



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc

Damien Choron

► **To cite this version:**

Damien Choron. Élaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc. Matériaux. Université de Caen Basse Normandie, 2015. Français. NNT : 2015CAEN20 . tel-01351225v2

HAL Id: tel-01351225

<https://hal.science/tel-01351225v2>

Submitted on 20 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

Université de Caen Basse-Normandie

École doctorale SIMEM

CRISMAT – CEA Le Ripault/LCCA

Thèse de doctorat

présentée et soutenue le : 16/12/2015

par

Damien CHORON

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie

Spécialité : Chimie des Matériaux (TH207)

**Élaboration et caractérisation de varistances à fort champ de seuil à base
d'oxyde de zinc**

Directeur de thèse : *M. Sylvain MARINEL*

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs

M^{me} Sophie GUILLEMET-FRITSCH, Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT-LCMIE

M^{me} Dominique GOEURIOT, Directeur de Recherches, École de Mines de Saint-Étienne

Directeur de thèse

M. Sylvain MARINEL, Professeur des Universités, Université de Caen – Basse-Normandie

Examineurs

M^{me} Anne LERICHE, Professeur des Universités, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

M^{me} Sophie BEAUDET-SAVIGNAT, Ingénieur-Chercheur, CEA Le Ripault

M. Bruno PINTAULT, Ingénieur-Chercheur, CEA Le Ripault

Résumé

Ce travail vise à améliorer les connaissances liées à un procédé d'élaboration de varistances à fort champ de seuil par chimie douce et métallurgie des poudres. Les varistances sont des composants électriques à résistivité variable en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. Ces composants sont généralement utilisés dans les dispositifs de protection contre les surtensions.

Dans un premier temps, la sensibilité des caractéristiques physico-chimiques des poudres à trois paramètres de synthèse a été vérifiée. Ces paramètres sont la teneur en dopants (cobalt et manganèse) et les temps de mûrissement des poudres en suspension après précipitation lors de deux étapes de la synthèse.

Par la suite les mécanismes de frittage en four conventionnel ont été étudiés par la méthode MSC. Elle permet d'estimer l'énergie d'activation liée à la densification du matériau. Ce travail a conduit à comparer la densification de matériaux avec et sans sodium. Cet additif est initialement ajouté dans le but d'améliorer la stabilité électrique du matériau.

Parallèlement, l'influence des paramètres de frittage en four conventionnel sur les propriétés structurales et électriques des céramiques a été étudiée à l'aide d'un plan d'expériences. Trois paramètres de frittage ont été sélectionnés : la vitesse de montée en température, la température et la durée de palier. Cette étude a permis de proposer un cycle thermique permettant d'obtenir une densité et un champ de seuil conforme aux spécifications désirées.

Enfin, le frittage de céramiques par micro-ondes a été étudié. L'utilisation d'une cavité monomode permet d'évaluer séparément l'influence des champs électrique et magnétique.

Mots-clefs : Céramique, varistance, oxyde de zinc, chimie douce, frittage, micro-ondes, courbe maîtresse de frittage, plan d'expériences

Abstract

This work aims to increase knowledge of a high-field varistor elaboration process based on soft chemistry and powder metallurgy. Varistors are voltage-dependant resistors, generally used as surge suppressors in various electrical systems.

First, the effect of three synthesis parameters on the powders' physico-chemical properties were studied. These process parameters are dopants concentration (cobalt and manganese) as well as the duration of two ripening steps, after the addition of sodium hydroxide and oxalic acid to the chloride precursor solution.

Sintering mechanisms in conventional kiln were then studied according to the Master Sintering Curve method. This method allows to determine the apparent activation energy for the material's densification process and has been used to investigate the effect of sodium on varistors' densification. Sodium is initially added to improve the material's electrical stability.

Effect of sintering in conventional kiln was also studied using a design of experiments. Three sintering parameters were chosen to optimise the thermal cycle: heating rate, maximum temperature and dwell time. These experiments allowed to propose a thermal treatment producing varistors with technical specification consistent density and breakdown-field.

Finally, microwave varistor-sintering was investigated. A monomode cavity was used in order to evaluate the effect of either electrical or magnetic field on varistor sintering.

Key-words: Ceramics, varistors, zinc oxide, soft chemistry, sintering, micro-wave, master sintering curve, design of experiments

Remerciements

Je remercie Dominique Goeuriot et Sophie Guillemet-Fritsch pour avoir pris le temps d'évaluer ce travail en tant que rapporteur. Je suis également reconnaissant à Anne Leriche pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Merci à Sylvain Marinel pour avoir accepté de diriger mon travail de thèse et pour sa présence malgré la distance entre Tours et Caen et les contraintes inhérentes à la collaboration entre deux mondes si différents. Merci pour ton absence d'inquiétude en toute circonstance, pour ta confiance et pour la liberté dont j'ai pu bénéficier.

Tous mes remerciements à Sophie Beaudet-Savignat pour avoir su prendre le temps de discuter avec moi quand c'était nécessaire, malgré son planning fort chargé. Merci pour le recul que tu m'as obligé à prendre, notamment sur la fin.

Mes sincères remerciements à Bruno Pintault pour avoir accepté de me co-encadrer à un moment où j'en avais vraiment besoin. Merci pour tes avis souvent tranchés et les grandes discussions qu'ils ont engendrées.

Merci à Sabine Schelz pour son accueil en tant que Chef du LCCA, pour sa bonne humeur communicative et sa volonté d'aider à régler les problèmes, ainsi que pour m'avoir remonté le moral quand j'en avais vraiment besoin.

Merci à Jean-Luc Forveille pour les nombreuses discussions qui m'ont permises de mieux appréhender mon sujet. Merci (vraiment ?) à toi et à Thierry pour votre humour particulier, pas toujours simple à intégrer, mais qui me manquera (peut-être...).

Merci à Marc Changeur pour sa gentillesse et pour avoir fait tout son possible pour que je ne sois jamais bloqué par l'étape d'usinage.

Je tiens à remercier l'ensemble des salariés du LCCA pour leur accueil chaleureux il y a près de quatre ans, pour la gentillesse de tous et la bonne ambiance de l'équipe. Je n'étais là que pour six mois et j'ai eu envie de rester ! J'ai eu plaisir à venir tous les matins (ou presque) pendant plus de trois ans et ça n'a pas de prix. Merci particulièrement à tous les « gamins » du Labo ! Surtout ne changez pas !

Merci également à l'équipe du CRISMAT pour leur accueil malgré ma présence très occasionnelle, les moments passés à Caen sont de bons souvenirs !

Je tiens également à remercier les salariés de tout le Service pour leur accueil toujours positif et pour leur implication dans la plupart de mes analyses chimiques et microstructurales.

Merci à Philippe Belleville et Isabelle Wartenberg, Chef de Service et son Adjointe, pour avoir fait en sorte que les contraintes administratives n'en soient pas.

Merci à Evelyne, Alexandre, Jérôme et Pierre-Ivan pour avoir m'avoir toujours dépanné quand j'avais besoin d'observations au MEB/FEG. Toutes les images MEB de ce document viennent de vous.

Merci à Claire pour ses explications et son soutien technique dans le domaine des statistiques.

Une pensée particulière pour Geoffroy, pour sa patience avec moi et pour sa gentillesse. J'ai beaucoup appris au cours de mon stage, et c'est en partie grâce à toi (ou de ta faute, je ne sais pas...) si j'en suis là aujourd'hui !

Merci à Etienne, dont la contribution n'apparaît malheureusement pas ici, mais qui m'a permis d'avancer dans ce travail et d'apprendre qu'il est trop facile d'oublier ses débuts !

Merci à Christophe pour m'avoir accueilli dans son bureau et supporté pendant tout ce temps (et c'est réciproque !), ainsi que pour toutes les âneries qui y ont été dites.

Merci à Christine pour son efficacité et ses conversations tellement philosophiques qu'il en manquait la fin des phrases. Tu nous as manqué dernièrement.

Merci à Pascal pour ses nombreuses explications du fonctionnement des fours et des thermocouples, du Ripault et du CEA en général, pour ses nombreux commentaires, ses expressions particulières et son empressement à lire ma conclusion dès les premiers mois de thèse.

Merci à tous les non-permanents du Labo et d'ailleurs, dans le désordre Geoffroy, Quentin(s), Manon, Aurélie, Julie, Etienne, Nicolas, Julien(s), Juliette, Nelly, Matthieu et Mathieu, Thibaud, Guillaume(s), Damien, Maud, Elodie, Yann, Martin, Kevin, Vincent ... ainsi qu'à Max, Jean-Maxime et Tiffany pour l'animation qu'ils n'ont pas manqué d'apporter, au boulot et ailleurs.

Merci à l'équipe du LCMO pour cette brillante idée qu'était le match hebdomadaire d'ultimate. C'était un plaisir de tous vous retrouver pour une pause sportive !

Et enfin merci à tous ceux qui – famille, amis, collègues... – étaient présent – physiquement ou en pensée – à la soutenance de thèse et pendant les 3 ans qui l'ont précédée.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : État de l'art.....	3
1 Généralités	5
1.1 Caractéristiques électriques.....	6
1.2 Composition des varistances.....	8
1.3 Origine de la conductivité non-linéaire.....	9
1.3.1 Nature de la barrière de potentiel.....	11
1.3.2 Mécanismes de conduction	12
2 Paramètres électriques critiques	13
2.1 Champ de seuil	13
2.2 Coefficient de non-linéarité	13
3 Composition détaillée : influence des constituants.....	14
3.1 Oxyde de zinc	14
3.2 Bismuth.....	15
3.3 Cobalt et Manganèse	17
3.3.1 Cobalt.....	18
3.3.2 Manganèse	18
3.4 Aluminium	19
3.5 Sodium.....	20
3.6 Récapitulatif de la composition retenue.....	21
4 Méthodes d'élaboration de la poudre	22
4.1 Préparation par métallurgie des poudres	22
4.2 Procédés alternatifs.....	22
4.3 Préparation par précipitations successives.....	23
5 Frittage	25
5.1 Mise en forme des échantillons	25
5.2 Mécanismes de frittage.....	26
5.2.1 Frittage en phase solide.....	27
5.2.2 Frittage en phase liquide	28

5.3	Influence des paramètres de frittage dans le cadre de l'élaboration de varistances	29
5.3.1	<i>Température de palier</i>	29
5.3.2	<i>Durée du frittage</i>	30
5.3.3	<i>Vitesse des rampes de température</i>	31
5.3.4	<i>Atmosphère</i>	32
5.3.5	<i>Paramètres d'intérêt</i>	32
5.4	Frittage par micro-ondes.....	33
6	Perspectives et objectifs	35
7	Bibliographie	37
Chapitre 2 : Procédé d'élaboration et caractérisation des poudres d'oxyde de zinc dopé.....		43
1	Élaboration des poudres par voie chimique	45
1.1	Synthèse de l'oxyde de zinc dopé au manganèse, au cobalt et à l'aluminium	45
1.1.1	<i>Préparation et dosage préliminaire des solutions mères</i>	45
1.1.2	<i>Précipitation d'hydroxydes métalliques</i>	46
1.1.3	<i>Reprécipitation en oxalates métalliques</i>	47
1.1.4	<i>Filtration et lavage des oxalates</i>	47
1.1.5	<i>Calcination et obtention des oxydes</i>	48
1.2	Ajout d'oxyde de bismuth	48
1.2.1	<i>Préparation de la solution du précurseur de l'oxyde de bismuth</i>	48
1.2.2	<i>Précipitation du précurseur de l'oxyde de bismuth</i>	49
1.2.3	<i>Filtration et lavage du produit</i>	49
1.2.4	<i>Calcination et obtention de l'oxyde de bismuth</i>	49
1.3	Ajout du sodium	49
1.3.1	<i>Préparation de la solution du précurseur de sodium</i>	50
1.3.2	<i>Mise en suspension de la poudre d'oxydes</i>	50
1.3.3	<i>Congélation de la suspension</i>	50
1.3.4	<i>Séchage par lyophilisation</i>	51
2	Élaboration des céramiques.....	51
2.1	Mise en forme des poudres	51
2.2	Traitement thermique de frittage	52

2.2.1	<i>Frittage conventionnel</i>	51
2.2.2	<i>Frittage sous micro-ondes</i>	51
2.3	Usinage et préparation des varistances.....	54
3	Caractérisation des poudres et des céramiques frittées	54
3.1	Composition chimique	54
3.2	Surface spécifique	54
3.3	Distribution granulométrique	54
3.4	Observations microstructurales.....	55
3.4.1	<i>Imagerie électronique</i>	55
3.4.2	<i>Préparation des échantillons</i>	55
3.4.3	<i>Mesure de la distribution de taille de grain dans les céramiques frittées</i>	56
3.5	Analyse des phases cristallines.....	57
3.6	Analyse dilatométrique	58
3.7	Calcul de densité	58
3.7.1	<i>Calcul de la densité théorique</i>	58
3.8	Mesures électriques	59
4	Étude préliminaire : influence des paramètres de synthèse	60
4.1	Paramètres étudiés	60
4.2	Caractéristiques des poudres.....	61
4.2.1	<i>Composition chimique</i>	61
4.2.2	<i>Observations microstructurales</i>	61
4.2.3	<i>Surface spécifique</i>	61
4.2.4	<i>Distribution granulométrique</i>	63
4.2.5	<i>Analyse des phases cristallines</i>	64
4.2.6	<i>Analyse dilatométrique</i>	67
4.3	Conclusion et choix des paramètres du procédé.....	68
5	Élaboration d'un lot unique de 1,7 kg.....	68
5.1	Composition chimique	69
5.2	Observations microstructurales.....	69
5.3	Surface spécifique	70

5.4 Répartition granulométrique	70
5.5 Analyse des phases cristallines.....	71
5.6 Analyse dilatométrique	71
5.7 Conclusion	73
6 Annexes.....	74
7 Bibliographie	76
Chapitre 3 : Étude du frittage conventionnel	79
1 Étude des mécanismes de densification	81
1.1 Mise en forme et conditions de frittage	81
1.2 Méthode de détermination de la courbe maîtresse de frittage	82
1.3 Courbes de densification.....	83
1.4 Courbes maîtresses de frittage	85
1.4.1 <i>Matériau non dopé</i>	86
1.4.2 <i>Matériau dopé au sodium</i>	88
1.4.3 <i>Validation des MSC</i>	91
1.5 Effet sur le grossissement granulaire	92
1.6 Conclusion de l'étude par MSC	93
2 Influence des paramètres de frittage sur les propriétés des céramiques	94
2.1 Méthode des plans d'expériences	94
2.1.1 <i>Principes de base</i>	94
2.1.2 <i>Méthode d'analyse des réponses</i>	96
2.2 Choix des facteurs et des réponses.....	96
2.2.1 <i>Facteurs de frittage</i>	96
2.2.2 <i>Réponses mesurées</i>	98
2.3 Choix des essais du plan	98
2.4 Mise en forme des échantillons	99
2.5 Résultats des caractérisations et analyse de sensibilité des réponses	100
2.5.1 <i>Analyse des phases cristallines</i>	100
2.5.2 <i>Densité</i>	101
2.5.3 <i>Observations microstructurales</i>	107

2.5.4	<i>Distribution de taille de grain</i>	110
2.5.5	<i>Caractérisations $j(E)$</i>	112
2.6	Optimisation des conditions de frittage : proposition de cycles.....	123
2.7	Conclusion du plan d'expériences.....	124
3	Conclusion.....	125
4	Annexes.....	128
4.1	Micrographies à faible grandissement (électrons rétrodiffusés).....	128
4.2	Mesures courant-tension	133
5	Bibliographie	135
Chapitre 4	: Étude du frittage par micro-ondes	137
1	Mise en forme des échantillons	139
2	Détails expérimentaux	139
3	Importance du mode de résonance sélectionné	141
3.1	Frittage sous champ électrique	141
3.2	Frittage sous champ magnétique.....	141
3.3	Comparaison structurale.....	142
3.3.1	<i>Analyse des phases cristallographiques</i>	142
3.3.2	<i>Densité</i>	144
4	Étude paramétrique du frittage sous champ magnétique.....	146
4.1	Influence d'un recuit après frittage.....	146
4.2	Comparaison avec le frittage conventionnel	146
4.3	Résultats de caractérisation : structure et propriétés électriques	147
4.3.1	<i>Analyse des phases cristallines</i>	147
4.3.2	<i>Densité</i>	149
4.3.3	<i>Observations microstructurales</i>	151
4.3.4	<i>Distribution de taille de grain</i>	153
4.3.5	<i>Caractérisations $j(E)$</i>	155
5	Conclusion.....	164
6	Annexes.....	167
6.1	Cycles thermiques (champs électrique)	167

6.2 Cycles thermiques (champ magnétique).....	168
6.3 Micrographies à faible grandissement (électrons rétrodiffusés).....	169
6.4 Mesures courant-tension	173
7 Bibliographie	174
Conclusion générale	175

Introduction générale

La protection des circuits électriques et électroniques contre les surtensions est une thématique affectant un grand nombre de domaines, autant pour des applications grand-public que dans un cadre industriel. Ce type de protection est très utilisé car il permet d'améliorer grandement la durée de vie et la robustesse des systèmes auxquels il est intégré. Les varistances sont des éléments de protection contre les surtensions permettant d'éviter la propagation de ces perturbations électriques dans un système (e.g. réseau électrique ou circuit électronique) : monté en parallèle du circuit à protéger, ce type de composant permet de limiter l'effet des surtensions sans impacter le fonctionnement du système à protéger.

La principale caractéristique des varistances est leur conductivité électrique variable, dépendante de la tension appliquée à leurs bornes : très isolantes à basse tension, les varistances deviennent très conductrices au-dessus de leur tension de transition, appelée « tension de seuil ».

À basse tension, dans la gamme de fonctionnement normale du système, la varistance est isolante et ne perturbe donc pas le circuit. Lorsqu'une surtension apparaît dans le système, ce composant devient alors fortement conducteur et permet de dévier la surcharge électrique, sans que celle-ci n'affecte le circuit à protéger. À l'issue de la perturbation, le composant redevient fortement isolant et permet de nouveau au système de fonctionner normalement.

Ce type de protection est aussi bien utilisé à très basse tension, en microélectronique, à basse et moyenne tension, dans l'électroménager, ou à haute tension, pour la protection contre la foudre. L'enjeu de l'élaboration des varistances est donc d'obtenir une tension de transition adaptée à la tension de fonctionnement du circuit à protéger, pouvant aller de quelques volts à plusieurs dizaines de kilovolts. La tension de transition dépend de deux facteurs : la dimension du composant et une caractéristique du matériau, appelée « champ de seuil ». La tension de seuil augmente avec l'accroissement de la longueur du composant et du champ de seuil.

Dans le cadre d'une étude amont de recherche de matériau, le CEA a la charge d'élaborer des varistances de faible taille fonctionnant à haute tension. Cette haute tension de fonctionnement ne pouvant pas être obtenue par l'augmentation de la taille des varistances, ces composants doivent posséder des champs de seuil très élevés, généralement 10 fois supérieurs aux champs de seuil habituellement rencontrés.

Ce travail s'intègre donc dans le projet de développement d'une nouvelle voie d'élaboration pour ces varistances à fort champ de seuil. La méthode retenue est une synthèse par coprécipitation, permettant d'atteindre une bonne homogénéité chimique du matériau, suivie d'une consolidation du matériau par frittage à basse température.

Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire CRISMAT, qui possède une expérience dans le domaine de l'élaboration des céramiques fonctionnelles et dont les travaux ont déjà porté sur ce type de composants. L'expertise du laboratoire dans le domaine du frittage par micro-ondes a également permis d'évaluer le potentiel de cette technique pour l'élaboration des varistances à fort champ de seuil.

Ce mémoire se compose de quatre parties. Le premier chapitre est dédié à une présentation détaillée du fonctionnement des varistances et à une revue de l'état de l'art de leur élaboration.

Le second chapitre présente la voie de synthèse sélectionnée, ainsi que les méthodes de caractérisations employées dans ce travail. Il discute également des propriétés des poudres élaborées par ce procédé.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du frittage par chauffage conventionnel. Il se compose de deux travaux complémentaires. Le premier porte sur l'évaluation des mécanismes de densification du matériau à l'aide de la méthode MSC (*Master Sintering Curve*). Celui-ci permet d'estimer l'énergie d'activation liée à la densification du matériau. Le second s'intéresse à l'influence des paramètres de frittage sur les propriétés structurales et électriques des céramiques, à l'aide d'un plan d'expériences portant sur trois paramètres : la vitesse de montée en température, la température et la durée de palier. L'objectif est de déterminer les conditions optimums de frittage en fonction des propriétés électriques et structurales requises.

Le quatrième et dernier chapitre est dédié à l'évaluation du chauffage par micro-ondes pour le frittage de varistances à fort champ de seuil. Dans un premier temps, la faisabilité du frittage de céramiques de grandes dimensions par chauffage micro-ondes est abordée, puis l'impact de la modification du cycle thermique sur les propriétés du matériau est évalué. Enfin, l'intérêt de ce mode de chauffage par rapport au chauffage conventionnel est évalué.

Chapitre 1

État de l'art

Ce chapitre dresse un état de l'art sur les varistances : tout d'abord leur fonctionnement et les paramètres qui les caractérisent ; puis les différentes compositions existantes et le détail de la composition retenue ; enfin les procédés de fabrication, comprenant la méthode de préparation de la poudre, sa mise en forme et son frittage par diverses techniques, ainsi que les conditions d'élaboration lors de ces différentes étapes et leur influence sur les propriétés du matériau.

1 Généralités

La protection des circuits électriques et électroniques contre les surtensions permet d'améliorer la durée de vie et la robustesse des systèmes qui en comportent. En fonction du type de surtensions rencontrées (intensité, durée, vitesse de perturbation...) plusieurs dispositifs de protection sont envisagés, séparables en deux grandes catégories : les protections montées en parallèle et les protections montées en série.

Les varistances appartiennent à la première catégorie, de même que les éclateurs à gaz et les diodes Zener [1]. Les protections de cette catégorie sont plus adaptées aux courants transitoires rapides. La seconde catégorie comprend, entre autre, les fusibles et les thermistances à coefficient de température positif, utilisés pour prévenir les perturbations transitoires plus lentes et sur des temps plus longs, du fait de leurs mécanismes d'amorçage plus lents [2].

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux protections de type parallèles, utilisées dans les cas de courants transitoires rapides et de faible durée.

À titre d'exemple, le principe de fonctionnement d'une varistance est illustré en Figure 1 ; le système à protéger y est représenté par une ampoule. En régime nominal, la varistance ne doit pas perturber le système et donc être la plus isolante possible (Figure 1a). En régime de surtension, elle doit devenir conductrice afin de dévier la surcharge et donc de limiter le courant au travers du circuit à protéger (Figure 1b).

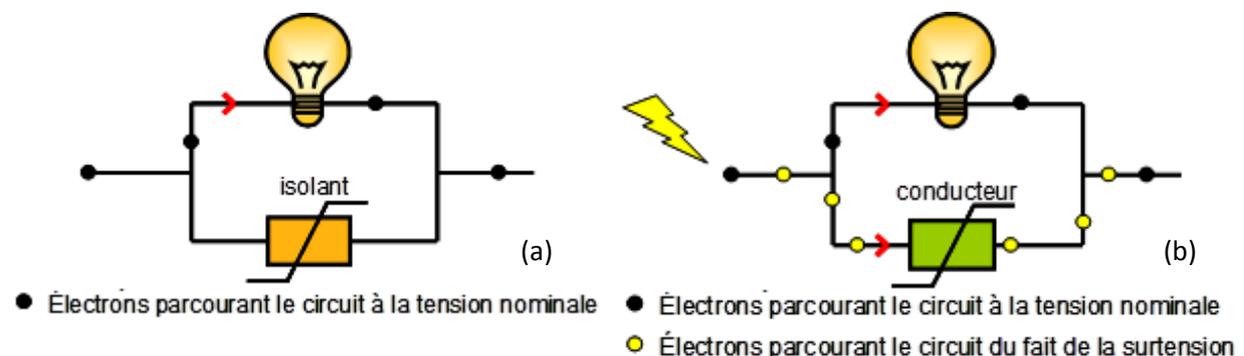


Figure 1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une varistance en régime nominal (a) et en surtension (b)

Les dispositifs de protection en parallèle doivent donc présenter une résistance variable, fortement non-linéaire et dépendante de la tension appliquée à leurs bornes [3] : très élevée à basse tension, elle doit diminuer de plusieurs ordres de grandeur pour des tensions plus élevées.

Les trois différents systèmes de protection en parallèle évoqués précédemment sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants.

Les éclateurs à gaz sont souvent utilisés pour des perturbations relativement lentes, de longue durée et de forte intensité (e.g. la foudre), du fait de leur temps de réponse de l'ordre de la microseconde et de leur conductivité élevée après amorçage [2]. Ils subissent cependant un vieillissement très rapide, impliquant une perte d'efficacité. De plus les temps de réactions sont élevés (de l'ordre de la microseconde) et dépendants de la vitesse de perturbation de la tension. Ces temps de réponse

élevé nécessite souvent de les associer à un composant à temps de réponse plus rapide (diode ou varistance) [4]. Leur caractéristique courant-tension est représentée en figure 2.

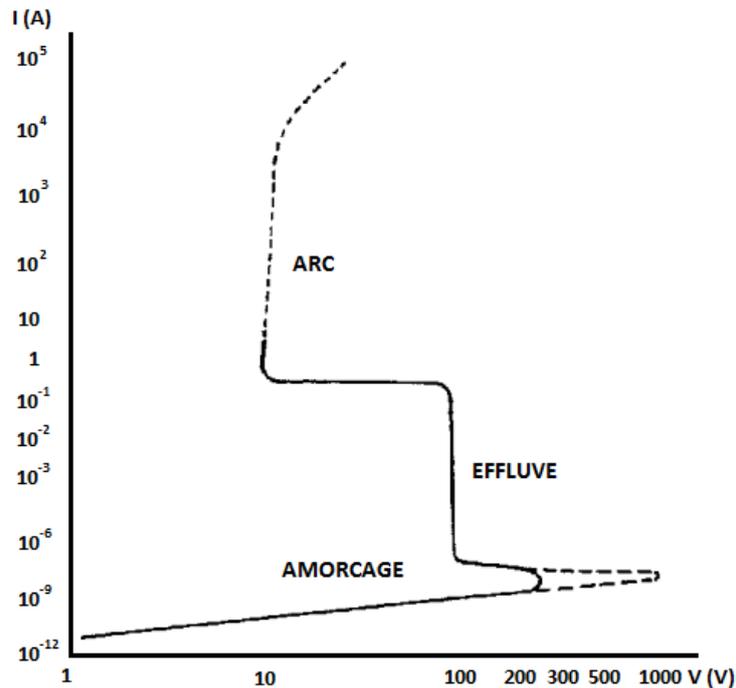


Figure 2 : Caractéristique courant-tension d'un éclateur à gaz [2]

Les diodes Zener présentent des temps de réaction de quelques nanosecondes et de fortes résistivités à basse tension, mais sont limitées par leur capacité à dissiper des énergies supérieures à quelques Joules [1] et par un échauffement rapide en cas de surtension prolongée. De plus leurs tensions de fonctionnement sont limitées à quelques dizaines de volts [4]. Ces dispositifs à base de semi-conducteurs sont donc réservés aux applications de basse tension, tels que les circuits électroniques.

Les varistances, quant à elles, présentent également des temps de réactions de l'ordre de quelques nanosecondes mais disposent d'une importante capacité d'absorption d'énergie [4] et peuvent couvrir une large gamme de tensions de fonctionnement. Ces composants sont constitués de céramiques semi-conductrices polycristallines, telles que le carbure de silicium ou les oxydes de zinc ou d'étain.

1.1 Caractéristiques électriques

Du fait de leur large gamme de tensions de fonctionnement, les varistances sont utilisées en tant que dispositif de protection contre les surtensions d'origines diverses. Celles-ci peuvent être de forte puissance – telle qu'un coup de foudre ou une perturbation du réseau électrique du fait d'un court-circuit – ou de plus faible puissance – telle qu'une décharge électrostatique ou une interférence électromagnétique lors du branchement/débranchement d'un appareil. De ce fait, ces composants sont utilisés dans des domaines aussi variés que la micro-électronique, l'automobile, l'électroménager et les lignes haute-tension, avec des spécifications variées.

Un exemple typique de caractéristique courant-tension d'une varistance est présenté en Figure 3 [5]. Elle présente trois zones :

- La première est la zone de pré-avalanche, de résistivité constante et élevée ;
- La seconde est la zone d'avalanche, de résistivité fortement non-linéaire ;
- La troisième est la zone de saturation, de résistivité constante et faible.

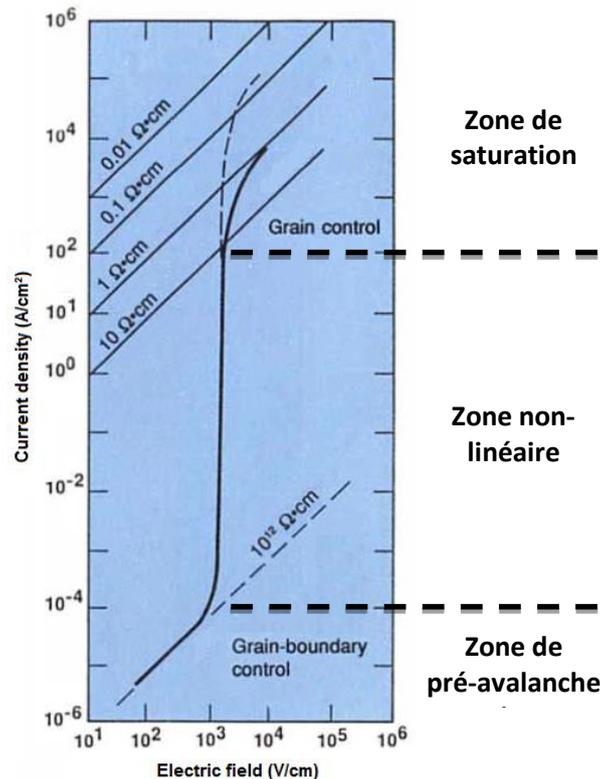


Figure 3 : Caractéristique $J(E)$ typique d'une varistance

En fonctionnement nominal, la varistance se trouve dans la **zone de pré-avalanche**. La conduction est ohmique et est contrôlée par les joints de grains de la céramique. La varistance est fortement résistive (résistivité supérieure à $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) : elle ne laisse passer qu'un faible courant, appelé « courant de fuite ».

Lors d'une surtension, la tension à ses bornes augmente et la varistance se trouve dans la **zone non-linéaire**. Le courant traversant la varistance augmente fortement pour une faible augmentation de tension à ses bornes : la tension aux bornes du circuit à protéger évolue peu et l'essentiel du courant est canalisé par la varistance.

La conduction dans la **zone de saturation** est de nouveau ohmique et est contrôlée par les grains de la céramique, fortement conducteurs. L'utilisation de cette zone n'est pas recherchée, car elle voit de nouveau la tension aux bornes du système – et donc le courant au travers du circuit à protéger – s'accroître, ce qui est contraire à l'effet recherché.

Lorsque la tension revient à sa valeur nominale, la varistance se trouve de nouveau dans la zone de pré-avalanche, avec un faible courant de fuite.

Plusieurs paramètres sont utilisés pour décrire l'allure de cette courbe et donc les caractéristiques électriques du matériau :

- **Le champ de seuil E_S**

Ce paramètre marque la valeur du champ électrique pour laquelle on considère que la transition a lieu entre la zone isolante et la zone non-linéaire. Il est généralement déterminé pour une certaine valeur de densité de courant électrique, *e.g.* 1 mA/cm^2 [6, 7] ou 5 A/cm^2 [3]. Dans le cadre de la protection d'un circuit électrique, on s'intéresse plus à la tension de seuil U_S : celle-ci dépend du champ de seuil E_S et de l'épaisseur e de la céramique traversée par le courant.

$$U_S = E_S \cdot e$$

Cette tension est généralement choisie quelques dizaines de pourcents au-dessus de la tension nominale du circuit à protéger [1] et peut donc varier de quelques millivolts à plusieurs dizaines de kilovolts. Le champ de seuil est donc le principal paramètre de la varistance.

- **Le coefficient de non-linéarité α**

Ce paramètre est le principal descripteur de la relation entre le champ (E) et la densité de courant (J) dans la zone non-linéaire, représentée par la relation suivante :

$$J = K \cdot E^\alpha$$

K est une constante et α est le coefficient de non-linéarité. Plus la valeur de α est élevée, plus la transition entre les régimes isolant et conducteur est marquée et moins le champ électrique dans le matériau, et donc la tension aux bornes du système, évoluera au cours de la surtension. Des valeurs de α supérieures à 20 sont généralement recherchées. Dans la pratique, α dépend de la zone où il est mesuré et est souvent déterminé entre deux valeurs de densité de courant, *e.g.* entre 1 et 10 mA/cm² [8].

- **La densité de courant de fuite J_f**

Ce paramètre représente la perte d'énergie électrique au travers de la varistance dans des conditions normales d'utilisation. Il mesure donc la perturbation du système du fait de l'insertion de la varistance en parallèle. La densité de courant de fuite est mesurée pour une valeur de champ électrique proche des conditions nominales de fonctionnement, *e.g.* 50 % [1], 75 % [8] ou 80 % [6] du champ de seuil E_s . Le courant de fuite est également responsable de l'échauffement de la varistance par effet joule ; il est donc nécessaire de limiter sa valeur pour éviter l'emballement thermique et donc la dégradation du composant.

1.2 Composition des varistances

Les varistances sont des céramiques semi-conductrices polycristallines produites par frittage de poudres. Leur conductivité électrique non-linéaire est liée à la différence de conductivité entre les grains et les joints de grains. Leur composition est variable et peut comporter un grand nombre d'additifs, permettant de moduler leurs propriétés. Deux types de dopants sont généralement utilisés : l'un – insoluble dans la matrice – ségrégeant aux joints de grains afin d'en augmenter la résistivité et l'autre – soluble dans la matrice – permettant de diminuer la résistivité des grains [9].

Les premières varistances ont été élaborées à base de carbure de silicium [1, 7] et furent, entre autre, développées dans les années 1950 par *Bell Laboratories* [10, 11]. Depuis, elles ont été supplantées par d'autres compositions dont les performances (stabilité, domaine d'utilisation, non-linéarité, *etc.*) sont plus élevées.

En 1969, Matsuoka *et al.* sont les premiers à mentionner conductivité non-linéaire de l'oxyde de zinc dopé avec des terres alcalines [12]. Largement étudié depuis [1, 5, 13], ce matériau présente beaucoup d'avantages : une forte non-linéarité, une tension de seuil facilement ajustable, une bonne capacité à dissiper l'énergie excédentaire et un temps de réponse faible [1, 4]. À l'heure actuelle, ce type de varistance est encore le plus utilisé du fait de ses propriétés [14]. Le principal dopant des varistances à base de ZnO est l'oxyde de bismuth Bi₂O₃, quelques fois remplacé par l'oxyde de praséodyme Pr₆O₁₁ [8, 9] ou de vanadium V₂O₅ [15]. Les dopants secondaires usuels incluent un grand nombre d'oxydes métalliques tels que les oxydes d'antimoine [16, 17], de cobalt [18, 19], de manganèse [19, 20], de nickel [21, 22], d'aluminium [23, 17] ou de baryum [17].

Par la suite, Pianaro *et al.* proposent en 1995 des formulations à base d'oxyde d'étain SnO₂ [24], dopées au cobalt, au niobium et au chrome, permettant d'obtenir des non-linéarités élevées. Celles-ci nécessitent des températures de frittage plus élevées que les varistances à base de ZnO.

Par ailleurs, d'autres compositions à base de TiO_2 sont étudiées depuis les années 1980 [25, 26, 27, 28] pour les applications à basse tension. Un système à base de WO_3 [29] a également été proposé pour les mêmes domaines d'application.

Toutefois, d'après un article de revue de Pilai *et al.* [30] les matériaux tels que SiC, TiO_2 et WO_3 ne permettent pas de dépasser des non-linéarités α supérieures à 10.

Dans la suite de ce document, nous nous concentrerons uniquement sur les compositions à base d'oxyde de zinc, les plus utilisées dans l'industrie et les mieux connues à l'heure actuelle. Leur champ de seuil fortement ajustable et leur basse température de frittage permettant d'atteindre des champs de seuil élevés répondant au besoin du CEA.

1.3 Origine de la conductivité non-linéaire

La microstructure des varistances à base d'oxyde de zinc peut être assimilée à un modèle simple dans lequel chaque grain de ZnO est entouré par une couche intergranulaire modifiant ses joints de grains, tel que présenté sur la figure 4 [7].

L'origine de la non-linéarité réside dans le contraste entre la conductivité des grains et des joints de grains du matériau [1, 7, 31]. En effet, la résistivité des joints de grains est largement supérieure à celle de l'oxyde de zinc : Zhou *et al.* [31] rapportent que pour des céramiques préparées par coprécipitation d'oxydes de zinc faiblement dopé au manganèse ou au cobalt¹, la résistivité des joints de grains est 2 à 5 fois supérieure à celle du cœur du grain². Dans les compositions plus complexes, ce facteur est estimé à plusieurs ordres de grandeur (*e.g.* facteur 10^{12}) [5].

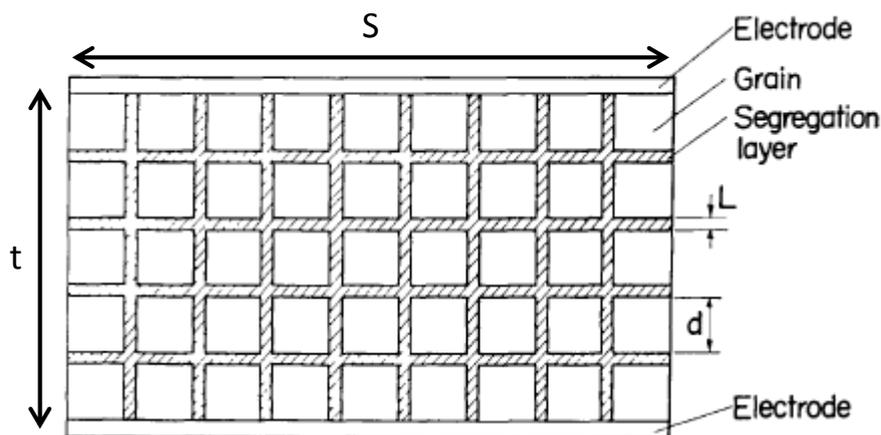


Figure 4 : Diagramme schématique de la microstructure des céramiques à base de ZnO [7]

Du fait de leur résistivité beaucoup plus élevée que celle du cœur du grain, lorsqu'un champ électrique est appliqué à une varistance, il se concentre essentiellement aux joints de grains [32] et les propriétés électriques du matériau sont donc principalement contrôlées par les joints de grains.

Matsuoka [7] estime que la résistance à basse tension R d'un échantillon peut être approchée par la relation suivante :

$$R \approx \rho_{JG} \frac{t \cdot L}{S \cdot d} \quad \text{si } \begin{cases} \rho_{JG} \gg \rho_G \\ d \gg L \end{cases}$$

Dans cette équation, t est l'épaisseur de l'échantillon et S sa surface, ρ_{JG} est la résistivité de la couche intergranulaire située aux joints de grains et L son épaisseur, ρ_G est la résistivité des grains et

¹ Environ 0,08 %_{mol} de CoO ou MnO

² Mesure par spectroscopie d'impédance complexe

d leur taille moyenne (cf. Figure 4). À basse tension, la résistivité de la céramique est donc principalement gouvernée par les propriétés des joints de grains, de l'ordre de 10^{12} à $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$.

Inversement, dans la zone de saturation (à fort courant), la résistivité n'est influencée que par la résistivité des grains, de l'ordre de 1 à $10 \Omega \cdot \text{cm}$. Ivon *et al.* [33] ont évalué cette valeur à $0,60 \Omega \cdot \text{cm}$ dans la gamme $30 - 500 \text{ A/cm}^2$, pour des varistances contenant des oxydes de bismuth, d'antimoine, de cobalt, de manganèse et de chrome dans des proportions non précisées³.

La forte résistivité des joints de grains est due à la formation d'une barrière de potentiel d'une énergie de quelques électronvolts qui empêche le déplacement des charges électriques lors de l'application de faibles champs électriques (cf. figure 5).

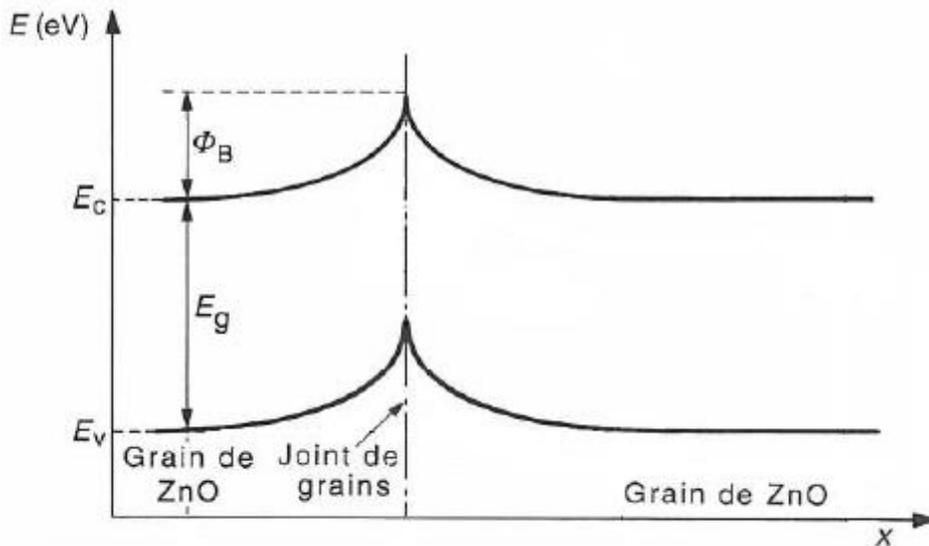


Figure 5 : Modèle de barrière électrostatique au repos, où ϕ_B est l'énergie de la barrière de potentiel, et E_v et E_c les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence et E_g l'énergie de la bande interdite de l'oxyde de zinc [34]

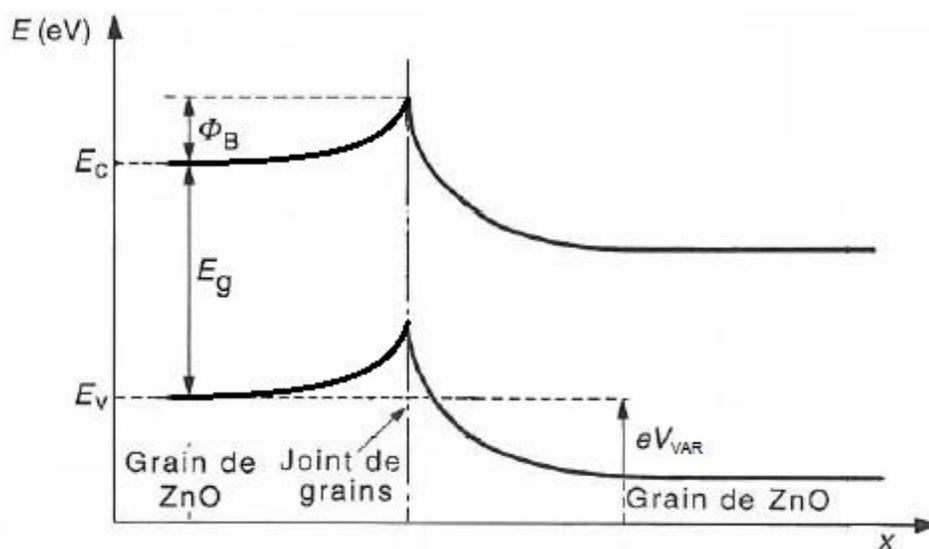


Figure 6 : Modèle de barrière électrostatique sous tension, où $e \cdot V_{VAR}$ est l'énergie acquise par les électrons traversant le joint de grains sous l'influence de la tension V_{VAR} [34]

³ Méthode d'élaboration non précisée

Lorsqu'une tension électrique est appliquée au joint de grains, les niveaux d'énergie de part et d'autre du joint ne sont plus équivalents, ce qui entraîne une diminution de la barrière de potentiel du côté du grain en amont du courant électrique (cf. figure 6).

