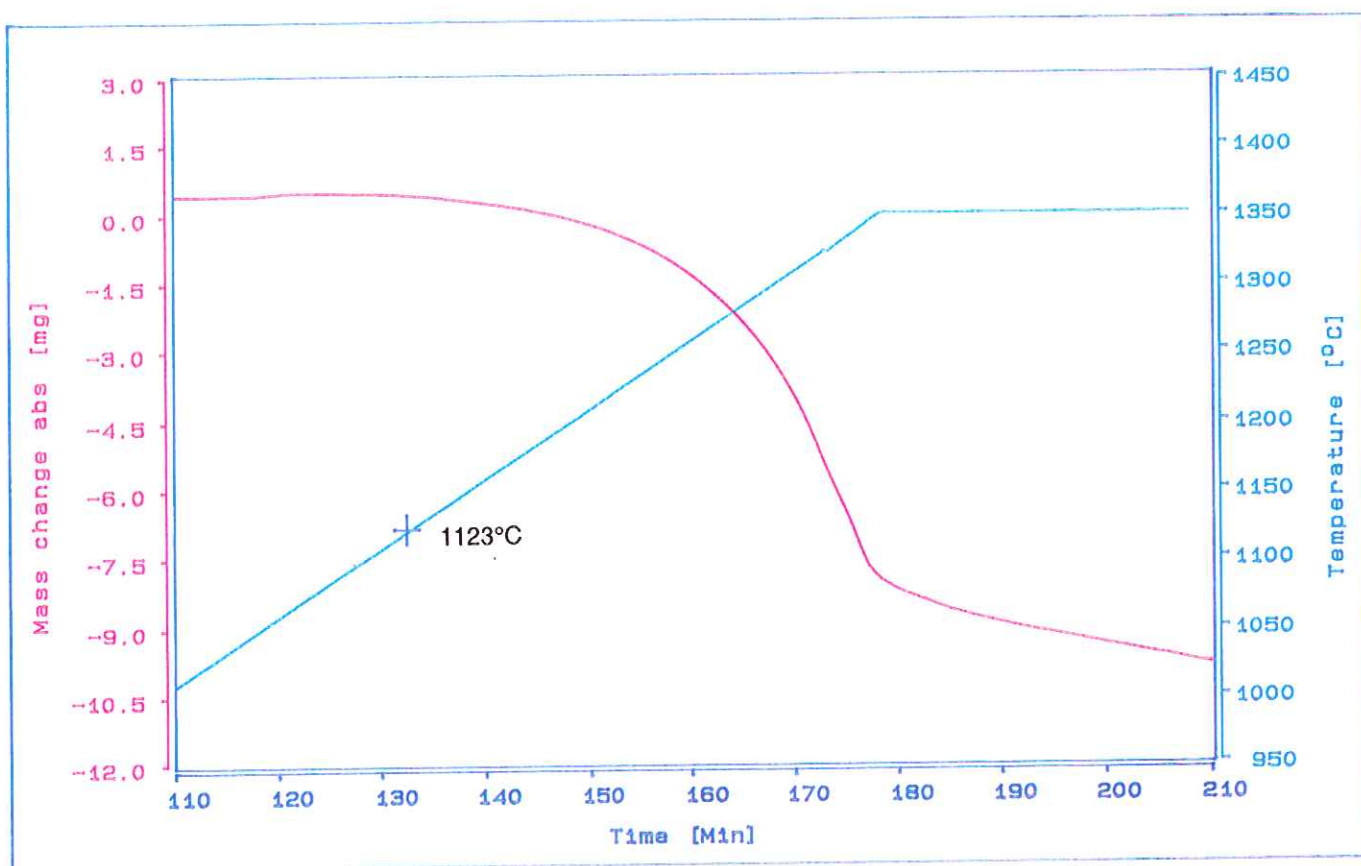


figure 50 : thermogramme obtenu sur Bi_2O_3 traité jusqu'à 1350°C

b. l'antimoine oxydé

Sous la forme d'oxyde simple, l'antimoine existe à plusieurs degrés d'oxydation : Sb do = +III dans Sb_2O_3 , Sb do = +V dans Sb_2O_5 et un mélange équimolaire de Sb do = +III et +V dans Sb_2O_4 [67]. Un autre composé est signalé : Sb_6O_{13} , il est considéré comme un corps hydraté de formule réelle $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}_2^{\text{V}}\text{O}_6(\text{OH})$ [62], écrit simplement Sb_6O_{13} .

Les propriétés physico-chimiques de ces oxydes simples ont fait l'objet de nombreux travaux [21, 60, 62, 67, 68].

La figure 51 représente les tensions de vapeurs de ces oxydes en fonction de la température [62].

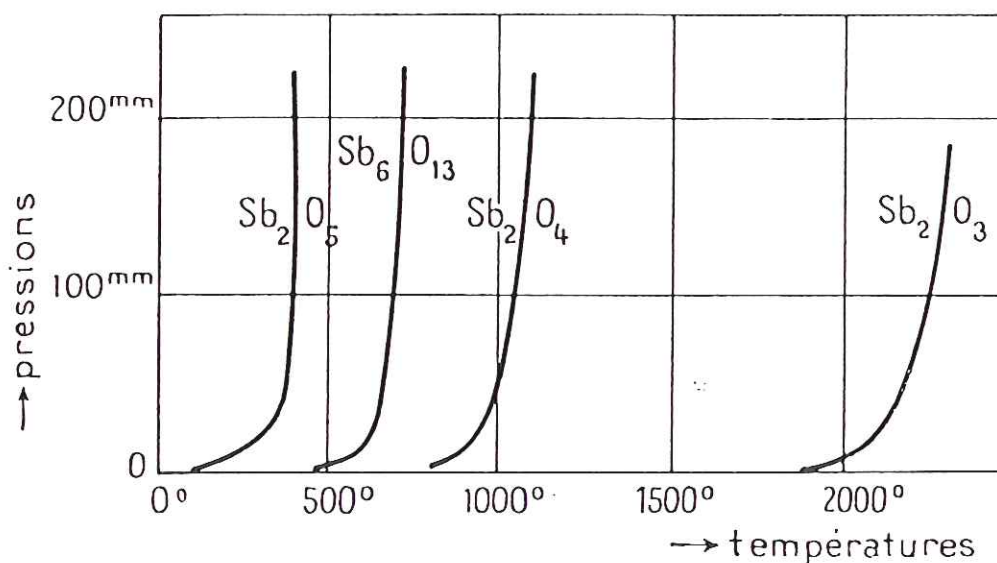


figure 51 : pressions de vapeur saturante des oxydes d'antimoine en fonction de la température [62]

Knacke et Coll. [21] donnent plus de précision sur le comportement des oxydes en fonction de la température :

- le sesquioxyde d'antimoine existe sous deux formes allotropiques, la variété β Sb_2O_3 , sénarmontite (cubique), est stable au dessous de 570°C ou 605°C selon les auteurs [68, 69] alors que la variété α Sb_2O_3 , valentinite (orthorhombique), est stable au delà de cette température et fond à 655°C. Sa pression de vapeur saturante est très supérieure à celle donnée dans le Pascal [62] : 4 kPa à 655°C.

- α Sb_2O_4 , cervantite, est la variété basse température, elle a été obtenue par oxydation à l'air du sesquioxyde d'antimoine à 900°C [67]. La forme β Sb_2O_4 est stable au dessus de 933°C dans l'air [42] et fond à 1145°C [68]. Sb_2O_4 se décomposerait à haute température selon la réaction $\text{Sb}_2\text{O}_4^s = 1/2 \text{Sb}_4\text{O}_6^g + 1/2 \text{O}_2$ [21], à 1100°C $P(\text{Sb}_4\text{O}_6) + P(\text{O}_2) = 4,3 \text{ kPa}$.

- Sb_6O_{13} est préparé par chauffage d'acide antimonique à 780°C durant 30 min [70]. Il se décompose à 650°C [62].

- l'hémipentaoxyde d'antimoine se décomposerait selon $2 \text{Sb}_2\text{O}_5^s \xrightarrow{\theta} 2 \text{Sb}_2\text{O}_4^s + \text{O}_2$, à 400°C $P(\text{O}_2) = 6 \text{ kPa}$, la décomposition pour $P(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ est obtenue à 525°C.

L'antimoine sous sa forme d'oxyde simple au do +V (Sb_2O_5) et Sb_6O_{13} ne pourront jamais apparaître dans les conditions de notre étude.

L'ensemble des résultats de la littérature sur les conditions de stabilité de Sb_2O_3 et Sb_2O_4 présente des discordances. Afin de mieux comprendre le comportement thermique de ces deux oxydes, nous avons traité en thermogravimétrie du sesquioxyde d'antimoine β (sénarmontite) à la pression atmosphérique, sous air ($P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$). Dans ces conditions, après chauffage au dessus de 600°C , le composé mis en évidence en diffraction de rayons X est du Sb_2O_4 cervantite : dès 480°C , la moitié de Sb^{III} se transforme en Sb^{V} afin d'atteindre $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$. A plus haute température, Sb_2O_4 se volatilise à son tour : le thermogramme obtenu sous air (figure 52) illustre les différents phénomènes que nous avons observés.

Entre 480 et 552°C , Sb_2O_3 prend de la masse, il s'oxyde selon l'équation :

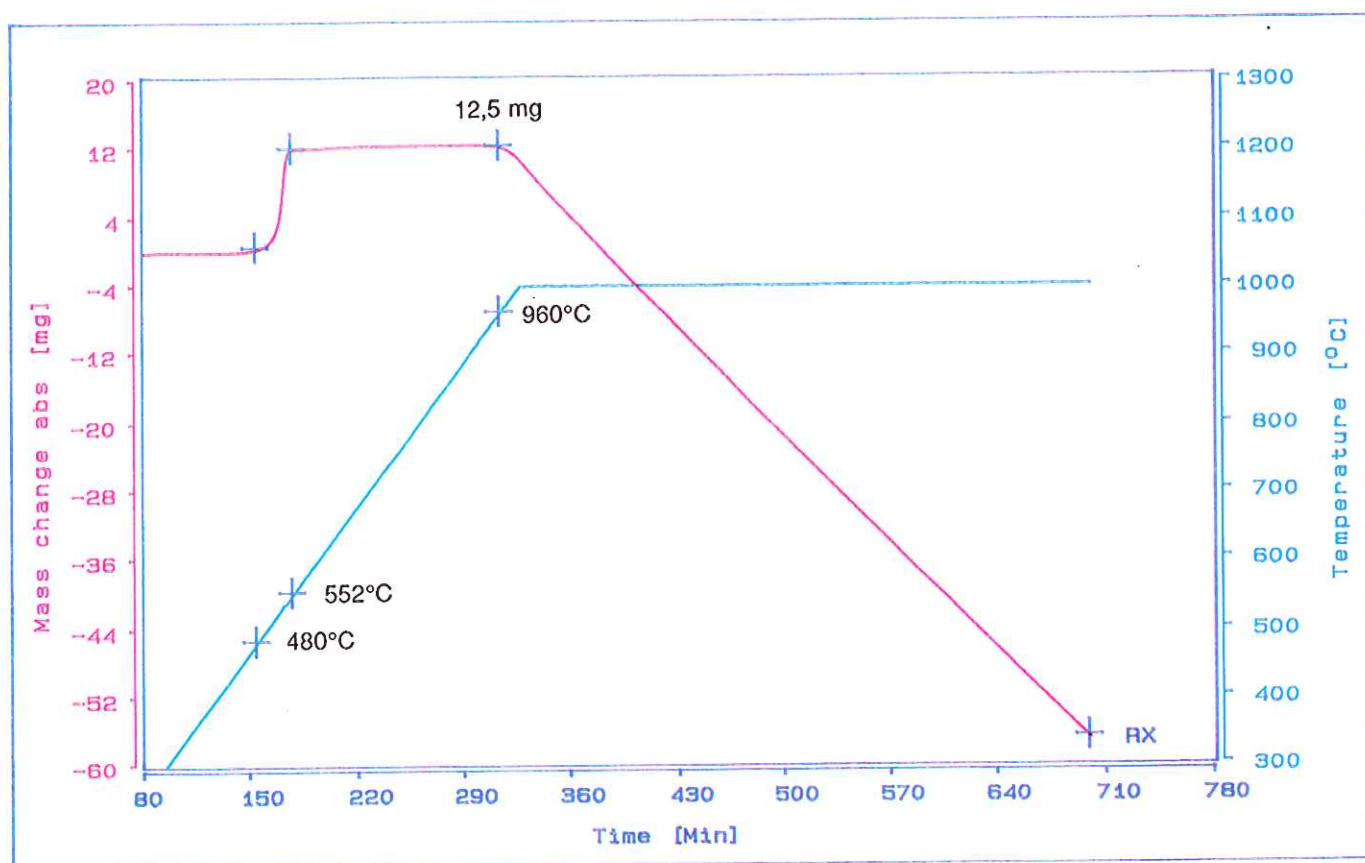
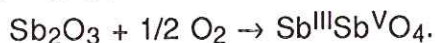