Quand la tension appliquée s'approche de la tension de seuil, cette barrière de potentiel devient négligeable. Des mécanismes de conduction au travers du joint de grains sont alors activés et la barrière de potentiel n'empêche plus le passage du courant : le comportement électrique est donc contrôlé par la conductivité des grains. Le courant électrique augmente fortement pour une faible modification du champ électrique, du fait de la diminution de la résistivité globale du matériau.

1.3.1 Nature de la barrière de potentiel

Mantas et Baptista [35] expliquent la formation des barrières de potentiel aux joints de grains par deux modèles : le premier rend compte de l'effet des défauts atomiques liés à l'oxydation préférentielle de la surface des grains et le second est basé sur l'apparition d'un équilibre des états électroniques aux interfaces granulaires.

Le premier modèle considère que la barrière de potentiel est due à une différence de concentration en défauts cristallins entre le cœur des grains et les joints de grains [36, 37]. Ce modèle suppose que les défauts de surface sont annihilés par oxydation lors du refroidissement de la céramique, alors que les défauts du cœur y restent figés car ils ne migrent pas jusqu'en surface et ne sont donc pas résorbés. Gupta et Carlson [38] indiquent que ces défauts, chargés positivement, sont principalement des ions de zinc interstitiels (Zn_i^+ , Zn_i^{2+}), des lacunes d'oxygène (V_o^+ , V_o^{2+}) et des dopants en substitution du zinc (D_{Zn}^+). Ils provoquent une sous-stœchiométrie en oxygène dans l'oxyde de zinc, qui donne à l'oxyde de zinc son caractère semi-conducteur. De plus, l'oxydation préférentielle des joints de grains forme localement des états chargés négativement [32] – comme des lacunes en zinc (V_{Zn}^+ , V_{Zn}^{2+}) [38] – qui accentuent l'effet (cf. figure 7a).

Le second modèle considère que l'interface entre deux grains d'oxyde de zinc, semi-conducteurs de type n, se comporte comme un semi-conducteur de type p. Une interface entre deux grains se comporte donc comme une jonction n-p-n et implique un transfert d'électrons entre les grains et la zone d'interface afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique des niveaux de Fermi E_F [39, 40] (cf. figure 7b). Cette déplétion d'électrons dans les grains provoque l'apparition d'une zone de charge d'espace d (figure 7b), responsable de la création, dans les bandes de valence E_V et de conduction E_C , de la barrière de potentiel au joint de grains ϕ_B . Ce modèle est également appelé « doubles barrières de Schottky » du fait de la constitution de deux barrières de type Schottky dos à dos à chaque joint de grains [41]. Dans ce modèle, la largeur de la zone de charge d'espace impacte le coefficient de non-linéarité : plus elle est étroite, plus le coefficient est élevé [20].

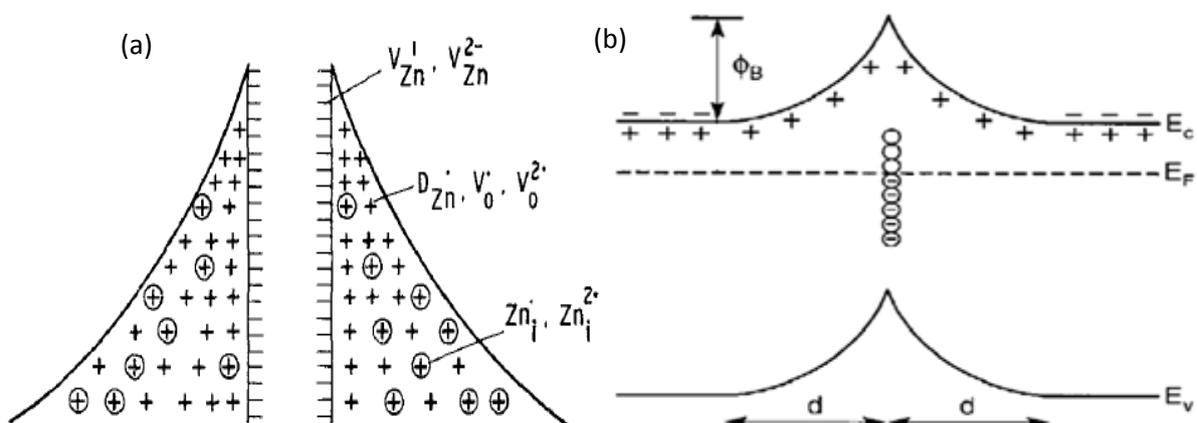


Figure 7 : Modèles des défauts atomiques (a) [38] et de la double barrière de Schottky (b) [42] où E_F est le niveau de Fermi, ϕ_B la barrière de potentiel et d est la zone de charge d'espace

Les tensions de seuil associées aux barrière de potentiel répertoriées dans la littérature par Guy [1] sont généralement comprises entre 2 et 4 V par joint de grains. Toutefois, pour une composition globale fixe⁴, Garino et Rodriguez [3] indiquent que les barrières de potentiel ne sont pas uniformes et peuvent varier entre 3,2 et 3,6 V, en fonction de la composition des joints de grains et de leur état cristallin.

Par ailleurs, Olsson et Dunlop [43] mentionnent qu'il existe également des joints de grains « inactifs », présentant un comportement linéaire et donc des barrières de potentiel négligeables. Les valeurs de barrières de potentiel rapportées dans la littérature sont donc des valeurs moyennes du fait de la variabilité des valeurs d'un joint de grains à l'autre, certains joints possédant même une caractéristique courant-tension purement ohmique.

1.3.2 Mécanismes de conduction

Plusieurs mécanismes pourraient être à l'origine du phénomène de conduction non-linéaire ; à basse tension plusieurs auteurs [9, 20, 44] mentionnent la conduction par effet tunnel au travers du joint de grains ainsi que l'émission thermoïonique.

Avec l'augmentation du champ électrique appliqué aux électrons, Manuel [32] indique que ceux qui traversent la barrière acquièrent une énergie de plus en plus importante. Ce phénomène engendre un accroissement rapide du nombre de porteurs de charges par ionisation d'impact ou par avalanche électronique, fréquemment rencontrée dans les semi-conducteurs. Le principe de fonctionnement est représenté en figure 8.

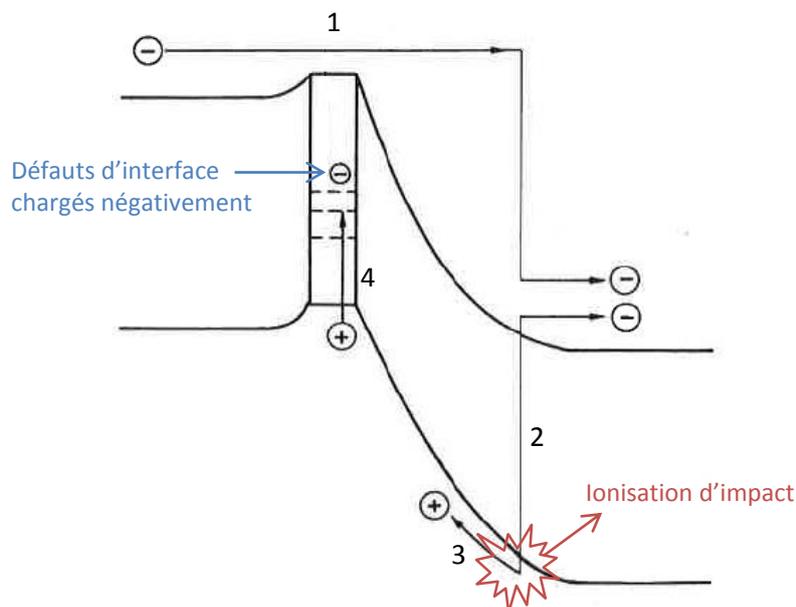


Figure 8 : Mécanisme de conduction au niveau des joints de grains pour un champ électrique supérieur au champ de seuil [32]

Dans ce schéma, la majeure partie du courant traverse le joint de grains (chemin 1) et provoque l'ionisation de certains sites de la bande de valence du grain en aval du courant. Cette ionisation génère des électrons libres \ominus et des trous \oplus . Les premiers contribuent à l'accroissement du courant à champ électrique constant (chemin 2) et les seconds migrent vers le joint de grains (chemin 3) où ils compensent (chemin 4) les défauts chargés négativement qui y sont situés (cf. figure 7a). Selon Clarke [42], cette compensation favoriserait une diminution de la barrière de potentiel du joint de grains, augmentant ainsi d'autant le courant traversant le joint de grains.

⁴ ZnO contenant 0,56 %_{mol} Bi₂O₃, 0,25 %_{mol} CoO, 0,25 %_{mol} MnO, 150 ppm Al³⁺

Par ailleurs, dans le cas d'un dopage avec un élément plus riche en électron (eg. Al^{3+}), des niveaux donneurs ponctuels, situé dans la bande interdite, sont formés. S'ils sont superficiels, donc proches de la bande de conduction, l'impact d'ionisation peut alors affecter l'un de ces niveaux donneurs et provoquer l'apparition d'un électron libre supplémentaire, sans provoquer l'apparition d'un trou dans la bande de conduction, car celui-ci reste piégé dans le niveau donneur ponctuel.

2 Paramètres électriques critiques

Parmi les trois principales caractéristiques électriques détaillées au paragraphe 1.1, des contraintes ne sont imposées que sur le champ de seuil et le paramètre de non-linéarité. L'étude des propriétés électriques se limitera donc à ces deux paramètres, en excluant le courant de fuite, considéré comme suffisamment faible.

2.1 Champ de seuil

Comme indiqué au paragraphe 1.1, le champ de seuil E_S est le champ électrique pour lequel on considère que la varistance change de régime de conduction entre le régime isolant et le régime conducteur non-linéaire.

Il s'agit du principal paramètre étudié : pour une densité de courant de $5 A/cm^2$ sa valeur doit être comprise entre 4 et 4,33 kV/mm. Cette valeur est élevée comparé aux spécifications habituellement rencontrées, car beaucoup de varistances de la littérature ont des champs de seuil de l'ordre de quelques kilovolts par centimètre [8, 17, 21, 45, 46].

Il est généralement admis [1, 3, 5] que le champ de seuil est lié au nombre de joints de grains traversés par le courant et à la valeur de barrière de potentiel de chaque joint de grains, celle-ci dépendant essentiellement de la composition de la céramique.

Cette relation peut être résumée par l'équation suivante dans laquelle E_S et Φ_B représentent respectivement le champ de seuil du matériau et la barrière de potentiel moyenne à chaque joint de grains, N_{JG} est le nombre de joints de grains traversés par le courant et e définit l'épaisseur de matériau traversée par le courant. N_{JG}/e représente donc le nombre de joints de grains traversés par unité de longueur de la varistance.

$$E_S = \Phi_B \cdot N_{JG}/e$$

Ainsi, le champ de seuil est principalement influencé par la taille de grain de la céramique : pour une épaisseur donnée, plus les grains seront de faible taille, plus le nombre de joint de grains – et donc de barrière de potentiel – traversés par le courant par unité de longueur sera élevé.

De ce fait, la taille de grain de la céramique a une grande importance car plus elle est faible, plus le nombre de joints de grains sur le trajet du courant est élevé. Pour les varistances à bas champ de seuil, la taille de grain est de l'ordre de la dizaine de micromètres ; pour les varistances à très haut champ de seuil elle est inférieure au micromètre.

2.2 Coefficient de non-linéarité

Le coefficient de non-linéarité α est le second paramètre d'intérêt. Sa valeur minimum est fixée à 20, mesurée dans la zone de fort courant, autour de $5 A/cm^2$. L'origine microstructurale de ce paramètre est mal connue et toujours discutée. Plusieurs hypothèses sont rappelées ci-dessous.

Matsuoka [7] suppose que le coefficient de non-linéarité est lié à l'épaisseur de la phase intergranulaire : une composition plus riche en dopants totalement ou partiellement insolubles dans l'oxyde de zinc favoriserait donc un coefficient α plus élevé.

Gupta [5] suggère que ce paramètre soit lié à la différence de résistivité entre le cœur du grain et le joint de grains. Il indique qu'un fort coefficient est obtenu lorsque les résistivités des grains et des joints de grains sont respectivement de l'ordre de 1 à 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ et de 10^{12} à 10^{13} $\Omega\cdot\text{cm}$.

Selon Ebrahimizadeh *et al.* [20], le coefficient de non-linéarité est lié à l'uniformité de la microstructure. Ce coefficient serait également amélioré par une zone de déplétion de porteurs aux joints de grains plus étroite (voir figure 7b).

Manuel [32] indique que le coefficient de non-linéarité varie au cours de la transition entre régime isolant et régime conducteur. Il relie cette variation au processus de création de porteurs de charges et à l'affaiblissement de la barrière de potentiel du fait de la capture des porteurs positifs évoqué au paragraphe 1.3.2.

3 Composition détaillée : influence des constituants

Garino et Rodriguez [3] ainsi que Guy [1] indiquent que les varistances actuelles sont principalement constituées d'oxyde de zinc, contenant divers ajouts en proportions variables : bismuth, antimoine, praséodyme, cobalt, manganèse, cuivre, chrome, vanadium, aluminium, sodium.

Les formulations de varistance les plus répandues contiennent des oxydes de bismuth et d'antimoine [33, 45, 47, 48, 49] ; ceux-ci forment avec l'oxyde de zinc les phases spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ et pyrochlore $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ainsi que plusieurs phases riches en bismuth. Ces phases sont généralement situées dans les zones intergranulaires.

Toutefois, dans la suite de ce travail, une composition simplifiée ne comprenant pas d'oxyde d'antimoine est utilisée. Elle est issue des travaux de Dosch et Kimball [50], puis de Lockwood [51], portant sur l'élaboration par voie chimique de varistances à fort champ de seuil. Elle comprend les oxydes de zinc, de bismuth, de cobalt, de manganèse, d'aluminium, ainsi qu'un ajout de sodium. Les proportions des divers ajouts sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

Bi_2O_3	Co	Mn	Al	Na
0,56 % _{mol}	0,25 % _{mol}	0,25 % _{mol}	150 ppm	300 ppm

Tableau 1 : Composition nominale des varistances à fort champ de seuil

Du fait de l'absence d'oxyde d'antimoine, les phases cristallines en présence sont moins complexes et se limitent principalement à l'oxyde de zinc et à une phase riche en bismuth, $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$, essentiellement présente dans les zones intergranulaires.

Une revue des effets attribués aux divers constituants de cette composition est effectuée dans les paragraphes suivants.

3.1 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est le composant majoritaire de la composition. Il ne présente qu'une seule phase cristalline, de structure hexagonale de type wurtzite, jusqu'à son point de fusion à 1975 °C [1, 3]. Dans cette structure le zinc, de degré d'oxydation 2, est dans une coordination tétraédrique et son rayon ionique est de 0,60 Å. Les atomes d'oxygène sont empilés selon une structure hexagonale compacte, les atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques. Il est à noter que, compte-tenu de la stœchiométrie de l'oxyde de zinc, les atomes d'oxygène et de zinc occupent des sites équivalents. Cette structure (cf. figure 9) présente de nombreux sites atomiques inoccupés (tous les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques), permettant une diffusion des défauts et des dopants de taille similaire à celle du zinc (Co, Mn, *etc.*).

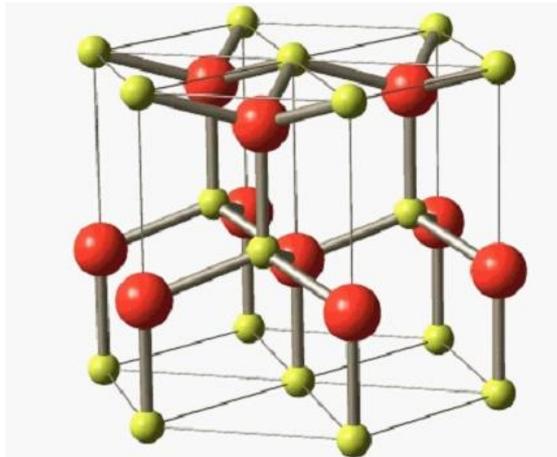


Figure 9 : Représentation de la structure wurtzite de l'oxyde de zinc (O^{2-} en rouge, Zn^{2+} en jaune) [52]

L'oxyde de zinc est naturellement un semi-conducteur de type n à large bande interdite ($E_G \approx 3,2 \text{ eV} - 3,4 \text{ eV}$ à 2 K d'après Zhou *et al.* [31]) du fait d'une sur-stœchiométrie en zinc : des atomes de zinc métallique sont situés en position interstitielle ou sur les défauts du réseau (*e.g.* lacune d'oxygène) [38]. La présence de défauts minoritaires accepteurs (lacunes de zinc) a également été mise en évidence.

Ebrahimizadeh *et al.* [20] reportent que le ZnO pur peut avoir un comportement non-linéaire. Ce phénomène est expliqué par la taille nanométrique de la poudre utilisée : plus réactive, la céramique est plus oxydée aux joints de grains et l'oxygène en excès provoque la formation d'une barrière de potentiel.

D'après une étude théorique, Van de Walle [53] ne relie pas le caractère semi-conducteur de l'oxyde de zinc à ses défauts intrinsèques (notamment les atomes de zinc interstitiel) car ils occupent des niveaux d'énergie trop profonds, mais à des impuretés d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène se lieraient aux atomes d'oxygène du réseau, formant des entités $(HO)^{\cdot-}$ qui produisent des niveaux d'énergie superficiels. La présence d'hydrogène dans l'oxyde de zinc est expliquée par l'abondance de cet élément et la difficulté de l'écarter de toute synthèse.

Cette étude est confortée par celle de Zhou *et al.* [31] qui indique l'existence d'hydrogène dans le l'oxyde de zinc pur après synthèse par coprécipitation et la diminution de la résistivité de l'oxyde de $20 \Omega \cdot \text{cm}$ à $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ lors de l'implantation ionique de H_2^+ , signe de l'augmentation du nombre de porteur de charges dans le matériau.

3.2 Oxyde de bismuth

Garino et Rodriguez [3] suggèrent que le rôle principal de l'oxyde de bismuth est d'enrichir les joints de grains en oxygène : Bi_2O_3 contribuerait ainsi à la formation des barrières de potentiel. Il présente plusieurs phases cristallines [54, 55, 56], ainsi que des phases métastables, parmi lesquelles :

- La phase α , monoclinique, est stable jusqu'à $720 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La phase δ , cubique, est stable entre $720 \text{ }^\circ\text{C}$ et fond à $825 \text{ }^\circ\text{C}$.
- La phase β , quadratique et métastable, est issue du refroidissement de la phase δ ou de la trempe à partir de l'état liquide. L'existence de phases β sous-oxygénées a également été reportée.
- La phase γ , cubique centrée et métastable, est formée par trempe de la phase δ .

Cet oxyde diminue également la température de frittage de l'oxyde de zinc du fait de la formation d'un composé défini, constituant avec l'oxyde de zinc un mélange eutectique qui fond à basse température (738 °C, cf. figure 10, diagramme de phases proposé par Guha *et al.* [57]).

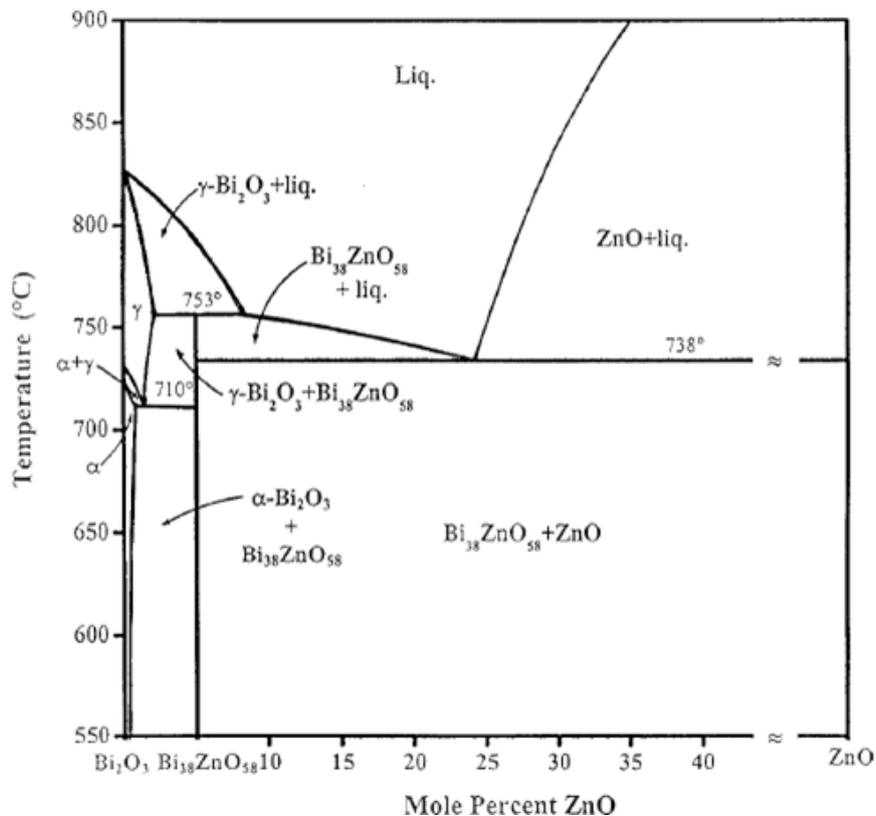


Figure 10 : Diagramme de phase du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [57]

(α : solution solide monoclinique basse température, γ : solution solide cubique centrée haute température)

Cet ajout provoque donc l'apparition de mécanismes de frittage en phase liquide, qui modifient fortement le comportement au frittage de l'oxyde de zinc. La composition de cette phase a été longtemps discutée [58, 59], mais celle actuellement acceptée est $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$. Ce composé ne présenterait pas de solubilité dans ZnO ni dans Bi_2O_3 . Selon Garino et Rodriguez [3], la phase cubique $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ aurait souvent été confondue avec la phase cubique $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, du fait de la similarité des structures cristallines de ces deux composés. La différence entre les deux phases peut être effectuée en comparant les paramètres de maille : 10,26 Å pour $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et 10,20 Å pour le composé mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$.

Tanaka *et al.* [60] ont mesuré la répartition du bismuth par spectroscopie d'électrons Auger : celui-ci est essentiellement présent au joint de grains et ne pénètre pas dans l'oxyde de zinc après un traitement thermique de frittage de 2 h à 1200 °C sous air⁵.

L'influence de la teneur en Bi_2O_3 est étudiée par Garino et Rodriguez [3] avec des concentrations allant de 0,25 à 0,56 %_{mol}. Dans cette étude, la teneur en dopants Mn et Co est fixée à 0,25 %_{mol} et 300 ppm de sodium sont ajoutées ; les propriétés de ces céramiques sont évaluées après de 2 h frittage entre 675 et 825 °C. Les teneurs inférieures à 0,3 %_{mol} de Bi_2O_3 limitent le frittage de l'oxyde de zinc et rendent le matériau plus sensible à la variation d'autres paramètres (température et durée de frittage, mode de mélange, taux d'impureté, *etc.*). Inversement, l'augmentation de la teneur en Bi_2O_3 améliore la densification pour toutes les températures de frittage, sans influencer la taille de grain et provoque également la diminution de la température de début de retrait. L'amélioration de la densité (de 70 à 95 % de D_{Th}) et la limitation de la croissance granulaire à un diamètre

⁵ Céramique préparée par mélange de poudre (0,5 %_{mol} Bi_2O_3 , 0,5 %_{mol} CoO et 0,5 %_{mol} MnO)

submicronique (environ 800 nm) ont également été rapportés par Dosh et Kimball [50] pour des teneurs d'oxyde de bismuth comprises entre 0,16 et 0,56 %_{mol}. L'augmentation du taux d'oxyde de bismuth jusqu'à 0,56 %_{mol} se traduisant par une augmentation de la robustesse du procédé (propriétés moins sensibles aux aléas de l'élaboration), cette teneur sera retenue par la suite.

Dans l'étude de Garino et Rodriguez [3], la poudre d'un échantillon contenant 0,56 %_{mol} d'oxyde de bismuth⁶ est analysée par DRX *in situ* au cours d'un traitement thermique jusqu'à 825 °C. Elle présente initialement deux phases : une « bismuthite » Bi₂O₂CO₃ quadratique et l'oxyde de zinc ZnO. À 400 °C, la bismuthite se décompose en β-Bi₂O₃, puis cet oxyde réagit avec l'oxyde de zinc vers 700 °C pour former le composé mixte ZnBi₃₈O₅₈, qui reste présent même après refroidissement. Vers 800 °C, le signal attribué au composé mixte diminue fortement, peut-être du fait de sa liquéfaction. Son amorphisation peut être envisagée, Luo et al. ayant mis en évidence l'existence de phases amorphes à certains joints de grains [61].

Par ailleurs pour cette même composition, Garino et Rodriguez [3] notent que la densification de la céramique débute autour de 700 °C. Cette gamme de température correspondant à l'apparition du composé mixte, ils en concluent que la formation de cette phase est probablement l'une des conditions requises pour provoquer la densification.

3.3 Cobalt et Manganèse

D'après Guy [1], ces deux éléments forment des solutions solides avec l'oxyde de zinc en se substituant aux atomes de zinc.

Plusieurs auteurs s'accordent sur les effets similaires du cobalt et du manganèse [3, 7, 20, 31] : ils augmentent le coefficient de non-linéarité et limitent l'évaporation du bismuth au-delà de 1250 °C, possiblement du fait de l'apparition d'oxydes mixtes Bi/Co et Bi/Mn. Ce second effet permet d'éviter la dé-densification et la dégradation des propriétés électriques lors des frittages à haute température.

Dosch et Kimball [50] indiquent que pour des teneurs en cobalt et en manganèse croissantes, comprises entre 0,005 et 0,5 %_{mol}⁷, une diminution de champ de seuil est observée.

Zhou *et al.* [31] présentent des mesures de résistivité des grains et de joints de grains effectuées par spectroscopie d'impédance complexe⁸ pour des dopages de 0,08 %_{mol} de cobalt et de manganèse. Cette méthode permet en effet de distinguer les contributions à la conduction des différentes zones de la céramique (grains et joints de grains). L'ajout de cobalt augmente la résistance des grains de 53 % (de 322 Ω à 492 Ω) et l'ajout de manganèse la multiplie par plus de 20 (de 322 Ω à 6,97 kΩ). Le constat est similaire pour la résistance électrique des joints de grains : pour ces mêmes teneurs, elle est augmentée de près de 3 fois (425 Ω à 1,22 kΩ) pour le cobalt et multipliée par 74 (425 Ω à 31,5 kΩ) pour le manganèse.

Cet effet est expliqué par Savary [6] : l'ajout de cobalt et de manganèse diminue la concentration en zinc interstitiel dans l'oxyde de zinc ; cette diminution entraîne celle du nombre de défauts donneurs, donc de la densité de porteurs de charge et diminue ainsi la conductivité.

L'augmentation préférentielle de la résistivité des joints de grains accroît la différence de résistivité entre les grains et les joints de grains. Cet effet pourrait expliquer l'augmentation de la non-linéarité lors de l'ajout du cobalt et du manganèse car ce paramètre électrique pourrait être influencé par la différence de conductivité des grains et des joints de grains [5].

⁶ Contenant également les 0,25 %_{mol} de Co et Mn et l'ajout de 300 ppm de Na mentionnés précédemment

⁷ Préparation par coprécipitation (0,56 %_{Mol} Bi₂O₃) et frittage 16 h entre 675 et 740 °C

⁸ Préparation par coprécipitation, frittage 3 h à 1350 °C et trempe à l'air

3.3.1 Cobalt

Peiteado [19] a étudié la diffusion du cobalt dans l'oxyde de zinc à l'aide de couples de diffusion, constitués de deux compacts de poudre de ZnO et de CoO mis en contact. Ces couples sont traités thermiquement entre 600 et 1000 °C pendant 12 h et la profondeur de diffusion de chaque élément est analysée par EDS.

La diffusion du cobalt dans l'oxyde de zinc se produit à des températures comprises entre 700 et 900 °C. Dans cette gamme de température, l'oxyde de cobalt se trouve en phase spinelle Co_3O_4 , dont les ions Co^{2+} diffusent facilement dans l'oxyde de zinc ; selon les auteurs, les ions Co^{3+} ne diffusent pas car ils ne sont pas stables dans la coordination tétraédrique imposée par l'oxyde de zinc. En dessous de 700 °C et au-dessus de 900 °C, le cobalt se trouve sous forme de monoxyde de cobalt CoO, dont la stabilité empêche la migration des ions Co^{2+} dans l'oxyde de zinc.

La diffusion de Zn dans l'oxyde de cobalt est quant à elle uniquement gouvernée par la température et est activée à partir de 800 °C.

Peiteado [19] a étudié la possibilité de stabiliser la solution solide par un procédé d'élaboration par coprécipitation d'oxyde de zinc contenant 1 %_{mol} d'oxyde de cobalt. La poudre ainsi obtenue est calcinée à 400 °C. La répartition du cobalt dans l'oxyde de zinc est mesurée par EDS et microscopie électronique. Avant frittage, elle comporte deux tailles de grain et est composée d'une seule phase cristalline, constituée d'une solution solide de 1 %_{mol} de CoO dans l'oxyde de zinc. Des teneurs en oxyde de cobalt jusqu'à 20 %_{mol} ont été étudiées mais leurs résultats ne sont pas présentés dans l'étude. L'auteur conclue toutefois qu'une seule phase, constituée d'une solution solide, est formée pour toutes les compositions étudiées.

Aucune modification de composition n'est notée après un frittage de 2 heures à 1100 °C et l'oxyde de cobalt ne semble pas ségréger aux joints de grains. Ceci indique que la coprécipitation de Co et Zn permet d'obtenir une solution solide stable du cobalt dans l'oxyde de zinc sans précipitation de monoxyde de cobalt, même en dehors de la gamme 700 – 900 °C.

Par ailleurs, Tanaka *et al.* [60] ont mesuré la répartition du cobalt dans l'oxyde de zinc⁹ par spectroscopie d'électrons Auger. Ce dopant n'a pas pu être détecté et cette absence de signal est attribuée à la formation d'une solution solide très homogène du cobalt dans l'oxyde de zinc, ce qui est cohérent avec les observations de Peiteado [19].

3.3.2 Manganèse

De même que pour le cobalt, Peiteado [19] a étudié la diffusion du manganèse dans l'oxyde de zinc à l'aide de couples de diffusion, constitués de deux compacts de poudre de ZnO et de MnO_2 mis en contact. Ces couples sont traités thermiquement entre 600 et 1000 °C pendant 12 h et la profondeur de diffusion de chaque élément est analysée par EDS.

En dessous de 700 °C, aucune diffusion significative n'est observée entre les deux matériaux. À partir de 700 °C, le MnO_2 est réduit en Mn_2O_3 , ce qui active l'inter-diffusion des deux composés. Toutefois, aucune solution solide stable ne se forme : une phase de type spinelle de composition variable – $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ – est formée. Cette phase constitue une barrière de diffusion pour les ions Zn^{2+} comme pour les ions Mn^{3+} , ce qui arrête le processus de diffusion.

Peiteado [19] a ensuite étudié la possibilité de former une solution solide par le procédé d'élaboration par coprécipitation mentionné au paragraphe précédent. Une poudre d'oxyde de zinc contenant entre 1 et 20 %_{mol} d'oxyde de manganèse est élaborée et calcinée à 400 °C. La répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc est mesurée par EDS et microscopie électronique. Avant frittage, elles comportent deux tailles de grains. Les gros grains d'environ 600 nm sont composés d'oxyde de

⁹ Préparation par mélange de poudre (0,5 %_{mol} Bi_2O_3 , 0,5 %_{mol} CoO et 0,5 %_{mol} MnO) et frittage de 2 h à 1200 °C

zinc. Les petits grains d'environ 100 nm sont composées de la phase de type spinelle, contenant une proportion de zinc et de manganèse variable. Cette phase $Zn_xMn_{3-x}O_4$ est celle observée lors des expériences d'inter-diffusion de MnO_2 et de ZnO et sa composition exacte dépend de la composition initiale du mélange et du traitement thermique effectué.

À l'issue de 2 à 12 h d'un traitement thermique entre 400 et 1300 °C, aucune modification de composition n'est observée : seule la taille de grain évolue. Ainsi, selon Peiteado, l'obtention d'une solution solide du manganèse dans l'oxyde de zinc est très complexe, car une structure de type spinelle se forme préférentiellement entre les oxydes de zinc et de manganèse. Il estime qu'une solution solide pourrait être formée si l'état d'oxydation Mn^{2+} pouvait être obtenu.

Tanaka *et al.* [60] ont mesuré la répartition du manganèse dans l'oxyde de zinc¹⁰ par spectroscopie d'électrons Auger. Selon cette étude, ce dopant se concentre essentiellement aux joints de grains et pénètre dans l'oxyde de zinc sur environ 30 nm de profondeur.

De plus, Han *et al.* [62] indiquent que pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,6 %_{mol} dans l'oxyde de zinc¹¹, aucune phase secondaire ne se forme après un traitement thermique de 2 h à 1200 °C.

L'élaboration d'une solution solide de manganèse dans l'oxyde semble donc difficile, mais pas impossible, à obtenir : des différences entre les études présentées ici sont notables. Ainsi le co-dopage en cobalt et en manganèse (0,5 %_{mol} chacun) de l'étude de Tanaka *et al.* pourrait être à l'origine de la bonne solubilité du manganèse ; par ailleurs, les faibles teneurs en manganèse employées par Tanaka *et al.* et Han *et al.* pourraient modifier les équilibres dans le matériau et favoriser l'obtention d'une solution solide.

3.4 Aluminium

D'après Bernik et Daneu [21], l'ajout de 100 à 5000 ppm d'ions Al^{3+} , sous forme de nitrate, à une céramique à base de ZnO ¹² limite fortement la croissance granulaire et diminue simultanément la barrière de potentiel des joints de grains. Ces deux effets sont antagonistes mais résultent globalement en l'augmentation du champ de seuil pour des concentrations en ions Al^{3+} inférieures à 700 ppm et à une relative stagnation au-delà.

Dans le cadre de l'élaboration de varistances à fort champ de seuil¹³, Kimbal et Doughty [23] préconisent l'ajout d'au moins 100 ppm d'ions Al^{3+} , ayant pour effet de diminuer la taille de grain de 3 μm à 500 nm. Cette diminution de taille de grain – également observée par Rahaman *et al.* [63] – provoque l'augmentation du champ de seuil : pour la composition sans aluminium, celui-ci est inférieur à 1,5 kV/mm, il augmente jusqu'à environ 4,5 kV/mm en présence de 150 ppm d'ions Al^{3+} . Pour la même composition, Gardner *et al.* [64] indiquent qu'une teneur comprise entre 125 et 200 ppm d'ions Al^{3+} est requise pour obtenir des champs de seuil supérieurs à 3 kV/mm.

L'effet de l'aluminium sur le coefficient de non-linéarité est également mis en évidence : celui-ci s'accroît de 15 à 35 pour un ajout d'au moins 50 ppm d'ions Al^{3+} selon Kimbal et Doughty [23] ; cette gamme de valeurs correspond aux coefficients de non-linéarité (20 à 35) mesurées par Gardner *et al.* entre 1 et 10 A/cm² pour des teneurs en ions Al^{3+} de 125 à 200 ppm [64]. Bernik et Daneu [21] observent également un accroissement de la non-linéarité jusqu'à une concentration de 250 ppm ($\alpha > 45$) et une diminution au-delà.

¹⁰ Préparation par mélange de poudre (0,5 %_{mol} Bi_2O_3 , 0,5 %_{mol} CoO et 0,5 %_{mol} MnO) et frittage de 2 h à 1200 °C

¹¹ Préparation par mélange de poudres : ZnO et $Mn(NO_3)_2$

¹² Préparation par mélange de poudres (0,9 %_{mol} Bi_2O_3 , 1,75 %_{mol} Sb_2O_3 , 0,6 %_{mol} Co_3O_4 , 0,15 %_{mol} Mn_3O_4 , 0,8 %_{mol} NiO et 0,8 %_{mol} Cr_2O_3) et frittage de 2 h à 1200 °C

¹³ Préparation par coprécipitation à partir de chlorures (0,25 %_{mol} CoO et 0,25 %_{mol} MnO) et de nitrate (0,56 %_{mol} Bi_2O_3) et frittage de 16 h à 732 °C

Une amélioration de la densification est également mentionnée par Gardner et Lockwood [65], ainsi que par Rahaman *et al.* [63].

Par ailleurs, Carlson et Gupta [5, 66] précisent que l'ajout de 0,02 à 1 % en masse d'alumine à une composition ternaire de varistances ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃¹⁴ permet également de retarder l'apparition de la zone de saturation : ce dopant permet ainsi d'étendre la zone de non-linéarité et donc d'assurer une protection électrique pour des densités de courant plus importantes.

Zhou *et al.* [31] proposent une explication à l'augmentation du coefficient de non-linéarité en présence d'aluminium. Ils notent qu'un ajout d'aluminium à l'oxyde de zinc pur¹⁵, dosé à de 363 ppm, augmente sa conductivité d'un facteur supérieur à 20 du fait de l'apparition de niveaux donneurs superficiels, proches de la bande de conduction dans la bande interdite. Ceux-ci augmentent ainsi la densité de porteurs de charge lors de l'avalanche électronique ayant lieu au début de la zone non-linéaire : ils fournissent des électrons supplémentaires dans la bande de conduction qui augmentent la conductivité et donc la non-linéarité de la conduction.

Ces quelques exemples montrent que, dans de nombreuses compositions, l'ajout d'une faible quantité d'aluminium permet d'améliorer les caractéristiques des varistances obtenues. On observe :

- une diminution de la taille de grain qui entraîne une augmentation du champ de seuil ;
- une augmentation du coefficient de non-linéarité et extension de la zone non-linéaire vers les forts courants ;
- une augmentation de la densité.

3.5 Sodium

Gardner *et al.* [64] préconisent l'ajout de sodium dans les compositions de varistances à fort champ de seuil frittées à basse température¹⁶ pour son effet sur la stabilité électrique des varistances. Après un essai de dégradation isotherme de 5 minutes à une densité de courant de 2 à 2,5 A/cm², les varistances contenant une concentration supérieure à 130 ppm d'ions Na⁺ ne subissent aucune diminution du champ de seuil. La dégradation sous l'effet du champ électrique est expliquée par la migration des ions Zn²⁺ interstitiels via les sites interstitiels vides. Peu d'éléments sur la cristallographie du sodium dans l'oxyde de zinc sont disponibles, toutefois Gupta *et al.* [38, 67] expliquent l'effet du sodium sur cette dégradation par deux phénomènes :

- le remplacement des ions Zn²⁺ interstitiels par les ions Na⁺, qui entraîne la réduction de la concentration en ions Zn²⁺ interstitiels ;
- l'insertion des ions Na⁺ dans les sites interstitiels vides, provoquant le blocage de la migration des ions Zn²⁺ restants.

Toutes les compositions ultérieurement étudiées par Lockwood [51] contiennent 300 ppm de sodium afin d'améliorer la tenue sous champ électrique des varistances.

Peiteado *et al.* [16] ont étudié les effets d'ajouts, sous forme de bicarbonate, de 100 à 10 000 ppm d'ions Na⁺ dans une composition ternaire de varistance ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, frittée à haute température¹⁷. Ils notent essentiellement des effets néfastes : une diminution de la densification est notée dès 1 000 ppm et un fort accroissement de la taille de grain est observé pour un ajout de 10 000 ppm d'ions Na⁺. Ces modifications structurales sont attribuées à une modification du

¹⁴ Composition détaillée et cycle de frittage non-communicés

¹⁵ Préparation par coprécipitation à partir d'acétates et frittage de 2 h à 1000 °C puis de 3 h à 1350 °C

¹⁶ Préparation par coprécipitation à partir de chlorures (0,25 %_{mol} CoO et 0,25 %_{mol} MnO) et de nitrate (0,56 %_{mol} Bi₂O₃) et frittage de 16 h à 732 °C

¹⁷ Préparation par mélange de poudres dans des proportions non communiquées et frittage de 4 h entre 1140 et 1220 °C

comportement de la phase riche en bismuth (probablement $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$), liée à l'incorporation du sodium, également rapportée par Hammeter et Voigt [68]. Par ailleurs, une diminution du champ de seuil et du coefficient de non-linéarité – ainsi qu'un accroissement du courant de fuite – sont rapportés dès 100 ppm d'ions sodium ajoutés.

L'ajout d'une faible quantité de sodium à la composition des varistances a été peu étudié et semble avoir des effets antagonistes : d'une part, cet ajout améliore la tenue sous fort champ électrique, mais d'autre part, une teneur trop importante a des effets négatifs sur les caractéristiques structurales et les propriétés électriques. Il est par ailleurs, généralement connu pour être un fondant dans les céramiques et pourrait donc permettre d'abaisser la température de frittage du matériau.