figure 52 : thermogramme obtenu à partir de Sb_2O_3 traité jusqu'à 1000°C à $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Sur cet essai, la prise de masse observée est de $12,5 \text{ mg}$ pour un échantillon de 266 mg , soit un bilan matière de $99,3 \%$ par rapport à la valeur théorique de formation du Sb_2O_4 .

A partir de 960°C, le thermogramme met en évidence une perte de masse continue et régulière, elle correspond à la sublimation de Sb_2O_4 comme le montre le diagramme de diffraction de rayons X (figure 53) effectué sur les poudres issues de cet essai. Dans nos conditions expérimentales sous flux gazeux, l'équilibre solide-gaz n'est jamais atteint, Sb_2O_4 est entraîné jusqu'à sa disparition complète.

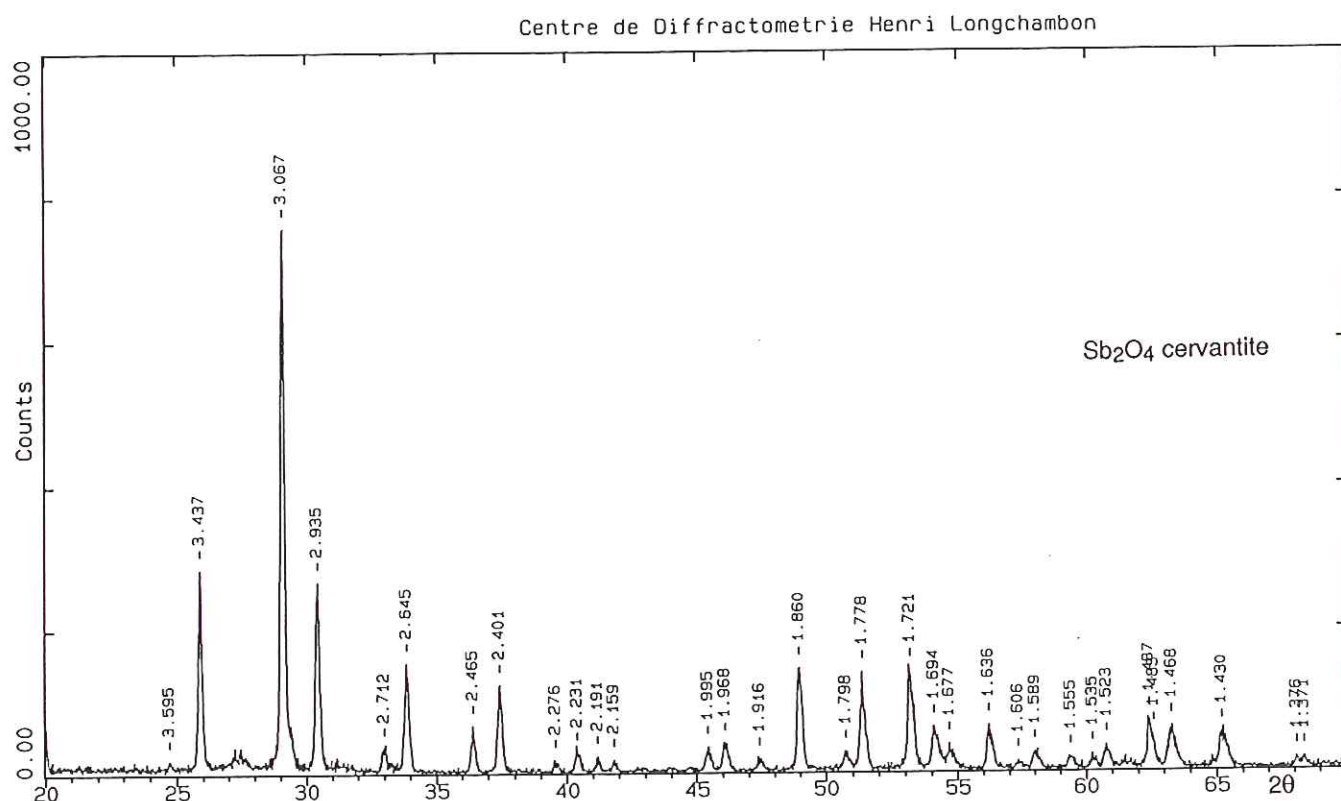


figure 53 : diagramme de diffraction de rayons X des poudres obtenues à l'issue du traitement thermique de Sb_2O_3 (1000°C à 3°C/min)

c. le monoxyde de zinc

Le monoxyde de zinc est le constituant principal de la microstructure, il intervient pour plus de 85 % de la masse du semi-conducteur. Il cristallise dans le système hexagonal et reste sous cette forme jusqu'à la température ambiante. Concernant sa stabilité thermique, de nombreuses études traitent de sa sublimation, il apparaît qu'une volatilisation sensible se manifesterait dès 1000°C et qu'elle deviendrait importante vers 1200°C [62].

Afin de mieux connaître le comportement thermique de ce composé dans nos conditions d'élaboration des varistances, nous avons analysé par thermogravimétrie le

monoxyde de zinc pulvérulent (figure 54). Un échantillon de 300 mg ayant une surface de $1,2 \text{ cm}^2$ et une épaisseur de $0,1 \text{ cm}$ a été chauffé jusqu'à 1450°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A partir de 1360°C , une perte de masse est observée ; la vitesse de départ de matière augmente avec la température pour atteindre à 1450°C : $0,1 \text{ mg}/\text{min}$. Les écarts importants observés avec les données de la littérature sont probablement dus à la pureté des produits utilisés.

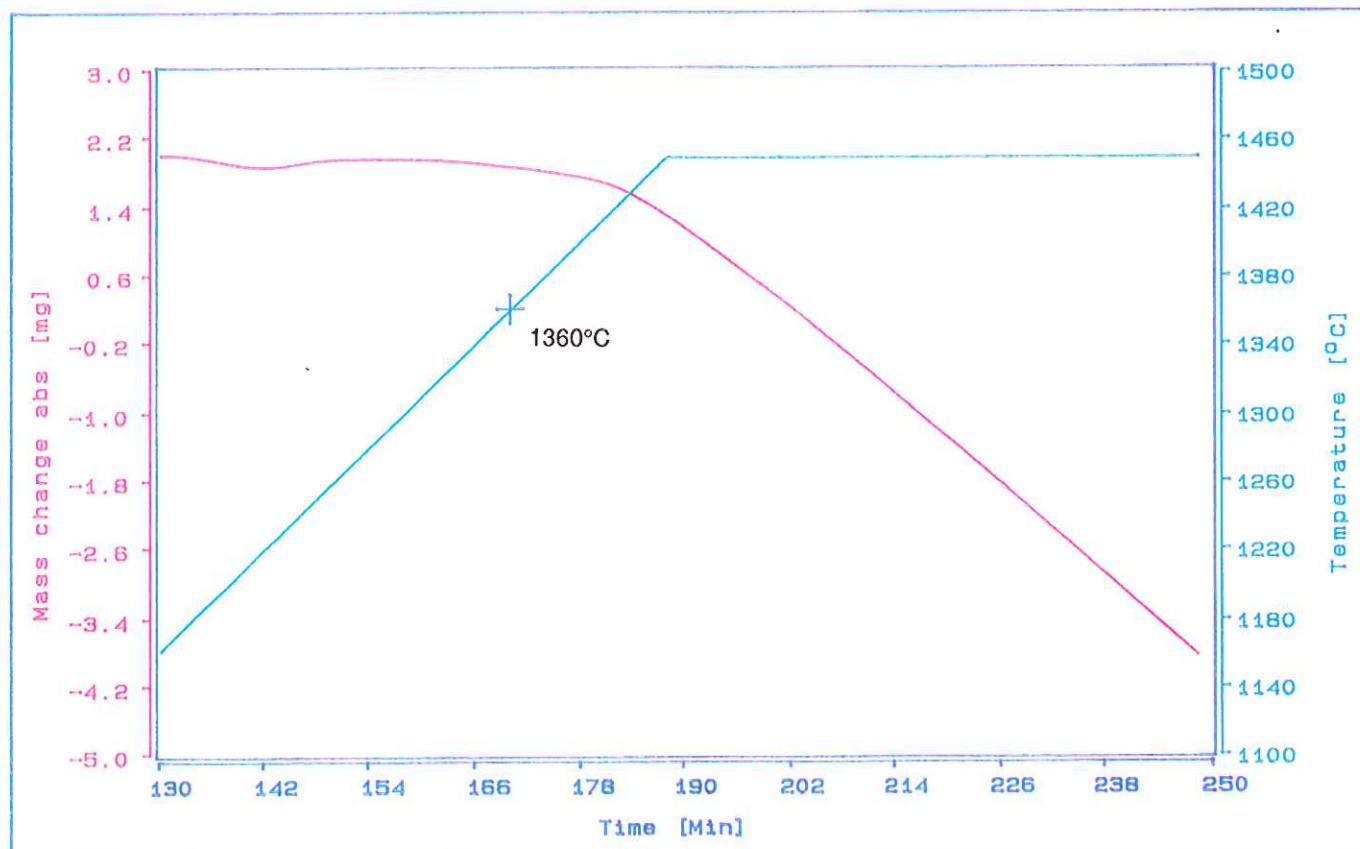


figure 54 : thermogramme obtenu à partir de ZnO traité jusqu'à 1450°C à $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Cette analyse thermogravimétrique montre que ZnO doit être conservé intégralement dans la microstructure, puisqu'il est stable jusqu'à 1360°C . Cette température est largement supérieure à celles utilisées pour le frittage, celles-ci étant le plus souvent comprises entre 1100 et 1300°C .

2. ODAP : Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur

a. protocole général

Une méthode originale d'obtention des céramiques a été mise en œuvre au laboratoire [10, 11, 12, 13, 14, 15]. Elle consiste :

- à placer les différents métaux choisis, en proportions voulues, dans un creuset,
- à provoquer la fusion des métaux sous atmosphère neutre ou réductrice en assurant un brassage efficace du liquide en vue de l'homogénéiser,
- à diviser l'alliage obtenu sous forme de poudre de granulométrie fixée,
- à oxyder totalement les particules sous balayage d'air saturé en eau à 20°C,
- à effectuer les opérations de pressage et de traitement thermique conduisant à la microstructure finale.

avantage de la méthode :

- les constituants métalliques de départ peuvent être d'une grande pureté,
- le précurseur contenant tous les constituants est un alliage liquide qui est par nature homogène,
- l'air utilisé comme fluide oxydant est économique et n'engendre pas de nuisances atmosphériques.

b. procédé à ODAP partiel : description de la méthode [16]

En observant la composition type en éléments majoritaires d'une varistance (Zn, Sb, Bi), on constate que la plus grande partie du zinc présent dans le matériau n'est pas combinée avec l'antimoine et le bismuth, mais reste sous la forme de monoxyde de zinc. L'étude concernant l'obtention des phases spinelle et pyrochlore, nous a permis d'envisager une nouvelle voie d'accès, celle-ci consiste à préparer non plus la totalité du produit par ODAP mais seulement une partie des constituants sous forme d'oxyde mixtes. Ainsi les oxydes thermolabiles comme ceux du bismuth et de l'antimoine ne sont plus utilisés sous forme simple comme dans le procédé traditionnel, ils sont préalablement combinés entre eux ou avec le zinc sous la forme de composés thermiquement plus stables. Ils sont par la suite utilisés comme matière première en les mélangeant avec l'oxyde de zinc en proportions convenables.

Dans cette méthode, les composés mixtes choisis doivent être les plus stables dans les conditions de température et d'atmosphère du frittage. Ces oxydes mixtes

selon leur réactivité pourront être présents ou non dans la microstructure finale du matériau.

Ce procédé d'obtention des varistances comporte les opérations suivantes (figure 55) :

- première phase : élaboration des oxydes mixtes

Chaque oxyde mixte est préparé séparément selon le protocole général décrit dans le procédé à ODAP intégral. Dans cette première phase, quatre oxydes mixtes ont été synthétisés : BiSbO_4 , ZnSb_2O_6 , $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Ils sont tous situés dans le plan du système Zn, Bi, Sb, O_2 (figure 34 a) où l'antimoine combiné est à son degré d'oxydation +V. Avant utilisation, ces composés sont contrôlés au niveau bilans matière et qualité cristallographique.

- deuxième phase : mélange des produits

Les oxydes mixtes sont mélangés au monoxyde de zinc, les constituants minoritaires (Mn, Cr, Co ...) peuvent être introduits à trois niveaux dans le procédé :

1. sous forme d'oxyde dans la barbotine,
2. sous forme d'oxyde dans les composés mixtes,

mais aussi en amont du procédé, ils peuvent être introduits sous forme métallique dans les alliages (possibilité 3).

- troisième phase : obtention du matériau final

Le mélange de poudres d'oxyde est séché puis mis en forme par pressage. Les adjuvants de pressage subissent un traitement thermique de déliantage. Les crus sont finalement frittés, ce qui permet d'accéder au matériau densifié ayant les propriétés électriques recherchées.

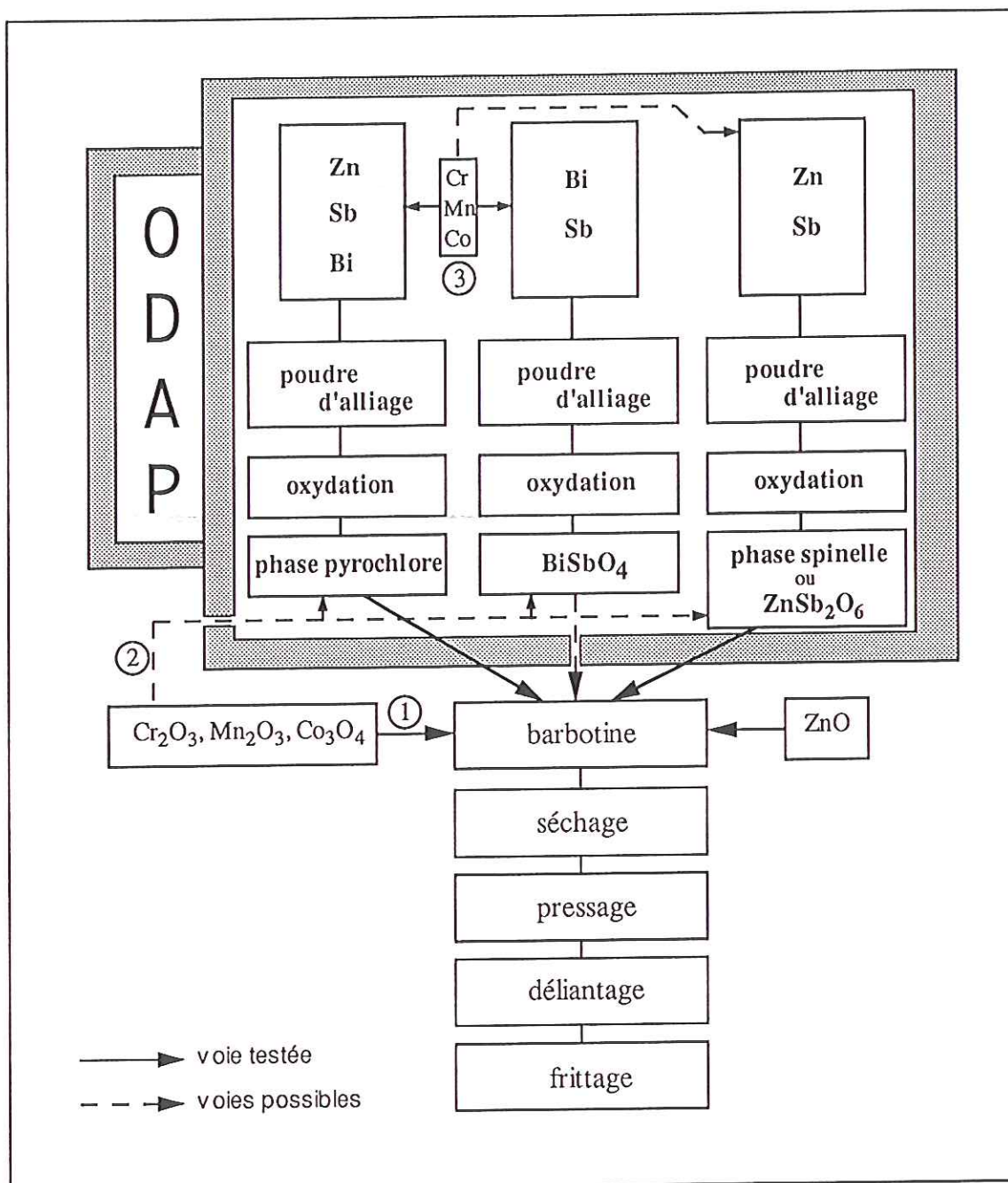


figure 55 : procédé à ODAP partiel (possibilités générales) [16]

c. avantage du procédé à ODAP partiel

Les résultats antérieurs ont montré que le sesquioxyde d'antimoine en présence d'oxygène s'oxyde en Sb_2O_4 . Il doit alors réagir totalement avec ZnO et Bi_2O_3 avant 960°C pour donner des oxydes mixtes stables contenant Sb^{+V} . Par les voies traditionnelles, les réactions in situ conduisant aux phases pyrochlore et spinelle sont des réactions intergranulaires à longue distance, et dans ces conditions, les oxydes mixtes ne se forment jamais totalement. Ils laissent libre de l'oxyde de bismuth et les constituants thermolabiles et toxiques comme les oxydes d'antimoine. Dans tous les

cas, une partie de ces constituants sortent du milieu réactionnel au cours des traitements thermiques de frittage, ce qui entraîne le détitrage du mélange. Ces pertes sont difficilement quantifiable puisque les tensions de vapeur et de décomposition sont fonction de la température et des pressions partielles d'oxygène mais en plus, les sesquioxydes d'antimoine et de bismuth subissent l'influence de la diffusion des gaz dans l'épaisseur du lit de poudres ou des crus. Dans ces conditions, le caractère aléatoire des compositions finales se traduit par une reproductibilité médiocre des formulations et donc des pertes en production.

Le procédé à ODAP partiel permet d'introduire le bismuth et l'antimoine sous forme d'oxydes mixtes restant stables dans le domaine de température relatif au frittage. Dans ces conditions le Bi_2O_3 liquide ne peut apparaître avant la réaction transitoire et l'antimoine ne peut se volatiliser.

Les composés mixtes : ZnSb_2O_6 , BiSbO_4 , $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ et $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ peuvent être utilisés. Les caractéristiques thermiques de l'ensemble des oxydes utilisés sont rassemblées dans le tableau 13.

tableau 13 : caractéristiques thermiques des oxydes mixtes et simples

	seuil de température (°C) de perte de masse (p) ou de transformation (t) en présence d'air
ZnSb_2O_6	1215 p
BiSbO_4	1165 p
$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	1350 p
$\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	1280 p
Bi_2O_3	1120 p
Sb_2O_3	480 ($\xrightarrow{t} \text{Sb}_2\text{O}_4$)
Sb_2O_4	960 p
ZnO	1360 p

L'apport du bismuth et de l'antimoine par mélange des oxydes mixtes au ZnO permet :

- de diminuer notablement la quantité d'alliage à préparer, à pulvériser et à oxyder par rapport au procédé à ODAP intégral, ceci apporte, pour les grandes

quantités à fabriquer, un perfectionnement économique : en effet plus de 85 % du zinc utile ne subira pas d'oxydation,

- de contrôler préalablement les phases synthétisées avant leur utilisation, ceci se traduit par une meilleure maîtrise de la qualité et de la reproductibilité en production,
- de diminuer le temps de traitement thermique haute température : le palier de 5 heures à 800°C appliqué traditionnellement pour synthétiser in situ les phases pyrochlore et spinelle n'est plus nécessaire.

Le procédé à ODAP partiel apporte, comme nous venons de le voir, des perfectionnements importants concernant les pertes de Bi_2O_3 et de Sb_2O_3 dans la zone de température située au dessous du domaine transitoire. Cependant, lorsque la température de celui-ci est atteinte, l'oxyde de bismuth apparaît comme le prévoit les réactions (1) et (2). Le Bi_2O_3 généré est le composé vecteur du processus de frittage faisant intervenir une phase liquide conduisant à la microstructure densifiée. Aux températures concernées ($1050^\circ\text{C} < T_{\text{frittage}} < 1300^\circ\text{C}$), le Bi_2O_3 liquide a une volatilité notable, de plus sa densité élevée ainsi que sa forte mouillabilité peuvent rendre problématique, sous certaines conditions, son maintien dans le matériau final, cet aspect sera abordé plus loin. Quant à l'antimoine, il ne pose aucun problème à ce niveau du procédé, puisqu'il reste stabilisé dans le composé $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ présent dans le matériau utilisable.

3. obtention des crus et frittage

a. mélange d'oxydes

Les composés mixtes ZnSb_2O_6 , BiSbO_4 , $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ et $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ sont préparés comme décrit chapitre 2 A. Ces composés sont pesés et mélangés au ZnO de façon à obtenir un rapport $\text{Sb/Bi} = 2$ et une composition en éléments dopant proportionnelle à :

97 ZnO , 0,5 Bi_2O_3 , 1 Sb_2O_3 , 0,5 MnO_2 , 0,5 Co_3O_4 , 0,5 Cr_2O_3 [71].

Le manganèse est introduit dans le mélange sous forme de Mn_2O_3 . Le tableau 14 représente le calcul des concentrations des éléments en fonction des phases utilisées.

Le mélange A, dans lequel le bismuth et l'antimoine sont introduits sous forme de phases pyrochlore ($\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) et spinelle ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) a été testé pour valider cette méthode.