Il faut cependant garder à l'esprit que l'étude de Peiteado *et al.* [16] a été réalisée sur une composition et dans des conditions d'élaboration très différentes de celles employées au CEA, qui s'inspire fortement des travaux de Gardner *et al.* [64] et de Lockwood [51]. L'ajout de sodium sera donc conservé dans notre composition, tout en gardant à l'esprit ses effets négatifs potentiels.

3.6 Récapitulatif de la composition retenue

Pour résumer, la composition retenue (cf. tableau 1) conduit principalement à l'obtention de deux phases cristallines : l'oxyde de zinc de structure wurtzite, majoritaire, et une phase cubique mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$.

L'oxyde de zinc pur peut dans certains cas présenter un effet varistance (*e.g.* pour des poudres nanométriques), mais celui-ci est de mauvaise qualité (faibles champ de seuil et non-linéarité, manque de stabilité électrique). L'ajout de constituants supplémentaires permet de former plus facilement cet effet, de le stabiliser et d'en maîtriser les paramètres.

La phase mixte est formée à basse température par la réaction entre les oxydes de zinc et de bismuth. Cette réaction se produit généralement vers 700 °C, mais un ajout de sodium pourrait diminuer cette température vers 600 °C. L'ajout d'une quantité d'oxyde de bismuth supérieure à 0,5 %_{mol} permet de s'assurer une certaine indépendance vis-à-vis d'autres paramètres d'élaboration, tels que la sensibilité aux impuretés et améliore la densification du matériau. La teneur de 0,56 %_{mol} en oxyde de bismuth est retenue pour cette composition.

Le cobalt et le manganèse ont pour effet d'accroître la non-linéarité des varistances, probablement par l'augmentation préférentielle de la résistivité des joints de grains, mais diminuent également sa tension de seuil. Leur comportement microstructural est toutefois différent, puisque le cobalt forme facilement une solution solide avec l'oxyde de zinc, alors que la solubilité du manganèse semble dépendre des conditions d'élaboration, celui-ci formant préférentiellement une phase spinelle $\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ avec l'oxyde de zinc. La faible proportion de 0,25 %_{mol} devrait permettre d'atteindre une non-linéarité suffisante, tout en limitant l'effet sur le champ de seuil.

L'ajout d'une faible quantité d'aluminium (150 ppm) limite très fortement la croissance granulaire et favorise ainsi l'accroissement du champ de seuil. De plus, il augmente le coefficient de non-linéarité par dopage de l'oxyde de zinc, pour lequel il se comporte comme un donneur d'électron : il augmente le nombre de porteurs de charge disponibles pour les phénomènes d'ionisation d'impact ou d'avalanche électronique ayant lieu lors de la conduction non-linéaire.

Une faible quantité de sodium est retenue : 300 ppm de cet ajout permettent d'améliorer la stabilité électrique des varistances, mais semblent négatifs pour la densification et la taille de grain. Toutefois ces deux effets négatifs ont uniquement été reportés pour des traitements thermiques de frittage à haute température. Une évaluation de l'impact de cet ajout sur les caractéristiques structurales des matériaux élaborés dans cette étude sera donc nécessaire.

4 Méthodes d'élaboration de la poudre

4.1 Préparation par métallurgie des poudres

Les varistances sont généralement élaborées par une voie céramique conventionnelle [16, 21, 60, 34], impliquant un mélange des oxydes constitutifs par broyage humide. L'homogénéisation des constituants peut être améliorée par l'ajout d'étapes supplémentaires telles que la dispersion par ultrasons, le chamottage du mélange ou encore son tamisage. La poudre est ensuite mise en forme par pressage et frittée à haute température (1000°C – 1300°C). Les étapes les plus couramment utilisées dans ce procédé sont représentées dans le diagramme de la figure 11.

Les propriétés électriques des varistances dépendent très fortement des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs (morphologie, répartition granulométrique, impuretés...). Or ce procédé classique ne permet pas un bon contrôle de ces paramètres [1, 30]. Par ailleurs, la recherche d'un champ de seuil élevé requière une microstructure très fine après frittage, qui peut être obtenue par frittage à basse température de poudres nanométriques. De nouvelles méthodes d'élaboration ont donc été développées afin de permettre une meilleure maîtrise des caractéristiques de la poudre.

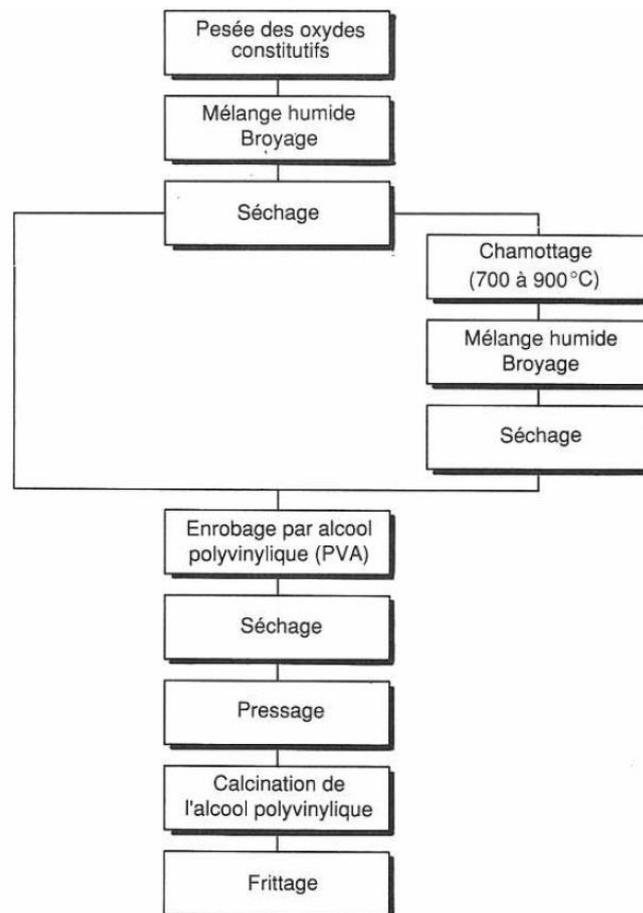


Figure 11 : Procédé classique d'élaboration de varistances céramiques [34]

4.2 Procédés alternatifs

Des procédés alternatifs d'élaboration de poudres varistance sont très étudiés dans la littérature scientifique. Ceux-ci permettent généralement d'obtenir une composition et une structure microscopique de poudre mieux contrôlées que le procédé d'élaboration classique. Elles sont plus fines, plus homogènes et plus réactives au frittage et nécessitent donc des traitements thermiques à des températures moins élevées (675°C – 740°C) [69] tout en présentant des densités finales plus importantes.

Les principaux procédés non-conventionnels rencontrés dans la littérature sont listés ci-après : coprécipitation [69], voie sol-gel [70], imprégnation [71], synthèse par combustion [72], pyrolyse de solution [73], décomposition par micro-ondes [74], broyage mécanique intensif [75], synthèse en microémulsion [76].

Furtado *et al.* [8] ont comparé trois méthodes d'élaboration¹⁸ alternatives :

- l'imprégnation des dopants sur l'oxyde de zinc par séchage d'une solution de sels métalliques ;
- la précipitation homogène de sels métalliques par évaporation d'une solution précurseur ;
- la coprécipitation d'oxalates par l'ajout d'acide oxalique à une solution de sels métalliques.

La troisième méthode est suivie d'une filtration afin de récupérer le précipité. Les poudres ainsi obtenues sont calcinées et broyées puis mises en forme et frittées 2h à 1250 °C.

La poudre obtenue par coprécipitation présente des particules de forme plus régulière que les deux premières méthodes et conduit à l'obtention des propriétés électriques les plus élevées ($E_s \approx 4$ kV/cm, $\alpha \approx 40$). Les caractéristiques les moins attractives sont associées à la technique par imprégnation.

La méthode par coprécipitation a été retenue par Dosch et Kimball [50] pour la production de varistances à fort champ de seuil et est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.3 Préparation par précipitations successives

Le procédé décrit par Dosch et Kimball [50] comporte deux étapes. L'oxyde de zinc dopé au manganèse et cobalt est d'abord formé par coprécipitation de ces trois éléments. Puis l'oxyde de bismuth est ajouté par précipitation à la surface des grains et calcination d'un sel de bismuth.

Cette élaboration en deux étapes permet de produire une poudre ayant une microstructure similaire à celle des céramiques frittées : le manganèse et le cobalt se trouvent en solution solide dans l'oxyde de zinc et l'oxyde de bismuth se répartit aux joints de grains. Cette répartition maîtrisée des dopants favorise le frittage à basse température et limite ainsi la croissance granulaire par rapport à la coprécipitation simultanée de tous les composants [77].

La méthode de synthèse de l'oxyde de zinc dopé utilisée dans ce procédé comporte deux étapes. Dans un premier temps, des hydroxydes sont précipités par ajout d'une base forte (soude, ammoniacque, *etc.*) à un mélange de sels métalliques (chlorures, nitrates, acétates, sulfates, *etc.*). Puis un ajout d'acide oxalique permet la dissolution et la reprécipitation des ions métalliques sous forme d'oxalates. Après ces différents ajouts, les suspensions obtenues sont agitées respectivement 2 minutes et jusqu'à pH 8, soit environ 45 minutes [50]. Les poudres sont ensuite filtrées, lavées à l'eau et à l'acétone, afin d'éliminer un maximum d'impuretés, puis séchées.

Ce processus en deux étapes est discuté et justifié par Dosch *et al.* [77]. Ces auteurs rapportent qu'à l'issue du seul ajout de soude, le précipité obtenu est difficile à manipuler (lavages et filtrations peu efficaces) et qu'il forme des agglomérats durs après calcination, impliquant une étape supplémentaire de broyage avant le frittage. De plus, les hydroxydes possèdent de multiples formes allotropiques et les réactions mises en jeu sont mal comprises du fait de leur complexité, ce qui impacte la maîtrise et la reproductibilité du procédé.

Inversement, la précipitation directe d'oxalates par ajout d'acide oxalique à une solution de sels métalliques permet d'obtenir de façon reproductible une poudre fine et aisée à manipuler. De plus, les oxalates possèdent une chimie moins complexe que celle des hydroxydes, ce qui favorise la

¹⁸ Composition visée : 1 %_{mol} Pr₆O₁₁, 1 %_{mol} CO₃O₄, 0,2 %_{mol} B₂O₃, 0,2 %_{mol} CaO et 0,01 %_{mol} Al₂O₃

maîtrise du procédé. Cependant, la poudre ainsi synthétisée présente une mauvaise aptitude au frittage, conduisant à des propriétés électriques inacceptables pour les applications à fort champ de seuil.¹⁹

Selon Dosch *et al.* [77], la combinaison de ces deux procédés de précipitation permet d'obtenir une poudre conservant la morphologie des hydroxydes et leur capacité au frittage tout en préservant la facilité de manipulation et la bonne reproductibilité liée à la précipitation des oxalates.

Une étude de Gadacz *et al.* [78] discute de l'influence de deux types de sels métalliques (chlorures ou nitrates)²⁰ : après frittage à 730 °C pendant 16 h, les céramiques élaborées à partir de nitrates ont de plus petits grains²¹ et un champ de seuil plus élevé que celles issues de chlorures. La voie nitrate conduit toutefois à des densités plus faibles. Les précurseurs de type chlorures sont retenus car le champ de seuil mesuré est plus proche des valeurs souhaitées et leur densité est plus élevée.

Type de sel	Densité relative	Taille de grain	Champs de seuil
Nitrates	80 %	500 nm	7 kV/mm
Chlorures	90 %	900 nm	4 kV/mm

Tableau 2 : Influence du sel précurseur utilisé lors de la synthèse par précipitation d'hydroxydes et reprécipitation d'oxalates sur les propriétés du matériau [78]

L'influence de la nature de la base (soude ou ammoniacque) utilisée pour la précipitation des hydroxydes²² a été évaluée par Dosch et Kimball [50]. L'emploi de soude conduit, après frittage à 850 °C pendant 4 h, à une densification plus importante, une taille de grain plus faible et un champ de seuil plus élevé que l'utilisation d'ammoniacque. De même que précédemment, la soude est retenue comme précipitant initial car elle permet d'atteindre des champs de seuil et des densités plus importantes à traitement thermique équivalent.

Précipitant	Densité relative	Taille de grain	Champs de seuil
Soude	95 %	800 nm	2,5 kV/mm
Ammoniacque	85 %	1000 nm	1,6 kV/mm

Tableau 3 : Influence de la base utilisée lors de la synthèse par précipitation d'hydroxydes et reprécipitation d'oxalates sur les propriétés du matériau [50]

Par la suite, Kimball et Doughty [23] préconisent les ajouts d'aluminium à hauteur de 150 ppm lors de l'étape de formation de l'oxyde de zinc. Lockwood [51] mentionne l'ajout de 300 ppm de sodium par imprégnation d'oxalate de sodium sur la poudre ZnO-Bi₂O₃, dans l'objectif d'améliorer la stabilité électrique. L'étape de séchage est réalisée par trempage dans l'azote liquide et sublimation de l'eau : cette méthode permet d'éviter la formation d'agglomérats lors du séchage de la suspension.

Afin d'améliorer la reproductibilité du procédé et limiter l'intégration d'impuretés dans la poudre d'oxyde de zinc, Gardner et Lockwood [65] ont proposé de solubiliser les sels précurseurs et de filtrer et titrer les solutions ainsi obtenues. Ceci permet l'élimination des impuretés insolubles présentes dans les précurseurs et un meilleur contrôle des quantités de matière mise en œuvre, notamment du fait de l'hygroscopie de certains sels, rendant les pesées incertaines.

Un schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé retenu figure en page suivante. Ce procédé comporte de nombreuses étapes de synthèse, qui permettent de répartir les constituants à l'emplacement désiré dans la céramique frittée : les dopants tels que le manganèse, le cobalt et

¹⁹ Données non précisées dans le document

²⁰ Base forte utilisée pour la précipitation des hydroxydes : soude ; composition : 0,56 %_{mol} Bi₂O₃, 0,25 %_{mol} CoO, 0,25 %_{mol} MnO

²¹ Mesurée sur 40 grains par la méthode des interceptions linéaires

²² Précurseurs métalliques utilisés : chlorures ; composition : 0,56 %_{mol} Bi₂O₃, 0,5 %_{mol} CoO, 0,5 %_{mol} MnO

l'aluminium sont inclus au cœur de l'oxyde de zinc, alors que l'oxyde de bismuth et le sodium sont répartis aux joints de grains.

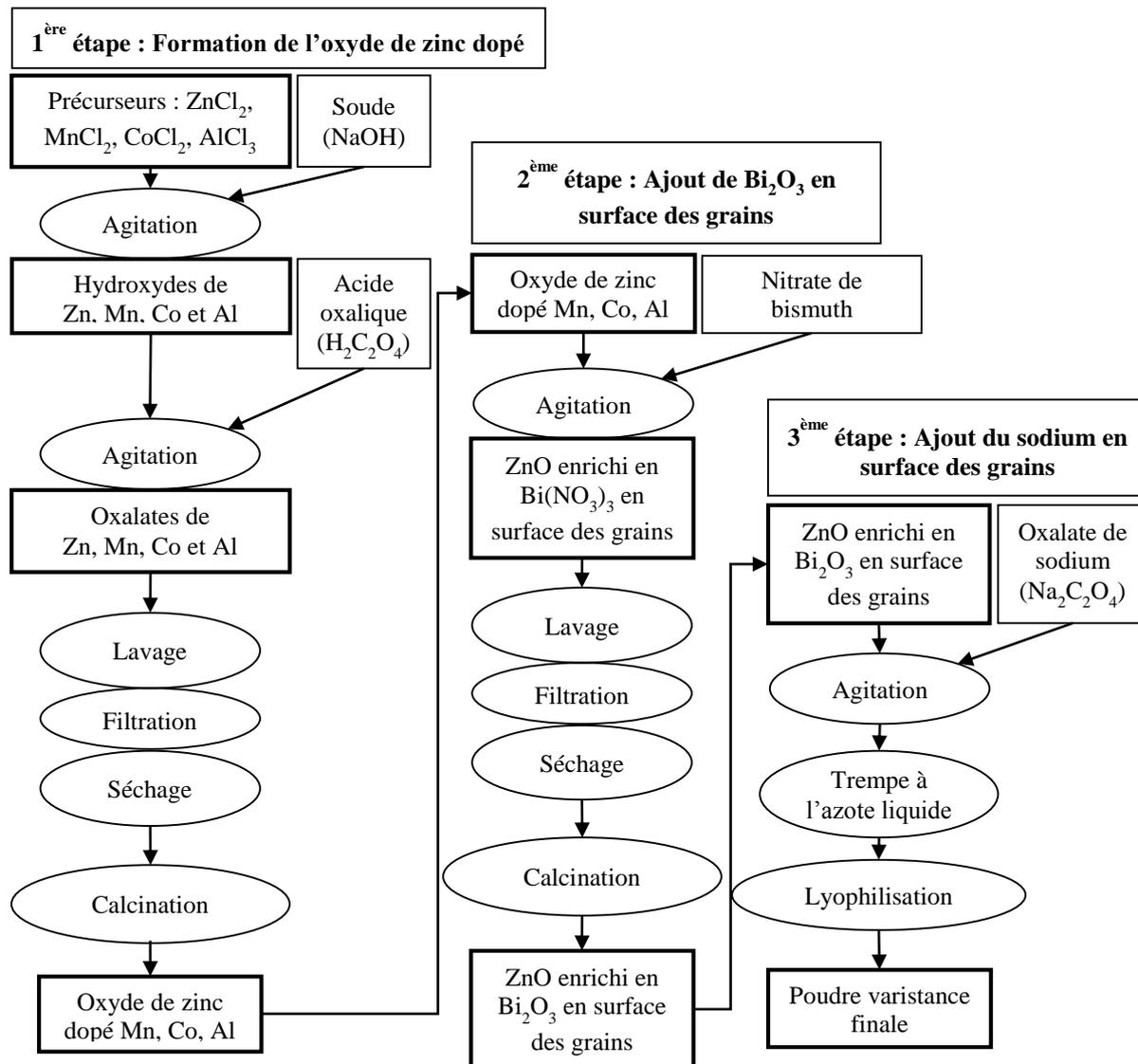


Figure 12 : Schéma récapitulatif des étapes du procédé de synthèse par voie chimique retenu pour l'élaboration de varistances à fort champ de seuil à base d'oxyde de zinc

5 Frittage

5.1 Mise en forme des échantillons

Quelle que soit la méthode de préparation de la poudre de base, la préparation d'échantillons massifs en vue de l'étape de frittage nécessite une mise forme par pressage. Cette étape permet non seulement la mise en forme des matériaux, mais aussi leur compactage à une densité suffisante pour permettre une bonne tenue mécanique. Certains problèmes liés à cette étape sont recensés par Guy [1]. Il peut s'agir d'hétérogénéités physiques ou chimiques, telles qu'un gradient de densité, la formation d'agglomérats ou encore l'introduction d'impuretés (*e.g.* lors d'un broyage). L'objectif est d'obtenir une céramique crue homogène, caractéristique conditionnée par la qualité de la poudre de base.

En effet, Bernache-Assollant et Bonnet [79, 80] rappellent que, dans le cas des céramiques contenant plusieurs composants, une hétérogénéité de distribution des phases peut conduire à une

densification locale plus ou moins importante, du fait d'une modification des équilibres physico-chimiques.

De même, une densité à cru hétérogène peut provoquer une densification locale, du fait d'une variation de la répartition initiale des particules. Ces hétérogénéités peuvent être provoquées par une poudre présentant des agrégats durs, qui ne sont pas détruits par la mise en forme [79, 80]. Dans ce cas, il est recommandé de procéder à la désagglomération de la poudre par un broyage humide en présence de dispersant.

Par ailleurs, la calcination des poudres préalablement à leur mise en forme permet de s'assurer qu'aucun résidu ne viendra perturber la densification par un dégagement gazeux au cours du frittage [79].

Deux méthodes de pressage couramment utilisées sont décrites par Reed [81], le pressage uniaxial et le pressage isostatique.

Le pressage uniaxial est généralement utilisé pour réaliser des pièces de complexité variable, généralement de quelques millimètres d'épaisseur. Le moule d'une presse uniaxiale est constitué d'un ou de deux pistons pénétrant dans une matrice. Ce mode de pressage peut être facilement automatisé dans le cas de formes simples et permet ainsi d'atteindre des cadences de production élevées.

Le pressage isostatique à froid (en anglais *Cold Isostatic Pressing*, CIP) met en œuvre un moule plastique rempli de la poudre à presser. Ce moule est disposé dans une enceinte où la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide ou d'un gaz. Le pressage isostatique à froid est utilisé pour réaliser des pièces de formes complexes à deux ou trois dimensions, pour des pièces de forme allongée comme des tubes et pour des pièces de grand volume. Ce mode de pressage permet, d'une manière plus générale, de former des pièces exigeant une répartition de la pression beaucoup plus homogène que celle réalisée lors d'un pressage axial. Il permet également de casser plus facilement les agglomérats formés dans la poudre. Toutefois, le débit de production est relativement lent.

Rahaman *et al.* [63] montrent qu'une densité à cru élevée est un facteur important pour améliorer la densification du matériau au cours du traitement thermique de frittage. Une poudre d'oxyde de zinc dopé²³ est pressée de façon à obtenir trois densités à cru différentes (48, 59 et 70 % de D_{Th}) : à l'issue d'un traitement thermique de 2 heures à 730 °C, les densités mesurées avoisinent respectivement 80, 90 et 100 % de la densité théorique. Par ailleurs, ils notent que le pressage isostatique permet d'augmenter significativement la densité à cru car les échantillons supportent une forte pression (800 MPa) sans se détériorer (pas de feuilletage), contrairement au pressage uniaxial, limité à 15 MPa. Cet effet correspond également à celui observé par Garino et Rodriguez [3].

5.2 Mécanismes de frittage

FRITTAGE : ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES, DIDIER BERNACHE-ASSOLLANT ET JEAN-PIERRE BONNET [79, 80]

Le frittage est la transformation d'un matériau pulvérulent compacté en un matériau cohérent et consolidé, généralement sous l'action de la chaleur. Cette évolution conserve la forme générale du matériau et prend place par la formation de liaisons entre les grains de poudre. Les mécanismes ayant lieu au cours du frittage conduisent à la diminution de la surface spécifique du matériau et donc à l'amointrissement de sa réactivité.

Cette consolidation peut être accompagnée d'une diminution du volume – appelée « densification » car elle engendre une augmentation de la densité du matériau – et/ou d'un accroissement de la taille de grain, appelé « croissance granulaire ». Les phénomènes de densification et de croissance

²³ Préparation par synthèse en deux étapes (0,56 %_{mol} Bi₂O₃, 0,25 %_{mol} CoO, 0,25 %_{mol} MnO, 125 ppm Al³⁺)

granulaire peuvent avoir lieu simultanément ou dans des conditions bien séparées (e.g. plage de températures différentes).

Les mécanismes de frittage sont d'origine thermodynamique : leur force motrice est la réduction de l'énergie de surface du matériau par la réduction de sa surface spécifique [81]. La densification provoque le remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide moins énergétiques. La croissance granulaire diminue l'aire globale de l'interface entre le solide et l'atmosphère, du fait de la décroissance du nombre de grains.

La densification est due au rapprochement des grains constituant le matériau lors de la consolidation. Elle est mesurée par le taux de densification, aussi appelé densité relative, qui correspond au rapport entre la densité de l'échantillon et de la densité théorique (D_{Th}) du matériau totalement dense (ne comprenant aucun pore).

La croissance granulaire est liée à la différence de réactivité des grains en fonction de leur taille : le transport de matière a lieu préférentiellement des grains les plus petits vers les grains les plus gros, provoquant ainsi la disparition des plus petits grains. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Ostwald.

Plusieurs types de réactions physico-chimiques peuvent prendre place au cours du frittage. Elles permettent d'établir deux grandes catégories de frittage : le frittage en phase solide et le frittage en phase liquide. Les deux catégories de frittage ont déjà été avancées pour expliquer la densification des varistances à base de ZnO. Le frittage en phase liquide [76, 77] est principalement mis en avant, du fait de l'existence d'un composé défini fondant à basse température, du fait de l'apport d'oxyde de bismuth [57]. Mais un mécanisme activé en phase solide a toutefois été proposé à de multiples reprises [61, 82, 63, 83] pour expliquer la densification à une température inférieure à la température d'apparition de la phase liquide.

5.2.1 Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants demeurent solides. Les différentes étapes de la densification sont représentées dans la figure 13.

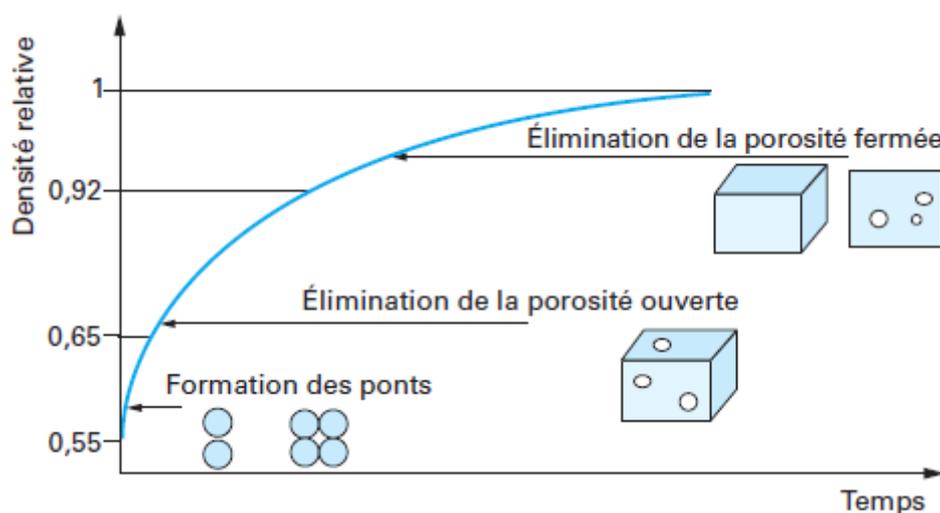


Figure 13 : Évolution schématique de la densité relative au cours des étapes de densification [79]

La première étape est la formation de ponts, provoquant une consolidation avec ou sans densification. Celle-ci prend place lorsque la matière provient de l'interface de deux grains ou du volume des grains car cela provoque leur déformation et un rapprochement des centres des particules (cf. figure 14a). Inversement, lorsque la matière est issue de la surface des grains (interface avec l'atmosphère), aucun rapprochement des grains n'a lieu (cf. figure 14b). Dans la figure 14, les

différents mécanismes sont représentés : la diffusion en volume en bleu, la diffusion au joint de grains en rouge, la diffusion de surface en orange et la diffusion en phase gazeuse en vert.

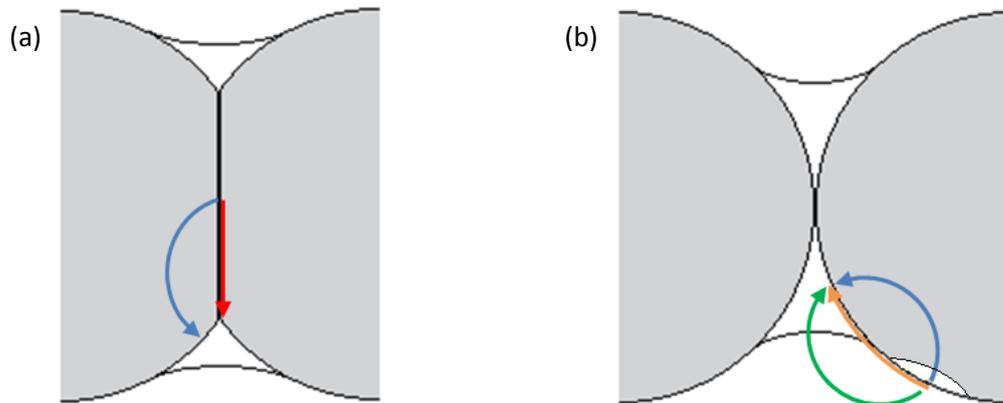


Figure 14 : Représentations schématiques des mécanismes de transfert de matière densifiants (a) et non-densifiants (b)

À basse température, la diffusion superficielle est largement favorisée par rapport aux autres modes de diffusion et favorise donc les mécanismes de consolidation non-densifiants.

À l'issue de cette étape, la porosité du matériau est essentiellement ouverte, communiquant donc avec l'extérieur. On estime généralement qu'elle est terminée lorsque la densité relative est de l'ordre de 0,65. Par la suite la densification du matériau provoque l'élimination de la porosité ouverte, par des mécanismes densifiants. Puis vient l'élimination des pores fermés, plus difficiles à éliminer, puisque le gaz qu'ils contiennent doit être évacué par diffusion à travers le matériau. Cette dernière étape est plus lente et la densification complète est donc plus difficile à obtenir. Par ailleurs, si le gaz est insoluble dans le solide, cette porosité ne peut être éliminée et la densification ne peut pas se poursuivre. Il est admis que la transition entre ces deux étapes prend place vers une densité relative de 0,92. De plus, en fin de frittage, l'apparition possible d'un grossissement granulaire peut également inhiber la densification, les plus gros grains étant moins réactifs.

5.2.2 Frittage en phase liquide

Cette catégorie de frittage implique la fusion d'une partie du matériau pulvérulent ou la réaction de plusieurs composants conduisant à l'apparition d'une petite quantité de phase liquide.

Le frittage en phase liquide comporte trois étapes principales : le réarrangement des particules, la dissolution-précipitation et le grossissement des grains.

La première étape est caractérisée par l'augmentation rapide de la densité du matériau. L'apparition de la phase liquide fait apparaître de forces capillaires entre les grains. S'ensuit un réarrangement des grains afin d'équilibrer les forces appliquées à chaque particule. De plus, ce liquide joue le rôle d'un lubrifiant : il permet aux particules de glisser les unes sur les autres, augmentant ainsi l'efficacité du réarrangement.

L'efficacité de ce mécanisme est donc conditionnée par le mouillage des particules par le liquide formé : plus le mouillage est important, plus le liquide recouvre les grains et plus ce mécanisme est généralisé dans le matériau. Une très faible quantité de liquide ($\approx 1\%$ volumique) est suffisante pour atteindre un empilement compact, d'une densité relative d'environ 0,66.

La seconde étape est illustrée en figure 15a : elle consiste en la dissolution des grains dans les zones de contact solide-liquide (points C et D), le transport de la matière au travers de la phase liquide et sa précipitation aux points triples solide-liquide-gaz (points A et B). Ces mécanismes sont liés aux différences de potentiel chimique des constituants entre les différentes zones d'interface. Ils tendent

à faire disparaître la courbure des interfaces solide-liquide, tel qu'illustré en figure 15b, provoquant ainsi le rapprochement des grains et donc la densification.

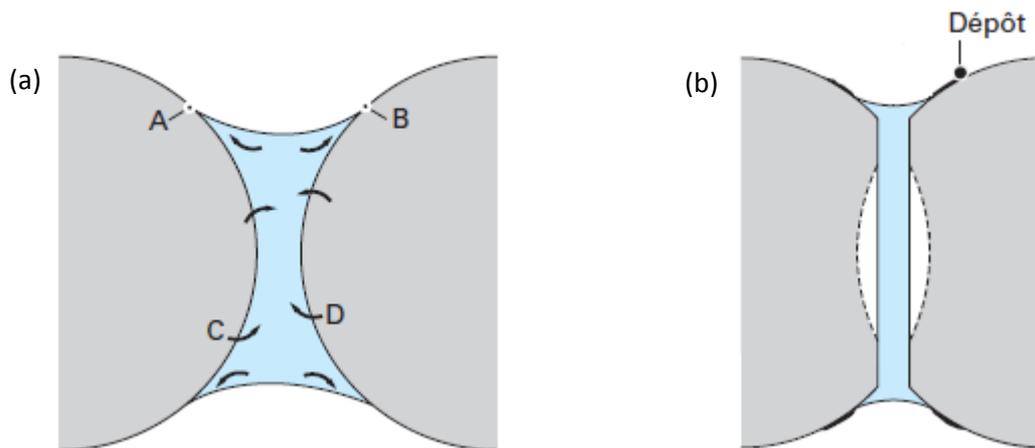


Figure 15 : Représentations schématiques des transferts chimiques dans un pont liquide entre les grains (a) et situation résultant de la densification par dissolution-précipitation (b) [80]

Enfin, le grossissement granulaire intervient essentiellement en fin de frittage. Ce grossissement est dû à la dissolution des plus petits grains et à la précipitation de la matière sur les plus gros, du fait du potentiel chimique plus important en périphérie des petits grains.

À l'issue du frittage, la phase liquide peut se dissoudre dans le solide si sa solubilité est suffisamment importante, mais dans la plupart des cas, elle se solidifiera lors du refroidissement, sous forme cristallisée ou amorphe, dépendamment de sa nature et de la vitesse de refroidissement.

5.3 Influence des paramètres de frittage dans le cadre de l'élaboration de varistances

5.3.1 Température de palier

Bernache-Assollant et Bonnet [80] indiquent qu'en cas de frittage en phase liquide, une élévation de la température au-delà de la température d'apparition du liquide augmente le mouillage du liquide sur le solide et la solubilité du solide dans le liquide, et diminue la viscosité de la phase liquide. Ces modifications devraient donc contribuer à favoriser l'ensemble des mécanismes de frittage en phase liquide (densification et croissance granulaire).

Dans un article de revue, Pillai *et al.* [30] indiquent que, pour de nombreuses compositions de varistances, l'emploi d'une température élevée active la croissance granulaire. La gamme de transition semble se situer entre 800 et 900 °C pour la majorité des compositions.

Pour les compositions à fort champ de seuil, préparées par la synthèse en deux étapes²⁴ (discutée au paragraphe 4.3), cette différence entre haute et basse température est bien présente : pour Gardner et Lockwood [65], l'utilisation de températures supérieures à 1000 °C provoque généralement un fort accroissement granulaire, alors que Rahaman *et al.* [63] notent qu'une température de palier de 715 à 730 °C (2 h) conserve des grains micrométriques.

Dans la majorité des cas, ces poudres sont réactives à basse température et l'augmentation de la température de palier provoque l'accroissement de la densité. Rahaman *et al.* [63] montrent que, dans la gamme 715 – 730 °C (2 h), la densité augmente de 94 à 98 % de la densité théorique (notée D_{Th}) avec l'accroissement de température. De même, Garino et Rodriguez [3], ainsi que Dosch *et al.*

²⁴ Préparation par synthèse en deux étapes (0,56 %mol Bi₂O₃, 0,25 %mol CoO, 0,25 %mol MnO, 150 ppm Al³⁺)

[77] rapportent que la densité d'un matériau similaire augmente de 65 à 95 % de la densité théorique (D_{Th}) lorsque la température du palier s'accroît de 675 à 740 °C²⁵.

Indirectement, le niveau de la température de palier influence les paramètres électriques : en 1971, Matsuoka [7] met en évidence la diminution importante du champ de seuil avec l'augmentation de la température de frittage. Cette influence est admise par de nombreux auteurs [5, 51, 77, 83], et pourrait être liée à l'augmentation de la taille de grain.

Inversement, l'effet de la température de palier sur le coefficient de non-linéarité est toujours discuté.

En effet, pour Matsuoka [7], le coefficient de non-linéarité de l'oxyde de zinc dopé²⁶ augmente avec l'élévation de la température de palier, jusqu'à atteindre un maximum à 1350 °C, puis diminue rapidement au-delà. L'évolution de cette non-linéarité est attribuée par l'auteur à l'apparition et l'épaississement d'une phase intergranulaire, puis à sa disparition vers 1350 °C qui pourrait être due à l'évaporation des oxydes de bismuth et d'antimoine.

De même, pour Ebrahimzadeh *et al.* [20], un maximum de non-linéarité est atteint pour une température dépendant de la composition²⁷, dans la gamme 1000 – 1300 °C pour une teneur en manganèse inférieure à 2 %_{mol}.

Toutefois, selon Dosch *et al.* [77] la non-linéarité n'est pas influencée par la température dans la gamme 675 – 740 °C et Garino *et al.* [83] rapportent que, pour un frittage entre 720 et 820 °C, la non-linéarité décroît avec la température du palier.

Par ailleurs, selon Ebrahimzadeh [20], l'augmentation de la température de frittage permet d'améliorer la stabilité électrique des varistances du fait de l'augmentation de la densité et de la diminution du courant de fuite.

Ainsi, l'augmentation de la température de palier permet d'améliorer la densification des varistances et la croissance granulaire reste faible pour des températures inférieures à 800 ou 900 °C. Parallèlement, la diminution du champ de seuil avec l'augmentation de la température de palier est bien admise et est généralement reliée à l'augmentation de la taille de grain. Mais l'influence de la température sur le coefficient de non-linéarité n'est pas claire : toutefois, dans plusieurs cas, il semble qu'il existe une température de palier optimale, permettant de maximiser ce coefficient.

5.3.2 Durée du frittage

Bernache-Assollant et Bonnet [80] indiquent que dans le cas d'une phase liquide abondante (≈ 30 %_{vol}), la densification est généralement rapide, les mécanismes de réarrangement opérant dans les premières minutes et la dissolution-précipitation se prolongeant jusqu'à quelques dizaines de minutes. De ce fait, ils supposent qu'une durée de palier prolongée peut favoriser les mécanismes de croissance granulaire sans améliorer la densité de la céramique.

Cependant, Garino et Rodriguez [3] indiquent que pour l'élaboration de varistances à fort champ de seuil²⁴, dopée au sodium (300 ppm) et frittées à basse température (650 – 825 °C), l'allongement de la durée de palier améliore de la densité finale. En dessous de 750 °C, celle-ci évolue jusqu'à environ 16 h, puis stagne à une densité dépendant de la température du palier (65 – 90 % de D_{Th}). À partir de 750 °C, l'allongement de la durée de palier au-delà de quelques heures (2 – 5 h) ne permet pas d'améliorer la densité, qui atteint 90 à 98 % de D_{Th} en fonction de la température appliquée. Aucune observation de la taille de grain n'a toutefois été effectuée.

²⁵ Durée de palier non précisée

²⁶ Préparation par mélange d'oxydes (0,5 %_{mol} Bi₂O₃, 1 %_{mol} Sb₂O₃, 0,5 %_{mol} CoO, 0,5 %_{mol} MnO, 0,5 %_{mol} Cr₂O₃)

²⁷ Poudre nanométrique préparé par voie sol-gel, contenant de 2 à 15 %_{mol} MnO

Ces longues durées de palier nécessaires à la densification des varistances sont contraires à celles mentionnées par Bernache-Assollant et Bonnet [80]. Elles sont malgré tout compréhensibles car, dans le cas du frittage des varistances à base d'oxyde de zinc, la fraction volumique de la phase liquide est bien plus réduite (généralement inférieure à 5 %_{vol}). Cette différence de proportion pourrait être à l'origine de cette baisse d'efficacité de la densification et limite probablement aussi celle de la croissance granulaire.

Garino *et al.* [83] ont étudié l'influence de la durée du palier sur les propriétés électriques lors d'une étude antérieure, pour une composition sans sodium²⁸.

De même qu'une augmentation de température (mentionnée au paragraphe précédent), l'allongement du palier provoque la diminution du champ de seuil. Cette évolution pourrait être associée à une augmentation de la taille de grain, mais l'étude ne mentionne pas l'évolution de ce paramètre. Cette observation est également celle observée par Izoulet *et al.* [17] et est justifiée par l'accroissement de la taille de grain avec l'allongement de la durée de palier.

Concernant la non-linéarité, selon Garino *et al.* [83], l'allongement de la durée du palier pour de faibles températures (< 770 °C) est favorable à l'obtention de forts coefficients ; inversement, entre 770 et 820 °C, l'allongement de la durée de palier diminue cette caractéristique. Toutefois, Izoulet *et al.* [17] indiquent que, pour une composition de varistance industrielle²⁹, aucune modification du coefficient de non-linéarité n'est observée lors de l'allongement du palier de 0 à 1 h, pour des températures de 1105 à 1115 °C.

Pour résumer, l'effet de l'allongement de la durée de palier est peu reporté dans la littérature. Toutefois, cet allongement est connu pour permettre une meilleure densification de la céramique et pour diminuer la valeur du champ de seuil. Par ailleurs, l'influence de ce paramètre de frittage sur le coefficient de non-linéarité n'est pas claire et dépend vraisemblablement de nombreux facteurs.

5.3.3 Vitesse des rampes de température

L'influence des vitesses de montée et de descente en température sur les propriétés des varistances à base d'oxyde de zinc semble peu reportée dans la littérature. Les informations dont nous disposons sont détaillées ci-dessous.

Izoulet *et al.* [17]²⁹ indiquent que la diminution de la vitesse de chauffe de 70 à 20 °C/h améliore légèrement le coefficient de non-linéarité (de 27 à 31)³⁰. Par ailleurs, la trempe de l'échantillon dans l'air améliore également ce paramètre (de 47 à 56)³¹. Ces modifications restent toutefois faibles et sont considérées ici comme peu significatives.

Cette étude conclut également que les rampes n'influencent pas le champ de seuil : celui-ci est en effet stable lors d'une augmentation de la vitesse de chauffe de 20 à 70 °C/h (185 V/mm)³⁰ et lorsque la rampe de descente³² est remplacée par une trempe (180 V/mm)³¹.

Précédemment, Dosch et Kimball [50] ont rapporté une comparaison de deux échantillons²⁴ soumis à un palier de 16 h à 713 °C : l'un est chauffé à 3 °C/min et refroidit à 0,5 °C/min, l'autre est introduit à chaud dans le four et trempé à l'air en fin de traitement thermique. Les champs de seuil mesurés sont respectivement de 4,62 et 4,55 kV/mm et les coefficients de non-linéarité sont de 40 et 46 : ces évolutions sont non-significatives et les auteurs concluent que les rampes n'influencent pas ces deux paramètres.

²⁸ Préparation par synthèse en deux étapes (0,56 %_{mol} Bi₂O₃, 0,25 %_{mol} CoO, 0,25 %_{mol} MnO, 150 ppm Al³⁺)

²⁹ Préparation par mélange d'oxydes, composition non-détaillée (Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄, Mn₂O₃, NiO, B₂O₃, Al)

³⁰ Traitement thermique à 1095 °C pendant 2,5 h

³¹ Traitement thermique à 1115 °C pendant 5 h

³² Valeur non-précisée

Ainsi, il semble que les rampes de température n'aient pas une influence significative sur les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc. Les études mentionnées ici portent toutefois sur des modifications assez restreintes (*e.g.* de 20 à 70 °C/h) ou non-contrôlées (introduction à chaud, trempe à l'air) et ne sont peut-être pas représentatives des effets apportés par des variations plus importantes.