Dans ce mélange, les dopants Cr, Mn, Co sont introduits sous forme d'oxydes dans la barbotine : leur introduction au niveau des oxydes mixtes nécessiterait une étude supplémentaire de la réaction transitoire en vue de déterminer quels dopants doivent être associés à chaque composé mixte, ainsi que l'incidence engendrée sur les propriétés électriques.

tableau 14 : calcul des concentrations des éléments en fonction des phases utilisées

mélange	ZnO	Py	BS	Sp	ZS	Mn ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃
A	(mol%)	92,83	0,33		0,5		0,25	0,5
	(g%)	86,97	5,17		5,14		0,454	1,386
B	(mol%)	96,5		1,0		0,5	0,25	0,5
	(g%)	90,41		4,54		2,33	0,454	1,386
C	(mol%)	95,8	0,33			0,5	0,25	0,5
	(g%)	89,78	5,17			2,33	0,454	1,386
D	(mol%)	93,5		1,0	0,5		0,25	0,5
	(g%)	87,0		4,54	5,14		0,454	1,386

b. pressage

L'étude du pressage des poudres céramiques [72] montre que lorsqu'on mesure la déformation du lit de poudres sous l'action de la pression, la courbe de la densité en fonction du logarithme de la pression appliquée, présente deux segments de droites séparés par une pression de transition seuil P_j . Cette transition est interprétée comme le début de rupture des agglomérats (figure 56).

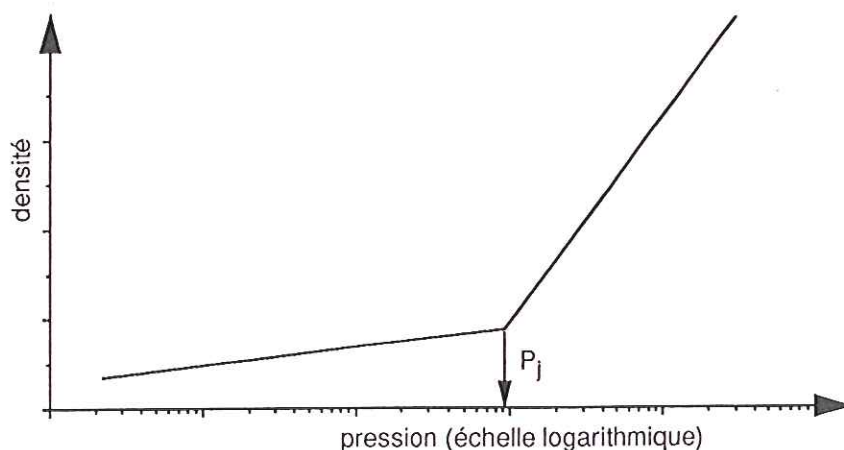


figure 56 : courbe de compaction théorique d'une poudre céramique déterminée par des essais point par point

Plusieurs paramètres peuvent influencer le comportement de la poudre :

- conditions d'essai :

- remplissage du moule : les poudres sont légèrement tassées pour avoir des résultats reproductibles,
- vitesse de compaction : les faibles vitesses sont préférables aux vitesses rapides, elles permettent d'atteindre des densités de crus plus élevées.

- morphologie des poudres :

- taille des agglomérats : la valeur de la pression seuil décroît pour une taille d'agglomérats croissante,
- densité des agglomérats : lorsqu'ils sont denses, le remplissage du moule permet d'atteindre de fortes valeurs mais leur pression de début de rupture est élevée par rapport à celle des agglomérats poreux, ceux-ci sont par contre nuisibles vis-à-vis de la densification pendant le frittage.

- effet des adjuvants (liants, plastifiants) :

Leur rôle est important pour l'obtention de pièces manipulables :

- l'ajout de liant retarde le processus de rupture et de déformation des agglomérats, mais à partir de P_j la pente de la courbe de compaction augmente de façon significative, par accélération de l'élimination de la porosité inter agglomérats,
- les plastifiants abaissent la température de transition vitreuse des liants et favorise la déformation plastique et la rupture des granules.

- effet de l'humidité :

Elle joue un rôle de plastifiant, ainsi les propriétés mécaniques des agglomérats sont contrôlées par le taux d'humidité adsorbée : lorsqu'il augmente, la pression de seuil décroît et une amélioration de la densité des échantillons à cru est constatée lorsque le rapport eau / liant augmente.

Afin de mieux maîtriser cette étape de mise en forme, des essais sur presse instrumentée ont été effectués à l'INSA au GEMPPM, ils ont permis d'évaluer la pression minimale à appliquer pour atteindre le point de rupture des agglomérats.

Un exemple de courbe obtenue sur un mélange de nos poudres d'oxyde en présence d'eau est présenté sur la figure 57.

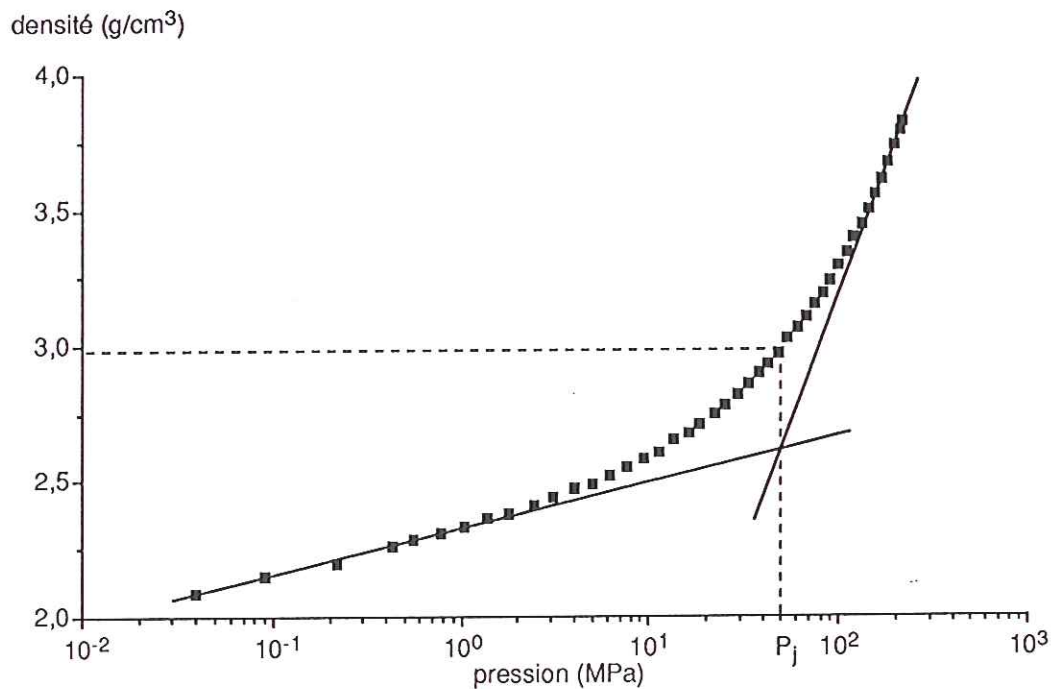


figure 57 : courbe de compaction expérimentale du mélange de poudres d'oxyde obtenues au laboratoire

Le point de rupture des agglomérats est observé aux alentours de 50 MPa, une telle pression conduit à une masse volumique de 3,0 g/cm³. A 200 MPa, on obtient une masse volumique du cru de 3,8 g/cm³.

Ces résultats, sur presse instrumentée, permettent de penser que de plus faibles pressions en présence de liants et d'adjuvants adaptés pourraient conduire à des crus suffisamment denses pour atteindre, à l'issue du frittage, un matériau bien densifié.

Les pastilles destinées au frittage sont mises en forme par pressage uniaxial dans une matrice permettant d'obtenir des crus d'un diamètre de 12 mm pour une épaisseur de 1,1 à 1,3 mm. Une poussée de $7 \cdot 10^3$ kg nous a permis d'atteindre une masse volumique moyenne de 4,2 g/cm³ soit 75 % de la densité théorique du monoxyde de zinc.

c. frittage en présence d'une phase liquide

C'est au cours de cette opération que le matériau acquiert ses propriétés électriques. Le frittage des varistances à base de monoxyde de zinc s'opère par l'intermédiaire du Bi₂O₃ fondu issu des réactions faisant intervenir les composés mixtes comme BiSbO₄ ou Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄.

Le cycle thermique de frittage est le suivant :

- les crus sont introduits à 200°C,
- une montée à 4°C/min permet d'atteindre 1250°C, cette température est maintenue pendant une heure,

- le refroidissement se fait à plusieurs vitesses : 3°C/min jusqu'à 1100°C puis 7°C/min jusqu'à 900°C et enfin 3°C/min jusqu'à 700°C suivi d'une trempe à l'air.

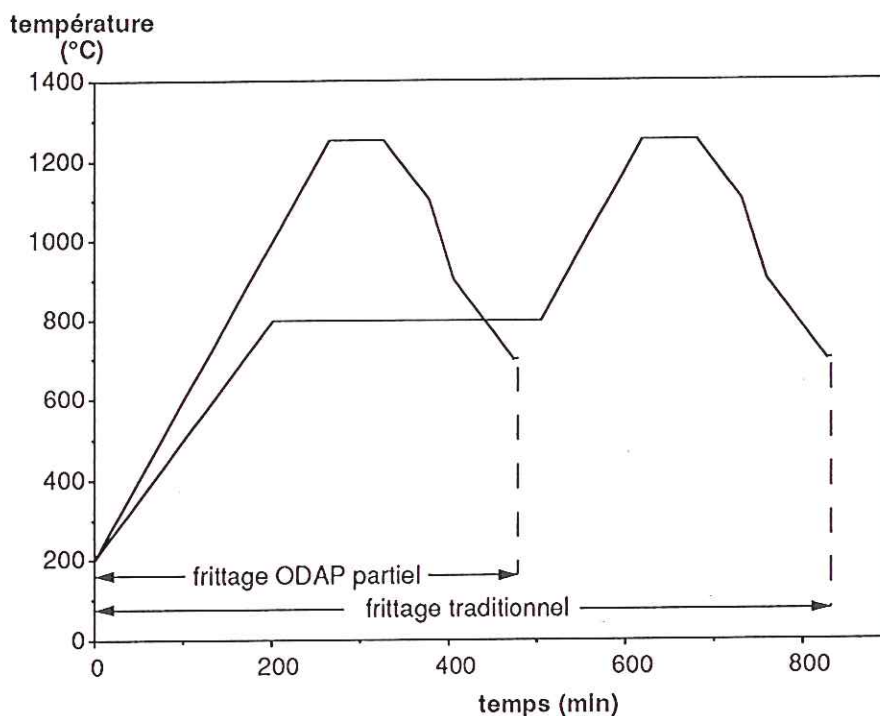


figure 58 : cycle thermique de frittage de la nouvelle méthode comparé au traitement thermique habituellement appliqué

Sur la figure 58, sont représentés les profils thermiques de frittage des procédés à ODAP et traditionnel. Pour celui-ci, un palier de 300 minutes à 800°C est nécessaire pour faire apparaître in situ les phases hautes températures (pyrochlore et spinelle). Dans le cas du procédé à ODAP partiel, la vitesse de montée en température est augmentée de 33 % et le palier à 800°C n'est plus nécessaire, puisque dans ce procédé les phases hautes températures sont introduites initialement dans la barbotine. L'économie de temps sur le frittage est importante, la durée totale passe de 800 à 500 minutes, soit un gain de 40 % environ.

La densification du matériau a été abordée avec le souci de maintenir l'intégralité des constituants dans la microstructure finale. Comme nous l'avons vu antérieurement, les propriétés thermiques de Bi_2O_3 laissent entrevoir que celui-ci a une forte tendance à sortir du matériau au cours du palier haute température du programme de frittage.

Afin d'analyser le comportement de Bi_2O_3 , nous avons traité les pastilles selon trois environnements différents : en système ouvert sur support absorbant (alumine), en système ouvert sur support non absorbant (platine) et enfin en système fermé tout platine. Deux programmes thermiques ont été appliqués pour des températures maximales de 1100 et 1250°C. Les pastilles traitées ont pour dimensions : diamètre 12

mm, épaisseur 1,2 mm, la masse moyenne est de 0,6 g, la surface totale de la pastille est de 271 mm² pour un volume de matière de 136 mm³. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 59.

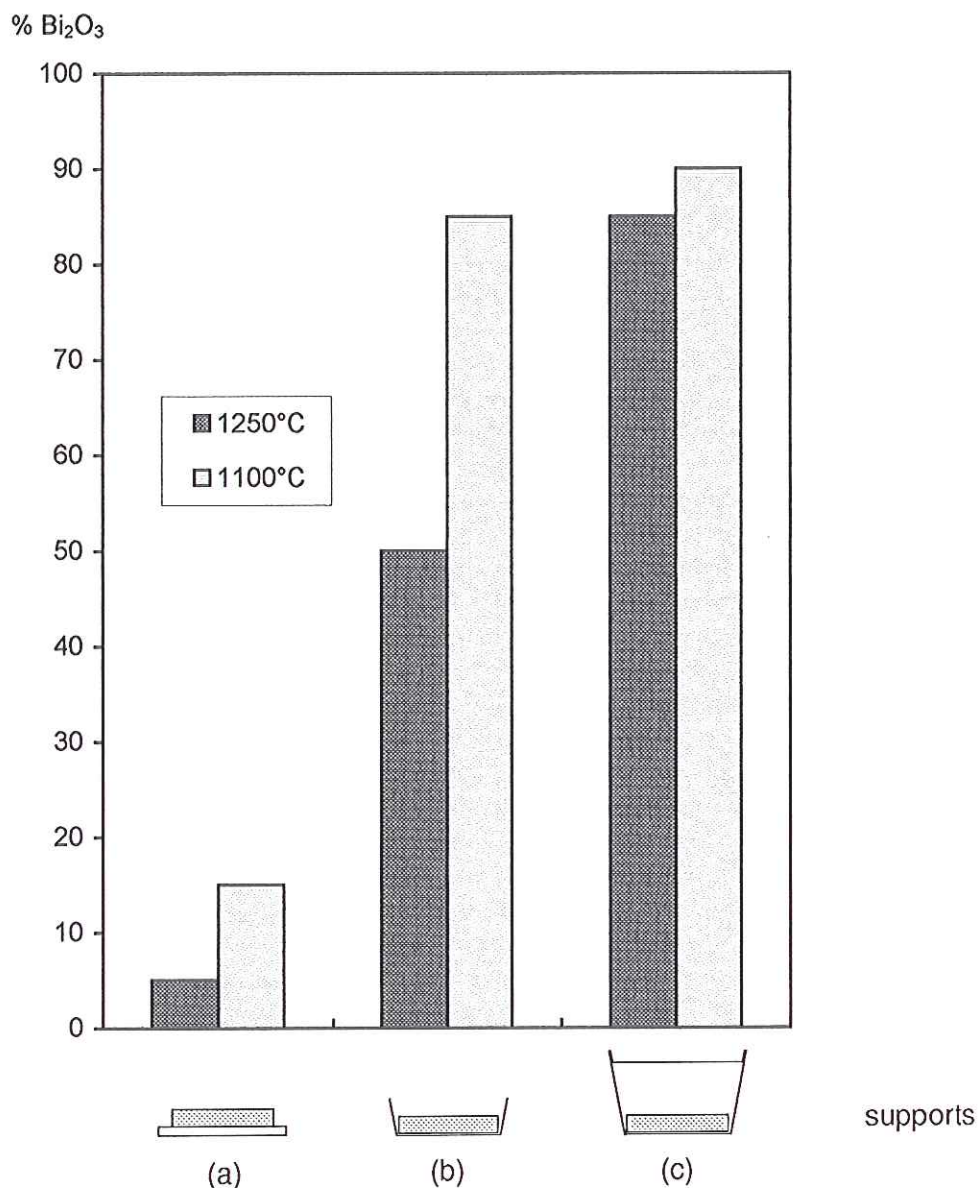


figure 59 : évolution de la concentration relative de Bi₂O₃ dans la microstructure finale suivant le type de support utilisé et la température de frittage

Sur support alumine en système ouvert (figure 59 a), les matériaux traités à 1100°C ont conservé seulement 15 % du Bi₂O₃ total initialement introduits dans nos mélanges sous la forme combinée Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄. A cette température, la tension de vapeur de l'oxyde de bismuth étant relativement faible, l'intégralité des pertes a été retrouvée dans le support. La phase liquide (Bi₂O₃) est transférée par effet de tension superficielle. A 1250°C, on observe un phénomène de transport identique, avec un taux de pertes légèrement supérieur (95 %), provenant de l'évaporation partielle de Bi₂O₃ à cette température.

Le deuxième traitement est effectué dans un creuset en platine ouvert de forme basse (figure 59 b). A 1100°C, la proportion de Bi_2O_3 maintenue dans la pastille est de 85 %, les pertes observées sont uniquement dues à l'évaporation du sesquioxyde de bismuth. A 1250°C, la tension de vapeur de Bi_2O_3 est plus importante et entraîne, de ce fait, une perte de 50 % de celui-ci.

Le dernier essai a été conduit dans un système en platine fermé (figure 59 c), afin de contenir la vapeur autour du matériau. On observe aux deux températures testées que le rendement de conservation est élevé, il est de l'ordre de 90 % : le Bi_2O_3 manquant est retrouvé intégralement sur les parois intérieures de l'enceinte après refroidissement. Cette quantité représente la vapeur de l'oxyde de bismuth en équilibre avec le liquide aux températures concernées.

A l'issue de ces traitements thermiques, les masses volumiques atteintes sur les matériaux sont déterminées par pesée et mesures micrométriques de la pastille, les valeurs sont regroupées dans le tableau 15.

tableau 15 : densités des matériaux frittés sur les différents supports

support	frittage 1100°C		frittage 1250°C	
	% Bi_2O_3 maintenu	densité	% Bi_2O_3 maintenu	densité
alumine	15	5,0	5	4,9
platine	85	5,3	50	5,2
platine fermé	90	5,5	85	5,4

La densité des produits céramiques est largement influencée par la proportion de Bi_2O_3 maintenue dans le matériau. En effet, la masse volumique de Bi_2O_3 est proche de 9 g/cm³ : la perte de ce composé entraîne une chute rapide de la densité globale. La température de frittage, quant à elle, active la croissance des grains et par conséquent devrait conduire à un matériau plus dense par diminution des porosités. Ces essais montrent que compte tenu des pertes observées, l'augmentation de la température n'apparaît pas comme le facteur prépondérant dans la densification. En fait, il apparaît que l'effet concomitant de la température sur le volume de la pastille et sur la masse est, dans ce cas, défavorable à cette dernière.

4. caractérisation

a. diffraction de rayons X

De manière à identifier les phases présentes dans les varistances à l'issue des

traitements thermiques de frittage, nous les avons réduites en poudre puis comparées à partir des analyses par diffraction de rayons X. La figure 60 représente les diagrammes de diffraction X de ces poudres.

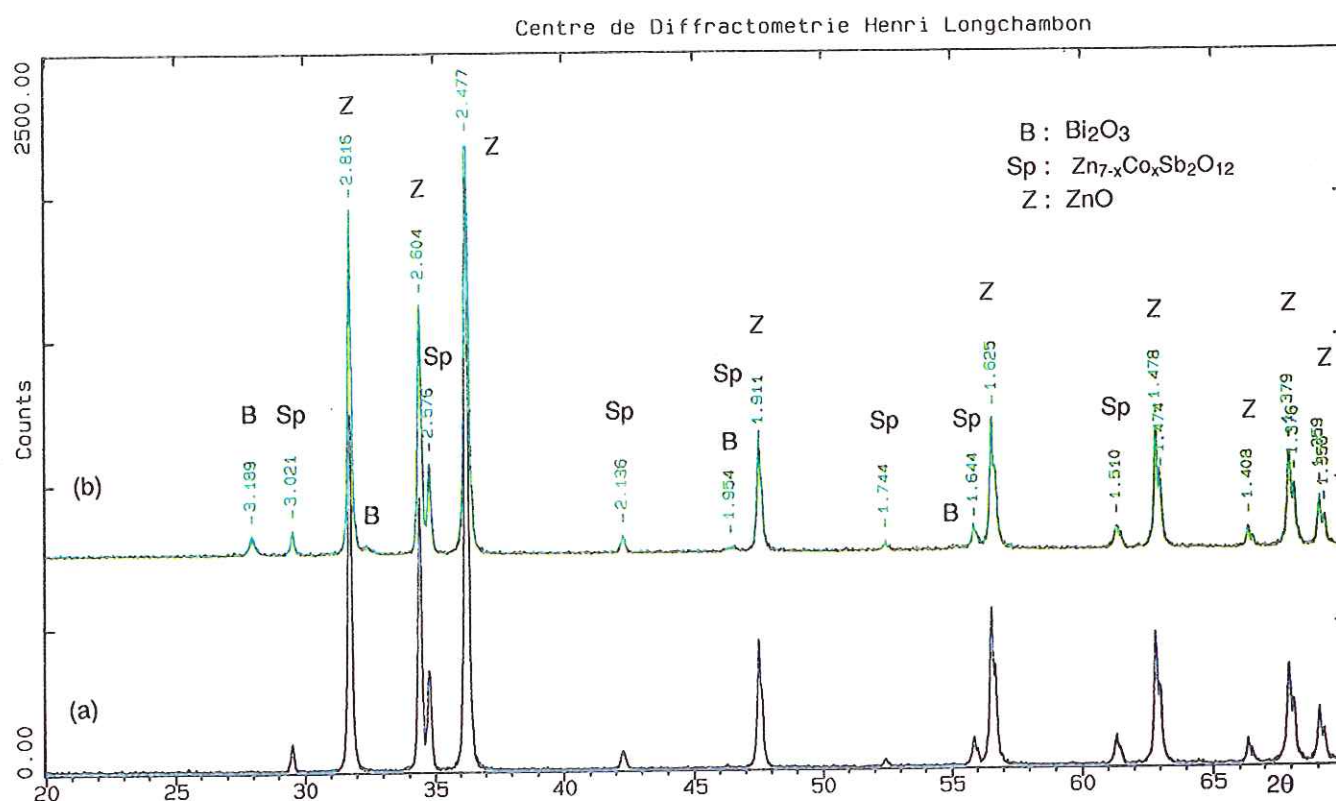


figure 60 : diagramme de diffraction de rayons X des poudres obtenues à partir des varistances : contenant 5 % du Bi_2O_3 initialement introduit (a), et contenant 85 % du Bi_2O_3 initialement introduit (b)

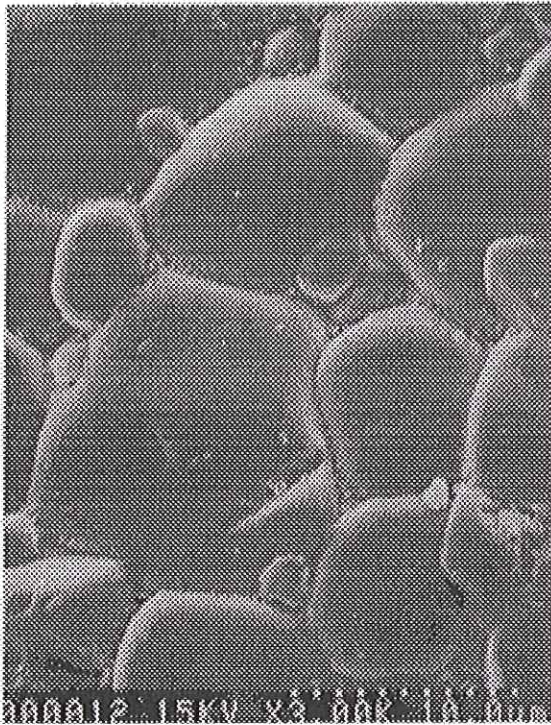
Les composés caractérisés sont ZnO , Bi_2O_3 et une phase spinelle contenant du zinc et du cobalt de formule : $\text{Zn}_{7-x}\text{Co}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

L'ajout de manganèse, de chrome et de cobalt dans les varistances synthétisées n'entraîne pas la formation de nouveaux composés, cependant, les raies de la phase spinelle ($\alpha \text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) sont légèrement décalées ce qui signale une substitution partielle du zinc par le cobalt. La phase $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ a totalement réagi pour libérer Bi_2O_3 , et ne réapparaît pas au cours du refroidissement.