Par ailleurs, dans ces publications, aucune information n'est rapportée sur l'impact des rampes sur les caractéristiques microstructurales du matériau.

5.3.4 Atmosphère

Bernache-Assollant et Bonnet [79] indiquent que le frittage de l'oxyde de zinc étant gouverné par la diffusion de l'oxygène, une atmosphère neutre ou réductrice favorise le frittage par la création de lacune d'oxygène. Toutefois, il faut prendre garde à ce que l'atmosphère ne dégrade pas le matériau, par exemple en réduisant les oxydes à leur forme métallique.

Ils indiquent, par ailleurs, que le frittage sous vide permet d'obtenir une forte densification, car en fin de frittage, il favorise l'élimination du gaz contenu dans les porosités fermées. L'utilisation de plusieurs atmosphères successives est possible, tout d'abord pour activer le frittage et permettre une bonne densification, puis pour fixer la composition stœchiométrique du matériau et ses propriétés fonctionnelles.

Garino et Rodriguez [3] rapportent que, pour leur composition³³, le frittage sous atmosphère d'argon favorise la densification d'environ 5 à 10 % par rapport à une atmosphère d'oxygène. Ce constat est conforme à celui attendu par l'utilisation d'une atmosphère favorisant l'apparition des lacunes d'oxygène.

Toutefois, la mauvaise diffusion de l'oxygène dans la céramique au cours du frittage peut altérer les propriétés électriques du matériau. Certaines études rendent compte de faibles résultats électriques lorsqu'il n'y a plus de porosité ouverte dans des céramiques dépassant une certaine épaisseur [51, 84], du fait de la mauvaise diffusion de l'oxygène dans le matériau. Cet effet a été étudié par Stucki *et al.* [85] : ils montrent que l'énergie de la barrière de potentiel dépend de la présence d'oxygène en excès. Ils suggèrent que le rôle principal de l'oxyde de bismuth soit d'enrichir les joints de grains en oxygène : un défaut d'oxygène au cours du frittage provoque ainsi une diminution des barrières de potentiel et diminue le champ de seuil.

L'influence de l'atmosphère sur le paramètre de non-linéarité a également été mis en évidence par Sonder *et al.* [86] : à la suite d'un traitement thermique réducteur, le coefficient de non-linéarité est dégradé et il peut être rétabli après un second traitement thermique sous oxygène.

5.3.5 Paramètres d'intérêt

Les paramètres du traitement thermique de frittage ayant une forte influence sur les propriétés du matériau semblent principalement être la température et la durée du palier. L'accroissement de la température et l'allongement de la durée de palier favorisent à la fois la densification et la croissance granulaire. Une combinaison de ces deux paramètres ne favorisant que la densification est donc recherchée.

Dans la suite de ce travail, les traitements thermiques de frittage seront réalisés à basse température (< 800 °C) afin de limiter la croissance granulaire. Des durées de palier couvrant une large plage (de 2 à 16 h) seront employées afin d'évaluer une combinaison permettant d'optimiser simultanément les propriétés structurales et électriques.

Il semble que la modification des rampes de température n'ait pas une grande influence sur les propriétés électriques du matériau. Toutefois, l'effet de la rampe de montée sur les propriétés

³³ Préparation par synthèse en deux étape (0,56 %mol Bi₂O₃, 0,25 %mol CoO, 0,25 %mol MnO, 150 ppm Al)

structurales et électriques sera étudié, afin de s'assurer de cette observation. L'effet de la rampe de descente sera laissé de côté car difficile à maîtriser du fait de l'inertie thermique du four de frittage ; celle-ci sera donc fixée pour toutes les expériences.

Tous les frittages seront réalisés sous oxygène (pur ou air reconstitué) afin d'éviter la dégradation des propriétés électriques du matériau, grandement liée à la quantité d'oxygène disponible dans l'atmosphère.

5.4 Frittage par micro-ondes

APPORT DU CHAUFFAGE PAR MICRO-ONDES A L'ELABORATION DE MATERIAUX FONCTIONNELS, SAVARY [6]

DEVELOPMENT OF ADVANCED MATERIALS USING MICROWAVES, WONG [87]

Le rayonnement micro-onde est la partie du spectre électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 mm et 1 m, correspondant respectivement aux fréquences allant de 300 GHz à 300 MHz.

L'une des applications de ces fréquences est le chauffage, basé sur la capacité de la matière à absorber une partie de ce rayonnement. Généralement utilisé en cuisine à la fréquence de 2,45 GHz, il peut également être mis à profit pour le frittage de certains matériaux.

Un matériau peut présenter trois types d'interactions avec les micro-ondes : l'absorption, la transmission et la réflexion. En chauffage direct, seuls les matériaux présentant une capacité d'absorption du champ électrique ou magnétique des micro-ondes peuvent être frittés par ce procédé. Néanmoins, l'utilisation d'un suscepteur³⁴ et d'une isolation appropriée permet de traiter des matériaux peu absorbants.

L'utilisation d'une cavité micro-onde monomode permet de sélectionner le type de champ majoritairement perçu par le matériau en fonction de sa position dans la cavité :

- placé au niveau d'un nœud de champ magnétique, il sera majoritairement soumis à la composante électrique du champ micro-ondes (cf. figure 16) ;
- placé au niveau d'un nœud de champ électrique, il sera principalement influencé que par la composante magnétique de ce champ.

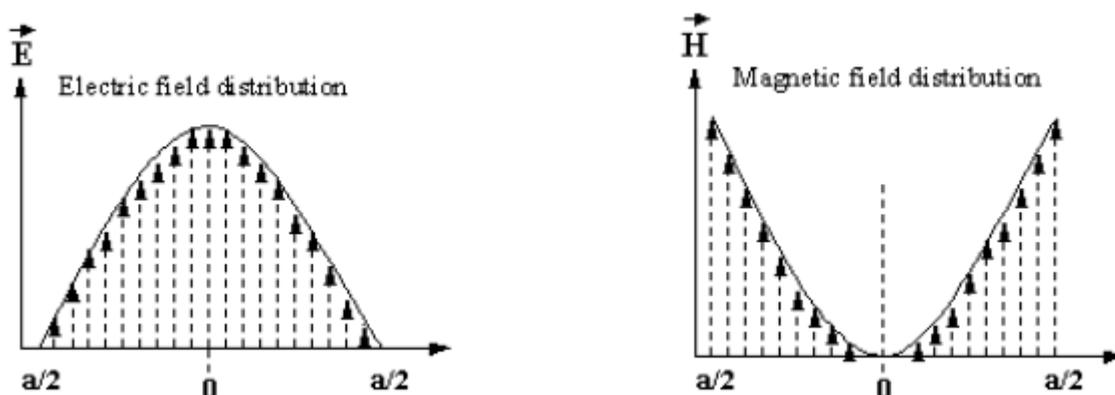


Figure 16 : Distribution schématique du champ électromagnétique en cavité micro-onde monomode [88]

Les mécanismes du chauffage par absorption de la partie électrique du champ micro-onde sont bien connus et sont attribués aux pertes diélectriques du matériau. Celles-ci sont liées aux polarisations électroniques, atomiques, d'orientation dipolaire ou de charges d'espace.

³⁴ Matériau absorbant dans le domaine des micro-ondes et permettant le chauffage indirect d'un autre matériau par radiation infrarouge

Le chauffage par absorption de la partie magnétique du champ est lié aux pertes magnétiques du matériau. Ces pertes peuvent être provoquées par l'apparition de courants de Foucault dans un matériau conducteur – entraînant un échauffement par effet Joule – ou encore par l'existence d'un cycle d'hystérésis dans le cas des matériaux ferromagnétiques (phénomène de polarisation magnétique).

Le comportement de différents types de matériaux a été observé par Cheng *et al.* [88] et est détaillé dans les paragraphes suivants.

Les échantillons métalliques pulvérulents (*e.g.* acier et cobalt) sont connus pour être peu sensibles à l'action de la partie électrique du champ, mais ils sont rapidement chauffés en cas d'exposition à sa partie magnétique. Le cuivre fait en revanche exception, car il présente un couplage important avec les deux parties du champ électromagnétique.

Les céramiques présentant une forte conductivité – telle que le carbure de tungstène (semi-conducteur) – et les céramiques magnétiques – telle que la magnétite Fe_3O_4 – présentent des capacités de chauffage proches de celles des poudres métalliques, chauffant plus efficacement sous champ magnétique que sous champ électrique.

À l'inverse, les céramiques diélectriques, telles que l'alumine, chauffent lentement sous champ électrique du fait des faibles pertes diélectriques dans le matériau et sont peu sensibles à la partie magnétique du champ.

L'oxyde de zinc pur est un diélectrique avec de plus fortes pertes que l'alumine. Il présente un comportement inverse à celui des poudres métalliques : peu sensible à la partie magnétique du champ micro-ondes, il est rapidement chauffé lorsqu'il est soumis à l'application du champ électrique seul.

Pillai *et al.* [30] rapportent le chauffage par micro-ondes comme technique permettant d'accélérer les cycles de frittage et donc d'éviter le grossissement granulaire. D'après Roy *et al.* [89], la substitution du chauffage conventionnel par le chauffage micro-ondes augmente les cinétiques de frittage. Ceci permettrait ainsi de diminuer les températures et durées de frittage, tout en améliorant la densification.

En effet, Savary *et al.* [46] ont montré qu'en chauffage sous micro-onde³⁵, il est possible d'atteindre des densités plus élevées avec des tailles de grain plus faibles qu'en chauffage conventionnel³⁶. Ces modifications des caractéristiques de la céramique permettent d'améliorer les propriétés électriques du matériau³⁷ (cf. tableau 4), tout en diminuant les durées de traitement thermique.

Pour des traitements thermiques conventionnels équivalents aux cycles effectués en micro-ondes³⁸ (« Conventionnel rapide » dans le tableau 4), des densités bien moindres et des tailles de grain similaires sont mesurées : l'influence des micro-ondes permet donc une densification rapide sur de courtes durées qui limite la croissance granulaire.

Mode de frittage	Densité (% de D_{Th})	Taille de grain (μm)	Champ de seuil (V/mm)	Paramètre de non-linéarité
Conventionnel	95	15	132	10,6
Conventionnel rapide	83 - 84	4 - 11	284 - 575	5,9 – 14,7
Micro-ondes	93 - 99	4 - 10	315 - 396	12,2 – 14,2

Tableau 4 : Caractéristiques des échantillons élaborés par frittages conventionnel et micro-ondes [46]

³⁵ Palier de 5 minutes entre 1145 et 1200 °C

³⁶ Palier de 1 h à 1100 °C

³⁷ Préparation par coprécipitation (0,5 %_{mol} Bi_2O_3 , 0,5 %_{mol} Sb_2O_3 , 0,5 %_{mol} CoO , 0,5 %_{mol} MnO)

³⁸ Palier de 9 minutes entre 1100 et 1250 °C

Chen *et al.* [90] ont montré des résultats similaires pour un oxyde de zinc dopé³⁹ fritté sous micro-ondes comprenant des paliers de 10 minutes à 900 – 1200 °C : les caractéristiques structurales (densités, tailles de grain) et électriques (champs de seuil, non-linéarité) évoluent de façon similaire à celles obtenues par frittage en four conventionnel avec des cycles thermiques comprenant des paliers d'une heure aux mêmes températures.

Le prolongement des paliers de 10 minutes à une heure provoque un fort accroissement de la taille de grain et une diminution de la densité à partir de 1000 °C. Cette dé-densification est expliquée par une vaporisation de l'oxyde de bismuth. Les propriétés obtenues sont également affectées : le champ de seuil et le coefficient de non-linéarité diminuent fortement.

Le frittage sous micro-onde semble permettre d'augmenter le champ de seuil tout en conservant une forte densification, du fait des faibles durées de traitement thermique et de mécanismes de densification améliorés. Par la suite, nous chercherons à évaluer l'apport de ce type de chauffage à l'élaboration des varistances à fort champ de seuil.

6 Perspectives et objectifs

L'état de l'art présenté ici a mis en évidence que peu de littérature scientifique est dédiée à l'obtention de varistances à fort champ de seuil. Un procédé d'élaboration par voie chimique a été rapporté et servira de base au procédé développé dans cette étude. Il est composé de trois étapes que sont :

- la synthèse de l'oxyde de zinc dopé au manganèse au cobalt et à l'aluminium ;
- l'ajout d'oxyde de bismuth en périphérie des grains ;
- l'ajout de sodium en périphérie des grains.

La composition retenue comporte 0,56 %_{mol} d'oxyde de bismuth car cette teneur maximise la densification du matériau, tout en améliorant sa robustesse vis-à-vis d'autres paramètres d'élaboration. Cet ajout permet de diminuer fortement la température de traitement thermique du fait de la formation vers 740 °C d'une phase liquide riche en bismuth, ZnBi₃₈O₅₈.

Les dopants de l'oxyde de zinc (Al, Co, Mn) sont choisis car ils modifient le coefficient de non-linéarité. Le cobalt et le manganèse diminuent le champ de seuil en abaissant les barrières de potentiel aux joints de grains, alors que l'aluminium tend à l'augmenter du fait de sa capacité à inhiber la croissance granulaire.

L'ajout de sodium est préconisé pour améliorer la stabilité électrique des varistances à fort champ de seuil. Toutefois il semble favoriser la croissance granulaire, limiter la densification et dégrader les propriétés électriques.

Certains paramètres clefs de ce mode opératoire semblent importants à vérifier avant de figer le protocole définitif. Ces paramètres sont la teneur en cobalt et en manganèse – qu'il est important de maîtriser du fait de leur effet sur le champ de seuil – et les temps de mûrissement de l'étape de synthèse de l'oxyde de zinc, dont l'impact sur la poudre n'a pas été évalué.

Un traitement thermique à basse température semble favoriser la densification aux dépens de la croissance granulaire. Une faible taille de grain favorisant un champ de seuil élevé, le traitement thermique de frittage des céramiques sera limité à des températures inférieures à 900 °C.

L'allongement de la durée de palier est reconnu comme favorisant la densification et son effet sur la croissance granulaire dans les varistances à base d'oxydes de zinc et de bismuth n'est pas reporté.

³⁹ Préparation par broyage de poudres (0,5 %_{mol} Bi₂O₃, 0,5 %_{mol} Co₃O₄, 0,5 %_{mol} TiO₂, 0,5 %_{mol} Cr₂O₃, 1 %_{mol} Al₂O₃)

Des paliers de longue durée contribuent à diminuer le champ de seuil, ce qui pourrait être relié à un grossissement granulaire.

Les rampes de montée et de descente en température ne présentent pas une influence significative sur les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc et aucune information n'est rapportée sur l'impact de ces deux paramètres sur les caractéristiques microstructurales du matériau.

Une atmosphère de frittage neutre voire réductrice favorise les mécanismes de frittage (densification et croissance granulaire) mais peut causer une dégradation du champ de seuil en modifiant la teneur en oxygène des céramiques. Dans l'objectif d'assurer des propriétés électriques fiables, un traitement sous oxygène est préconisé.

L'influence de ces paramètres d'élaboration sur le coefficient de non-linéarité ne peut pas être résumée d'une façon générale, car il est probablement très sensible à la composition. Il semble cependant que dans plusieurs cas, une température optimale de palier existe, permettant de maximiser ce coefficient.

Le chapitre suivant présente en détail le procédé de synthèse et les caractéristiques des poudres obtenues. La robustesse des caractéristiques physico-chimiques finales des poudres y est étudiée vis-à-vis de la teneur en cobalt et en manganèse et des temps de mûrissement sous forme hydroxyde et oxalate (première étape de synthèse).

7 Bibliographie

- [1] I. GUY, "Elaboration et caractérisation de poudres et de varistances à base d'oxyde de zinc dopé," Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995.
- [2] J.-P. TREGUIER, "Niveau de protection apporté par les varistances à base d'oxyde de zinc dans les équipements de télécommunications (C1)," in *Varistances à base d'oxyde de zinc : Technologies et quelques perspectives d'application*, Ecole Supérieure d'Electricité, Gif-sur-Yvette, 1986.
- [3] T. J. GARINO and M. A. RODRIGEZ, "The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.
- [4] A. LAGRANGE, "Une nouvelle génération d'éléments de protection à l'état solide : les varistances à base d'oxyde de zinc (A1)," in *Varistances à base d'oxyde de zinc : Technologies et quelques perspectives d'application*, Ecole Supérieure d'Electricité, Gif-sur-Yvette, 1986.
- [5] T. K. GUPTA, "Applications of zinc oxide varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817-1840, July 1990.
- [6] E. SAVARY, "Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels," Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [7] M. MATSUOKA, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 10, no. 6, pp. 736-746, Jun 1971.
- [8] J. G. de MELDO FURTADO, M. V. da SILVA DUARTE and M. C. de SOUZA NÓBREGA, "Chemical processing and characterization of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistor ceramics," in *59° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 2004.
- [9] P. R. BUENO, J. A. VARELA and E. LONGO, "SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 505-529, 15 Aug. 2008.
- [10] C. J. FROSCHE, "Improved Silicon Carbide Varistors," *Bell Laboratories Record*, vol. 32, no. 9, pp. 336-340, Sept. 1954.
- [11] A. F. DIENEL, "Silicon Carbide Varistors/ Properties and Construction," *Bell Laboratories Record*, vol. 34, no. 11, pp. 407-411, Nov. 1956.
- [12] M. MATSUOKA, T. MASUYAMA and Y. IIDA, "Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 8, no. 10, pp. 1275-1276, Oct 1969.
- [13] A. ANASTASIOU, M. H. J. LEE, C. LEACH and R. FREER, "Ceramic varistors based on ZnO-SnO₂," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, pp. 1171-1175, 23-28 Aug. 2004.
- [14] Vishay, "Varistors Introduction," 4 Sept 2013. [Online]. Available: <http://www.vishay.com/docs/29079/varintro.pdf>. [Accessed 23 March 2015].

- [15] C.-T. KUO, C.-S. CHEN and I.-N. LIN, "Microstructure and non-linear properties of microwave-sintered ZnO-V₂O₅ varistors II: Effect of Mn₃O₄ doping," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 11, pp. 2949-2956, Nov 1998.
- [16] M. PEITEADO, Y. IGLESIAS and A. C. CABALLERO, "Sodium impurities in ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃ based varistors," *Ceramics International*, vol. 37, no. 3, pp. 819-824, April 2011.
- [17] A. IZOULET, S. GUILLEMET-FRITSCH, C. ESTOURNES and J. MOREL, "Microstructure control to reduce leakage current of medium and high voltage ceramic varistors based on doped ZnO," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 3707-3714, 2014.
- [18] T. R. N. KUTTY and S. EZHILVALAVAN, "Influence of alkali ions in enhancing the nonlinearity of ZnO–Bi₂O₃–Co₃O₄ varistor ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol. 24, no. 11, pp. 6125-6132, Nov 1995.
- [19] M. PEITEADO, "Doping of ZnO with Mn or Co: Two different behaviours for the same synthesis approach," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 49, no. 1, pp. 53-60, 2010.
- [20] M. EBRAHIMIZADEH ABRISHAMI, A. KOMPANY and S. M. HOSSEINI, "Varistor behavior of Mn doped ZnO ceramics prepared from nanosized precursors," *Journal of Electroceramics*, vol. 29, no. 2, pp. 125-132, Oct 2012.
- [21] S. BERNIK and N. Daneu, "Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 3161-3170, 2007.
- [22] H. I. SALEH and E. M. EL-MELIEGY, "Nickel or cobalt doped zinc oxide varistors," *British Ceramic Transactions*, vol. 103, no. 6, pp. 268-272, 2004.
- [23] K. M. KIMBALL and D. H. DOUGHTY, "Aluminum doping studies on high field ZnO varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [24] S. A. PIANARO, P. R. BUENO, E. LONGO and J. A. VARELA, "A new SnO₂-based varistor system," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 10, pp. 692-694, 15 May 1995.
- [25] M. F. YAN and W. W. RHODES, "Preparation and properties of TiO₂ varistors," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 6, pp. 536-537, 15 March 1982.
- [26] J. PENNEWISS and B. HOFFMANN, "Varistors made from TiO₂ — Practicability and limits," *Materials Letters*, vol. 9, no. 5-6, pp. 219-226, Mar. 1990.
- [27] Y. NAKANO and N. ICHINOSE, "Oxygen adsorption and VDR effect in (Sr, Ca)TiO_{3-x} based ceramics," *Journal of Materials Research*, vol. 5, no. 12, pp. 2910-2922, 1 Dec. 1990.
- [28] S. C. NAVALE, A. V. MURUGAN and V. RAVI, "Varistors based on Ta-doped TiO₂," *Ceramics International*, vol. 33, no. 2, pp. 301-303, Mar. 2007.
- [29] G. Z. ZANG, J. F. WANG, H. C. CHEN, W. B. SU, C. M. WANG and P. QI, "Nonlinear electrical behaviour of the WO₃-based system," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 13, pp. 4373-4374, 1 Jul. 2004.
- [30] S. C. PILLAI, J. M. KELLY, R. RAMESH and D. E. McCORMACK, "Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices," *Journal of Materials Chemistry C*, 20 Feb 2013.

- [31] Z. ZHOU, K. KATO, T. KOMAKI, M. YOSHINO, H. YUKAWA, M. MORINAGA and K. MORITA, "Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 1, pp. 139-146, Jan 2004.
- [32] P. MANUEL, "Modélisation des mécanismes de conduction non linéaires dans les varistances ZnO," *Revue Physique Appliquée*, vol. 22, pp. 971-983, Sept 1987.
- [33] A. I. IVON, R. I. LAVROV and A. B. GLOT, "High-current measurement of the grain resistivity in zinc oxide varistor ceramics," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 6441-6447, 2013.
- [34] M. GRACIET, "Varistances," *Techniques de l'Ingénieur, [Archives] Electronique*, pp. E2110-1 - E2110-16, 1 June 1993.
- [35] P. Q. MANTAS and J. L. BAPTISTA, "The barrier height formation in ZnO varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, no. 7, pp. 605-615, Jul 1995.
- [36] R. EINZINGER, "Grain boundary properties in ZnO varistors," in *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Advanced Ceramics*, Columbus, Ohio, 1981.
- [37] R. EINZINGER, "Grain boundary phenomena in ZnO varistor," in *Grain Boundaries in Semiconductors, Materials Research Society Symposium Proceedings*, New-York, 1982.
- [38] T. K. GUPTA and W. G. CARLSON, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor," *Journal of Materials Science*, vol. 20, no. 10, pp. 3487-3500, 1985.
- [39] G. E. PIKE and C. H. SEAGER, "The DC voltage dependence of semiconductor grain boundary resistance," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 5, pp. 3414-3422, 1979.
- [40] G. E. PIKE and C. H. SEAGER, "Electronic properties of silicon grain boundaries," in *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Advanced Ceramics*, Columbus, Ohio, 1981.
- [41] H. YOSHINO, M. TAKADA, J. MORIOKA and S. YOSHIKADO, "Effects of Mn and Co addition on electrical degradation of ZnO varistors," *Key Engineering Materials*, vol. 301, pp. 281-284, Jan 2006.
- [42] D. R. CLARKE, "Varistor ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 485-502, Mar 1999.
- [43] E. OLSSON and G. L. DUNLOP, "Characterization of individual interfacial barriers in ZnO varistor material," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 8, pp. 3666-3675, 15 Oct 1989.
- [44] G. D. MAHAN, L. M. LEVINSON and H. R. PHILIPP, "Theory of conduction in ZnO varistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 4, pp. 2799-2812, 1 Apr 1979.
- [45] K. MIYAMOTO, H. MIYAMOTO and A. IGA, "Effect of Al-addition on the V-I characteristics of ZnO-varistors sintered at low temperature," *Key Engineering Materials*, Vols. 206-213, pp. 2201-2204, 2002.
- [46] E. SAVARY, S. MARINEL, F. GASCOIN, Y. KINEMUCHI, J. PANSIOT and R. RETOUX, "Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 21, pp. 6163-6169, 2011.

- [47] C.-H. KIM and J.-H. KIM, "Enhanced nonlinearity of a ZnO-based varistor doped with alum," *Key Engineering Materials*, Vols. 228-229, pp. 185-190, 2002.
- [48] D. XU, D.-M. TANG, L. JIAO, H.-M. YUAN, G.-P. ZHAO and X.-N. CHENG, "Effects of high-energy ball milling oxide-doped and varistor ceramic powder on ZnO varistor," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. 1423-1431, 2012.
- [49] Y.-P. TU, Z.-H. ZHENG and X. LI, "AC ageing characteristics of Co-doped ZnO varistors," *Science China Technological Sciences*, vol. 56, no. 6, pp. 1354-1360, June 2013.
- [50] R. G. DOSCH and K. M. KIMBALL, "Chemical preparation of high-field zinc oxide varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1985.
- [51] S. J. LOCKWOOD, "Restart of the chemical process for the fabrication of ZnO varistors for ferroelectric neutron generator power supplies," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2005.
- [52] A. ONODERA and M. TAKESADA, "Chapter 11 - Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO," in *Advances in Ferroelectrics*, InTech, 2012, pp. 231-255.
- [53] C. G. VAN de WALLE, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 5, pp. 1012-1015, 31 Jul 2000.
- [54] J. W. MEDERNACH and R. L. SNYDER, "Powder diffraction patterns and structures of bismuth oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 61, no. 11-12, pp. 494-497, Nov 1978.
- [55] H. A. HARWIG and A. G. GERARDS, "The polymorphism of bismuth sesquioxide," *Thermochimica Acta*, vol. 28, no. 1, pp. 121-131, Jan 1979.
- [56] L. G. SILLEN, "X-rays studies on bismuth trioxide," *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi A*, vol. 12, no. 1, pp. 1-15, Jan 1937.
- [57] J. P. GUHA, Š. KUNEJ and D. SUVOROV, "Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 2, pp. 911-918, Jan 2004.
- [58] A. V. KOSOV, V. A. KUTVITSKII, V. M. SKORIKOV, O. N. USTALOVA and T. I. KORYAGINA, "The phase diagram of the system Bi₂O₃-ZnO," *Neorganicheskie Materialy*, vol. 12, no. 3, pp. 466-470, Mar 1976.
- [59] D. C. CRAIG and N. C. STEPHENSON, "Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃ - The structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀," *Journal of solid state chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 1-8, 1975.
- [60] S. TANAKA, N. Ohashi and K. TAKAHASHI, "Evaluation of the electrical properties and element distribution of individual grain boundaries of Bi-doped ZnO varistors containing Mn and Co oxides," *Bunseki Kagaku*, vol. 47, no. 12, pp. 1021-1026, 1998.
- [61] J. LUO, H. WANG and Y. M. CHIANG, "Origin of solid state activated sintering in Bi₂O₃-doped ZnO," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 916-920, Apr 1999.
- [62] J. HAN, A. M. R. SENOS and P. Q. MANTAS, "Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1653-1660, 2002.

- [63] M. N. RAHAMAN, L. C. DE JONGHE, J. A. VOIGT and B. A. TUTTLE, "Low-temperature sintering of zinc oxide varistors," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 737-742, Jan 1990.
- [64] T. J. GARDNER, D. H. DOUGHTY, S. J. LOCKWOOD and B. A. TUTTLE, "The effect of low level dopants on chemically prepared varistor materials," *Ceramic Transactions*, vol. 3, pp. 84-92, 1989.
- [65] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Scale-up of a batch-type chemical powder preparation process for high field varistor fabrication," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [66] W. G. CARSLON and T. K. GUPTA, "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 5746-5753, 1982.
- [67] T. K. GUPTA and A. C. MILLER, "Improved stability of the ZnO varistor via donor and acceptor doping at the grain boundary," *Journal of Materials Research*, vol. 3, no. 4, pp. 745-754, 1988.
- [68] W. F. HAMMETER and J. A. VOIGT, "Effect of Na on the phase relationships at Bi-rich end of the ZnO-Bi₂O₃ phase diagram," in *93th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, Cincinnati, 1991.
- [69] R. G. DOSCH, "The effect of processing chemistry on electrical properties of high field ZnO varistors," in *Science of ceramic chemical processing*, L. L. HENCH and D. R. ULRICH, Eds., Wiley Interscience, 1986, pp. 311-319.
- [70] A. LORENZ, J. OPTT, M. HARRER, E. A. PREISNER, A. H. WHITEHEAD and M. SCHREIBER, "Modified citrate gel routes to ZnO-based varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1887-1891, 2001.
- [71] Q. WANG, Y. QIN, G. J. XU, L. CHEN, Y. LI, L. DUAN, Z. X. LI and P. CUI, "Low voltage ZnO varistor fabricated by the solutio-coaing method," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 1697-1701, 2008.
- [72] K. HEMBRAM, D. SHIVAPRAHASAM and T. N. RAO, "Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1905-1913, 2011.
- [73] M. A. KAID and A. ASHOUR, "Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 3029-3033, 2007.
- [74] H. K. VARMA, S. ANANTHAKUMAR, K. G. K. WARRIER and A. D. DAMODARAN, "Synthesis of zinc oxide through microwave-derived precursors," *Ceramics International*, vol. 22, pp. 53-56, 1996.
- [75] M. ŽUNIĆ, Z. BRANKOVIĆ, S. BERNIK, M. S. GÓES and G. BRANKOVIĆ, "ZnO varistors from intensively milled powders," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 3897-3900, 2007.
- [76] M. SHINGAL, V. CHHABRA, P. KANG and D. O. SHAH, "Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol-OT microemulsion," *Material Research Bulletin*, vol. 32, pp. 239-247, 1997.
- [77] R. G. DOSCH, B. A. TUTTLE and R. A. BROOKS, "Chemical preparation and properties of high-field zinc oxide varistors," *Journal of Materials Research*, vol. 1, no. 1, pp. 90-99, Jan./Feb. 1986.

- [78] G. GADACZ, S. BEAUDET-SAVIGNAT, L. LONGUET and J.-L. LONGUET, "Influence of the preparation process on the electrical properties of high-field co-doped zinc oxide varistors," *Ceramics International*, vol. 39, no. 8, pp. 8869-8875, Dec. 2013.
- [79] D. BERNACHE-ASSOLLANT and J.-P. BONNET, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide," *Techniques de l'Ingénieur, Fondamentaux en chimie*, pp. AF6620-1 - AF662-20, 10 Jul. 2005.
- [80] D. BERNACHE-ASSOLLANT and J.-P. BONNET, "Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide," *Techniques de l'Ingénieur, Fondamentaux en chimie*, pp. AF6621-1 - AF662-12, 10 Jul. 2005.
- [81] J. S. REED, *Principles of Ceramics Processing*, New York: Wiley Interscience publication, 1995.
- [82] T. J. GARDNER and W. F. HAMMETTER, "Densification kinetics of high field varistor materials," in *Annual Meeting of the American Ceramic Society*, 1986.
- [83] T. J. GARINO, B. A. TUTTLE, M. S. HARRINGTON and J. L. YIO, "Sintering studies on high field varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [84] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Sintering schedule and sample geometry effects on the electrical and physical properties of high field varistor materials," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [85] F. STUCKI and F. GREUTER, "Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 48-50, Jan 2001.
- [86] E. SONDER, M. M. AUSTIN and D. L. KINSER, "Effect of oxidizing and reducing atmospheres at elevated temperatures on the electrical properties of zinc oxide varistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 54, no. 6, pp. 3566-3572, 1 Jun 1983.
- [87] W. L. E. WONG, "Development of advanced materials using microwaves," Thèse de doctorat de la National University of Singapore, 2007.
- [88] J. CHENG, R. ROY and D. AGRAWAL, "Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields," *Materials Research Innovations*, vol. 5, pp. 170-177, 2002.
- [89] R. ROY, R. PEELAMEDU, L. HURTT, J. CHENG and A. DINESH, "Definitive experimental evidence for microwave effects: radically new effects of separated E and H fields, such as decrystallisation of oxides in seconds," *Materials Research Innovations*, vol. 6, no. 3, pp. 128-140, Sept 2002.
- [90] C.-S. CHEN, C.-T. KUO and I.-N. LIN, "Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 9A, pp. 4696-4703, Sept. 1996.

Chapitre 2

Procédé d'élaboration et caractérisation des poudres d'oxyde de zinc dopé

Ce chapitre présente le détail du procédé d'élaboration des poudres d'oxyde de zinc dopé et du frittage des varistances. Une brève étude préliminaire de certains paramètres clefs y est détaillée ainsi que les caractéristiques de la poudre obtenue, qui servira à la suite de ce travail, portant sur le frittage par chauffage conventionnel et micro-ondes.

1 Élaboration des poudres par voie chimique

Le procédé d'élaboration par voie chimique des poudres de varistances à fort champ de seuil présenté ici a été décrit par Dosch et Kimball [1] puis complété par Lockwood [2]. Il comporte trois étapes successives, détaillées dans les paragraphes suivants :

- la synthèse de l'oxyde de zinc dopé au manganèse, au cobalt et à l'aluminium ;
- l'ajout d'oxyde de bismuth à l'oxyde précédemment synthétisé ;
- l'ajout de sodium au mélange ZnO-Bi₂O₃.

1.1 Synthèse de l'oxyde de zinc dopé au manganèse, au cobalt et à l'aluminium

Une poudre d'oxyde de zinc contenant du manganèse, du cobalt et de l'aluminium, est obtenue par précipitation à partir de solutions mères de chlorures métalliques. Cette étape est composée de cinq phases, comprenant :

- la préparation et le dosage des solutions mères ;
- la précipitation d'hydroxydes métalliques ;
- la dissolution des hydroxydes et leur reprécipitation en oxalates métalliques ;
- la filtration et le lavage des oxalates ;
- la calcination des oxalates.

1.1.1 Préparation et dosage préliminaire des solutions mères

Les précurseurs de la synthèse de l'oxyde de zinc dopé sont des chlorures de zinc, de manganèse, de cobalt et d'aluminium. Les réactifs utilisés lors des deux phases de précipitation sont la soude et l'acide oxalique.

La bonne maîtrise de la teneur en manganèse et en cobalt dans l'oxyde de zinc rend nécessaire la mesure précise de la teneur en ions métalliques dans les précurseurs de zinc, de manganèse et de cobalt. Des solutions mères de ces sels sont donc tout d'abord préparées puis titrées. Cette titration permet de déterminer les volumes de solution à prélever pour constituer le mélange réactionnel. Les concentrations approximatives des différentes solutions mères sont indiquées dans le tableau 1.

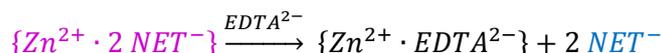
L'aluminium étant introduit en très faibles teneurs, celui-ci n'est pas titré avant la synthèse et est mis en solution directement dans le mélange réactionnel, avant la première phase de précipitation.

Précurseur	Concentration visée
ZnCl ₂	1,2 mol/L
MnCl ₂	0,6 mol/L
CoCl ₂	0,6 mol/L
NaOH	25 mol/L
H ₂ C ₂ O ₄	3,35 mol/L

Tableau 1 : Concentrations souhaitées pour les solutions mères de la synthèse de l'oxyde de zinc dopé

Le chlorure de zinc est titré par colorimétrie, par l'ajout d'une solution d'EDTA disodique standardisée à 0,01 mol/L. L'indicateur coloré est le noir d'éryochrome T et la réaction mise en jeu

est la complexation des ions Zn^{2+} par les ions EDTA divalents. Le point d'équivalence est repéré par le virage du rose au bleu de la solution, provoqué par la disparition des ions Zn^{2+} libres dans la solution.



Les chlorures de manganèse et de cobalt sont titrés par la même réaction de complexation. Cependant, compte-tenu de leur moindre réactivité avec l'EDTA, ce dosage est effectué en retour : une quantité excessive de solution d'EDTA disodique standardisée à 0,01 mol/L est ajoutée à la solution de chlorure métallique à titrer et le mélange est chauffé sous agitation pendant quelques minutes. Cette procédure permet de s'assurer que tous les ions Mn^{2+} ou Co^{2+} ont bien été complexés par l'EDTA. L'excédent de complexant initialement introduit est ensuite dosé par ajout de la solution préalablement titrée de chlorure de zinc. Le point d'équivalence est atteint lorsque la solution vire du bleu au rose car des ions Zn^{2+} libres sont présents dans la solution, signe que tous les ions EDTA en excès ont été complexés.



Par ailleurs, la pureté des précipitants (soude et acide oxalique) est également vérifiée afin de maîtriser les excès de réactifs introduits dans la solution de chlorures métalliques et de contrôler le pH final des suspensions obtenues.

Le titre de la soude est déterminé par dosage colorimétrique acido-basique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique standardisée à 1 mol/L. L'indicateur coloré est le bleu de bromothymol et le point d'équivalence est déterminé par le virage du bleu au jaune de la solution, se produisant à un pH de 6,8.

Le titre de l'acide oxalique est déterminé par dosage colorimétrique acide-base à l'aide de la solution de soude précédemment titrée. De même que précédemment, l'indicateur coloré est le bleu de bromothymol et le point d'équivalence est déterminé par le virage du jaune au bleu de la solution, pour un pH de 6,8.

Après prélèvement des volumes requis, les solutions de chlorure de zinc, de manganèse et de cobalt sont mélangées et le chlorure d'aluminium y est dissous. Ce mélange réactionnel est chauffé à 35 °C et les solutions de soude et d'acide oxalique sont chauffées à 50 °C.

1.1.2 Précipitation d'hydroxydes métalliques

La solution de chlorures métalliques est placée sous forte agitation à l'aide d'un agitateur mécanique puis un excès de 4 %_{mol} de solution de soude à 50 °C est rapidement versé dans le mélange, provoquant la précipitation d'hydroxydes métalliques. Il se forme alors un précipité bleu-violet qui sature la solution, lui donnant un aspect grumeleux. L'agitation est augmentée jusqu'à disparition complète de ces agrégats et la suspension prend alors une teinte verte.

L'agitation se poursuit pendant un certain temps, compris entre 2 et 30 minutes après l'ajout de la soude. Cette durée est appelée « premier temps de mûrissement » et notée « t_{HY} ».

Le pH et la température sont suivis tout au long de cette phase (figure 1) à l'aide d'une sonde pH/température (Mettler Toledo InLab 413). Le pH atteint rapidement une valeur d'environ 11,5, autour de laquelle il se stabilise, et la température s'accroît brutalement jusqu'à 55 °C avant de diminuer régulièrement pour atteindre environ 40 °C après 30 minutes d'agitation.

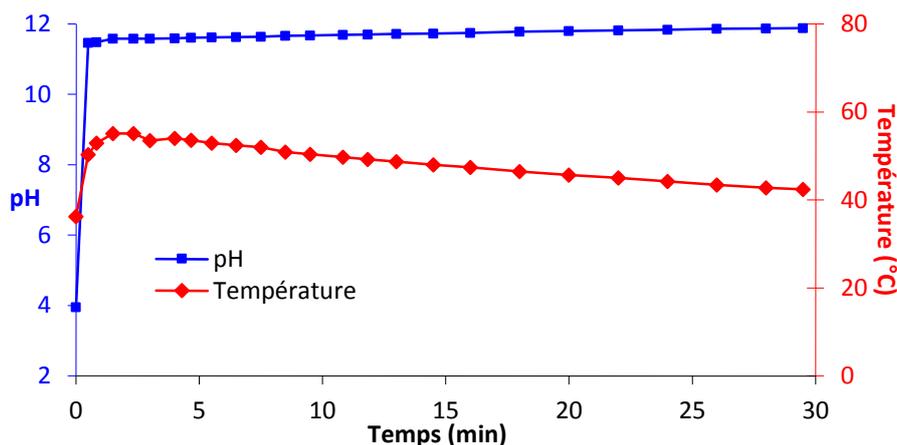


Figure 1 : Évolution du pH et de la température au cours du premier temps de mûrissement t_{HV}

1.1.3 Reprécipitation en oxalates métalliques

À l'issue de ce premier temps de mûrissement, une quantité stœchiométrique d'acide oxalique chaud est rapidement versée dans la suspension, provoquant la dissolution des hydroxydes et leur recristallisation en oxalates. La suspension prend alors une couleur blanche.

L'agitation se poursuit entre 50 minutes et 3 heures après l'ajout de l'acide oxalique. Le pH et la température sont également enregistrés au cours de ce « second temps de mûrissement », noté « t_{OX} » : l'ajout d'acide entraîne la diminution brutale du pH, mais celui-ci remonte rapidement vers 7, signe que la réaction a lieu. Le pH continue d'augmenter lentement et se stabilise autour de 8 dans les 50 minutes suivant l'ajout d'acide. Ce pH légèrement basique est dû à l'introduction de la soude en excès de 4 %_{mol}, alors que l'acide est ajouté en quantité stœchiométrique par rapport au zinc. Une valeur autour de 8 est recherchée car elle permet d'obtenir la précipitation quantitative de tous les oxalates métalliques sans provoquer leur re-dissolution du fait d'un pH trop élevé (composés amphotères).

Parallèlement, la température augmente jusqu'à 60–65 °C juste après l'ajout et diminue régulièrement pour atteindre 45 °C après 50 minutes d'agitation et environ 30 °C au bout de trois heures.

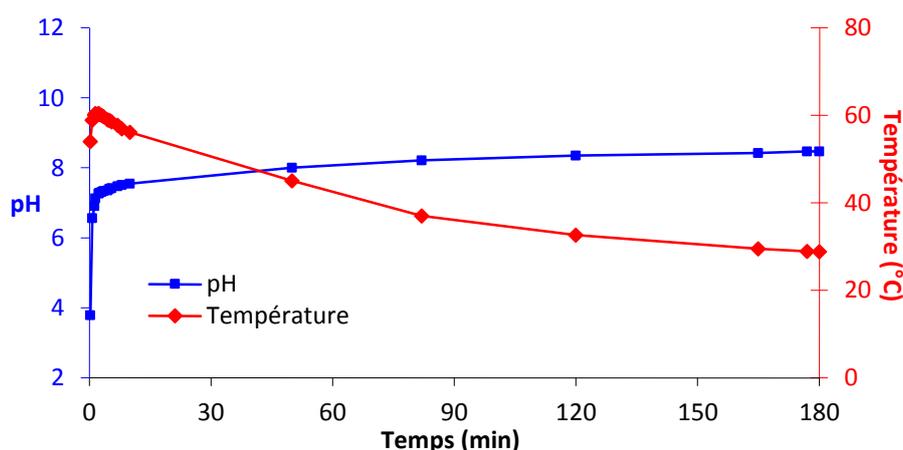


Figure 2 : Évolution du pH et de la température au cours du second temps de mûrissement t_{OX}

1.1.4 Filtration et lavage des oxalates

À l'issue du second temps de mûrissement, la suspension est transvasée dans un filtre Büchner de porosité 4 en verre fritté, placé sur une fiole à vide pour décanter pendant 15 minutes. Le vide est ensuite fait afin d'accélérer la filtration de la suspension. Lorsque les eaux mères atteignent la

surface de la poudre compactée, on procède au lavage à l'eau puis au séchage à l'acétone, tel que décrit par Lockwood et Gardner [3] : cinq rinçages successifs sont effectués à l'eau suivis de cinq rinçages à l'acétone. Afin d'améliorer l'efficacité des rinçages, on cherche à éviter le contact de la poudre compactée avec l'air ambiant, afin d'éviter la fissuration du compact et l'apparition de chemins préférentiels pour l'écoulement des liquides. Le lavage d'un compact fissuré évacue donc insuffisamment les impuretés. Le volume de chaque rinçage est proportionnel à la masse de poudre visée : pour une synthèse de 500 g de poudre, il est de 500 mL. Le résidu est enfin laissé à sécher jusqu'au lendemain, sous sorbonne et pompage. La poudre sèche est alors récupérée en prenant garde à ne pas racler le fritté en verre afin de ne pas introduire de pollution de silicium dans le produit.