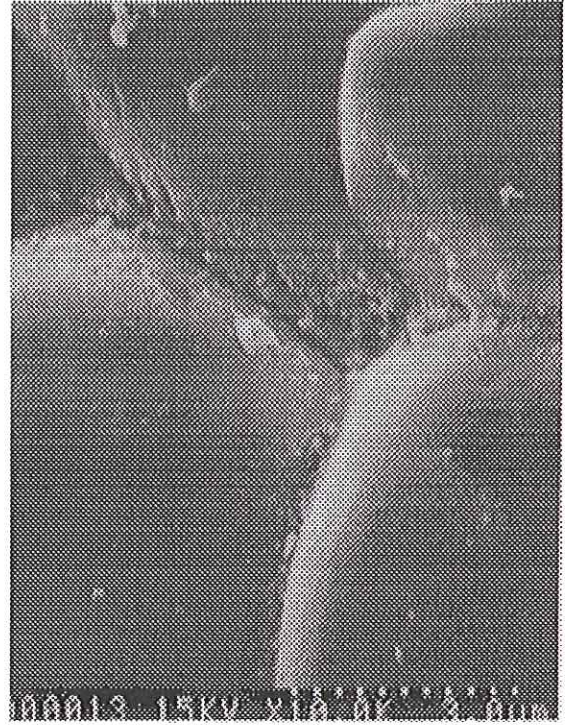
b. microscopie électronique à balayage

La microstructure est mise en évidence par microscopie électronique à balayage, cette technique permet de définir les zones riches en zinc (zones sombres) et en éléments plus lourds (zones claires).

La figure 61 représente la microstructure des varistances élaborée par ODAP partiel, après frittage à 1250°C .

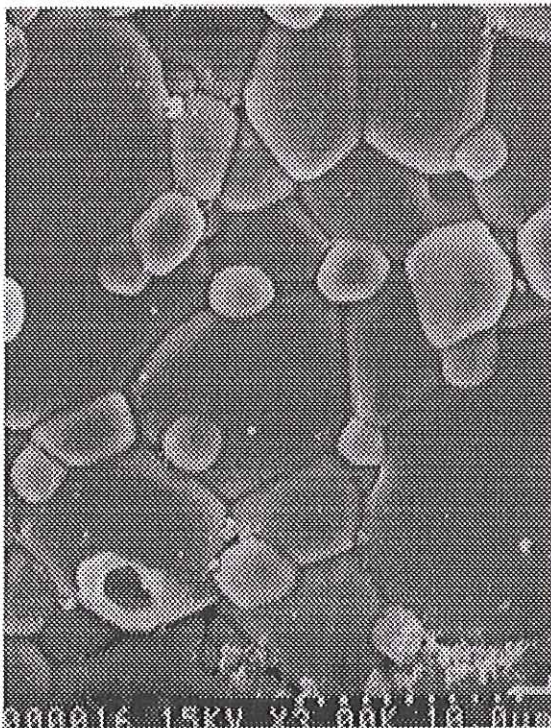


(a) x 3 000

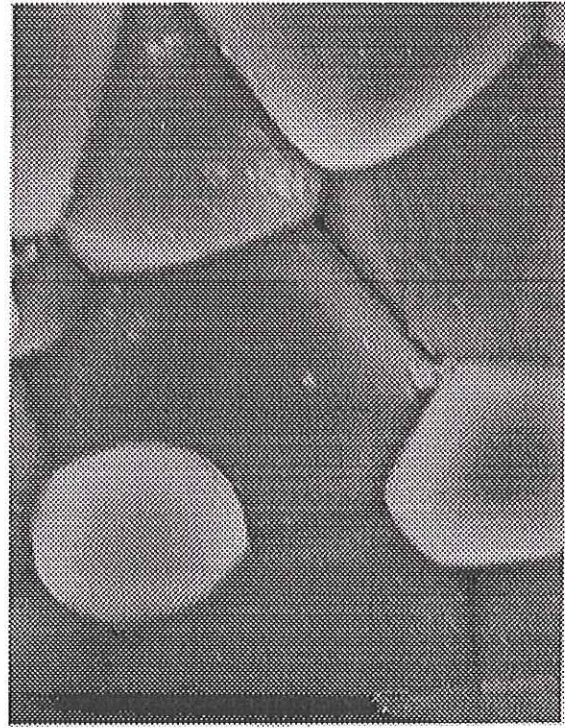


(b) x 10 000

figure 61 : clichés MEB sur une pastille frittée à 1250°C sur un creuset platine fermé



(c) x 3 000



(d) x 10 000

figure 61 : clichés MEB sur une pastille frittée à 1250°C sur un creuset alumine

La taille des grains de monoxyde de zinc est de l'ordre de 10 à 15 μm . Dans le cas où le matériau contient une forte proportion d'oxyde de bismuth, figure 61 a, les grains de ZnO sont séparés par de fins joints de grains contenant Bi_2O_3 , ceux-ci mesurent environ 0,5 μm (figure 61 b). Ce ciment n'est plus mis en évidence sur les clichés reproduits sur les figures 61 c et d, ceux-ci étant représentatifs de la microstructure atteinte dans le cas de pertes importantes (95 %) du Bi_2O_3 .

La phase spinelle est réputée pour jouer un rôle de régulateur de croissance des grains de ZnO , leur quantité étant liée au nombre de sites actifs du matériau. Dans les deux cas, cette phase est présente sur les clichés, elle est localisée aux jonctions doubles ou triples des grains de ZnO dans la microstructure.

c. tests électriques (mesures courant-tension)

Un dépôt conducteur est effectué à base de laque d'argent afin de pouvoir appliquer les électrodes de mesures.

Les propriétés semi-conductrices de chaque céramique sont évaluées. Les tests sont conduits en courant continu et pour de faibles énergies, de manière à éviter tout échauffement des varistances.

Les produits frittés à 1100 et 1250°C ont été comparés en fonction de la proportion de Bi_2O_3 maintenue après traitement thermique. La figure 62 représente les courbes courant-tension de quatre pastilles élaborées selon le procédé à ODAP partiel. Celles-ci montrent que les conditions de frittage conditionnent fortement les caractéristiques électriques du matériau final.

Le tableau 16 rassemble les valeurs du coefficient de non linéarité α et de la tension de seuil V_s de ces mêmes matériaux en précisant la température de frittage ainsi que la proportion de Bi_2O_3 maintenue dans la microstructure.

Ces résultats permettent d'analyser l'influence des températures de frittage et du Bi_2O_3 conservé sur la tension de seuil et le coefficient de non linéarité. Les tests électriques montrent que les tensions de seuil diminuent lorsque la température de frittage augmente mais aussi lorsque la fraction de Bi_2O_3 reste élevée dans le matériau. Dans les deux cas, la diminution de V_s provient de l'augmentation de la taille des grains qui entraîne une diminution du nombre de sites actifs. Les coefficients α , quant à eux, sont compris entre 35 et 45 pour toutes les varistances élaborées selon le procédé à ODAP partiel. Cependant, les matériaux ayant subi les plus fortes diminutions d'oxyde de bismuth au cours du frittage présentent les valeurs de α les plus élevées.

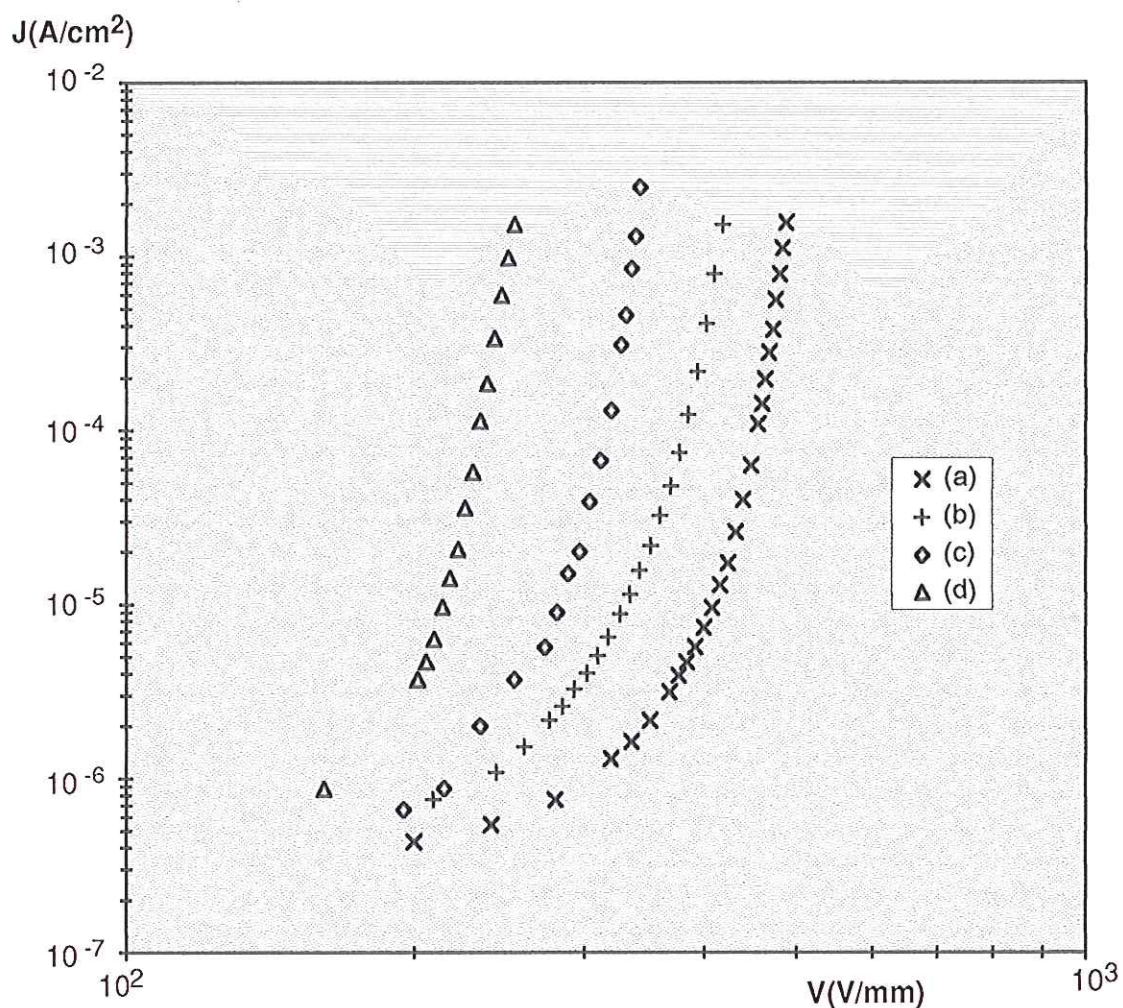


figure 62 : courbes courant-tension des pastilles élaborées selon le procédé à ODAP partiel : (a) frittée à 1100°C sur support alumine
(b) frittée à 1100°C sur support platine
(c) frittée à 1250°C sur support alumine
(d) frittée à 1250°C sur support platine fermé

tableau 16 : caractéristiques électriques des varistances élaborées selon le procédé à ODAP partiel en fonction de la température de frittage et de la proportion de Bi_2O_3 maintenue dans le matériau

	température de frittage (°C)	% Bi_2O_3 maintenu	coefficient de non-linéarité α	tension de seuil V_s (V/mm)
a	1100	15	41	480
b	1100	85	35	410
c	1250	5	45	335
d	1250	85	35	250

En définitive, si la présence de Bi_2O_3 en quantité notable apparaît traditionnellement comme nécessaire dans le processus de densification du matériau, il semble qu'il n'en soit pas de même sur l'effet de non linéarité de la microstructure. En effet, nous observons que nos pastilles les plus pauvres en Bi_2O_3 final sont les plus performantes. Une étude concernant la quantité initiale optimale de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ à utiliser devrait faire l'objet de travaux ultérieurs. Elle permettrait d'obtenir l'adéquation densification-performances électriques, et corrélativement, un ajustement économique du bismuth dans le procédé.