1.1.5 Calcination et obtention des oxydes

La poudre d'oxalates est calcinée sous balayage d'air reconstitué (80 % N₂, 20 % O₂) à 600 °C en suivant le cycle détaillé ci-après. Après calcination, la poudre obtenue est verte.

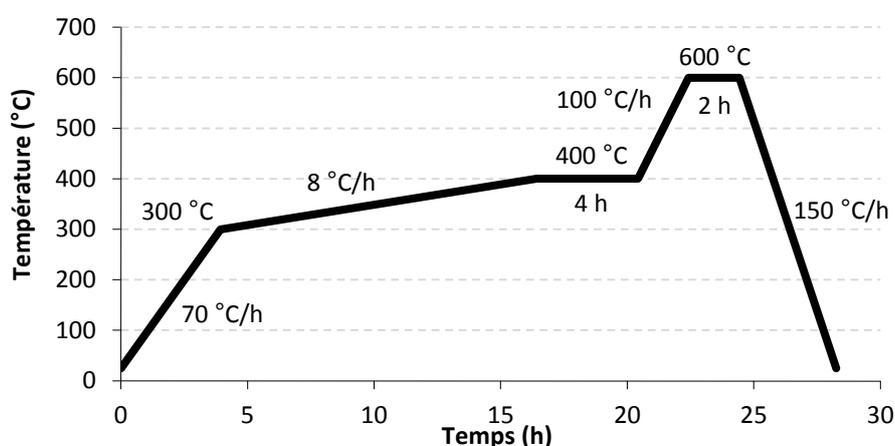


Figure 3 : Détails du traitement thermique de calcination des oxalates

Ce cycle a été choisi lors d'une étude antérieure, réalisée par Gadacz *et al.* [4], en fonction de l'analyse thermogravimétrique de la dégradation des oxalates. L'élimination de l'eau résiduelle est effectuée pendant la montée à 300 °C, puis les oxalates sont calcinés au cours de la rampe lente et du palier à 400 °C. Le palier à 600 °C permet de faire croître légèrement la taille des grains.

1.2 Ajout d'oxyde de bismuth

La seconde étape de synthèse est l'ajout de l'oxyde de bismuth en surface des grains d'oxyde de zinc précédemment obtenus. Cette étape est composée de quatre phases, comprenant :

- la préparation de la solution du précurseur de l'oxyde de bismuth ;
- la précipitation du précurseur de l'oxyde de bismuth ;
- la filtration et le lavage du produit ;
- la calcination du précurseur de l'oxyde de bismuth.

1.2.1 Préparation de la solution du précurseur de l'oxyde de bismuth

Le précurseur employé est le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃, produit instable en présence d'eau [5, 6]. En effet, celui-ci recristallise sous forme d'un oxynitrate de bismuth de formule Bi₁₂(OH)₆O₁₀(NO₃)₆·(NO₃)₄·(H₂O)₆ (01-076-5376), identifié par Diffraction des Rayons X. Cette recristallisation provoque l'absorption d'eau et le relargage d'acide nitrique. Ce composé est particulièrement insoluble dans les solutions aqueuses de pH supérieur à 1. Afin de le dissoudre, une solution concentrée d'acide nitrique de pH proche de 0,6 est préparée, puis le sel de bismuth y est

dissous sous agitation et ultrasons de façon à accélérer le processus. La concentration en bismuth de la solution est de 0,04 mol/L.

1.2.2 Précipitation du précurseur de l'oxyde de bismuth

Une suspension aqueuse chargée à 35 % en masse est préparée avec la poudre d'oxyde de zinc obtenue à la première étape (§ 1.1). Elle est mise sous agitation vigoureuse et la solution de nitrate de bismuth préparée précédemment y est rapidement ajoutée. Le pH chute brutalement lors de l'ajout et remonte très vite dès les premières secondes. Cette augmentation de pH marque la réaction de l'acide nitrique avec l'oxyde de zinc, provoquant la dissolution de quelques pourcents de la poudre initialement introduite et la neutralisation de l'acide. Cette modification du pH de la solution de précurseur provoque la précipitation d'un composé du bismuth, probablement amorphe ou cristallisé en très petits domaines cristallins car il n'est pas détecté dans les diffractogrammes X enregistrés sur la poudre obtenue après filtration. L'agitation du mélange est maintenue pendant 40 minutes après l'ajout.

1.2.3 Filtration et lavage du produit

La filtration et le lavage du produit sont effectués suivant la même procédure que pour les oxalates obtenus à l'issue de la première étape, présentée au paragraphe 1.1.4 et résumée ci-dessous.

La suspension est transvasée dans un filtre et est laissée à décanter pendant 15 minutes. La suspension est ensuite filtrée sous vide, puis rincée cinq fois à l'eau et cinq fois à l'acétone avec les mêmes volumes que précédemment. Enfin, le résidu est laissé à sécher sous sorbonne et pompage jusqu'au lendemain.

1.2.4 Calcination et obtention de l'oxyde de bismuth

Le mélange de l'oxyde de zinc dopé et du précurseur de l'oxyde de bismuth est calciné sous balayage d'air reconstitué (80 % N₂, 20 % O₂) à 400 °C en suivant le cycle détaillé ci-après.

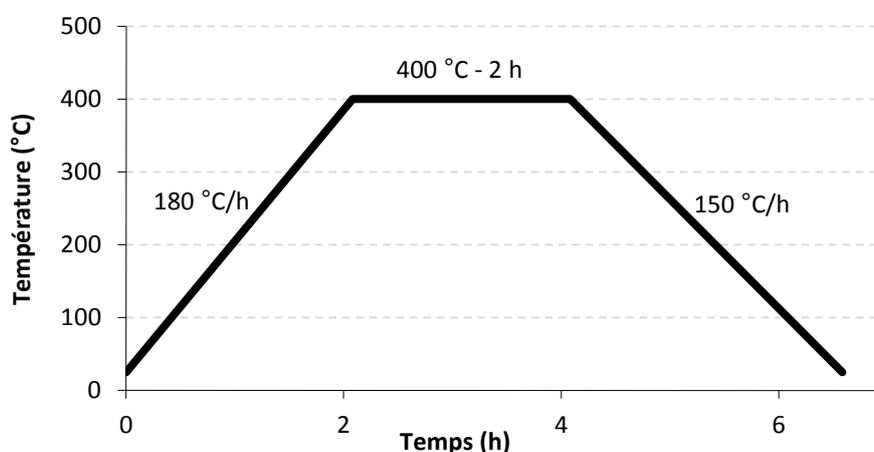


Figure 4 : Détails du traitement thermique de calcination du précurseur de l'oxyde de bismuth

Ce cycle a été choisi lors d'une étude antérieure en fonction de l'analyse thermogravimétrique de la dégradation du précurseur. L'élimination de l'eau résiduelle est effectuée pendant la montée à 400 °C, puis le précurseur de l'oxyde de bismuth est calciné au cours du palier à 400 °C. La vitesse plus élevée de la montée et le temps de palier raccourci sont liés au volume de poudre moins important et à la quantité de matière à calciner beaucoup plus faible.

1.3 Ajout du sodium

La dernière étape de synthèse est l'ajout d'un composé de sodium à la poudre ZnO/Bi₂O₃ précédemment élaborée.

Compte-tenu de la faible concentration recherchée, l'enjeu de cette étape est de générer une bonne répartition du sodium dans la poudre d'oxydes. Du fait de la forte solubilité de ce composé dans l'eau un contrôle de la précipitation en phase liquide – tel qu'il est effectué dans la deuxième étape de synthèse – est difficilement réalisable.

La méthode retenue consiste à ajouter le précurseur de sodium en voie liquide afin de favoriser sa répartition homogène, puis à éliminer l'eau par séchage du mélange. Cette étape est composée de quatre phases :

- la préparation de la solution du sel de sodium ;
- la mise en suspension de la poudre d'oxydes dans cette solution ;
- la congélation de la suspension ;
- le séchage du mélange par lyophilisation.

1.3.1 Préparation de la solution du précurseur de sodium

Le composé utilisé est l'oxalate de sodium, soluble en toutes conditions et en larges proportions dans l'eau. Une solution aqueuse d'oxalate de sodium est préparée à une concentration d'environ 0,6 g/L sous agitation et ultrasons. Une teneur de 300 ppm massique de sodium est visée dans la poudre finale.

1.3.2 Mise en suspension de la poudre d'oxydes

La solution d'oxalate de sodium est utilisée pour la mise en suspension de la poudre d'oxydes préparée à la seconde étape (§ 1.2). Cette suspension chargée à 40 % en poudre est ensuite agitée jusqu'à obtention d'un mélange homogène, puis pendant 30 minutes supplémentaires.

1.3.3 Congélation de la suspension

L'objectif de cette phase est de figer la répartition homogène du sodium dans la poudre d'oxydes.

En effet, du fait de la grande solubilité de l'oxalate de sodium et des faibles quantités de matières engagées, une évaporation en étuve conduit à une répartition hétérogène du sel (cf. figure 5).

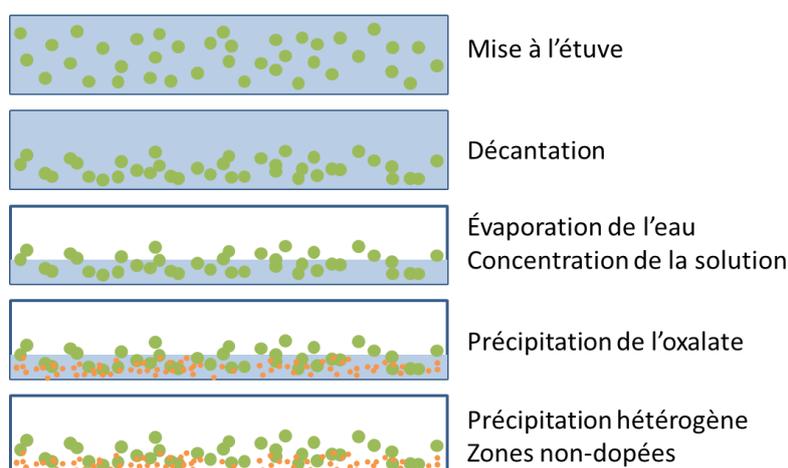


Figure 5 : Ségrégation du sodium lors du séchage à l'étuve

Une congélation lente au congélateur fut envisagée lors d'une étude antérieure mais n'a pas permis d'obtenir des blocs homogènes car la suspension décanse avant solidification de la glace : lors du séchage, une partie de l'oxalate de sodium précipite au-dessus de la poudre ZnO/Bi₂O₃ (cf. figure 6).

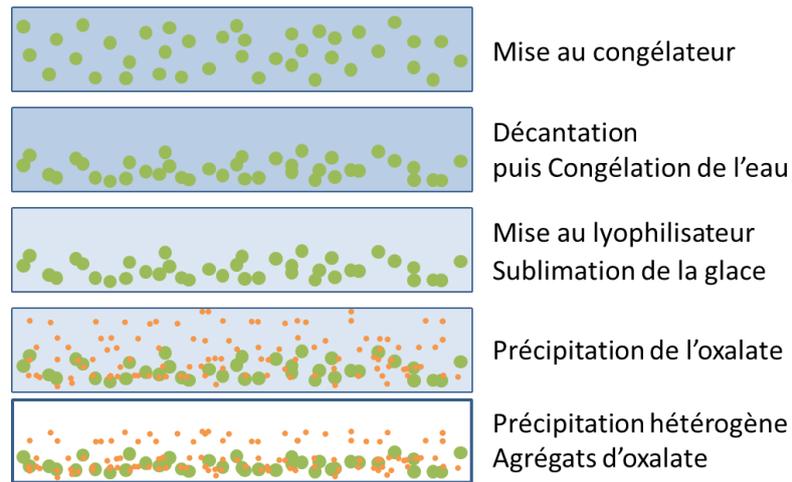


Figure 6 : Ségrégation du sodium lors du séchage par congélation et lyophilisation

Une congélation rapide est donc effectuée : elle limite la décantation de la suspension (cf. figure 7). À l'issue de la phase d'agitation, le mélange est versé dans des récipients en téflon qui sont trempés dans un bain d'azote liquide. Une trempe progressive est nécessaire afin d'éviter toute projection. Chaque récipient est ensuite laissé dans le bain jusqu'à l'arrêt de l'ébullition, signe que le mélange est arrivé à l'équilibre thermique.

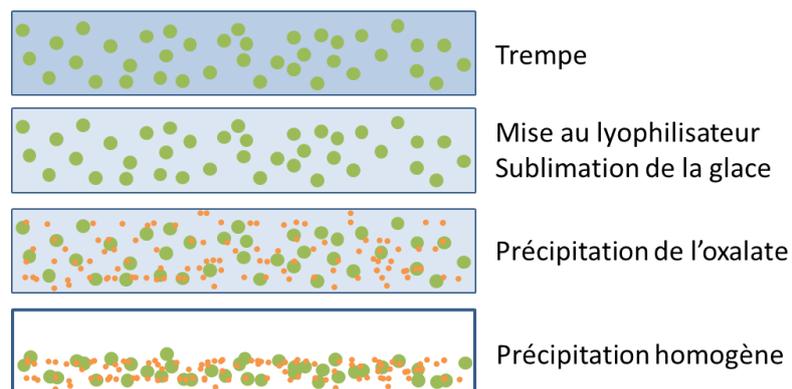


Figure 7 : Répartition homogène du sodium lors du séchage par trempe et lyophilisation

1.3.4 Séchage par lyophilisation

Les blocs congelés sont placés dans un lyophilisateur pendant trois jours. Celui-ci permet de sublimer l'eau : l'absence de transition par une phase liquide permet d'éviter l'agrégation du sel de sodium et conserve donc sa bonne répartition.

2 Élaboration des céramiques

2.1 Mise en forme des poudres

Après lyophilisation, les agglomérats formés sont broyés manuellement. Les poudres sont ensuite mises en forme par pressage isostatique à froid sous une pression de 100 MPa pendant une minute. Aucun liant n'est utilisé. Les rampes de montée et de descente sont fixées à 20 MPa/min. Les échantillons pressés sont des cylindres de 26 à 27 mm de diamètre et de 29 à 31 mm de hauteur, pour une masse de 50 g environ.

2.2 Traitement thermique de frittage

2.2.1 Frittage conventionnel

Le frittage conventionnel des céramiques est réalisé dans un four tubulaire AET à trois zones de contrôle sous balayage d'oxygène (3 mL/min). Les céramiques sont placées dans un creuset en alumine, partiellement fermé par un couvercle afin de réduire les risques de fluctuation de température, liées, par exemple, à des phénomènes de convection gazeuse. Les rampes de montées sont comprises entre 50 et 300 °C/h et la rampe de descente est fixée à 90 °C/h. La vitesse de descente n'a pas été étudiée et cette valeur est issue des cycles thermiques précédemment utilisés, proposés par Gardner et Lockwood [7] puis par Garino *et al.* [8, 9]. Des paliers de 2 à 16 h sont effectués, à des températures comprises entre 700 et 800 °C. Les cycles thermiques des trois zones sont pilotés et enregistrés à l'aide d'un ordinateur, ce qui permet un suivi précis de l'histoire thermique des échantillons.

2.2.2 Frittage sous micro-ondes

Le frittage sous micro-ondes des céramiques est réalisé au laboratoire CRISMAT à Caen. Une cavité résonnante monomode, permettant de produire un régime d'ondes électromagnétiques stationnaires, est utilisée. Elle est précédée d'un générateur de micro-ondes et d'un guide d'onde qui permettent de définir la fréquence, la puissance et le mode de propagation de l'onde électromagnétique incidente. Les éléments théoriques du chauffage par micro-ondes ont été amplement détaillés par Savary [10]. Les plus essentiels à la bonne compréhension de cette méthode sont brièvement détaillés ci-dessous.

La cavité résonnante est composée d'une enceinte métallique, définissant son volume et l'isolant de l'environnement extérieur, d'un iris fixe et d'un piston coupe-circuit mobile, définissant la longueur de la cavité (cf. figure 8). Le piston mobile permet d'ajuster la résonance de l'onde : lorsque la cavité est correctement « accordée » la résonance est maximale, lorsqu'elle est complètement « désaccordée » il n'y a pas de résonance. L'accordage manuel est nécessaire car l'introduction d'un matériau plus ou moins volumineux et plus ou moins conducteur vient perturber la résonance de l'onde stationnaire. De plus les propriétés physiques (la conductivité électrique en particulier) peuvent varier avec la température, ce qui nécessite de réaccorder la cavité en cours de cycle.



Figure 8 : Schéma de principe d'une cavité micro-ondes

Les dimensions de la cavité utilisée permettent de travailler avec un ensemble de modes de résonance dénommés TE_{10p} où TE signifie transverse électrique, c'est-à-dire que le champ électrique est constamment orthogonal à la direction de propagation. Le mode de propagation TE_{10} indique que sur la section du guide d'onde, une seule demi-longueur d'onde du champ électromagnétique se développe (cf. figure 9). Par ailleurs, p correspond au nombre de ventres de l'onde stationnaire produite au sein de la cavité le long de la direction de propagation (cf. figure 10).

Ainsi lorsqu'un mode de résonance est sélectionné, les nœuds des profils des champs électriques et magnétiques sont fixes, et, du fait du déphasage en quadrature entre ces deux composantes, il est possible de soumettre un matériau à une composante électrique dominante ou une composante magnétique dominante.

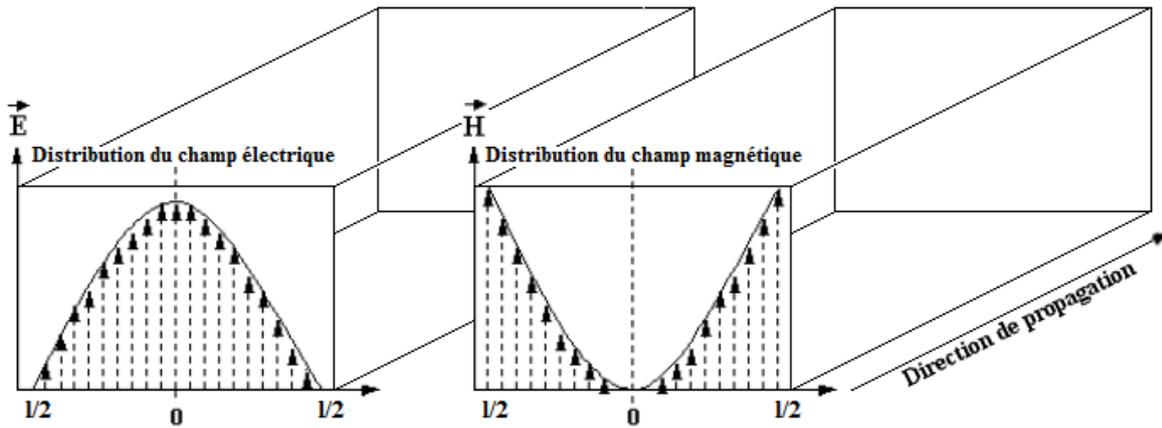


Figure 9 : Représentation schématique de la distribution des champs électromagnétiques du mode de propagation TE_{10} dans la section d'une cavité micro-ondes monomode, Cheng *et al.* [11]

Deux modes de résonance en particulier sont utilisés : TE_{102} et TE_{103} , ayant respectivement 2 et 3 oscillations complètes du champ électrique le long de la direction de propagation de l'onde. Lorsque le matériau est au centre de la cavité dans un mode TE_{102} (figure 10a), deux oscillations sont effectuées et celui-ci se retrouve sur un nœud de champ électrique, donc un ventre de champ magnétique. À l'inverse, dans le mode TE_{103} (figure 10b), trois oscillations sont effectuées et le matériau se retrouve dans un ventre de champ électrique, donc dans un nœud de champ magnétique.

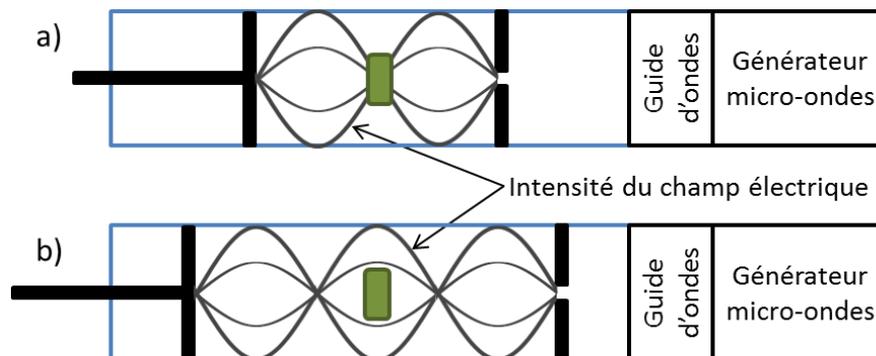


Figure 10 : Illustration des modes de résonance TE_{102} (a) et TE_{103} (b) le long de la direction de propagation de l'onde

La fréquence utilisée est 915 MHz, ce qui autorise l'utilisation d'une cavité de grandes dimensions pour le frittage des céramiques de plus de 20 mm de hauteur. Les échantillons sont placés entre deux plaques de carbure de silicium, connu pour interagir avec le rayonnement micro-onde. Ces plaques font office de suscepteur et assurent donc un chauffage indirect de l'échantillon dans le cas où celui-ci n'absorbe pas suffisamment le rayonnement incident, notamment à basse température.

La mesure de la température est effectuée à l'aide d'un pyromètre infrarouge pointé sur l'échantillon. Celui-ci assure une mesure de la température entre 350 et 2500 °C. Le calibrage de l'appareil n'a cependant pas été réalisé sur ce matériau, et les températures indiquées peuvent donc varier d'une cinquantaine de degrés par rapport à la température réelle du matériau. La comparaison avec le frittage conventionnel est donc à relativiser. Néanmoins, il sera possible de comparer entre elles les différentes expériences réalisées en four micro-onde vis-à-vis des températures mesurées par pyrométrie.

Les vitesses de montée et descente en température – de même que la température et la durée du palier – sont contrôlées manuellement, en modifiant l'accord de la cavité : plus les conditions de résonance sont respectées, plus la puissance reçue par le matériau sera importante et plus la

montée sera rapide. Les vitesses de montée et de descente en température sont estimées à partir de l'enregistrement des cycles thermiques.

2.3 Usinage et préparation des varistances

Les céramiques frittées sont ensuite usinées à l'aide d'une scie-cloche de petite dimension et les dimensions des barreaux ainsi découpés sont mesurées.

En vue des tests électriques, les extrémités des barreaux sont enduites d'une couche de laque d'argent (Ferro 9561300031) qui assurera la bonne répartition du courant sur l'ensemble de la section des varistances. Cette laque d'argent contient des nanoparticules d'argent, ainsi qu'un verre de fritte et un liant organique. Après le dépôt au pinceau, un traitement thermique sous air statique – issu des recommandations du fournisseur – est appliqué aux varistances afin d'éliminer le liant organique et de densifier la couche métallique. Ce traitement thermique est composé d'une rampe à 30 °C/h suivi d'un palier d'une heure à 300 °C. Une rampe de 360 °C/h est ensuite appliquée jusqu'à 620 °C, température maintenue 12 minutes avant le retour à l'ambiante par refroidissement naturel.

3 Caractérisation des poudres et des céramiques frittées

Sauf précision inverse, toutes les analyses présentées dans cette section sont effectuées sur les poudres après ajout de l'oxalate de sodium.

3.1 Composition chimique

Les composants principaux des poudres synthétisées sont dosés par spectrométrie d'émission atomique assistée par plasma (ICP-AES, Horiba Activa). Les erreurs relatives obtenues via cette méthode sont de l'ordre de 5 % pour le zinc et le bismuth et de 10 % pour les dopants (Al, Co, Mn et Na).

3.2 Surface spécifique

La surface spécifique de la poudre est mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET, Micromeritics Asap 2010).

Cette technique est basée sur la mesure à basse pression et basse température de la cinétique d'adsorption d'un gaz neutre (azote) à la surface des poudres. Pour cela, une faible quantité de gaz est introduite dans l'enceinte de mesure et l'évolution de la pression est suivie après cet ajout. La surface spécifique S_{BET} est ensuite déterminée par comparaison des mesures avec un modèle de déposition multicouche [12].

Les échantillons sont dégazés à 300 °C sous vide secondaire à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire pendant une journée avant le début de la mesure, afin d'éliminer toute trace d'humidité pouvant la parasiter.

En supposant les particules sphériques, peu agrégées et denses, il est possible d'obtenir un ordre de grandeur du diamètre moyen des grains à l'aide de l'équation suivante, dans laquelle D_{Th} (détaillée au paragraphe 3.7.1) représente la densité théorique du matériau :

$$d = \frac{6}{S_{BET} \cdot D_{Th}} \quad \text{Équation 1}$$

Pour une surface spécifique S_{BET} exprimée en m²/g, le diamètre des grains d est obtenu en μm.

3.3 Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des produits est analysée par granulométrie laser (Cilas 1064). Les poudres sont dispersées dans l'eau sous ultrasons afin de favoriser le morcellement des agglomérats.

Cette technique est basée sur la diffusion de la lumière lorsqu'elle interagit avec la matière. Un laser est projeté au travers de la suspension. Lorsqu'il rencontre une particule, une certaine intensité lumineuse est diffusée : plus le diamètre de la particule est faible, plus l'angle de diffusion sera élevé. La répartition de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle de diffraction permet de remonter à la distribution de taille de particules par comparaison avec les théories de Fraunhofer et de Mie [13].

Les valeurs mesurées par cette méthode donnent un ordre de grandeur du diamètre des agrégats de particules des poudres après synthèse qui peut être comparé à celui estimé lors des observations MEB.

3.4 Observations microstructurales

3.4.1 Imagerie électronique

Les poudres et les céramiques associées sont observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La source d'électron utilisée est un canon à émission par effet de champ (FEG, Field Emission Gun). Ce type de source permet d'obtenir des images mieux résolues qu'avec un canon à émission thermoïonique au tungstène.

Trois microscopes FEG ont été utilisés :

- FEI Versa-3D (CEA Le Ripault) ;
- Zeiss Supra 55 (CRISMAT Caen) ;
- Zeiss Ultra Plus (CHU de Tours).

Certains échantillons de poudre ont été observés à l'aide d'un MEB Leo 435VPI à cathode tungstène, du fait de l'indisponibilité de ces trois microscopes.

Deux types de détecteurs ont été utilisés :

- Le détecteur d'électrons secondaires permet de visualiser la morphologie et la taille des grains de poudres et des grains de la céramique massive.
- Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (mode composition) permet d'observer la répartition des différentes phases cristallographiques dans la céramique massive après frittage.

Dans la mesure du possible, les images ont été enregistrées simultanément avec les deux détecteurs ; le cas échéant, la qualité de l'image obtenue par imagerie des électrons secondaires a été privilégiée.

3.4.2 Préparation des échantillons

Compte-tenu de la conductivité du matériau fritté, les échantillons les plus fins ne nécessitent pas de métallisation avec ce type de microscope. Pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 1 mm, un dépôt de carbone ou d'argent a été réalisé.

Les échantillons massifs sont polis et attaqués chimiquement ou thermiquement avant l'observation au MEB afin de révéler leurs joints de grains.

Les échantillons sont enrobés à chaud (170-200 °C) dans une cire soluble dans l'acétone (Quickstick 135). Le polissage est réalisé sur une polisseuse manuelle (Struers LaboPol-5). Le polissage primaire est réalisé sur une série de disques au carbure de silicium de granulométrie de plus en plus faible : 68, 30, 22 et 15 µm (respectivement de référence FEPA¹ 220, 500, 800, 1200). Chaque cycle dure 30 à 40 secondes avec une force exercée de 25 N et sous balayage d'eau à environ 150 tours par minute. Puis un polissage fin est réalisé à l'aide de draps de polissages chargés de suspension diamantée de 6,

¹ Fédération Européenne des Producteurs d'Abrasifs

3 et 1 μm de tailles de grains. Les cycles durent 3 minutes sous une force de 15 N et avec un lubrifiant dispensé au goutte-à-goutte. Une finition est réalisée dans ces mêmes conditions à l'aide d'une suspension de silice colloïdale de 0,04 μm de diamètre.

La révélation chimique a d'abord été employée ; celle-ci était réalisée par la trempe de l'échantillon pendant une minute dans une solution diluée d'acide phosphorique (0,6 %_{vol}) et d'acide chlorhydrique (0,04 %_{vol}) dans l'eau. Cependant les résultats des révélations étaient trop variables d'un échantillon à l'autre. Par la suite la révélation des joints de grains a été réalisée par attaque thermique à 650 °C pendant 12 minutes, avec des rampes de montée et descente en température de 600 °C/h.

3.4.3 Mesure de la distribution de taille de grain dans les céramiques frittées

La méthode de mesure utilisée est basée sur la méthode des segments interceptés linéaires décrite dans la norme ISO 643 [14], traitant de la détermination micrographique de la grosseur de grain apparente dans les aciers.

Celle-ci consiste à compter, avec des lignes de mesure de longueur L connue, sur des images de grandissement g déterminé, le nombre N de grains interceptés (cf. figure 11). La longueur moyenne d'interception \bar{l} est obtenue en divisant la longueur totale des lignes de mesure L_T par le nombre total d'interceptions N_T ; la taille moyenne de grain \bar{G} est obtenue en multipliant \bar{l} par le grandissement g de la micrographie utilisée.

$$\bar{l} = \frac{L_T}{N_T} \quad \text{Équation 3}$$

$$\bar{G} = \bar{l} \cdot g \quad \text{Équation 2}$$

Cependant cette méthode ne permet que d'estimer la longueur moyenne d'une interception, sans donner d'information statistique (médiane, quartiles, déciles, extremums, forme de la distribution...).

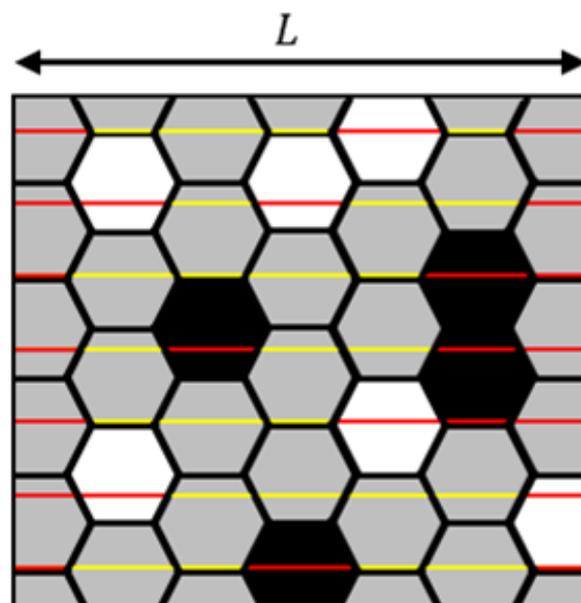


Figure 11 : Schéma représentatif de la mesure des tailles de grain sur une image
 Bi_2O_3 : blanc – ZnO : gris – porosité : noir
 (en jaune, les segments comptabilisés, en rouge les segments ignorés)

De plus, compte-tenu de la porosité observée dans nos échantillons, ainsi que de la présence de la phase secondaire riche en bismuth (respectivement en noir et en blanc dans la figure 11), cette méthode est complexe à mettre en œuvre. En effet, la longueur totale L_T des lignes de mesure ne

doit comptabiliser que la longueur des segments interceptant les grains d'oxyde de zinc (en jaune dans la figure 11) : il faut donc mesurer la longueur de chaque segment, au lieu de prendre en compte la longueur totale des lignes de mesure.

La méthode retenue nécessite donc de mesurer directement la taille de chaque interception d'un grain d'oxyde de zinc et d'une ligne de mesure plutôt que de diviser la longueur totale mesurée par leur nombre : ceci permet d'obtenir un écart-type associé à la moyenne calculée, ainsi que la distribution statistique de la taille de grain.

La longueur d'une interception n'est mesurée que si les deux joints de grains sont visibles : un grain coupé par le bord de l'image est ignoré, de même qu'un grain partiellement caché (*e.g.* par une impureté ou un étalement de l'oxyde de bismuth provoqué par l'attaque thermique).

Cette méthode est appliquée sur au moins cinq micrographies, de façon à compter au moins 250 grains.

Il est intéressant de remarquer que cette méthode présente une tendance à minimiser la taille de grain mesurée. De fait, les micrographies sont effectuées sur des coupes : la surface apparente d'un grain est donc inférieure au diamètre maximal de celui-ci. De plus, avec l'utilisation de la méthode « à une dimension » présentée ci-dessus, la longueur d'une interception est inférieure ou égale au diamètre de la surface apparente du grain, minimisant d'autant plus la taille de grain mesurée. Certains auteurs [15, 16] ont proposé d'appliquer des facteurs correctifs à ces mesures. Cependant tous font l'approximation de grains à géométrie bien définie – plus ou moins réalistes – telles que des sphères ou des octaèdres tronqués ('tetrakaidecaèdres'), difficilement applicables aux microstructures observées. Les valeurs obtenues seront donc traitées telles quelles, à titre de comparaison entre les échantillons et non en tant que valeur absolue de la taille de grain.

Mis à part le mode principal de la distribution, toutes les données présentées par la suite sont obtenues sous Excel, à partir des données brutes, donc discrètes.

La détermination du mode principal nécessitant une distribution continue, les distributions discrètes sont préalablement lissées par une méthode à noyau. Ce lissage est effectué à l'aide du logiciel de probabilité et statistiques 'R'.

Cette méthode consiste à attribuer une distribution gaussienne à chaque mesure de taille de grain, puis à en faire la somme, représentée par l'équation 4, dans laquelle $p(x)$ est la densité de probabilité de x , N est le nombre total de mesures, x_i est la valeur de la $i^{\text{ème}}$ mesure, h est un paramètre à optimiser, appelé largeur de bande, et $K(X)$ est le noyau, soit la fonction représentant la distribution gaussienne appliquée à chaque mesure.

$$p(x) \approx \frac{1}{N \cdot h} \sum_{i=1}^N K\left(\frac{x - x_i}{h}\right) \quad \text{Équation 4}$$

3.5 Analyse des phases cristallines

L'identification des phases cristallines est réalisée par diffractométrie des rayons X (PANAnalytical X'Pert Pro, logiciel Eva) avant et après frittage des poudres. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie d'émission $K\alpha(1)$ du cuivre ($\lambda \approx 0,154$ nm). Les céramiques frittées sont broyées avant analyse, afin de s'assurer que le diffractogramme obtenu soit représentatif de l'ensemble de l'échantillon.

3.6 Analyse dilatométrique

La capacité de densification des poudres est évaluée à l'aide d'un dilatomètre (Setaram Setsys Évolution).

Une pastille de poudre de 8 mm de diamètre est compactée sans liant sous une pression de 100 MPa à l'aide d'une presse uniaxiale. Elle est ensuite mise au contact d'un palpeur mécanique exerçant une pression de 975 Pa (5 grammes appliqués sur toute la surface de la pastille). Le mouvement de cet élément renseigne sur la variation de hauteur de l'échantillon au cours du temps. Un cycle thermique est effectué, sous un balayage d'air reconstitué (80 % N₂, 20 % O₂) de 20 mL/min. Les évolutions du retrait relatif et de sa vitesse en fonction de la température, notées $R(T)$ et $v(T)$, sont étudiées.

$$R(T) = \frac{\Delta h(T)}{h_i} \quad \text{Équation 5}$$

$$v(T) = \frac{1}{h_i} \cdot \frac{\partial h}{\partial t}(T) \quad \text{Équation 6}$$

Dans les équations précédentes, $\Delta h(T)$ et $\partial h/\partial t(T)$ représentent respectivement le déplacement et la vitesse du palpeur à la température T et h_i correspond à la hauteur initiale de l'échantillon.

3.7 Calcul de densité

La densité hydrostatique des échantillons frittés est mesurée par la méthode d'Archimède. Celle-ci requiert la mesure de trois masses :

- la masse sèche m_s ;
- la masse humide m_h ;
- la masse apparente dans l'eau m_a .

La masse sèche est mesurée après frittage, puis la céramique est placée dans l'eau sous pompage. Ceci permet d'évacuer un maximum d'air contenu dans les porosités ouvertes de la céramique. Le vide est ensuite cassé et l'eau remplace donc l'air dans les porosités ouvertes. La masse humide et la masse apparente sont alors mesurées, respectivement sur une balance à l'air libre et sur une balance immergée. La densité hydrostatique est alors calculée d'après la formule de l'équation suivante, dans laquelle d_{eau} est la densité de l'eau à la température ambiante :

$$D = \frac{m_s \cdot d_{eau}}{m_h - m_a} \quad \text{Équation 7}$$

Les densités sont exprimées soit en valeur absolue, soit en valeur relative à la densité théorique.

3.7.1 Calcul de la densité théorique

La densité maximale théorique est estimée par une loi de mélange entre les différents composants. À cet effet, une composition simplifiée est retenue :

- 98,94 %_{mol} ZnO ($d_{théorique} = 5,6$) ;
- 0,56 %_{mol} Bi₂O₃ ($d_{théorique} = 8,9$) ;
- 0,25 %_{mol} CoO ($d_{théorique} = 6,45$) ;
- 0,25 %_{mol} MnO ($d_{théorique} = 5,45$).

La densité maximale théorique D_{Th} est calculée à partir de l'équation suivante, dans laquelle ε_X représente le pourcentage molaire du constituant X , M_X est la masse molaire du constituant X et d_X correspond à la densité du constituant X .

$$D_{Th} = \frac{\sum_X \varepsilon_X \cdot M_X}{\sum_Y \frac{\varepsilon_Y \cdot M_Y}{d_Y}} \quad \text{Équation 8}$$

Pour la composition simplifiée mentionnée ci-dessus, la densité théorique calculée est 5,67.

3.8 Mesures électriques

Ces mesures sont réalisées sur les céramiques frittées, après usinage et métallisation.

Deux paramètres électriques sont mesurés :

- le champ de seuil E_s , à partir duquel l'intensité traversant la varistance dépasse 5 A/cm² ;
- le coefficient de non-linéarité α , représentant la pente de la courbe dans la zone non-linéaire.

La détermination de ces paramètres électriques est effectuée grâce à un appareillage spécifique, développé par la société Sodern (Airbus Group), qui enregistre à l'aide d'un oscilloscope la réponse courant-tension I(V) des échantillons soumis à des impulsions électriques de fortes densités d'énergie durant quelques microsecondes.

La courbe $j(E)$ caractéristique de la varistance est ensuite modélisée par une courbe exponentielle de la forme $j = k \cdot E^\alpha$ où k est un facteur pré-exponentiel et α est le coefficient de non-linéarité (figure 12, gauche). Le champ de seuil E_s est calculé pour une intensité de 5 A/cm², à l'aide du modèle ajusté aux points expérimentaux.

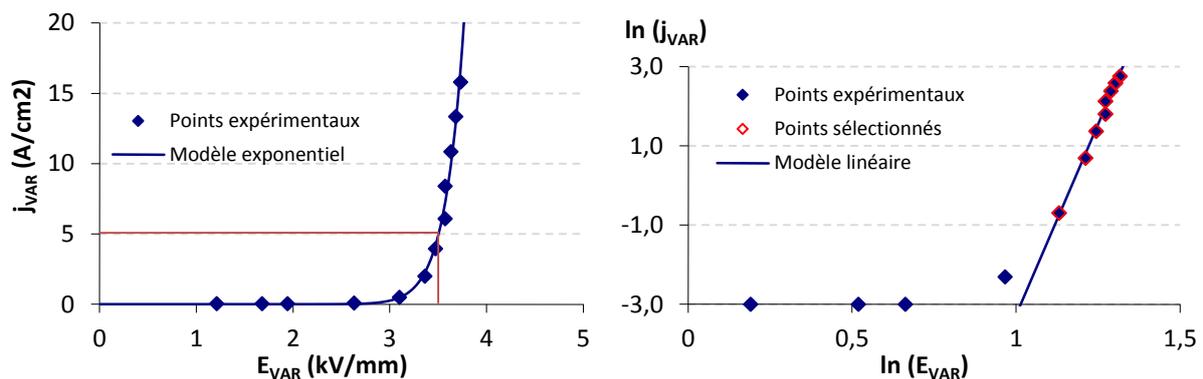


Figure 12 : Exemple de série de mesures $j(E)$, sélection des points et régression associée

Compte-tenu de la gamme de mesure de l'intensité et de la résolution de l'oscilloscope (256 points), la résolution accessible est supérieure à 50 mA/cm². De même, pour la mesure de tension, la résolution est de l'ordre de 0,05 kV/mm. Les valeurs sont donc discrétisées, ce qui peut provoquer l'écart des points expérimentaux par rapport à la forme caractéristique attendue.

Afin de représenter au mieux le comportement réel des échantillons et minimiser cet écart, on cherche à obtenir au moins 5 points présentant un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,98. Pour ce faire, les points sont tracés sur des échelles logarithmiques (figure 12, droite) et ceux sortant de l'alignement général sont écartés de la régression. Sous cette forme, le coefficient de non-linéarité α représente le coefficient directeur de la droite.

Ainsi les points mesurés à basse densité de courant (en deçà de 0,5 A/cm²) seront généralement exclus du traitement des mesures, du fait d'un fort écart au comportement idéal.

Néanmoins, comme présenté dans les deux graphiques de la figure 12, l'ensemble de la courbe est bien représenté même lorsque seuls les points au-delà de 0,5 A/cm² sont pris en compte dans la régression.