CONCLUSION

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement des céramiques semi-conductrices multiconstituées, obtenues par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP). Elle a pour but l'analyse et la maîtrise de la formation de la microstructure des varistances à base d'oxyde de zinc. Nous avons développé nos recherches essentiellement dans trois domaines complémentaires : la synthèse d'oxydes mixtes intermédiaires, la réactivité inter oxydes, la définition et l'application d'un protocole d'élaboration faisant intervenir des composés à haute stabilité thermique.

Dans le premier chapitre, nous avons regroupé les données concernant les produits utilisés, les techniques d'étude mises en œuvre et la bibliographie des systèmes faisant intervenir le zinc, l'antimoine et le bismuth. Les diagrammes d'équilibres Bi-Zn et Zn-Sb [23] ont été repris afin de préciser d'une part le domaine d'existence de la lacune de miscibilité entre le bismuth et le zinc, et d'autre part de préciser les composés intermétalliques binaires antimoine-zinc. Quant au ternaire Zn-Bi-Sb, il a été entièrement établi au laboratoire [23]. Ces diagrammes nous ont permis de définir avec précision les traitements thermiques à appliquer à nos mélanges de façon à obtenir des alliages homogènes.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des oxydes mixtes [30], à leur étude et à leur implication réactionnelle dans la constitution de la microstructure. Ces composés du zinc, du bismuth, et de l'antimoine avec l'oxygène ont tous été synthétisés par ODAP.

Afin de préparer des poudres d'alliages de composition homogène et de granulométrie appropriée, nous avons conçu et mis au point des dispositifs spéciaux, issus de deux techniques de base : la cryoabrasion d'un barreau d'alliage homogène et l'atomisation d'un alliage liquide [39]. Toutefois, c'est la méthode par atomisation qui apparaît actuellement comme la plus aisément transposable dans l'industrie. La buse, partie prépondérante de l'atomiseur, a été calculée à l'aide de la formule de Lubanska. Elle relie le diamètre des particules aux débits des fluides et aux diamètres des orifices de passage du gaz propulseur et du métal liquide atomisé.

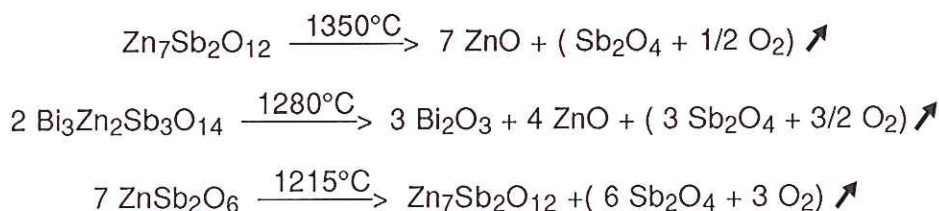
L'oxydation des poudres d'alliage a été suivie par thermogravimétrie. Les courbes d'oxydation mettent en évidence les étapes successives liées à l'apparition d'oxydes transitoires. Nous avons pu interpréter ces phénomènes par une analyse corrélative des bilans massiques intermédiaires et des diagrammes de rayons X.

Les résultats ont permis de déterminer les domaines de stabilité des différentes phases, de définir les cheminements d'oxydation et de proposer des mécanismes de formation.

Quatre oxydes mixtes présents dans la microstructure ou susceptibles d'intervenir dans sa formation ont été synthétisés puis caractérisés : $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, ZnSb_2O_6 , BiSbO_4 . Ils appartiennent à la coupe isopléthique $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ du quaternaire $\text{Zn}-\text{Bi}-\text{Sb}-\text{O}_2$ ($P(\text{O}_2) = 20 \text{ kPa}$).

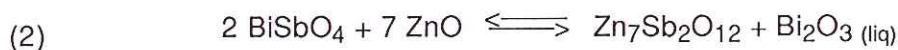
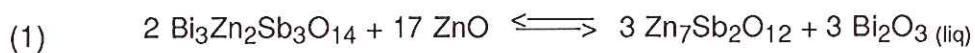
Ces composés, élaborés en vue de leur utilisation comme réactifs ou comme chamotte des céramiques, stabilisent tout l'antimoine au degré d'oxydation +V, alors que Sb_2O_5 se décompose dès 400°C dans les mêmes conditions de pression d'oxygène utilisées suivant : $\text{Sb}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$

Leur stabilité thermique a été étudiée et les produits de décomposition caractérisés. Le fait le plus marquant de la décomposition des oxydes mixtes du zinc est que celle-ci s'effectue toujours par des pertes d'antimoine et d'oxygène correspondant à l'hémipentoxyde selon :



Le processus de décomposition thermique de BiSbO_4 est différent: le zinc n'étant plus présent dans la structure pour fixer l'oxyde de bismuth, celui-ci se volatilise avec l'hémipentoxyde d'antimoine dès 1165°C . Dans les résidus, l'analyse par diffraction de rayons X révèle la présence des composés mixtes BiSb_2O_7 et Bi_3SbO_7 . La thermolabilité de ce composé du bismuth et de l'antimoine est la plus élevée de la série préparée.

La densification de la microstructure des varistances ZnO est obtenue par frittage en présence d'une phase liquide, grâce au sesquioxyde de bismuth fondu qui favorise le transfert de matière dans le processus de diffusion intergranulaire. La connaissance précise de la température d'apparition de cet oxyde est importante pour optimiser les paramètres de frittage et c'est pourquoi, nous avons étudié la réaction de l'oxyde de zinc avec les oxydes mixtes susceptibles de libérer du Bi_2O_3 .



Ces deux transformations transitoires qui font intervenir les phases pyrochlore ($\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$) et BiSbO_4 sont possibles, et se produisent respectivement à 998 et 1058°C.

La dernière partie de ce mémoire concerne l'étude du procédé à ODAP partiel. Nous avons choisi cette dénomination pour distinguer cette nouvelle voie d'accès du concept initial développé au laboratoire [12, 13, 14, 16]. Dans cette approche, une partie seulement du processus d'élaboration fait intervenir l'oxydation directe d'alliages précurseurs. Ce procédé a été mis au point dans le but de juguler les pertes d'antimoine et de bismuth qui sont souvent observées dans les procédés traditionnels par mélange d'oxydes simples. Les compositions finales aléatoires dues à ces pertes entraînent des taux de rejet en fabrication de l'ordre de 5 à 10 % selon les séries. Le procédé à ODAP partiel consiste pour l'essentiel à synthétiser séparément des oxydes mixtes thermiquement plus stables, puis à les incorporer en proportions convenables aux autres éléments constitutifs de la céramique. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet fin 1994 [16] avec notre partenaire industriel, la Société Ferraz.

La densification thermique du matériau est une opération de première importance puisqu'elle fige la microstructure finale et corrélativement ses propriétés générales. Le procédé à ODAP partiel nous a permis d'une part, de simplifier notablement le cycle thermique de frittage en supprimant le palier traditionnel de 5 heures à 700°C et d'autre part, de conserver dans la microstructure l'antimoine introduit sous forme d'oxydes mixtes. Quant au bismuth, stabilisé dans la phase pyrochlore jusqu'à 1280°C, il réapparaît inéluctablement au cours de la réaction transitoire, où il joue un rôle indispensable dans le mécanisme de frittage en présence d'une phase liquide.

L'étude du frittage par thermogravimétrie, nous a permis de mettre en évidence le comportement particulier de Bi_2O_3 issu de la réaction transitoire. Deux sources de pertes se manifestent à haute température : l'une est liée à un phénomène d'échange par capillarité avec le support, l'autre à la tension de vapeur de l'oxyde de bismuth liquide. Les différents essais effectués ont montré que le Bi_2O_3 peut être maintenu dans le matériau si son environnement est non poreux et si le volume offert à la vapeur est fortement réduit.

L'étude des caractéristiques électriques montre que les pastilles semi-conductrices ainsi obtenues sont performantes : les coefficients de non linéarité α sont

compris entre 35 et 45, les tensions de seuil évoluent entre 250 et 480 volts par millimètre selon les préparations.

Comme nous l'avons vu précédemment, Bi_2O_3 joue un rôle important au cours du frittage, dans l'organisation finale de la microstructure et sa concentration est le plus souvent comprise entre 0,5 et 1 mol%. Cependant, son influence sur les caractéristiques I-V définissant la non linéarité est tout autre, puisque les pastilles ayant subi les pertes les plus importantes (90 %) ont les coefficients α les plus élevés de la série.

Au terme de cette étude, il apparaît d'une façon plus générale que l'ODAP offre de nombreuses perspectives d'application tant au laboratoire que dans l'industrie. Sur le plan fondamental, elle permet l'analyse des mécanismes de formation et par suite la synthèse d'oxydes mixtes dopés ou non. Dans l'industrie, cette approche pourrait être appliquée avantageusement à d'autres composants pour lesquels la pureté, la reproductibilité et la maîtrise de la microstructure des céramiques multiconstituées sont exigées.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Ashworth, F. ; Needham, W. ; Sillards, R.W. ;
J. Int. Electr. Eng., 1946, Part I, 93, 385.
- 2 Valeev, Kh.S. ; Maskhovich, M.D. ;
Soviet. Phys. Tekh. Phys., 1957, 2(8), 1533.
- 3 Kosman, M.S. ; Gesse, I.A. ;
Akad. Nauk SSSR, Isv. Seriya Fisik., 1958, 22(3), 315.
- 4 Matsuoka, M. ; Masuyama, T. ; Iida, Y. ;
J. Jap. Soc. Appl. Phys., 1970, 39, 94.
- 5 Matsuoka, M. ;
Jpn. J. Appl. Phys., 1971, 10(6), 736.
- 6 Djega Mariadassou, G. ;
Thèse d'Etat, Paris, 1971.
- 7 Auffredic, J.P. ; Louer, E. ;
React. of Solids, 1987, 4(1-2), 105.
- 8 Seitz, K. ; Ivers Tiffée, E. ; Thomann, H. ; Weiss, A. ;
Mat. Sci. Monogr., 1987, 38B, High Tech Ceramics, 1753.
- 9 Lauf, R. ; Bond, W. ;
Am. Ceram. Soc. Bull., 1984, 63(2), 278.
- 10 Marchand, A. ; Bucher, O. ; Delalu, H. ; Marichy, G. ; Cournioux, J.J. ;
Pub. FR 91.03550.
- 11 Bucher, O. ;
Thèse de Doctorat, Lyon I, 1992.
- 12 Bucher, O. ; Cournioux, J.J. ; Delalu, H. ; Marchand, A. ; Marichy, G. ; Said, J. ;
Pub. FR 92.08684.

- 13 Marchand, A. ; Bucher, O. ; Delalu, H. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
Pub. EU 92.420259.1.
- 14 Marchand, A. ; Bucher, O. ; Delalu, H. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
Pub. US 5,322,642.
- 15 Bucher, O. ; Achard, N. ; Delalu, H. ; Marchand, A. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
Journée de la Chimie du Solide, Société Française de Chimie, Montpellier, 1993.
- 16 Marchand, A. ; Achard, N. ; Delalu, H. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
Pub. FR 94.14888.
- 17 Ramarojhon, L. ;
Ferraz, rapport interne, 1989.
- 18 Graciet, M. ;
Thèse d'Etat, Bordeaux I, 1979.
- 19 Gupta, T. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(7), 1817.
- 20 Lagrange, A. ;
Journées d'Etudes SEE, Gif sur Yvette, mars 1986, 9.
- 21 Knacke, O. ; Kubashevski, O. ; Hesselmann, K. ;
Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Second Edition 1991, Edition Springer
Verlag Berlin.
- 22 Terem, H. ;
Chim. Ind. , Ser. A, 1951, 16, 226.
- 23 Adjadj-Bouharkat, F. ;
Thèse de Doctorat, Lyon I, 1995.
- 24 Otani, B. ;
Sci. Rep. Tôhoku Univ., 1925, 13, 293.
- 25 Taskinen, P. ; Teppo, O. ;
Scandinavian. Journal of Metallurgy, 1992, 21, 138.

- 26 Feutelais, Y. ; Morgant, G. ; Didry, J.R. ; Schnitter, J. ;
Calphad, 1992, 16(2), 111.
- 27 Hansen, M. ;
Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1958.
- 28 Bouharkat, F. ; Counioux, J.J. ; Vignalou, J.R. ; Said, J. ;
Journal of Alloys and Compounds, à paraître.
- 29 Adjadj, F. ; Achard, N. ; Vignalou, J.R. ; Said, J. ;
XXI^{ème} JEEP, Rouen, 1995, p.81-8.
- 30 Achard, N. ; Delalu, H. ; Marchand, A. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
XX^{ème} JEEP, Bordeaux, 1994, p.231-4.
- 31 Olsson, E. ; Dunlop, G.L. ;
J. Appl. Phys., 1989, 66(8), 3666.
- 32 Inada, M. ;
Jpn. J. Appl. Phys., 1980, 19(3), 409.
- 33 Kim, J. ; Kimura, T. ; Yamaguchi, T. ;
J. Mater. Sci., 1989, 24(7), 2581.
- 34 Kim, J. ; Kimura, T. ; Yamaguchi, T. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72(1), 140.
- 35 Senda, T. ; Bradt, R.C. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(6), 1296.
- 36 Krasevec, V. ; Trontelj, M. ; Golic, L. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(4), 760.
- 37 Inada, M. ;
Jpn. J. Appl. Phys., 1978 ; 17(1) ; 1.
- 38 Sofranov, G.M. ; Batog, V.N. ; Stepanyuk, T.V. ; Fedorov, P.M. ;
Zh. Neorg. Khim., 1971, 16(3), 863.

- 39 Achard, N. ; Marchand, A. ; Delalu, H. ; Marichy, G. ; Counioux, J.J. ;
Vth European Conference on Solid State Chemistry, Société Française de Chimie, Montpellier,
1995.
- 40 Lanley, A. ;
The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 1977, 13(3), 169.
- 41 Benard, J. ;
L'oxydation des métaux, Tome I, Processus fondamentaux, 1962, Edition Gauthier-Villars.
- 42 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data,
Swarthmore, USA.
- 43 Poleti, D. ; Vasovic, D. ; Karanovic, Lj. ; Brankovic, Z. ;
J. Sol. State Chem., 1994, 112, 34.
- 44 Russwurm, W. ; Bruchhaus, R. ; Von Philipsborn, H. ;
Naturwissenschaften, 1986, 73(9), 562.
- 45 Wong, J. ;
J. Appl. Phys., 1975, 46(4), 1653.
- 46 Wong, J. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1974, 57(8), 357.
- 47 Roth, R. S. ;
J. of Research of the NBS, 1956, 56 (1), 17.
- 48 Hwang, J.H. ; Mason, T. ; Dravid, V.P. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77(6), 1499.
- 49 Kosov, A.V. ; Kutvitskii, V.A. ; Skorikov, V.M. ; Ustalova, O.N. ; Koryagina, T.I. ;
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1976, 12(3), 466.
- 50 Craig, D.C. ; Stephenson, N.C. ;
J. Solid State Chem., 1975, 15, 1.
- 51 Harwig, H.A. ;
Z. anorg. Allg. Chem., 1978, 444, 151.

- 52 Inada, M. ;
Jpn. J. Appl. Phys., 1978, 17(4), 673.
- 53 Kim, J. ; Kimura, T. ; Yamaguchi, T. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72(8), 1390.
- 54 Inada, M. ;
Jpn. J. Appl. Phys., 1979, 18(8), 1439.
- 55 Papin, G. ; Michaud, M. ; Busato, D. ; Malferre, F. ;
XVII^{ème} JEEP, Utrecht, 1991, 181.
- 56 Asokan, T. ; Freer, R. ;
J. Mater. Sci. ; 1990 ; 25 ; 2247.
- 57 Kim, J. ; Kimura, T. ; Yamaguchi, T. ;
J. Mater. Sci., 1989, 24(1), 213.
- 58 Kasper, H. ;
Montash. Chem. , 1967, 98(4), 1206.
- 59 Yoshida, T. ; Nakamura, H. ; Ohtsuka, A. ;
Yogyo Kyokaishi, 1985, 93(3), 117.
- 60 Perrot, C. ;
Thèse de Doctorat, INP Grenoble-ENSM St Etienne, 1994.
- 61 Harwig, H.A. ; Weenk, J. W. ;
Z. anorg. Allg. Chem., 1978, 444, 197.
- 62 Pascal, P. ;
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XI, 1958, Edition Masson et Cie.
- 63 Katkov, V.F. ; Ivon, A.I. ; Makarov, V.O. ; Chernenko, I.M. ;
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1988, 242(8), 1358.
- 64 Hampshire, S. ; Coolican, J. ;
Mater. Sci. Monogr. , 1987, 38B, High Tech Ceramics, 1833.

- 65 Wong, J. ;
J. Appl. Phys., 1980, 51(8), 4453.
- 66 Dey, D. ; Bradt, R.C. ;
J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75(9), 2529.
- 67 Tairi, A. ; Champarnaud-Mesjard, J.C. ; Mercurio, D. ; Frit, B. ;
Rev. Chim. Miner., 1985, 22(5), 699.
- 68 Chernogorenko, V.B. ; Donets, I.G. ; Semenov-Kobzar, A.A. ; Kursenko, I.V. ; Doncheva, L.V. ;
Ukr. Khim. Zh., 1977, 43(10), 1058.
- 69 Barin, I. ;
Thermochemical Data of Pure Substances, 1989, Part II,
- 70 Steward, D.I. ; Knop, O. ; Aydsse, C. ; Woodhams, F.W.D. ;
Can. J. Chem., 1972, 50, 690.
- 71 Mokhtari, O. ;
Thèse de 3^{ème} cycle, Toulouse, 1986.
- 72 Descemond, M. ;
Thèse de Doctorat, INP Grenoble-ENSM St Etienne, 1991.

NOM : ACHARD				DATE DE SOUTENANCE	
PRENOMS : Nathalie Anne Cécile				11 - 04 - 1996	
TITRE : Synthèse d'oxydes mixtes stabilisant Sb et Bi par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (O.D.A.P.) Implication dans la microstructure des céramiques électriques ZnO					
NATURE : ☒ DIPLOME DE DOCTEUR ☐ DOCTEUR - INGÉNIEUR ☐ DOCTORAT D'ETAT ☐ DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE				numéro d'ordre : 87 - 96 spécialité : Sciences des matériaux	
COTE B.I.U. - Lyon : T 50/210/1996/ et bis				CLASSE :	
RESUME : Les varistances ZnO présentent un intérêt grandissant dans la protection des circuits, EDF les utilise comme parafoudre sur le réseau 24 kV. Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement des céramiques semi-conductrices multiconstituées, obtenues par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP). Cette méthode consiste à préparer au préalable des poudres d'alliages de compositions définies par atomisation ou cryoabrasion. Celles-ci sont ensuite oxydées à haute température pour former les oxydes mixtes utilisables. L'oxydation des poudres, étudiée par thermogravimétrie, a mis en évidence des hiérarchies d'oxydation. Ces phénomènes ont été interprétés par analyse corrélative des bilans massiques intermédiaires et des diagrammes de rayons X. Les résultats ont permis de déterminer les domaines de stabilité des phases, de définir les cheminements d'oxydation et de proposer des mécanismes de formation. Quatre oxydes mixtes présents dans la microstructure ou susceptibles d'intervenir dans sa formation ont été synthétisés puis caractérisés : $Zn_7Sb_2O_{12}$, $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, $ZnSb_2O_6$, $BiSbO_4$. Ils appartiennent à la coupe isopléthique ZnO - Bi_2O_3 - Sb_2O_5 du quaternaire Zn-Bi-Sb-O_2 et stabilisent tout l'antimoine au degré d'oxydation +V. Les réactions libérant Bi_2O_3 liquide, $2 Bi_3Zn_2Sb_3O_{14} + 17 ZnO \rightarrow 3 Zn_7Sb_2O_{12} + 3 Bi_2O_3 (liq)$ et $2 BiSbO_4 + 7 ZnO \rightarrow Zn_7Sb_2O_{12} + Bi_2O_3 (liq)$ ont été étudiées. Les températures de ces deux transformations transitoires sont respectivement de 998 et 1058°C. Deux sources de pertes de Bi_2O_3 liquide issu de la réaction transitoire se manifestent à haute température : l'une est liée à un phénomène de migration par capillarité avec le support, l'autre à sa tension de vapeur. Un procédé d'élaboration des varistances faisant intervenir les oxydes mixtes obtenus par ODAP a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Les pastilles élaborées montrent que des coefficients α performants sont obtenus, avec des tensions de seuil élevées. Cette approche apporte des perfectionnements notables au niveau du maintien des constituants thermolabiles (Bi, Sb) et du temps de frittage, celui-ci est diminué de 40 %.					
MOTS - CLES : varistances ZnO, synthèse (ODAP), poudres d'alliage, précurseurs métalliques, oxydation frittage, oxydes mixtes ($Zn_7Sb_2O_{12}$, $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, $ZnSb_2O_6$, $BiSbO_4$), Zn-Bi-Sb- O_2 .					
LABORATOIRE DE RECHERCHE : Physico-Chimie Minérale II (UPRESA 5079) Université Claude Bernard Lyon I					
DIRECTEURS DE RECHERCHE : A. MARCHAND H. DELALU					
PRESIDENT DU JURY : Mme A. PERCHERON - GUEGAN					
COMPOSITION DU JURY : MM. J.J. COUNIOUX H. DELALU B. GUILHOT A. MARCHAND G. MARICHY J.C. MATHIEU J.P. SCHARFF					