4 Étude préliminaire : influence des paramètres de synthèse

Afin de s'assurer de la robustesse du procédé de synthèse, une étude de l'impact de la variation de certains paramètres clefs de la synthèse sur les caractéristiques physico-chimiques finales des poudres a été entreprise. Ces synthèses ont été réalisées de façon à obtenir des lots de 100 grammes de poudre environ.

4.1 Paramètres étudiés

L'influence des trois paramètres de la première étape de synthèse a été évaluée :

- la teneur des deux principaux dopants de l'oxyde de zinc – le cobalt et le manganèse ;
- t_{HY} , le temps de mûrissement des hydroxydes, après l'ajout de soude ;
- t_{OX} , le temps de mûrissement des oxalates, après l'ajout d'acide oxalique.

Trois compositions et trois combinaisons de temps de mûrissement ont été réalisées, soit un total de neuf expériences. Les valeurs de ces paramètres sont indiquées ci-après.

Toutes les compositions étudiées comprennent 0,56 %_{mol} d'oxyde de bismuth, 150 ppm d'aluminium et 300 ppm de sodium. Le cobalt et le manganèse sont introduits en concentrations variables et l'oxyde de zinc constitue le reste de chaque composition. Les trois compositions sont respectivement notées C1, C2 et C3 et sont détaillées ci-dessous.

	ZnO (% _{mol})	CoO (% _{mol})	MnO (% _{mol})
C1	99,04	0,20	0,20
C2	98,94	0,25	0,25
C3	98,84	0,30	0,30

Tableau 2 : Concentrations visées en Co, Mn et Zn dans les céramiques après frittage

Deux durées de mûrissement sont retenues pour chaque étape d'agitation :

- après l'ajout de soude, t_{HY} peut être de 2 ou de 30 minutes ;
- après l'ajout d'acide oxalique, t_{OX} peut être de 50 minutes ou de 3 heures.

Les trois combinaisons retenues sont notées t1, t2 et t3 et sont détaillées dans le tableau 3.

		t_{OX}	
		50 minutes	3 heures
t_{HY}	2 minutes	t2	t1
	30 minutes	t3	<i>non effectué</i>

Tableau 3 : Combinaison des temps de mûrissement de la première étape de synthèse

Les échantillons sont nommés en fonction de leur composition et de la combinaison de temps de mûrissement utilisée lors de leur synthèse. Ainsi l'échantillon C1t3 contient 0,20 %_{mol} d'oxyde de cobalt, 0,20 %_{mol} d'oxyde de manganèse et 99,04 %_{mol} d'oxyde de zinc et a été agité pendant 30 minutes après l'ajout de soude, puis 50 minutes après l'ajout d'acide oxalique.

La composition C2 et la combinaison de temps de mûrissement t2 sont les paramètres nominaux retenus par Lockwood [2].

4.2 Caractéristiques des poudres

4.2.1 Composition chimique

La composition mesurée est très proche de la composition désirée avec des valeurs de 0,58 % molaire d'oxyde de bismuth et de 0,19, 0,23 et 0,29 %_{mol} d'oxydes de cobalt et de manganèse pour les compositions C1, C2 et C3, respectivement. Ceci démontre la bonne reproductibilité de nos synthèses. La teneur en aluminium est elle aussi bien respectée, compte-tenu de l'absence de dosage préliminaire. La teneur en sodium est plus importante que celle désirée et, de plus, présente une variabilité importante. Cela peut s'expliquer par une mauvaise répartition du sodium dans l'ensemble de la poudre, malgré la méthode retenue. Le biais entre la valeur cible de 300 ppm et les concentrations mesurées pourraient être dues à l'ajout de la soude, introduisant dans la solution des ions Na⁺ potentiellement difficiles à éliminer lors des lavages.

N° d'échantillon	ZnO (% _{mol})	Bi ₂ O ₃ (% _{mol})	CoO (% _{mol})	MnO (% _{mol})	Al (ppm)	Na (ppm)
C1t1	98,3 ±4,9	0,59 ±0,03	0,19 ±0,02	0,18 ±0,02	141 ±14	407 ±41
C1t2	98,3 ±4,9	0,58 ±0,03	0,19 ±0,02	0,19 ±0,02	154 ±15	380 ±38
C1t3	98,3 ±4,9	0,58 ±0,03	0,19 ±0,02	0,19 ±0,02	153 ±15	382 ±38
C2t1	98,2 ±4,9	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,23 ±0,02	141 ±14	388 ±39
C2t2	98,2 ±4,9	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,22 ±0,02	138 ±14	380 ±38
C2t3	98,2 ±5,0	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,23 ±0,02	142 ±14	435 ±44
C3t1	98,1 ±5,0	0,57 ±0,03	0,29 ±0,03	0,29 ±0,03	150 ±15	342 ±34
C3t2	98,1 ±4,9	0,58 ±0,03	0,29 ±0,03	0,29 ±0,03	142 ±14	448 ±45
C3t3	98,1 ±4,9	0,58 ±0,03	0,29 ±0,03	0,29 ±0,03	129 ±13	389 ±39

Tableau 4 : Concentrations des principaux composants dans les poudres finales

4.2.2 Observations microstructurales

Les neuf échantillons synthétisés ont été observés à l'aide d'un MEB à cathode tungstène. Les micrographies présentées en figures 14 et 15 (page suivante) sont issues de la série 't1' et sont représentatives de l'ensemble des échantillons observés. Les micrographies des deux autres séries sont présentées en annexes pour comparaison (figures 29 à 34, p. 74 et 75).

Les grains présentent une double structure : d'une part, on observe des agglomérats de quelques micromètres (figures a, 14a et 15a), d'autre part, à plus fort grandissement (figures b, 14b et 15b), on observe de petites particules sphériques dont la taille se situe entre 100 et 200 nm.

Nous pouvons donc en conclure que les poudres ont des microstructures très similaires, où la taille des particules et des agglomérats formés ne varie pas en fonction des conditions de préparation étudiées.

4.2.3 Surface spécifique

Les valeurs de surface spécifique de chaque échantillon sont détaillées dans le tableau 5. Compte-tenu de l'erreur de mesure, estimée à 0,6 m²/g, les surfaces spécifiques mesurées sont très proches les unes des autres et se situent autour de 10 m²/g. Les paramètres étudiés n'ont pas d'influence sur cette propriété. L'équation 1 (p. 54) permet d'estimer à environ 100 nm l'ordre de grandeur des grains de poudre. Cette taille est en accord avec celle observée sur les micrographies présentées au paragraphe précédent.

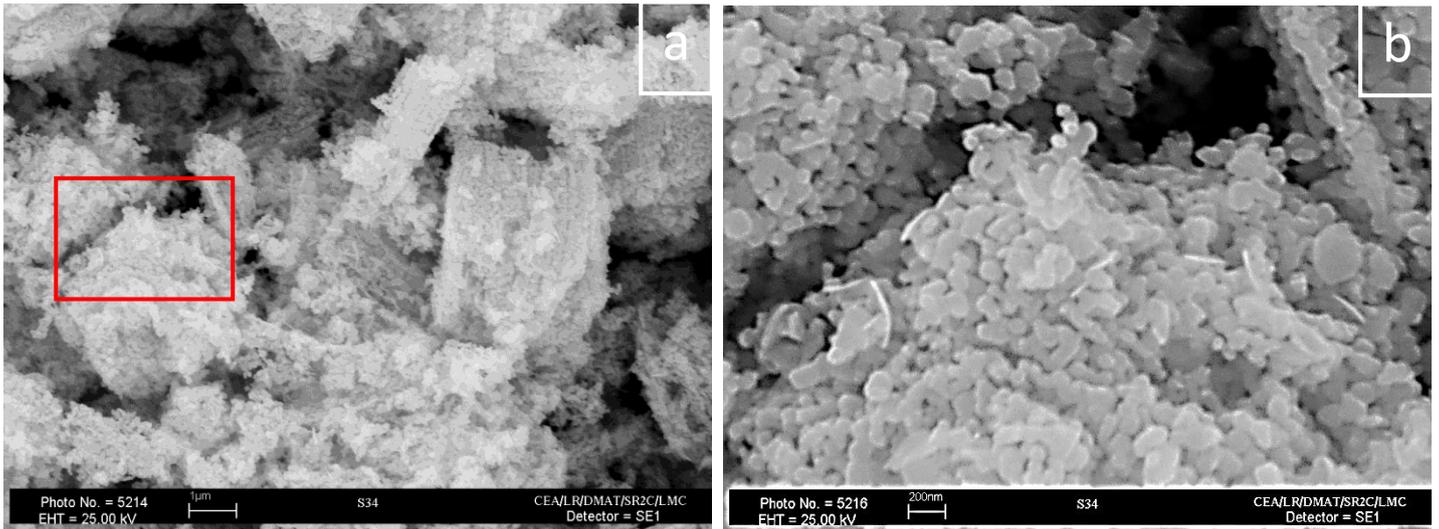


Figure 13 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C1t1

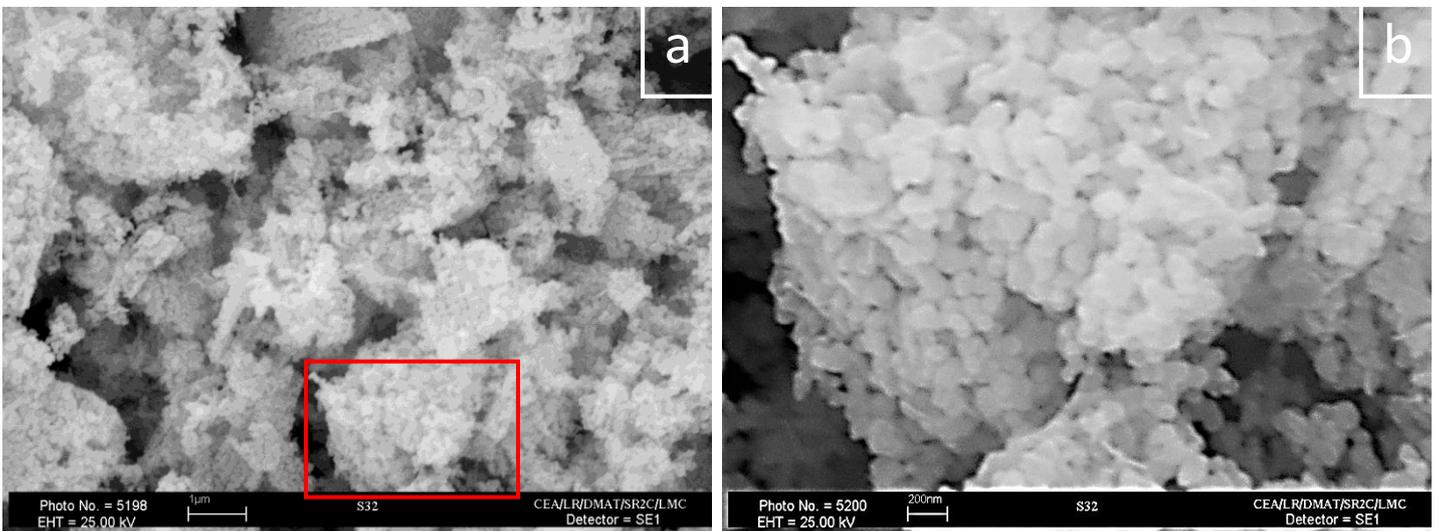


Figure 14 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C2t1

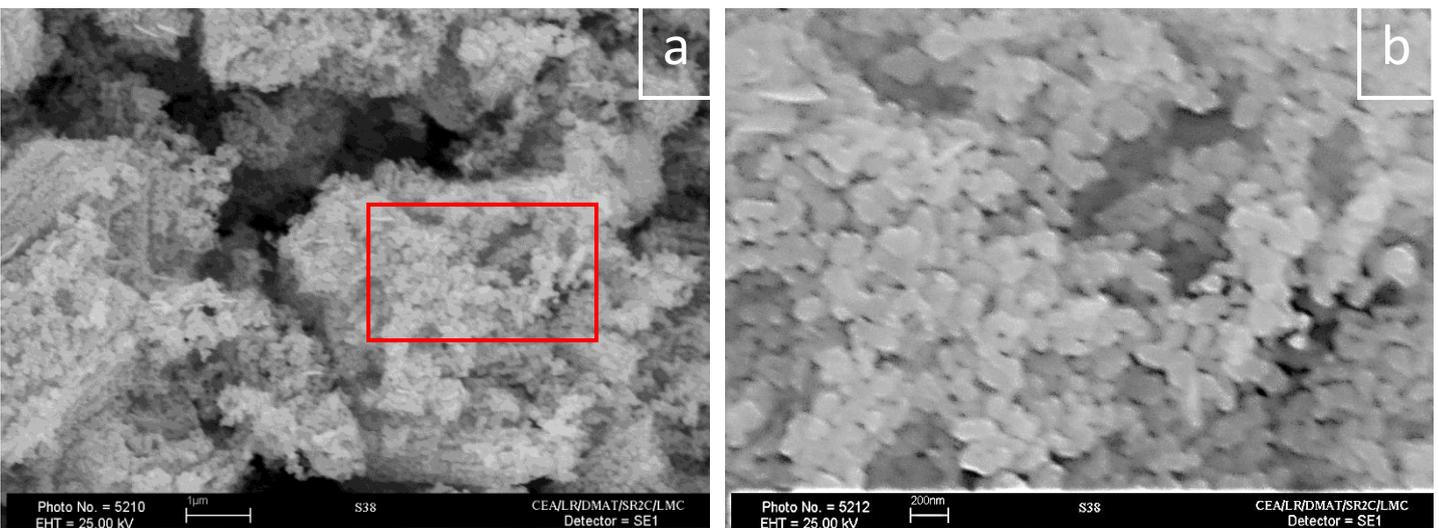


Figure 15 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C3t1

N° d'échantillon	S_{BET} (m ² /g)	d (nm)
C1t1	9,4	113
C1t2	10,0	106
C1t3	10,4	102
C2t1	9,9	107
C2t2	9,7	109
C2t3	10,1	105
C3t1	10,1	105
C3t2	10,2	104
C3t3	10,8	98

Tableau 5 : Surface spécifique des poudres finales, mesurées par la méthode BET et diamètre moyen des particules estimé d'après l'équation 1

4.2.4 Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des poudres est représentée en figure 16. Les tailles d'agglomérats sont comprises entre 40 nm et 15 μm pour l'ensemble des mesures réalisées.

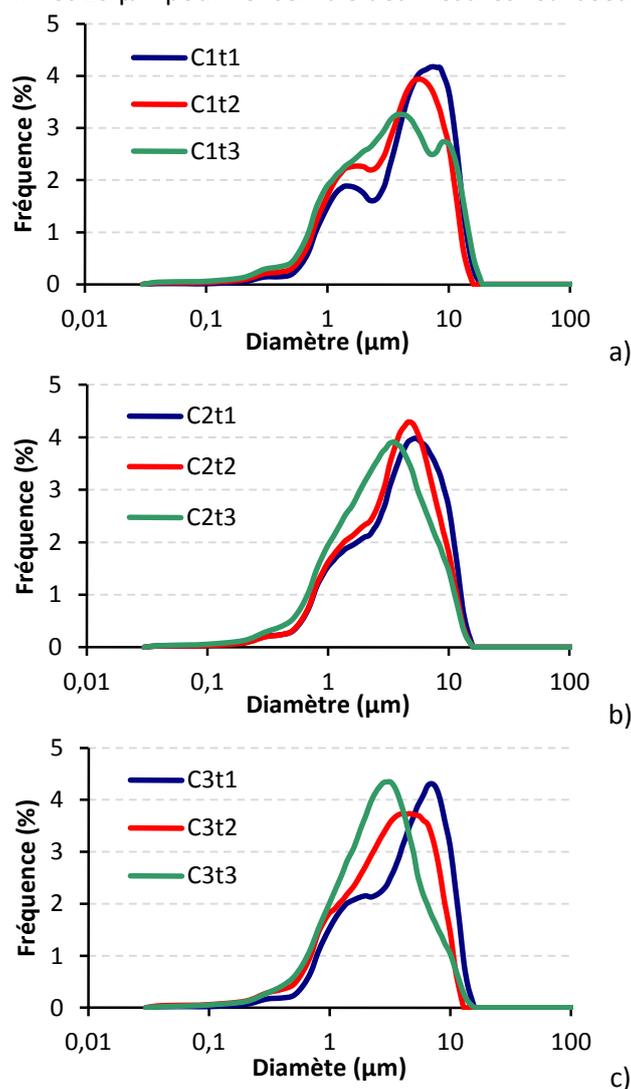


Figure 16 : Répartitions granulométriques des poudres de composition C1 (a), C2 (b), C3 (c)

On note une forte variabilité de l'allure de ces courbes : certaines présentent clairement deux, voire trois modes, alors que d'autres sont plutôt monomodales. Cette variabilité ne semble pas liée aux paramètres de synthèse étudiés, mais plus vraisemblablement à une mauvaise désagglomération de la poudre lors des mesures, du fait de la taille nanométrique des particules (cf. micrographies électroniques, figures à 15, p. 62). Ceci est étayé par la non-reproductibilité de certaines mesures. À titre d'exemple, les trois mesures effectuées sur la poudre C2t3 sont présentées en figure 17. La courbe 2 a été utilisée pour représenter C2t3 dans la figure 16, car représentative de deux des mesures.

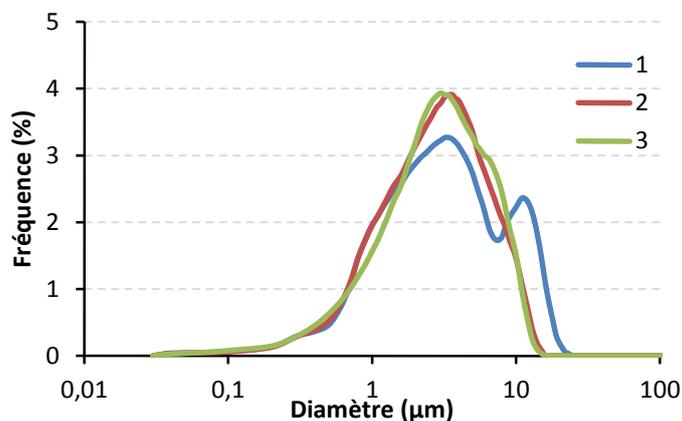


Figure 17 : Répétition de la mesure de répartition granulométrique sur la poudre C2t3

Les paramètres statistiques (médiane, premier et neuvième décile) ont tout de même été calculés et sont représentés en figure 18. Aucune évolution significative de la taille des agglomérats n'est notée en fonction de la composition, mais la médiane de la distribution diminue légèrement en passant de t1 à t2 et de t2 à t3. Ces changements correspondent respectivement à la diminution de t_{ox} (2nd temps de mûrissement) et à l'augmentation de t_{HY} (1^{er} temps de mûrissement).

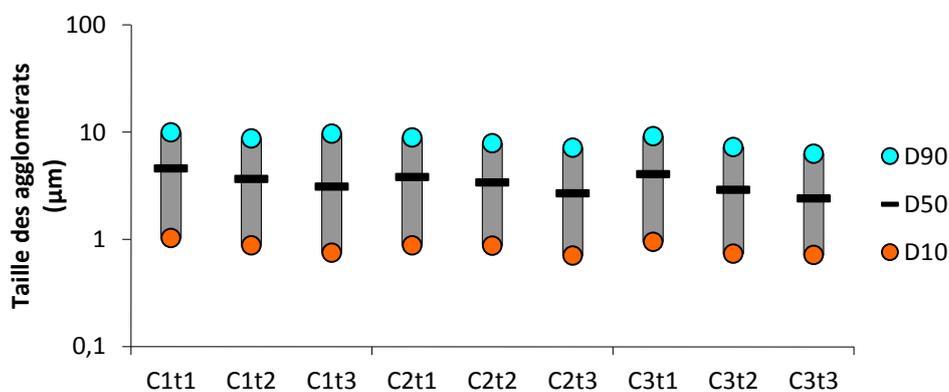


Figure 18 : Distributions granulométriques des poudres de l'étude préliminaire

4.2.5 Analyse des phases cristallines

Des diffractogrammes X ont été enregistrés après ajout du sodium pour tous les échantillons. Quels que soient les paramètres d'élaboration des poudres, la phase majoritaire est identifiée comme étant l'oxyde de zinc hexagonal (001-070-8070). Les pics secondaires sont attribués à deux composés du bismuth :

- l'oxycarbonate de bismuth quadratique $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (00-41-1488), présent dans tous les échantillons ;
- l'oxyde de bismuth quadratique $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (00-027-0050), présent dans tous les échantillons excepté C1t3 et C2t1.

Les deux types de diffractogrammes sont présentés dans les figures 19 et 20.

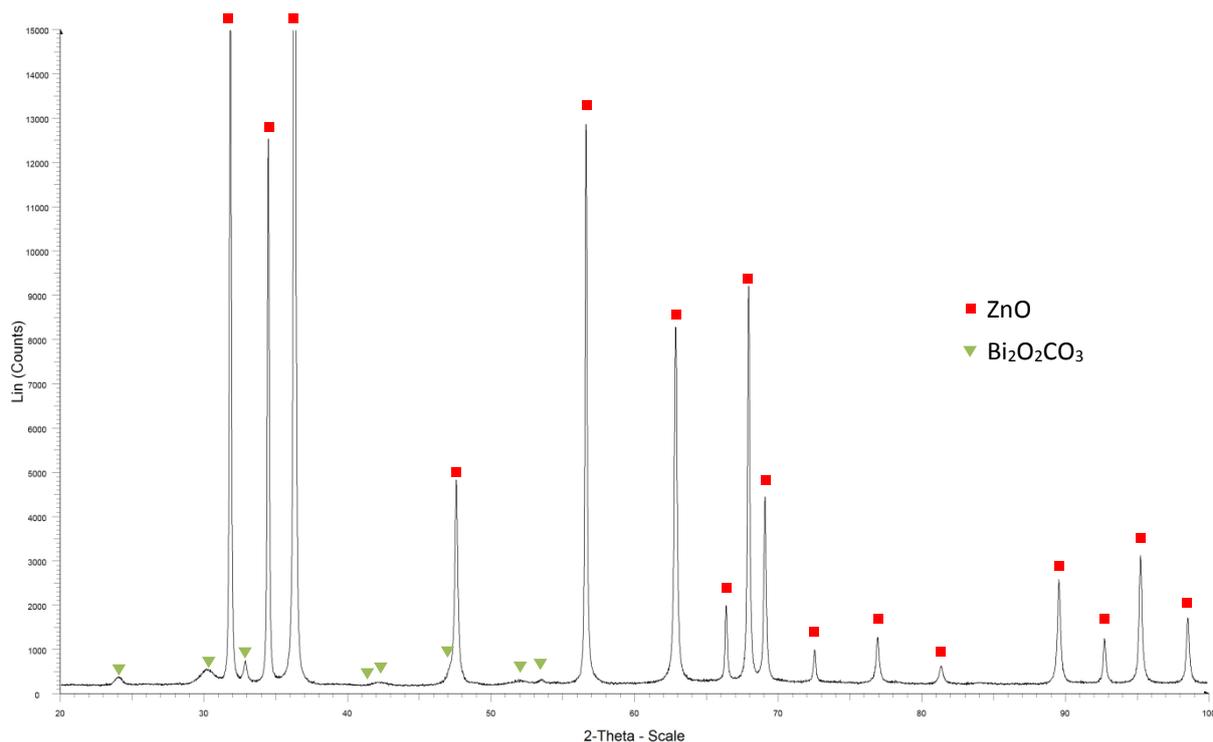


Figure 19 : Diffractogramme sans la phase β - Bi_2O_3 (C2t1)

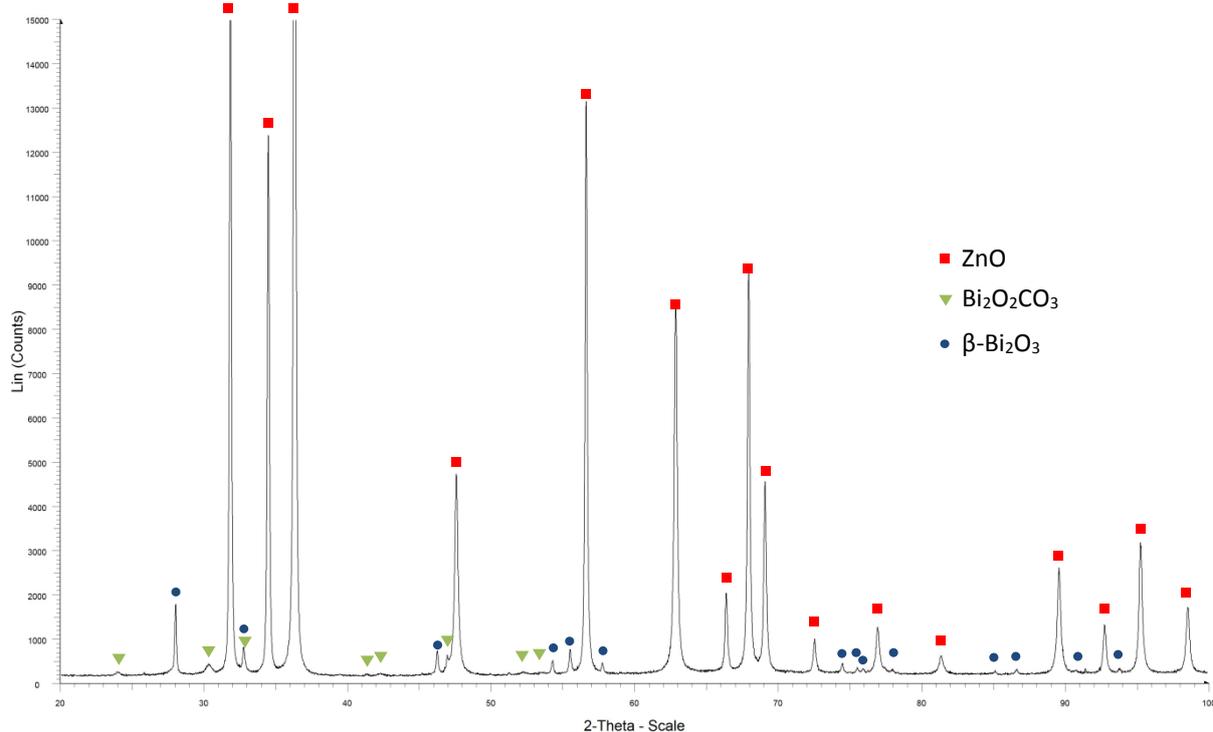


Figure 20 : Diffractogramme présentant la phase β - Bi_2O_3 (C2t2)

Par ailleurs, aucune autre phase cristalline n'a été détectée. L'aluminium, le cobalt et le manganèse sont supposés trop dilués dans la matrice d'oxyde de zinc pour que les composés éventuellement formés lors de la calcination à 600 °C soient détectés par DRX. L'oxalate de sodium est également en

trop faible quantité pour provoquer une réponse et pourrait, de plus, se trouver sous une forme amorphe car il n'a subi aucun traitement thermique.

L'apparition de la phase β de l'oxyde de bismuth ne semble pas liée aux paramètres de synthèse étudiés. La présence systématique de l'oxycarbonate de bismuth est inattendue, mais a déjà été rapportée par Garino et Rodriguez [9]. L'influence des conditions de stockage sur l'apparition de cette phase a été envisagée et étudiée. L'évolution du diffractogramme d'une nouvelle poudre – après synthèse, puis après un mois de vieillissement à l'air – est représentée ci-après (figure 21).

Les intensités des raies correspondant aux phases secondaires sont plus faibles que dans les diffractogrammes précédemment obtenus. Cependant, l'oxycarbonate a été indexé dans le diffractogramme enregistré dès la fin de la synthèse. L'existence de cette phase inattendue n'est donc pas liée à une carbonatation de l'oxyde de bismuth du fait d'un contact prolongé avec l'air ambiant. Une raie supplémentaire – située vers $43,5^\circ$ – n'a pu être attribuée à aucune des phases précédemment indexées.

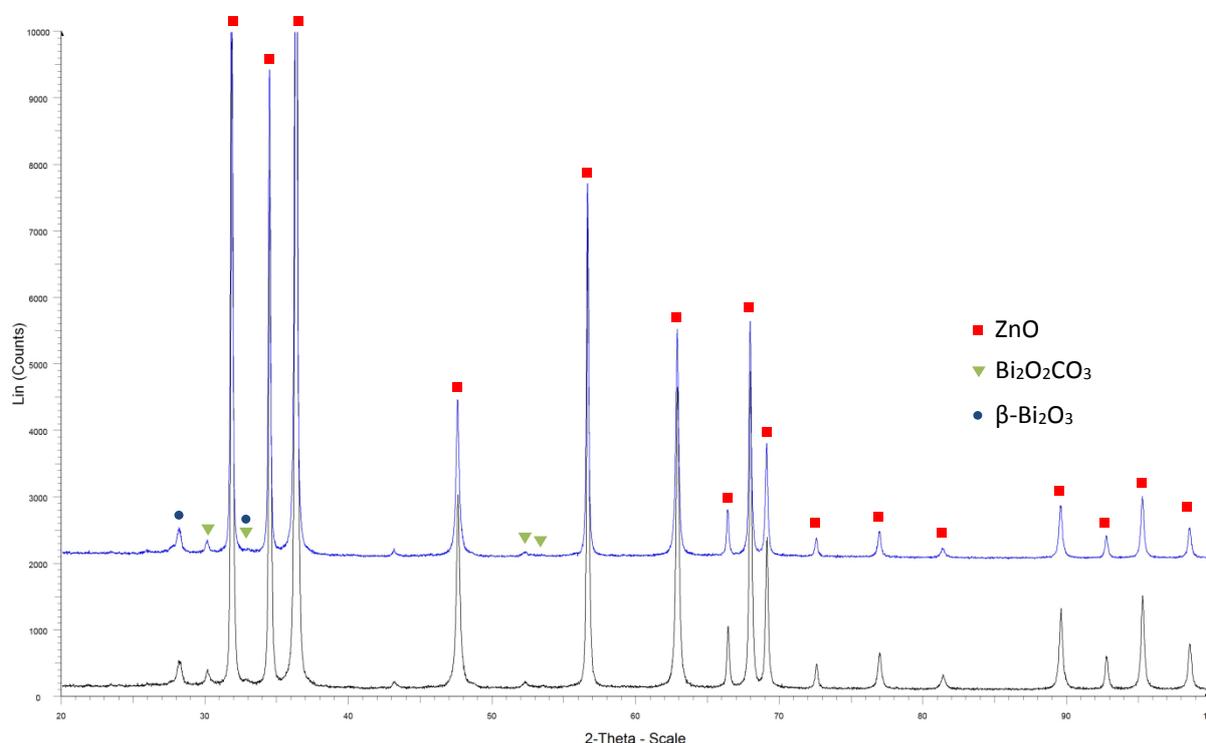


Figure 21 : Comparaison des diffractogrammes d'une poudre après synthèse (noir) et après un mois de vieillissement (bleu)

Par ailleurs, aucune évolution de la poudre n'a été mise en évidence : les trois phases précédemment détectées sont présentes dans les deux diffractogrammes avec des intensités similaires. Après synthèse, les poudres ne requièrent donc pas de conditions de stockage particulières.

Une autre hypothèse quant à la présence de ce composé est qu'il s'agit d'un intermédiaire normal de la décomposition du précurseur. L'oxycarbonate est connu pour se décomposer en oxyde de bismuth à 400°C dans l'air [17]. Compte-tenu de l'incertitude d'une dizaine de degrés sur la température du four, il est possible que la température réelle vue par l'échantillon soit légèrement plus faible que celle désirée, impliquant une dégradation incomplète du précurseur de l'oxyde de bismuth et l'apparition de ce composé inattendu.

4.2.6 Analyse dilatométrique

Le cycle d'analyse utilisé pour cette étude comprend une montée à 1,25 °C/min jusqu'à 1000 °C, puis un palier de 15 minutes et une descente à 1,25 °C/min jusqu'à température ambiante.

Les figures 22 et 23 montrent clairement que le début du retrait intervient à partir de 600 °C. La densification s'accélère avec l'augmentation de température. La vitesse maximale de densification est atteinte vers 690 – 705 °C. Au-delà de cette température, la vitesse de retrait ralentit et à 1000 °C tous les échantillons ont atteint un retrait relatif compris entre 20 et 25 %. Les densités initiales des échantillons sont comprises entre 2,6 et 2,9 (tableau 6) et aucune corrélation avec la valeur du retrait à 1000 °C n'a pu être établie.

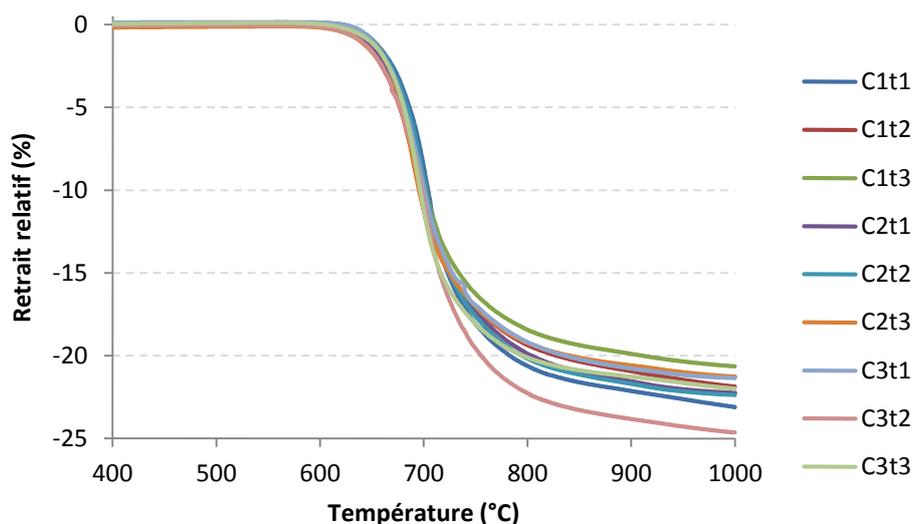


Figure 22 : Évolution du retrait relatif des échantillons en fonction de la température au cours du frittage

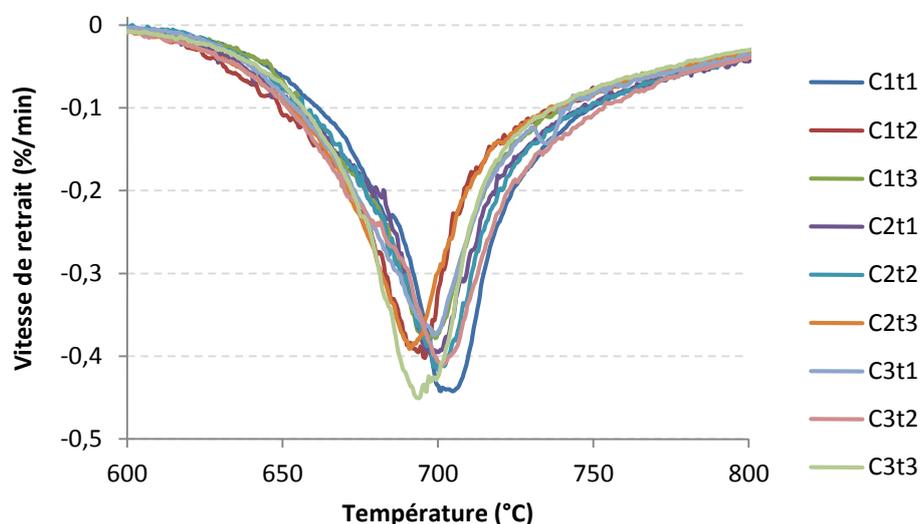


Figure 23 : Évolution de la vitesse de retrait des échantillons en fonction de la température au cours du frittage

Référence	C1t1	C1t2	C1t3	C2t1	C2t2	C2t3	C3t1	C3t2	C3t3
Densité à cru	2,63	2,85	2,90	2,76	2,77	2,93	2,63	2,79	2,57
v_{\max} (%/min)	-0,44	-0,40	-0,38	-0,40	-0,42	-0,39	-0,37	-0,41	-0,45
$T(v_{\max})$ (°C)	704	696	697	698	700	691	698	701	694

Tableau 6 : Densité à cru des échantillons de dilatométrie, vitesse maximale de retrait et température associée

Le tableau 6 indique également les vitesses maximales de retrait et les températures auxquelles elles ont été mesurées. Les vitesses sont comprises entre 0,37 et 0,44 %/min et ont lieu entre 691 et 704 °C. Malgré ces variations, aucune corrélation n'a pu être établie avec les teneurs en manganèse et en cobalt ou les temps de mûrissement. Ce résultat indique que ces paramètres ont peu d'impact sur le comportement au frittage, dans la limite des variations étudiées. Par ailleurs, aucune corrélation n'a pu être établie avec les variations naturelles observées pour les taux d'aluminium et de sodium.

4.3 Conclusion et choix des paramètres du procédé

Avec ce procédé, les teneurs des divers composants dans les céramiques sont très proches des concentrations attendues pour chaque lot. La composition chimique des poudres est donc bien contrôlée, ce qui montre la bonne reproductibilité du mode opératoire de synthèse.

Les poudres obtenues sont constituées de petites particules sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre, regroupées en agglomérats de quelques micromètres. De faibles variations de granulométrie et de surface spécifique sont reportées entre les différents échantillons.

La phase cristallographique majoritairement observée est bien entendu l'oxyde de zinc (hexagonal). L'oxyde de bismuth se présente sous deux phases différentes : l'oxycarbonate de bismuth (quadratique) est systématiquement observé et la phase β quadratique de l'oxyde de bismuth est présente dans la plupart de cas.

La modification simultanée de la teneur en cobalt et en manganèse n'a permis d'observer aucune altération morphologique ou cristallographique significative des poudres. De même, la modification des durées de mûrissement après ajout de la soude et de l'acide oxalique ne provoquent pas d'évolution de leurs propriétés.

Compte-tenu de la faible influence de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques des poudres, ces paramètres sont fixés arbitrairement. Dans la suite de l'étude, la composition intermédiaire C2 et la combinaison t1 – constituée d'un premier temps de mûrissement court (2 minutes) et d'un second temps de mûrissement long (3 heures) – sont retenues comme paramètres de base.

Ce choix est principalement basé sur les rapports techniques dont ce procédé est issu [1, 2] : la composition C2 et la durée du premier temps de mûrissement sont celles préconisées par ces publications et sont donc conservées. La durée du second temps de mûrissement constitue un changement par rapport au procédé initial : celui-ci préconise une durée de 45 à 50 minutes permettant d'atteindre un pH de 8. Cependant, dans une étude antérieure, cette durée ne suffisait pas pour atteindre systématiquement ce pH. La durée de 3 h est donc retenue afin de s'assurer que ce pH est bien dépassé, quels que soient les aléas de la synthèse.

5 Élaboration d'un lot unique de 1,7 kg

Afin de s'affranchir de la variabilité naturelle de la qualité de la poudre, il a été décidé que la suite de l'étude serait effectuée à partir d'un lot unique.

La synthèse de l'oxyde de zinc et l'ajout de l'oxyde de bismuth sont effectués par la société EnerCat en deux lots de 850 grammes (EC1 et EC2), selon le protocole expérimental décrit aux paragraphes 1.1 et 1.2 (p. 45 et 48). Cette sous-traitance a été mise en place car les moyens disponibles au Ripault ne permettent pas de réaliser des lots de taille aussi importante. L'étape d'ajout du sodium est effectuée au Ripault, car EnerCat ne dispose pas de lyophilisateur.

Avant ajout du sodium, les lots EC1 et EC2 sont mélangés à l'aide d'un mélangeur mécanique tridimensionnel Turbula et ce mélange, noté EC, est divisé en quatre lots de 400 à 450 grammes.

L'ajout du sodium est effectué séparément sur chacun de ces quatre lots, qui sont de nouveau mélangés au Turbula pour obtenir un lot unique noté EC-Na. Cette poudre est ensuite tamisée à 400 μm afin de casser les blocs formés pendant le mélange.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces poudres sont décrites ci-après.

5.1 Composition chimique

La composition des deux lots fournis par EnerCat (tableau 7) contient légèrement moins d'oxyde de bismuth que celle des lots de composition C2 élaborés au Ripault, mais restent cependant proche de la valeur cible de 0,56 %_{mol}. Les teneurs en cobalt et manganèse sont également plus faibles, notamment les teneurs du cobalt, avec des valeurs respectives de 0,21 et 0,22 %_{mol} au lieu des 0,25 %_{mol} recherchés. Les concentrations en aluminium sont en revanche dans la gamme des valeurs précédemment obtenues au Ripault.

N° d'échantillon	ZnO (% _{mol})	Bi ₂ O ₃ (% _{mol})	CoO (% _{mol})	MnO (% _{mol})	Al (ppm)	Na (ppm)
C2t1	98,2 ±4,9	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,23 ±0,02	141 ±14	388 ±39
C2t2	98,2 ±4,9	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,22 ±0,02	138 ±14	380 ±38
C2t3	98,2 ±5,0	0,58 ±0,03	0,23 ±0,02	0,23 ±0,02	142 ±14	435 ±44
EC1	98,4 ±4,9	0,54 ±0,03	0,21 ±0,02	0,22 ±0,02	140 ±14	86 ±8,6
EC2	98,4 ±5,0	0,57 ±0,03	0,21 ±0,02	0,22 ±0,02	150 ±15	89 ±8,9

Tableau 7 : Concentrations des principaux composants dans les poudres élaborées par EnerCat avant ajout du sodium et les poudres CEA de composition C2 après ajout du sodium

Les teneurs en sodium après lyophilisation des quatre lots de la dernière étape d'élaboration sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

N° de lot	A	B	C	D	Moyenne
Na (ppm)	380 ±38	400 ±40	360 ±36	370 ±37	378 ±38

Tableau 8 : Concentration en sodium dans les quatre lots après lyophilisation

Ces valeurs sont relativement proches des unes des autres et sont situées dans la même gamme de valeur que les neuf synthèses précédentes (340 – 450 ppm, cf. tableau 4). De même que précédemment, ces valeurs sont plus élevées que la cible de 300 ppm : il est intéressant de remarquer que le biais est de 80 ppm en moyenne, ce qui correspond au taux de sodium dans les poudres à l'issue de l'ajout de l'oxyde de bismuth (tableau 7).

5.2 Surface spécifique

Compte-tenu de l'erreur estimée à 0,4 m²/g, ces deux valeurs sont très proches ; cependant elles sont sensiblement plus faibles que celles mesurées sur les poudres élaborées au Ripault (comprises entre 9 et 11 m²/g). La taille moyenne de grain calculée d'après l'équation 1 (p. 54) est donc légèrement plus importante, mais reste du même ordre de grandeur.

N° d'échantillon	S _{BET} (m ² /g)	d (nm)
EC1	6,3	168
EC2	6,2	171

Tableau 9 : Surface spécifique des poudres EnerCat avant ajout du sodium, mesurées par la méthode BET et diamètre moyen des particules estimé d'après l'équation 1

5.3 Observations microstructurales

Les micrographies de la figure 24 ont été enregistrées sur la poudre mélangée au Turbula avant et après ajout du sodium. Elles indiquent des tailles de grain autour de 200 nm, proches de celles observées lors de l'étude préalable et non impactées par l'étape d'ajout du sodium. Ces observations sont cohérentes avec les estimations de la taille moyenne de grain, calculées à partir des mesures de surface spécifique et présentées au paragraphe précédent.

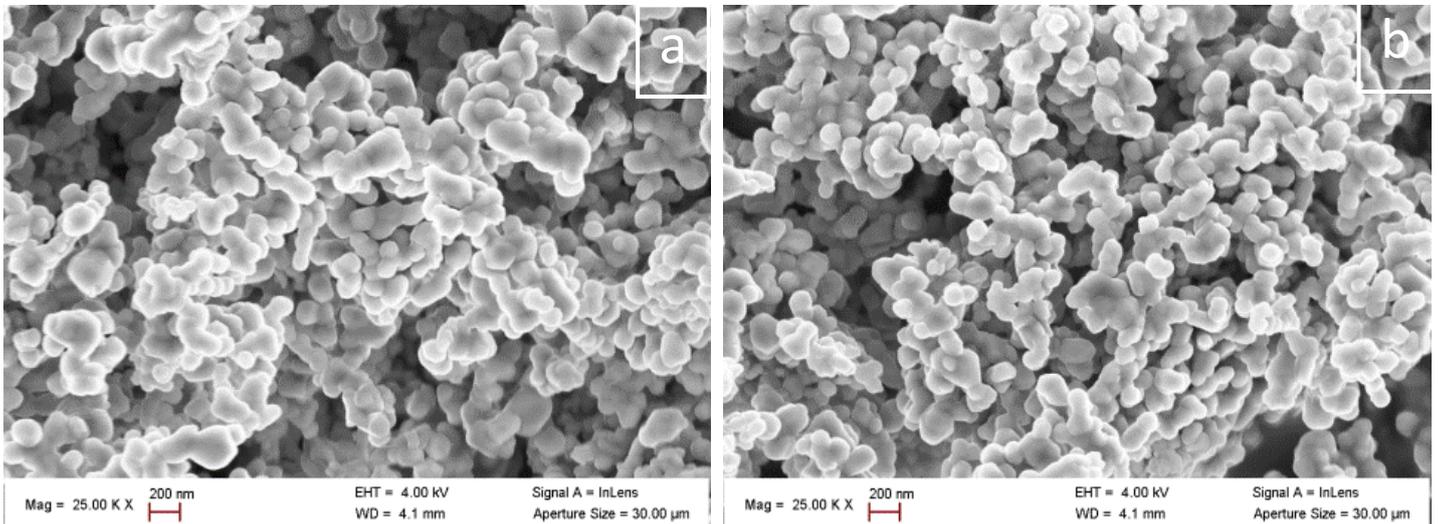


Figure 24 : Micrographies électroniques (FEG) de la poudre EnerCat avant (a) et après (b) ajout du sodium

5.4 Répartition granulométrique

Les répartitions granulométriques des poudres après ajout de l'oxyde de bismuth (EC1 et EC2) et après ajout du sodium, mélange au Turbula et tamisage (EC-Na) sont représentées en figure 25.

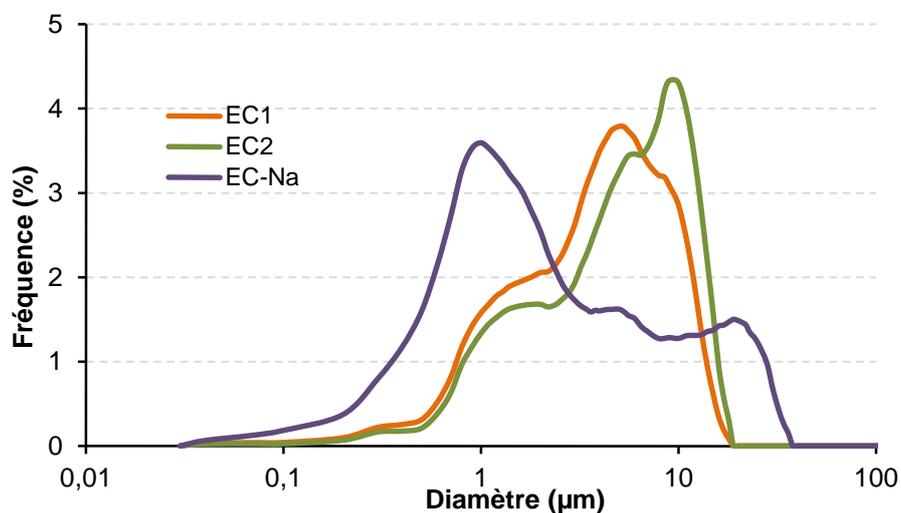


Figure 25 : Répartition granulométrique des poudres EnerCat avant et après ajout du sodium

Après calcination de l'oxyde de bismuth, les tailles d'agglomérats sont comprises entre 40 nm et 18 µm. L'allure de ces courbes est proche de celle observée pour les échantillons de 100 grammes élaborés au Ripault.

Après ajout du sodium, mélange au Turbula et tamisage la distribution est modifiée : la proportion de petits agglomérats (1 µm) est plus importante et la proportion de gros agglomérats (5 – 10 µm) diminue. Cette augmentation de la population de petits agglomérats est due à l'étape de mélange,

connue pour casser les agglomérats les plus fragiles. Parallèlement la taille maximale des agglomérats augmente de 20 à 40 μm . L'apparition de ces gros agglomérats pourrait être due à l'étape de tamisage. Cette modification de répartition granulométrique semble responsable de la meilleure coulabilité de la poudre lors de la mise en forme des crus et pourrait être due à la granulation des poudres.

5.5 Analyse des phases cristallines

À l'issue de l'étape d'ajout du sodium, la structure cristallographique du lot EC-Na est étudiée par DRX : le diffractogramme correspondant est présenté dans la figure 26. Seules deux des phases déjà présentes précédemment sont indexées :

- l'oxyde de zinc hexagonal (001-070-8070) ;
- l'oxyde de bismuth quadratique $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (00-027-0050).

Un diffractogramme similaire est obtenu sur la poudre sans sodium.

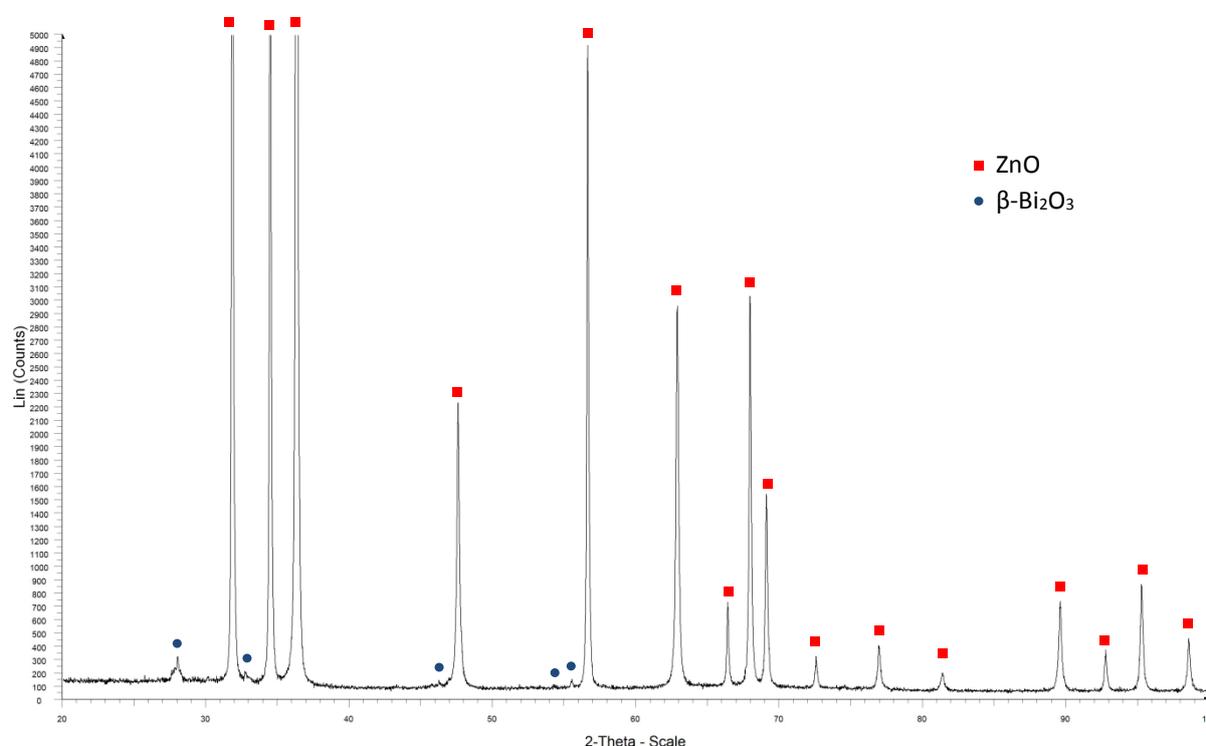


Figure 26 : Diffractogramme de la poudre EnerCat après l'étape d'ajout du sodium

Par comparaison avec les diffractogrammes de l'étude préliminaire, on note l'absence de l'oxycarbonate de bismuth. Cette différence est attribuée à une température de calcination plus proche de 400 °C que lors des élaborations menées au Ripault, pour lesquelles une température trop faible est suspectée. Cette différence de température pourrait également être responsable de la faible surface spécifique observée au paragraphe 5.2.

5.6 Analyse dilatométrique

Le cycle d'analyse utilisé pour cette étude est le même que précédemment : les rampes sont de 1,25 °C/min et le palier à 1000 °C dure 15 minutes.

Les figures 27 et 28 présentent respectivement les retraits relatifs et les vitesses de retrait pour la poudre avant (EC) et après ajout du sodium (EC-Na). Le retrait relatif à 1000 °C pour les deux échantillons est compris entre 20 et 25 %, soit dans la gamme déjà obtenue dans l'étude des

conditions de synthèse. Les densités à cru des échantillons avant et après ajout du sodium sont très similaires (2,86 et 2,90 respectivement).

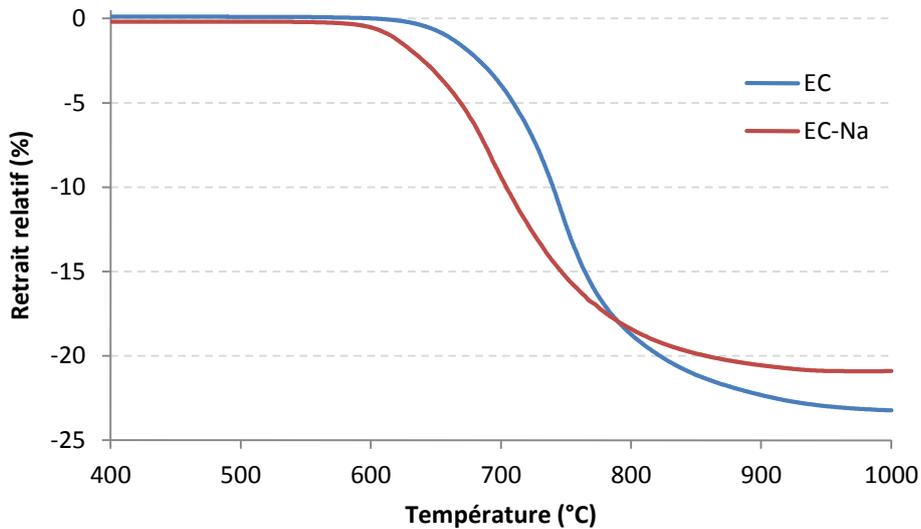


Figure 27 : Évolution du retrait relatif des échantillons EnerCat, avant (bleu) et après (rouge) ajout du sodium, en fonction de la température au cours du frittage

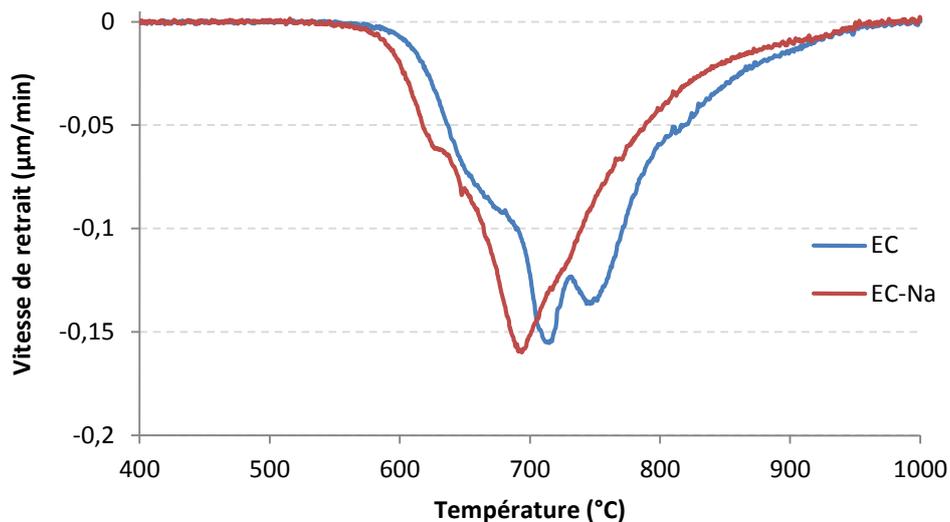


Figure 28 : Évolution de la vitesse de retrait des échantillons EnerCat, avant (bleu) et après (rouge) ajout du sodium, en fonction de la température au cours du frittage

Le début du retrait intervient à partir de 600 °C pour l'échantillon contenant le sodium, comme pour les lots de l'étude préliminaire, et vers 650 °C pour l'échantillon non dopé. La vitesse maximale de retrait est atteinte vers 690 °C pour l'échantillon contenant du sodium et vers 710 °C pour l'échantillon sans sodium. Par ailleurs, les vitesses maximales de retrait sont environ trois fois plus faibles que celles observées pour les poudres élaborées au Ripault. Cette différence de réactivité pourrait être liée à la différence de surface spécifique des poudres, du fait du traitement thermique à plus haute température suggéré au paragraphe précédent.

Les différences de température observées en fonction de l'ajout du sodium sont attribuées à une fusion plus précoce de l'oxyde de bismuth en présence de sodium, celui-ci étant connu pour être un fondant de nombreuses céramiques. Une analyse plus approfondie de l'effet du sodium sur le

frittage de nos matériaux sera abordée dans le chapitre suivant (§ 1.4.2, p. 88), notamment en analysant l'influence de la présence de sodium sur le point de fusion de l'oxyde de bismuth.

Un second « pic » de vitesse est observé pour l'échantillon sans sodium aux alentours de 740 °C (figure 28) ; l'influence de plusieurs paramètres de la poudre sur l'apparition de ce phénomène ont été soupçonnés, tels que la granulométrie ou l'homogénéité de répartition de l'oxyde de bismuth.

La comparaison des distributions granulométriques des échantillons EC sans sodium (figure 25, p. 70) et de celle des échantillons avec sodium de l'étude préliminaire (figure 16, p. 63) montre qu'elles sont très similaires, malgré des allures de courbes de retrait très différentes. L'influence de la granulométrie des poudres sur les courbes de retrait est donc écartée.

L'homogénéité de la répartition du bismuth est difficile à montrer, mais une moins bonne répartition semble possible du fait du changement d'échelle (100 g pour l'étude préliminaire, 1,7 kg pour le lot EnerCat). L'ajout de sodium provoquant une fusion plus précoce de l'oxyde de bismuth, il aurait pour effet de faciliter le mouillage de l'oxyde de bismuth sur l'oxyde de zinc et faciliterait ainsi sa bonne répartition. Une meilleure répartition de l'oxyde de bismuth au cours du frittage du fait de la présence de sodium pourrait expliquer l'atténuation de ce second pic de vitesse de retrait dans le lot EC-Na.

5.7 Conclusion

Le lot élaboré par la société EnerCat présente des caractéristiques proches de celles des synthèses effectuées au Ripault bien que quelques différences aient été remarquées :

- La composition chimique est proche de celle recherchée, malgré une teneur plus faible en cobalt et en manganèse. Il a cependant été démontré dans l'étude préliminaire (cf. §4, p. 60) qu'une faible variation de ce paramètre n'influait pas les propriétés physico-chimiques des poudres, ni leur capacité au frittage. Cette différence n'impacte donc pas la suite de l'étude.
- La taille des grains obtenus est du même ordre de grandeur, bien qu'une légère diminution de la surface spécifique soit remarquée. Celle-ci est probablement due à une différence de température lors des traitements thermiques de calcination, car une température plus faible que la consigne a été mesurée dans le four utilisé au Ripault. Cette différence sera à prendre en compte en cas de comparaison de la réactivité entre les poudres élaborées au Ripault et les poudres élaborées par EnerCat.
- La répartition granulométrique avant mélange des deux lots EC1 et EC2 est similaire à celles observées lors des synthèses précédentes. Cependant, après mélange au Turbula, ajout du sodium et tamisage elle est considérablement modifiée, les petits agglomérats (environ 1 μm) devenant prépondérants. La meilleure coulabilité de la poudre est attribuée à cette modification. Elle ne semble toutefois pas responsable de la modification de la capacité de densification observée entre les poudres 'Ripault' et 'EnerCat'.
- Les phases cristallographiques observées par DRX sont l'oxyde de zinc et l'oxyde de bismuth β , phases déjà observées et attendues. L'absence de la phase oxycarbonate de bismuth est attribuée à la température supposée plus élevée lors du second traitement thermique de calcination effectué sur les poudres EnerCat.

Malgré les différences observables entre le lot EnerCat et les lots précédemment élaborés au Ripault, ce lot de 1,7 kg est considéré comme suffisamment représentatif des poudres généralement obtenues et est utilisé comme poudre de base pour étudier les frittages en four conventionnel et en four micro-ondes, présentés respectivement dans les chapitre 3 et 4.

6 Annexes

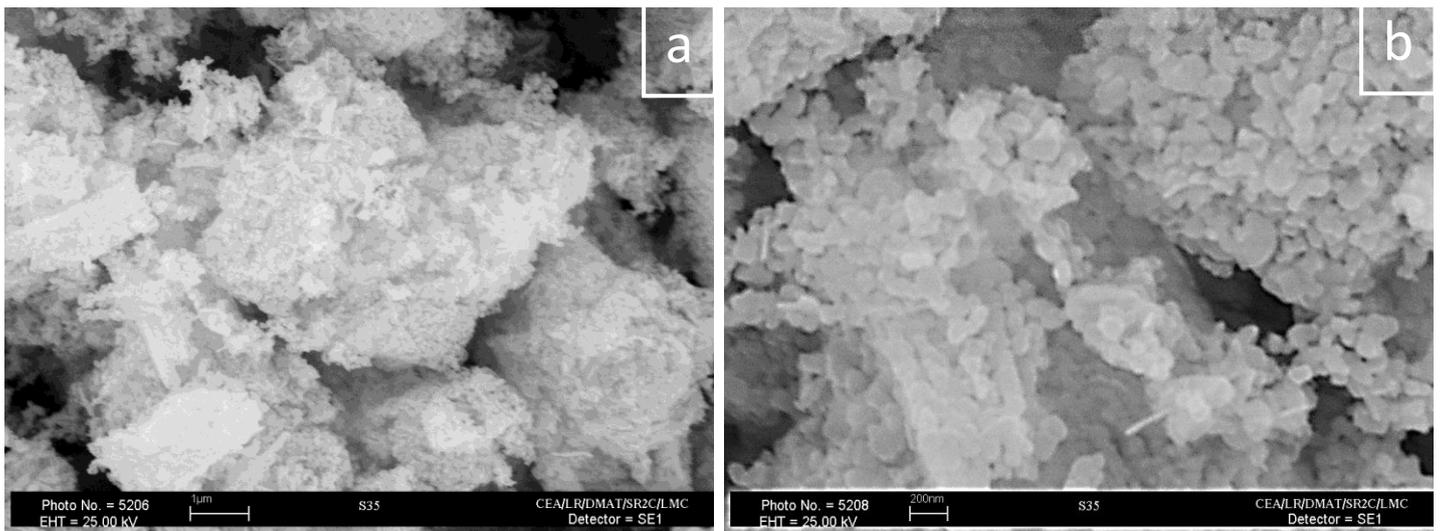


Figure 29 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C1t2

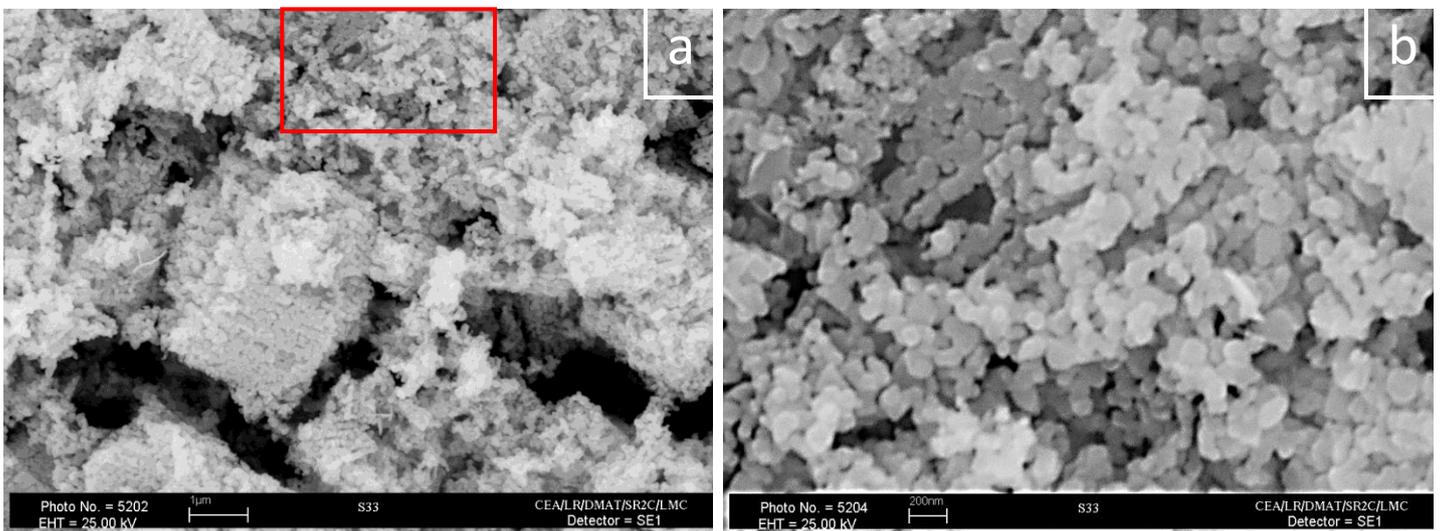


Figure 30 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C2t2

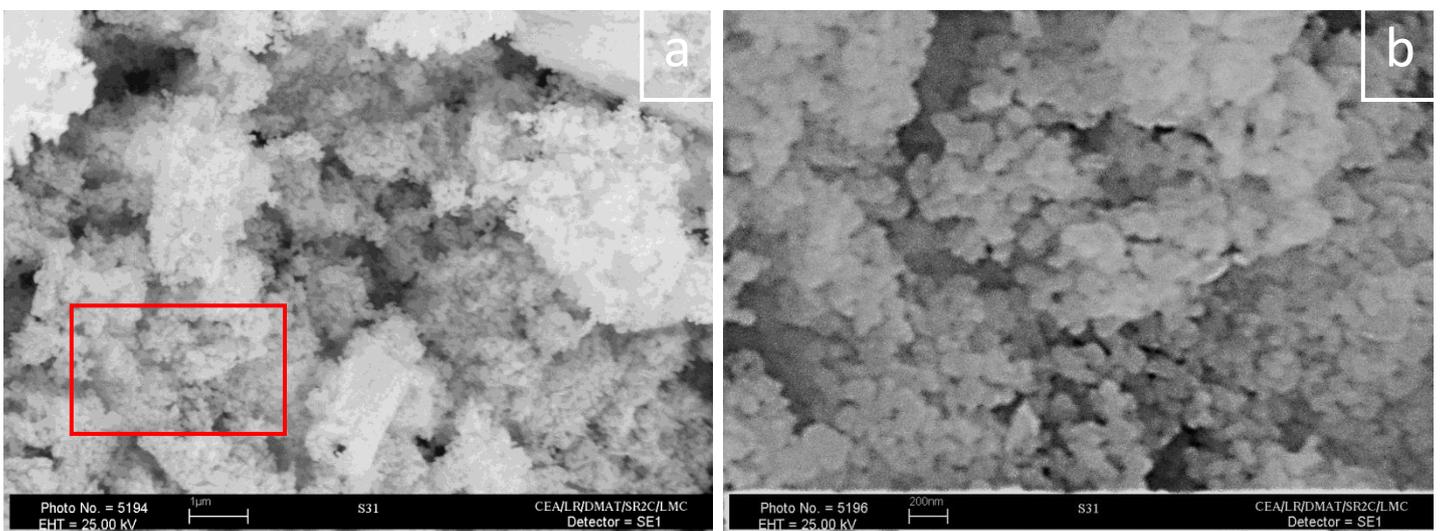


Figure 31 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C3t2

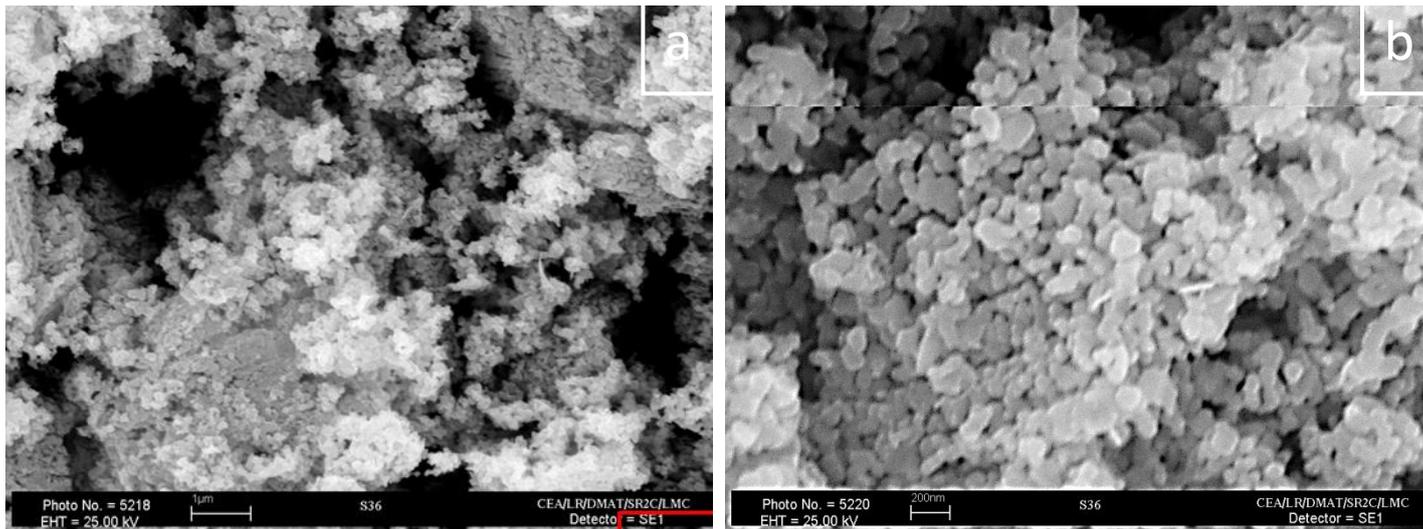


Figure 32 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C1t3

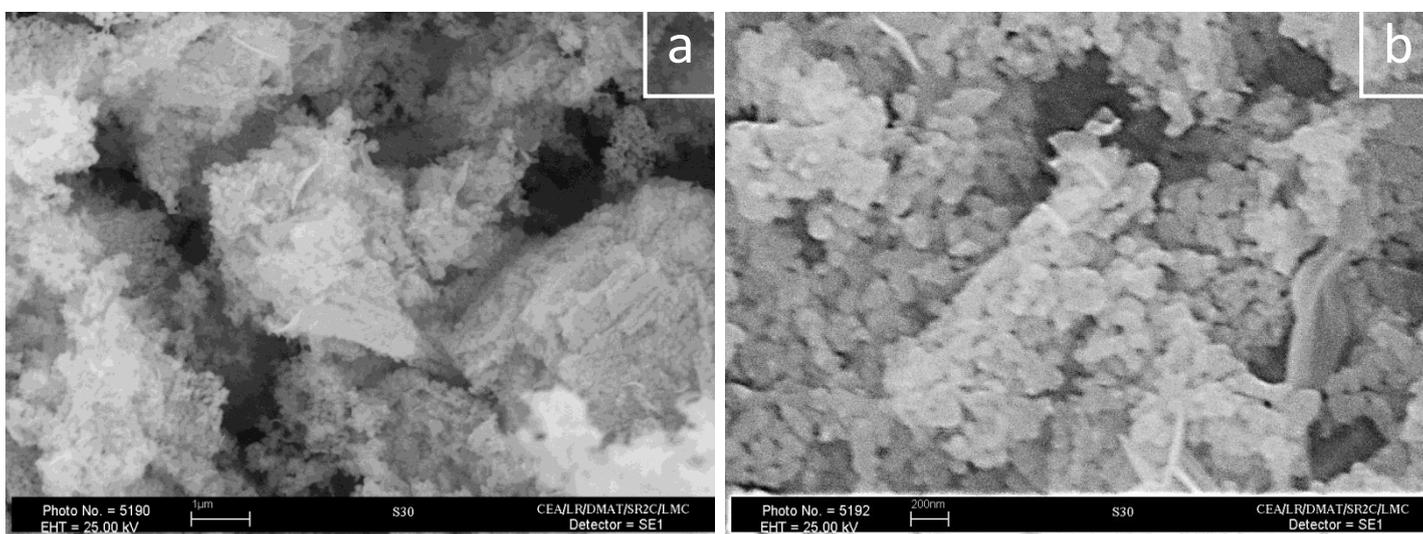


Figure 33 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C2t3

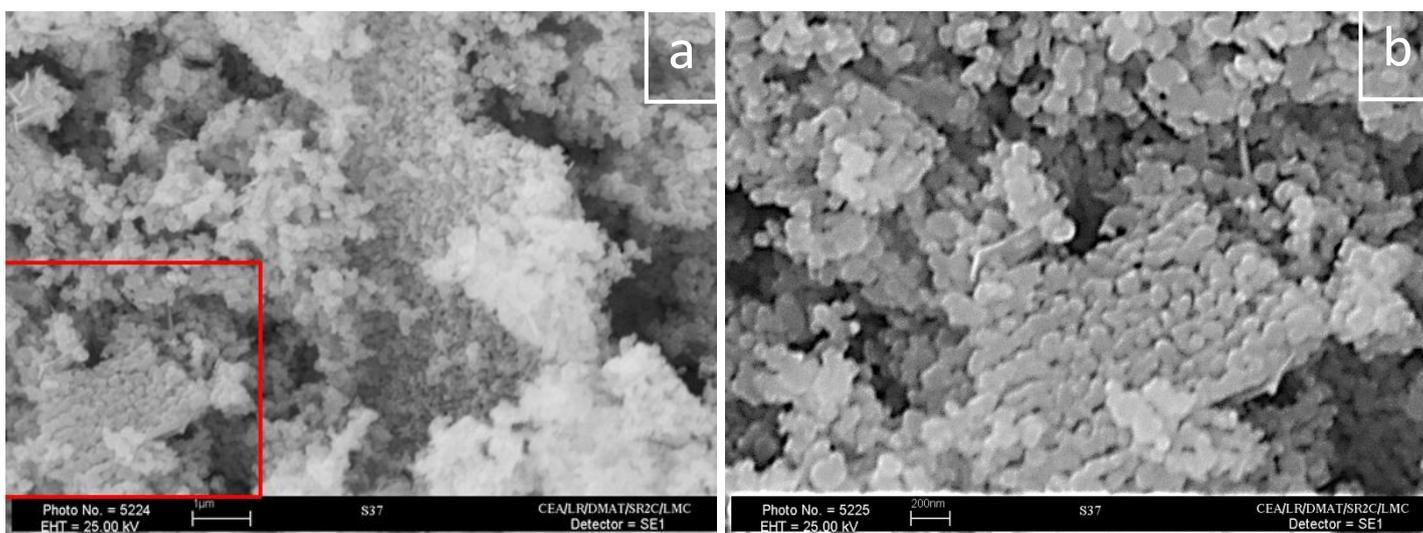


Figure 34 : Micrographies électroniques (cathode tungstène) de la poudre C3t3

7 Bibliographie

- [1] R. G. DOSCH and K. M. KIMBALL, "Chemical preparation of high-field zinc oxide varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1985.
- [2] S. J. LOCKWOOD, "Restart of the chemical process for the fabrication of ZnO varistors for ferroelectric neutron generator power supplies," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2005.
- [3] S. J. LOCKWOOD and T. J. GARDNER, "Washing and filtration study of the 1 kg batch-type chemical powder preparation process for high field varistor fabrication," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [4] G. GADACZ, S. BEAUDET-SAVIGNAT, L. LONGUET and J.-L. LONGUET, "Influence of the preparation process on the electrical properties of high-field co-doped zinc oxide varistors," *Ceramics International*, vol. 39, no. 8, pp. 8869-8875, Dec. 2013.
- [5] T. B. KUVSHINOVA, V. M. SKORIKOV and V. D. VOLODIN, "Reaction of bismuth nitrate with sodium citrate in water-glycerol solutions," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 11, pp. 1816-1819, 2009.
- [6] D. F. SWINEHEART and A. B. GARRETT, "The equilibria of two basic bismuth nitrates in dilute nitric acid at 25°C," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 2, 15 Feb 1951.
- [7] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Sintering schedule and sample geometry effects on the electrical and physical properties of high field varistor materials," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [8] T. J. GARINO, B. A. TUTTLE, M. S. HARRINGTON and J. L. YIO, "Sintering studies on high field varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [9] T. J. GARINO and M. A. RODRIGEZ, "The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.
- [10] E. SAVARY, "Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels," Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [11] J. CHENG, R. ROY and D. AGRAWAL, "Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields," *Materials Research Innovations*, vol. 5, pp. 170-177, 2002.
- [12] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL and J. ROUQUEROL, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Techniques de l'ingénieur, Analyses de surface et de matériaux*, pp. P1050-1 - P1050-24, 10 Mar 2003.
- [13] A. KLEITZ and D. BOULAUD, "Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols," *Techniques de l'ingénieur, Caractérisation des fluides*, pp. R2360-1 - R2360-26, 10 Jul 1995.
- [14] Afnor, *Aciers - Détermination micrographique de la grosseur de grain apparente*, 2012, pp. 11-14.

- [15] M. I. MENDELSON, "Average grain size in polycrystalline ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 8, pp. 443-446, Aug 1969.
- [16] J. E. LENNON, "Nomograph for converting average intercept size to average grain size," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, no. 7, pp. 398-399, 1966.
- [17] H. HIROSHI, H. TORU, S. YUTAKA, M. NOBUYASU and K. MASANORI, "Thermal decomposition of basic bismuth carbonate under high pressures of CO₂ and N₂ up to 50 atmosphere," *Thermochimica Acta*, vol. 114, pp. 393-396, 1987.

Chapitre 3

Élaboration de varistances par frittage conventionnel et optimisation de leurs propriétés fonctionnelles

Ce chapitre traite de l'étape de frittage conventionnel des poudres céramiques élaborées par voie chimique. Comme indiqué au chapitre précédent, tous les échantillons utilisés au cours des études présentées ici sont issus du même lot, dont les deux premières étapes ont été réalisées par la société EnerCat. Seule l'étape d'ajout du sodium a été réalisée au CEA Le Ripault : une petite partie de ce lot a été conservée telle quelle et le reste a été lyophilisé en présence d'oxalate de sodium.

Ce chapitre est composé de deux parties. La première traite des mécanismes de densification du matériau et de l'effet du sodium sur ces mécanismes. Elle est basée sur la méthode MSC, permettant d'évaluer l'énergie d'activation de la densification du matériau. Cette méthode a été appliquée sur les échantillons avec et sans sodium, afin de mieux comprendre l'influence de cet ajout sur la réactivité du matériau. La seconde se base sur un plan d'expériences de frittage, permettant de comprendre l'évolution des caractéristiques structurales des céramiques et de leurs propriétés électriques en fonction de trois paramètres du cycle thermique de frittage.

1 Étude des mécanismes de densification

CONSTRUCTION OF MASTER SINTERING CURVES [...], CHORON ET AL. [1]

L'étude des mécanismes de densification a été réalisée par la méthode MSC. Celle-ci consiste à établir la courbe maîtresse de frittage d'un matériau (*Master Sintering Curve*), représentative de l'évolution de sa densité en fonction de son histoire thermique.

Cette méthode, développée par Su et Johnson [2], est un outil pertinent pour caractériser la densification des matériaux élaborés par métallurgie des poudres. Il s'agit d'un modèle analytique de traitement de courbes dilatométriques enregistrées selon différents cycles thermiques. À partir de ce modèle, la courbe maîtresse de frittage peut être déterminée. Celle-ci caractérise la densification d'une poudre donnée (composition, granulométrie, densité à cru, etc. fixées) lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique.

L'énergie apparente d'activation de la densification est l'un des paramètres de la courbe maîtresse de frittage. La valeur de ce paramètre est représentative des principaux mécanismes de densification mis en jeu et permet donc de discuter le comportement au frittage d'un matériau en fonction de ses caractéristiques physico-chimiques.

De ce fait, cette méthode est employée – conjointement avec l'observation microstructurale des matériaux frittés – afin de comprendre les mécanismes de frittage à l'œuvre dans les varistances à fort champ de seuil discutées ici. La compréhension de l'effet de l'ajout du sodium sur la densification sera également recherchée.

À cette fin, deux séries d'expériences ont été menées dans les mêmes conditions : l'une sur la poudre sans sodium et l'autre sur la poudre après ajout du sodium, notées respectivement \overline{Na} et Na par la suite.

1.1 Mise en forme et conditions de frittage

Pour chaque série, des cylindres de 8 mm de diamètre et de 6 à 10 mm de hauteur ont été mis en forme par pressage uniaxial à 100 MPa. Leurs densités à cru, mesurées géométriquement, étaient d'environ 2,8 – 2,9.

Huit échantillons par série ont été frittés sous air à 1000 °C à l'aide d'un dilatomètre, chacun avec une rampe de montée en température différente :

- | | | | |
|------------|--------------|--------------|---------------|
| - 1 °C/min | - 2,5 °C/min | - 9,5 °C/min | - 16,5 °C/min |
| - 2 °C/min | - 6 °C/min | - 13 °C/min | - 20 °C/min |

Un palier de 15 minutes est effectué à 1000 °C, suivi d'une rampe de descente à la même vitesse que la rampe de montée.

Le retrait final étant isotrope ($20,6 \pm 0,6 \%$), la courbe de retrait $R(t)$ de chaque échantillon a été enregistrée et transformée en courbe de densification $D(t)$, à l'aide de l'équation 1 :

$$D(t) = \frac{D_f}{\left(1 + \frac{h(t) - h_f}{h_f}\right)^3} \quad \text{Équation 1}$$

Dans l'équation précédente, D_f représente la densité finale de l'échantillon, mesurée par la méthode d'Archimède, et $h(t)$ et h_f correspondent à la hauteur à l'instant t et en fin de cycle.

Pour chaque mesure, la vitesse instantanée de densification $v_D(t)$ est calculée à partir de la densité instantanée $D(t)$:

$$v_D(t) = \frac{1}{D(t)} \cdot \frac{dD}{dt} \quad \text{Équation 2}$$

1.2 Méthode de détermination de la courbe maîtresse de frittage

La courbe maîtresse de frittage est obtenue à partir de l'équation de densification (équation 3) issue du modèle de frittage « *combined-stage* » [3, 4]. Ce modèle permet de prendre en compte toutes les étapes du processus de densification et considère de nombreux paramètres, tels que la géométrie microstructurale (Γ), la densité initiale des échantillons (D_0), la taille de grain (G), les coefficients de diffusion (d_0), le volume atomique (Ω), l'énergie de surface des grains de la poudre (γ) et les conditions de traitement thermique (t, T). k est la constante de Boltzmann et n est un coefficient dépendant des mécanismes de diffusion.

$$\frac{k}{3\gamma\Omega d_0} \int_{D_0}^{D_f} \frac{G(D)^n}{D \cdot \Gamma(D)} dD = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad \text{Équation 3}$$

Cette équation de densification est écrite de façon à isoler d'un côté les paramètres liés à l'évolution microstructurale et de l'autre ceux dépendant du temps et de la température [5]. Ce second membre, sans dimension et noté θ , représente l'histoire thermique de l'échantillon. Il est appelé – abusivement – « travail du frittage » car il représente l'énergie thermique absorbée par le matériau. Dans le cas d'une rampe de température constante, il est décrit par l'équation 4 :

$$\theta = \frac{1}{c} \int_{T_0}^{T_{max}} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT \quad \text{Équation 4}$$

Ici, c représente la vitesse de la rampe, T_0 et T_{max} sont ses températures de début et de fin, Q correspond à l'énergie apparente d'activation du processus de densification et R est la constante des gaz parfaits.

L'évolution de la densité D en fonction du travail de frittage θ est ensuite tracée pour tous les échantillons d'une série et on recherche une valeur de Q_0 pour laquelle toutes ces courbes $D(\theta)$ coïncident : la courbe unique ainsi obtenue est appelée courbe maîtresse de frittage. Cette valeur particulière de Q est représentative des principaux mécanismes de densification ayant lieu au cours du frittage.

Afin de déterminer la valeur de Q_0 , une gamme de valeurs Q est sélectionnée et balayée : pour chaque point de la gamme, la courbe $D(\theta)$ de chaque échantillon est tracée. La convergence entre

les courbes est déterminée par la méthode des moindres carrés, calculés entre les points expérimentaux et la courbe moyenne [2].

La somme des moindres carrés est ensuite tracée en fonction de l'énergie d'activation : la meilleure estimation de Q est la valeur minimisant la somme des moindres carrés. Si les courbes ne convergent pas, une nouvelle gamme de valeurs est sélectionnée et l'opération est répétée. Par ailleurs, la valeur de Q_0 peut être affinée en sélectionnant un pas de balayage plus petit.

Cependant, cette méthode n'est applicable qu'à conditions que les conditions suivantes soient remplies :

- Les échantillons étudiés doivent provenir de la même poudre, mise en forme selon le même procédé et doivent présenter des densités en cru similaires.
- Un mécanisme majoritaire – ou une combinaison invariante de plusieurs mécanismes – doit gouverner le frittage dans la gamme de vitesse de chauffage investiguée, ce mécanisme est alors associé à une seule énergie d'activation.

1.3 Courbes de densification

Après frittage, la densité des échantillons – mesurée par la méthode d'Archimède – est comprise entre 5,62 et 5,65, soit 99,1 à 99,6 % de la densité théorique. Une densification quasi complète est donc obtenue pour l'ensemble des expériences réalisées.

Les courbes de densification et de vitesse de densification pour les échantillons avec et sans sodium sont représentées en fonction de la température pour chaque vitesse de chauffage en figures 1 à 4, en pages suivantes.

Tout d'abord, un décalage du processus de densification vers les plus hautes températures est noté pour les deux séries lorsque la vitesse de montée augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que la densification n'est pas uniquement liée à la température, mais également au temps passé à chaque température. Plus la rampe est rapide, moins l'échantillon passe de temps à une température donnée, et l'énergie thermique apportée à l'échantillon est donc moindre, pour un cycle donné. Par conséquent, la densification est significativement décalée vers les hautes températures lorsque la cinétique de chauffe augmente.

Par ailleurs, la vitesse de densification tend à augmenter lorsque la vitesse de la rampe augmente. Ce comportement a déjà été observé sur l'oxyde de zinc pur. Chu *et al.* [6] ont discuté ce phénomène et ont montré qu'il était lié à l'existence de plusieurs mécanismes de frittage : deux types d'énergies d'activation caractérisent cette évolution, l'une représentant les mécanismes densifiants à haute température, l'autre les mécanismes non-densifiants à plus basse température.

Leur approche indique que, pour une poudre sujette au grossissement granulaire, la vitesse de densification est proportionnelle à la vitesse de chauffage. D'après les figures 3 et 4 ce mécanisme prend également place dans les poudres ZnO-Bi₂O₃, avec et sans dopage au sodium, car on observe l'augmentation régulière de la vitesse de densification avec la rampe de température. De plus, Senda *et al.* [7] ont également observé un accroissement de la croissance granulaire dans l'oxyde de zinc lors de l'ajout d'oxyde de bismuth.

Enfin, avec l'ajout du sodium, on note un décalage du début de densification et de la vitesse maximale de densification d'environ 30 °C vers les basses températures. Ce phénomène est attribué à l'effet fondant de ce dopant.

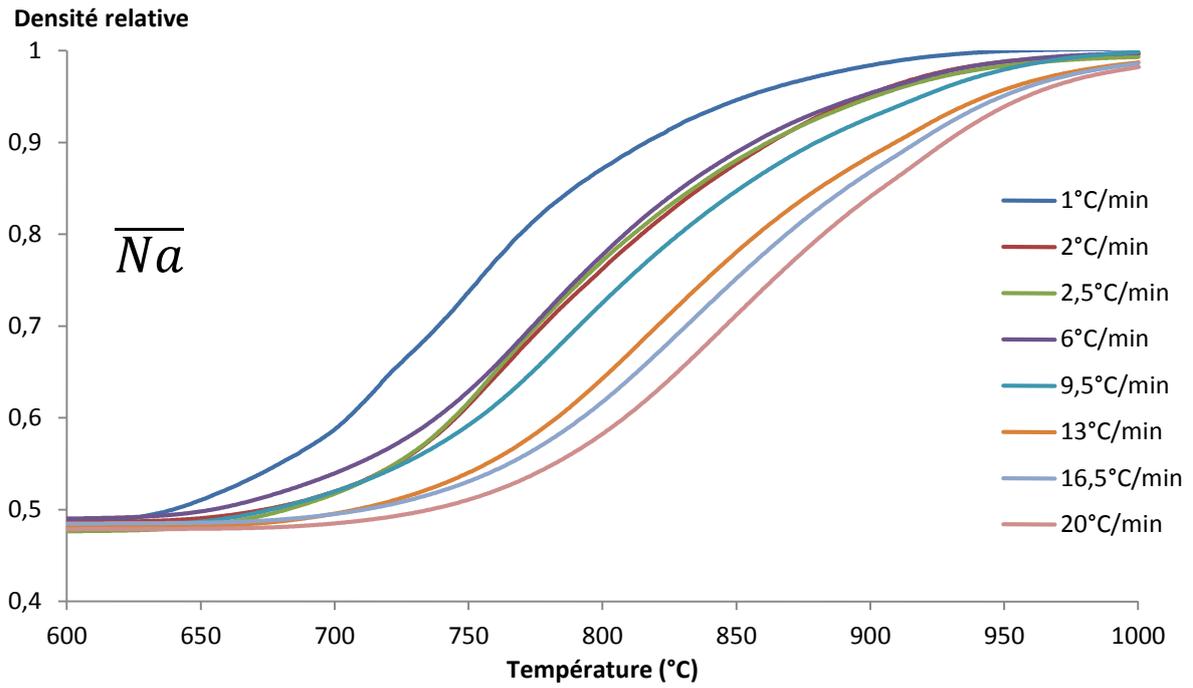


Figure 1 : Courbes de densification à différentes vitesses de montée en température pour les échantillons sans sodium

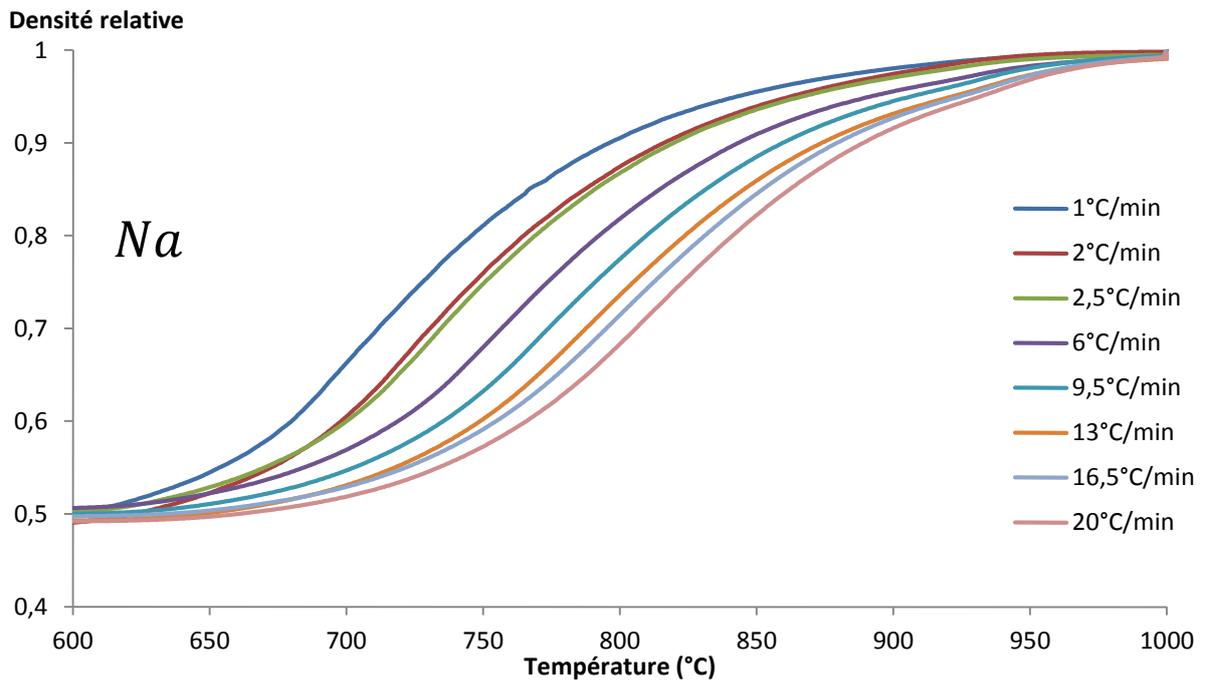


Figure 2 : Courbes de densification à différentes vitesses de montée en température pour les échantillons avec sodium

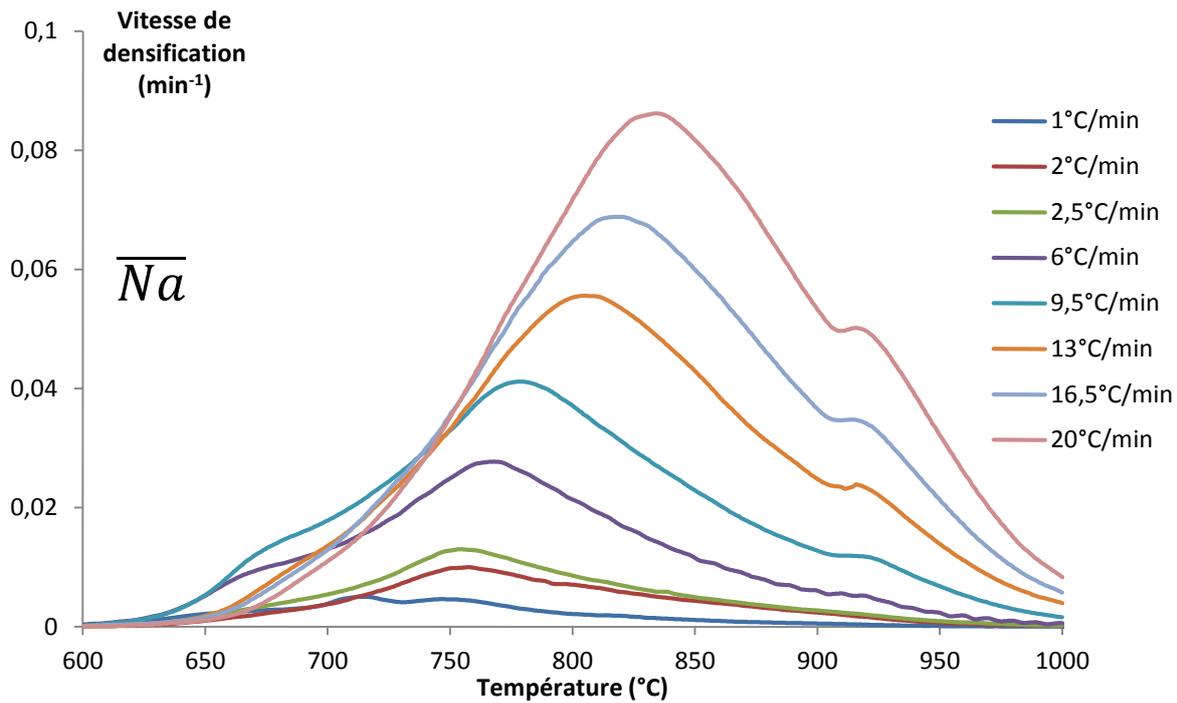


Figure 3 : Vitesses de densification à différentes vitesses de montée en température pour les échantillons sans sodium

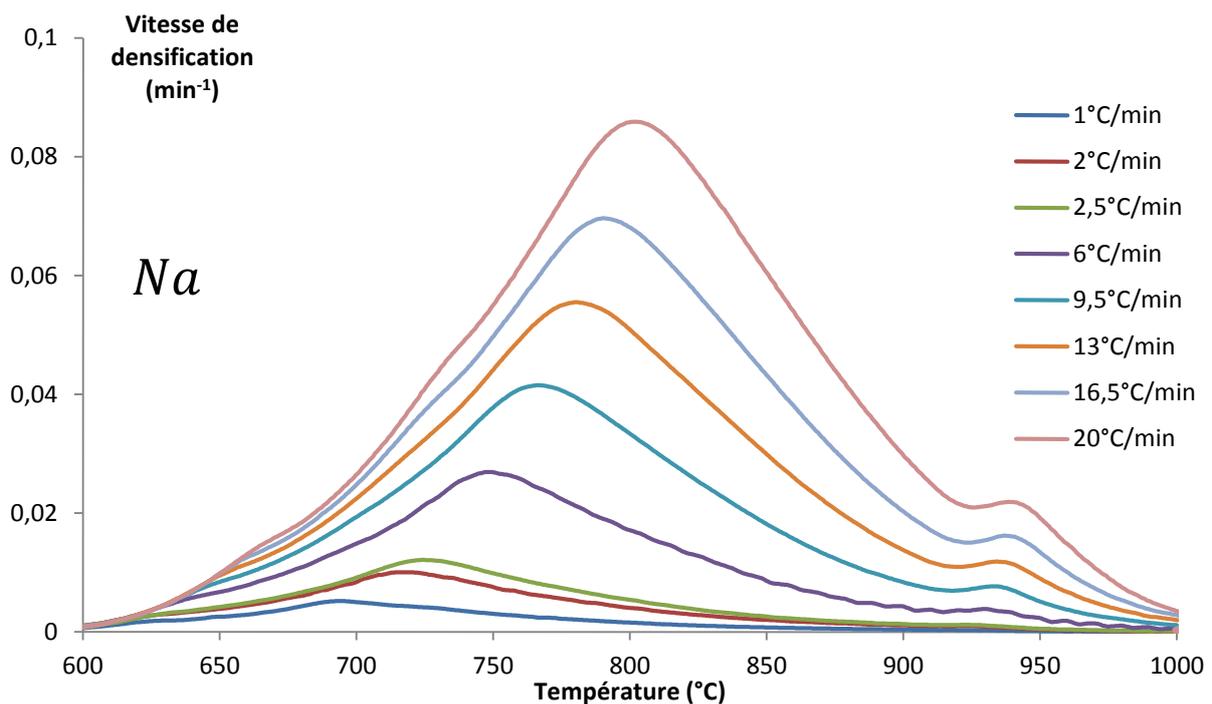


Figure 4 : Vitesses de densification à différentes vitesses de montée en température pour les échantillons avec sodium

1.4 Courbes maîtresses de frittage

Plusieurs études ont déjà traité du calcul de l'énergie d'activation des mécanismes de densification dans l'oxyde de zinc pur micrométrique et nanométrique [4, 5] à l'aide de la méthode MSC décrite précédemment. Les énergies d'activation mentionnées sont de l'ordre de 270 à 300 kJ/mol, dépendamment de la réactivité de la poudre. Cette valeur est attribuée par Ewusk et Ellerby [5] au mécanisme de diffusion aux joints de grains.

À l'aide des courbes de densification à diverses vitesses de chauffage (figures 1 et 2), les MSC ont été déterminées pour les séries avec et sans sodium (figures 5 et 6). L'énergie d'activation pour la série Na est de 292,5 kJ/mol. Cette valeur est proche de celles présentées pour l'oxyde de zinc pur. Une valeur environ deux fois plus faible de 149,2 kJ/mol est obtenue pour la série \overline{Na} .

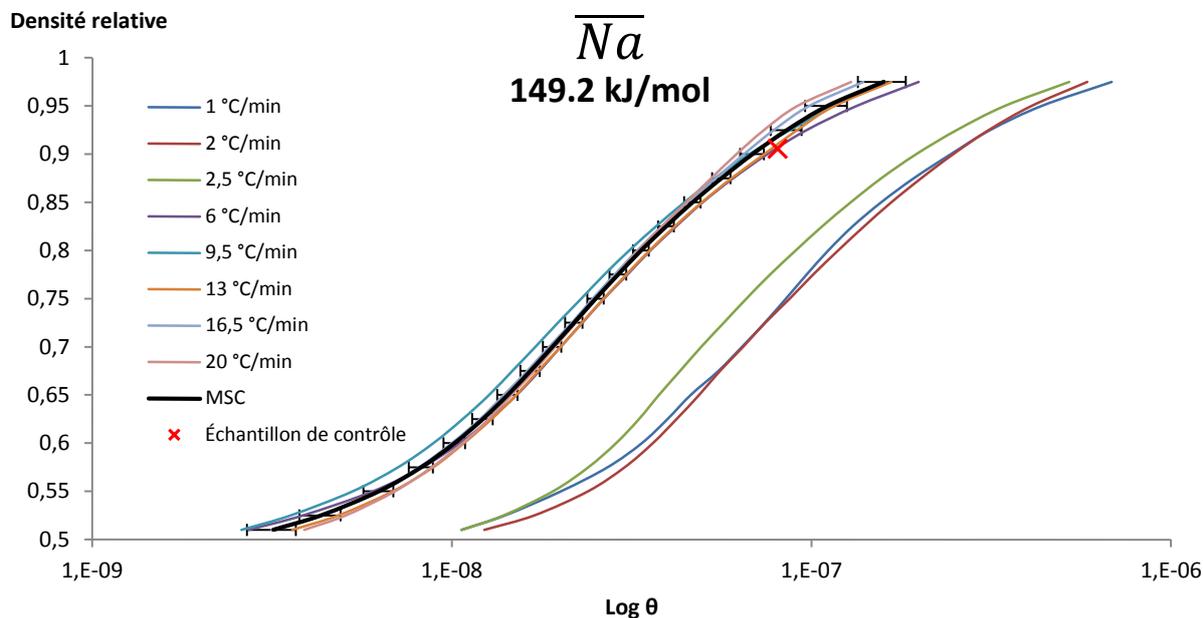


Figure 5 : Évolution de la densité en fonction du travail de frittage pour les échantillons sans sodium et MSC correspondante

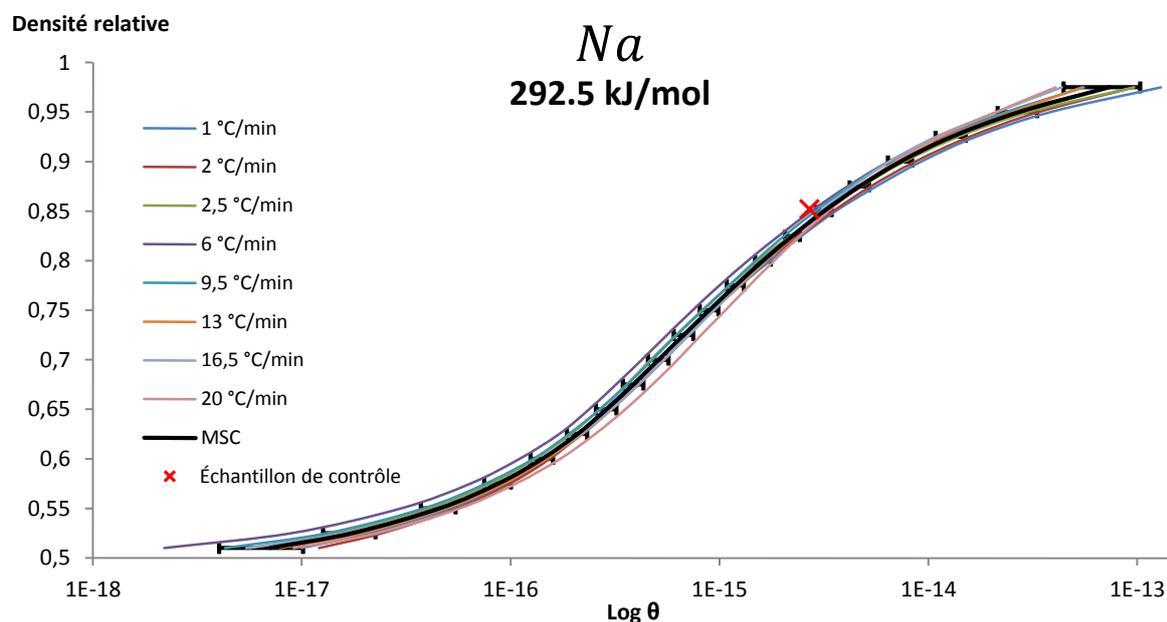


Figure 6 : Évolution de la densité en fonction du travail de frittage pour les échantillons avec sodium et MSC correspondante

1.4.1 Matériau non dopé

Comme représenté en figure 5, l'obtention d'une courbe maîtresse de frittage unique pour le matériau sans sodium n'a été possible qu'en ne prenant en compte que les vitesses les plus élevées (de 6 à 20 °C/min). Ce phénomène a déjà été observé par Shao *et al.* lors du frittage de l'alumine [8] et a été relié à la modification du mécanisme principal de densification en fonction de la vitesse de chauffage. Dans le cas de l'alumine, il a été montré qu'une faible vitesse de montée en température

favorise des mécanismes de diffusion de surface qui provoquent un grossissement granulaire aux dépens de la densification. Une telle modification de mécanisme de frittage est probablement responsable du phénomène observé sur la série \overline{Na} .

Par comparaison avec les valeurs reportées dans la littérature pour la densification de l'oxyde de zinc pur (270 – 300 kJ/mol) [5], l'énergie d'activation de la densification du matériau sans sodium est considérablement abaissée (149,2 kJ/mol). Cette diminution notable est attribuée à l'apparition de mécanismes de frittage en phase liquide, du fait de la présence de l'oxyde de bismuth. En effet, d'après le diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ proposé par Guha *et al.* [9] (figure 7), la température de fusion de l'oxyde de bismuth (autour de 824 °C) est diminuée en présence d'oxyde de zinc et une phase liquide peu apparaitre à partir de 738 °C pour les compositions les plus riches en ZnO. Au cours du frittage du matériau, la phase liquide mouille et enrobe les grains d'oxyde de zinc. Ce mouillage améliore la densification en activant les mécanismes de réarrangement des grains puis de dissolution, diffusion en voie liquide et précipitation d'oxyde de zinc aux joints de grains.

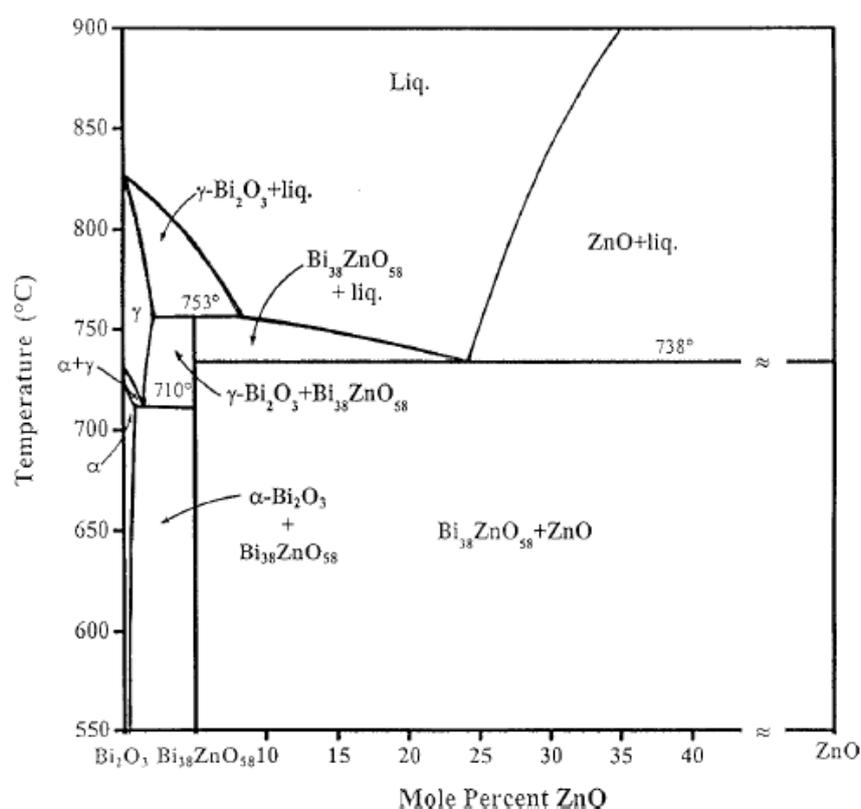


Figure 7 : Diagramme de phase du système binaire $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ par Guha *et al.* (α : solution solide monoclinique basse température, γ : solution solide cubique centrée haute température)

De plus, en présence d'oxyde de bismuth, la diffusion du zinc peut être promue avant la fusion de l'oxyde de bismuth par une augmentation de sa solubilité dans Bi_2O_3 . En effet, d'après le diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ de la figure 7, une fraction de zinc peut s'incorporer à l'oxyde de bismuth entre 710 et 824 °C. Cette incorporation mène à la formation d'une solution solide, la phase cubique centrée $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. D'après Guha *et al.* [9], la solubilité maximale est obtenue à 753 °C, pour une composition de 2,2 %_{mol} de ZnO. Au-delà de cette proportion, un composé défini de composition $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ se forme (5 %_{mol} de ZnO). Lorsqu'une de ces deux phases se forme, elle dissout les ions Zn^{2+} et O^{2-} et ce mécanisme pourrait naturellement améliorer la diffusivité du zinc à l'état solide.

La forte diminution de l'énergie d'activation des mécanismes de densification de ce matériau par rapport à l'oxyde de zinc pur est donc attribuée à l'apparition d'un mécanisme de diffusion amélioré

en voie liquide, qui pourrait être assisté d'un mécanisme par diffusion améliorée en voie solide aux plus basses températures.

1.4.2 Matériau dopé au sodium

L'énergie d'activation calculée pour les échantillons dopés au sodium (292,5 kJ/mol) est très proche de la gamme observée pour l'oxyde de zinc pur (270 – 300 kJ/mol) et bien plus élevée que celle des matériaux non dopés (149,2 kJ/mol). Ce résultat est inattendu car, comme discuté précédemment, l'ajout d'oxyde de bismuth facilite la densification de l'oxyde de zinc.

De plus, le sodium est connu pour être un fondant pour de multiples céramiques et favorise une densification plus précoce du matériau, comme le montrent les figures 1 et 2. Afin de comprendre l'effet de ce dopant sur l'oxyde de bismuth, deux analyses thermiques par DSC sont comparées (DSC Jupiter Netzsch Sta 449 F3). L'une est effectuée sur un oxyde de bismuth α pur et l'autre sur un mélange de α - Bi_2O_3 (97,3 %_m) et d'oxalate de sodium (2,7 %_m), dans les proportions utilisées pour le lot *Na*. Ces deux courbes sont présentées dans la figure 8.

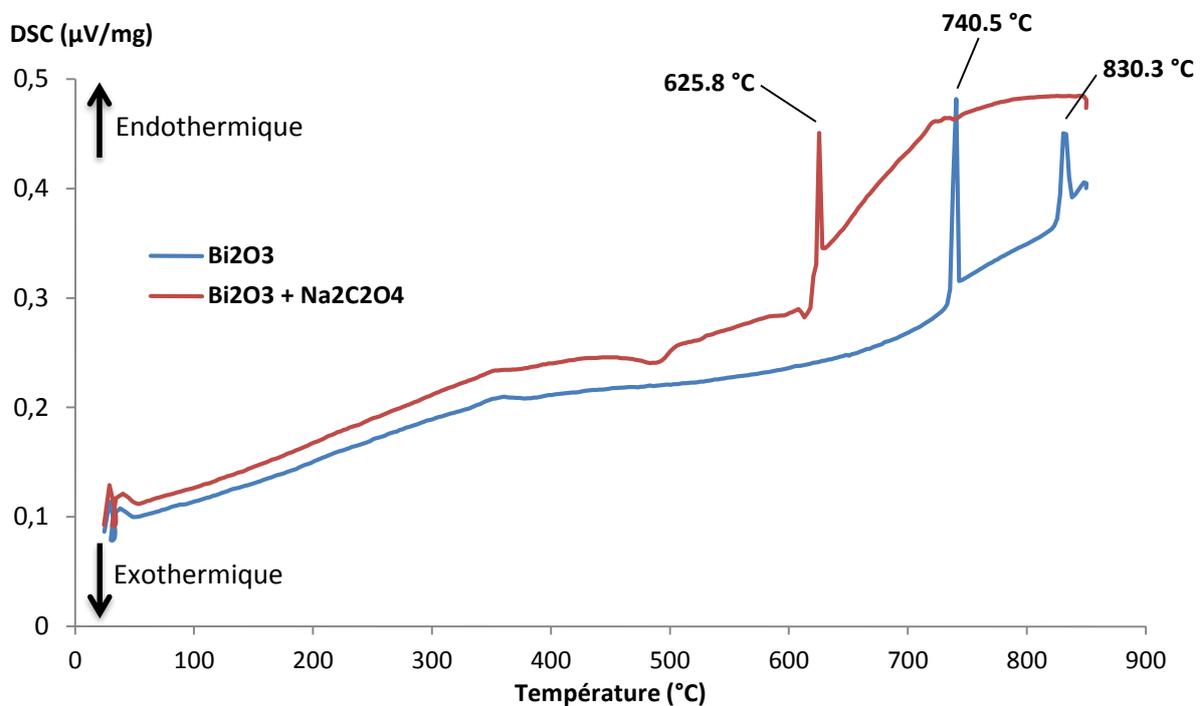
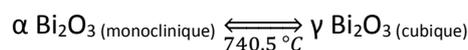


Figure 8 : Comparaison entre les DSC de α - Bi_2O_3 pur (bleu) et du mélange α - Bi_2O_3 avec $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (rouge)

Avant d'atteindre sa température de fusion vers 830 °C, l'oxyde pur subit une transformation de phase vers 740 °C :



En revanche, le mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ne présente qu'un seul pic endothermique vers 625 °C, attribué à sa fusion. Ces deux courbes montrent parfaitement que la température de fusion de l'oxyde de bismuth a été abaissée d'environ 200 °C par l'ajout de quelques pourcents massiques d'oxalate de sodium. De ce fait, la phase liquide d'oxyde de bismuth apparaît à plus basse température, ce qui explique la diminution de la température de début de densification et de celle de la vitesse maximale de densification, dans une moindre mesure (figures 3 et 4).

Du fait de cette fusion plus précoce de l'oxyde de bismuth, une amélioration des mécanismes de densification était attendue, mais l'ajout du sodium produit l'effet inverse : il semble limiter

fortement les mécanismes favorables à la densification observés précédemment dans les échantillons \overline{Na} (§ 1.4.1).

Afin de comprendre ce phénomène, les échantillons frittés à 1000 °C dans le cadre de l'étude MSC ont été observés au MEB-FEG.

Les figures 9 et 10 montrent la microstructure des échantillons frittés à 20 °C/min pour les séries \overline{Na} et Na respectivement, ainsi que les diffractogrammes X associés.

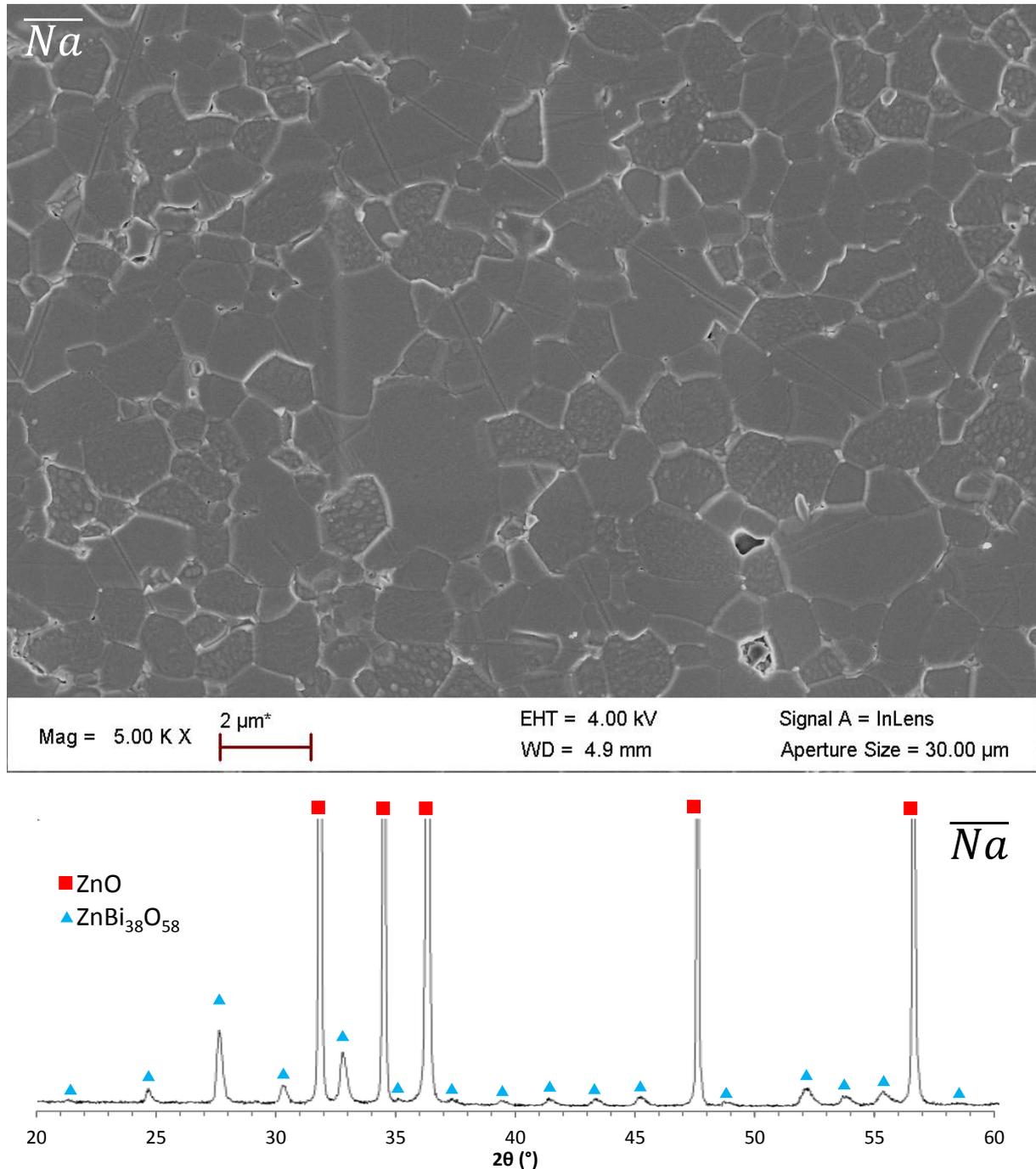


Figure 9 : Micrographie de l'échantillon sans sodium, fritté à 20 °C/min et diffractogramme associé

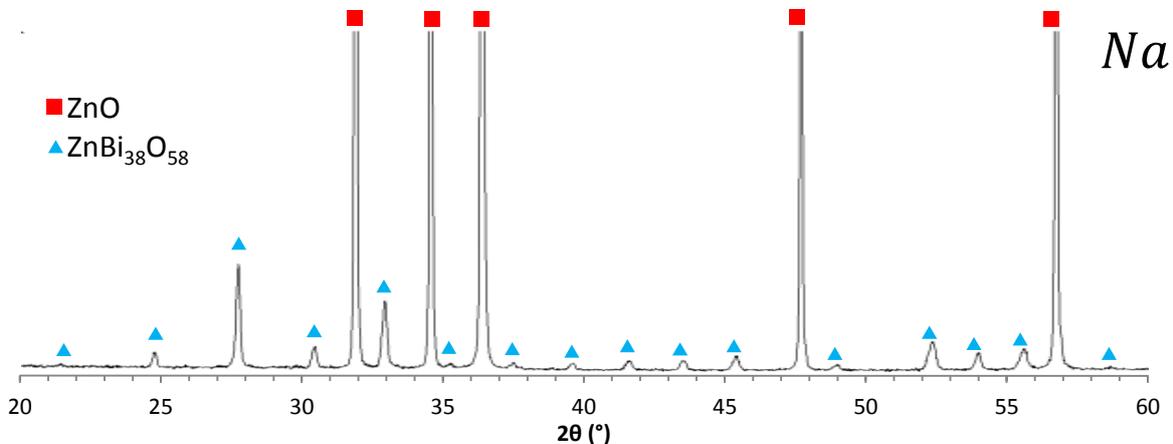
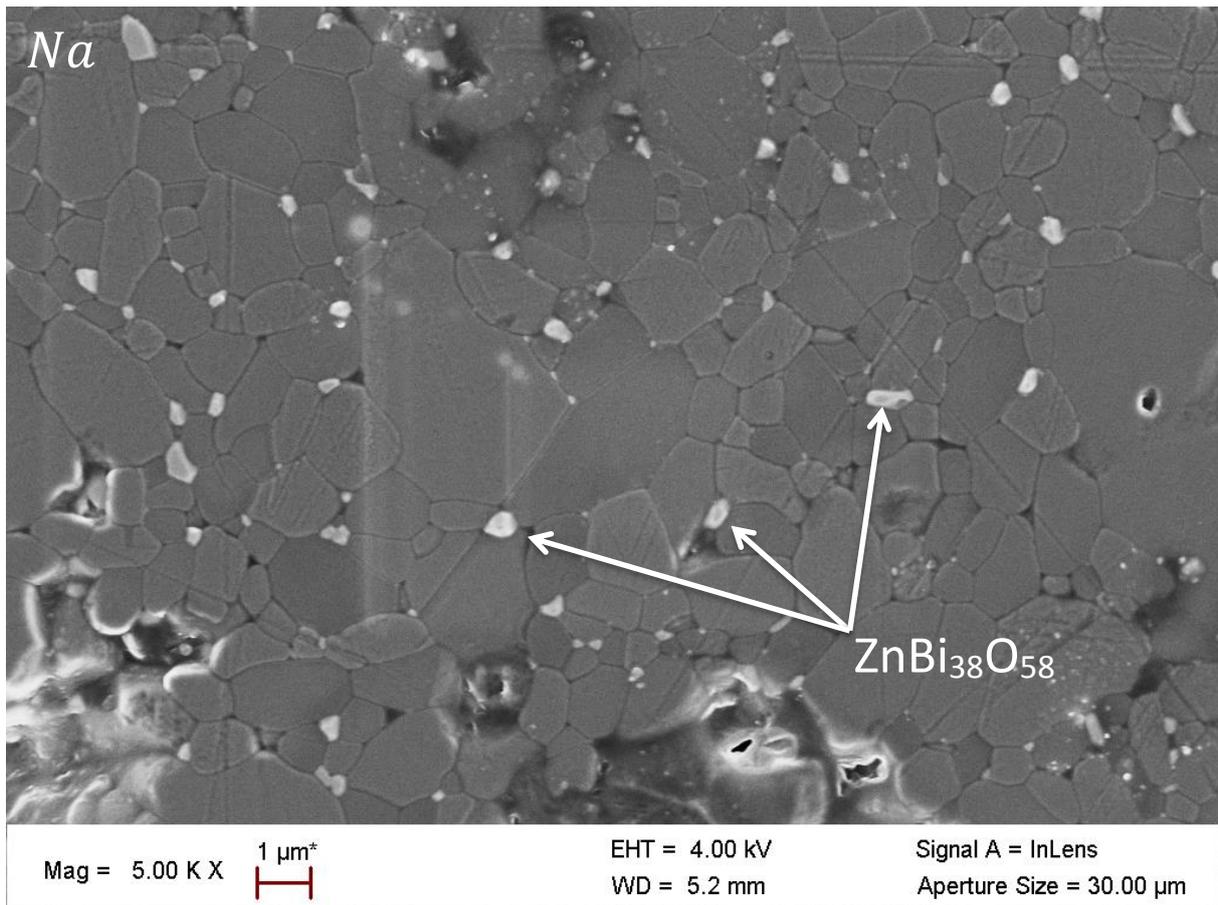


Figure 10 : Micrographie de l'échantillon avec sodium, fritté à 20 °C/min et diffractogramme associé

L'indexation des phases dans les deux séries est identique : la phase principale d'oxyde de zinc (00-036-1451) est associée à une phase secondaire riche en bismuth, le composé défini $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ (00-024-0050). Cependant, il faut noter que la largeur à mi-hauteur des raies associées au composé mixte est plus faible en présence de sodium, ce qui traduit une taille de cristallites plus grande.

Cette phase secondaire n'est pas ou peu visible sur les micrographies réalisées sur les céramiques non dopées. À l'inverse, les micrographies des échantillons avec sodium révèlent la présence d'une phase secondaire ségréguée (en blanc). Cette observation est cohérente avec les cristallites de plus grande taille déduites des diffractogrammes du lot *Na*.

Avec l'ajout de sodium, l'oxyde de bismuth fond à plus basse température et la densification se produit plus tôt, comme vu sur les courbes de densification (figures 1 et 2). La densification à plus basse température en présence de sodium peut être reliée à l'apparition plus précoce de la phase liquide. En effet, celle-ci peut faciliter le réarrangement granulaire, par un processus de mouillage de l'oxyde de bismuth sur les grains d'oxyde de zinc à basse température. Cependant, la plus grande taille de cristallites de la phase riche en bismuth et sa présence proche des points triples sur les micrographies des échantillons frittés, suggèrent, qu'au cours du traitement thermique, celle-ci ne se répartit pas uniformément dans tout le matériau (phénomène de coalescence ou de démouillage de cette phase secondaire). Toutefois, il est difficile, en observant les microstructures des pièces frittées, d'évaluer précisément à quel moment ce phénomène prend place et deux hypothèses peuvent être formulées.

Soit ce phénomène apparaît à haute température, limitant ainsi la présence de la phase riche en bismuth (phase fusible, $ZnBi_{38}O_{58}$) entre les grains de d'oxyde de zinc, ce qui réduirait l'importance relative des mécanismes de dissolution-transport-précipitation de l'oxyde de zinc dans la phase liquide. Dans ce cas, l'essentiel de la densification serait réalisée via des mécanismes de diffusion à l'état solide (notamment aux joints de grains), comme c'est le cas lors du frittage de l'oxyde de zinc pur.

Soit il apparaît au cours du refroidissement, du fait d'une modification de la mouillabilité de la phase riche en bismuth due à l'incorporation du sodium dans l'oxyde de bismuth. Cette incorporation serait alors également responsable d'une modification des mécanismes de dissolution-transport-précipitation de l'oxyde de zinc dans la phase liquide, expliquant ainsi le fort accroissement de l'énergie d'activation de la densification.

L'un ou l'autre de ces mécanismes pourrait expliquer la forte valeur d'énergie d'activation observée pour ce lot, dopé avec du sodium.

1.4.3 Validation des MSC

Afin de vérifier la validité des deux modèles de densification obtenus (\overline{Na} et Na), un échantillon de chaque lot a été fritté sous air à 750 °C dans le four tubulaire AET, avec une rampe de montée de 5 °C/min, immédiatement suivie d'une rampe de descente de 1,5 °C/min. Les dimensions et densité à cru de ces échantillons étaient du même ordre de grandeur que précédemment.

En se basant sur les énergies d'activation précédemment évaluées et les enregistrements des cycles thermiques, les valeurs de θ correspondant aux deux échantillons ont été calculées. Puis la densité de chaque échantillon a été mesurée par la méthode d'Archimède et les points ($\log(\theta)$, D) correspondants ont été représentés sur les graphiques des courbes maîtresses de frittage (point « Échantillon de contrôle », figures 5 et 6, p. 86).

Les deux points ainsi tracés coïncident avec leurs MSC respectives, ce qui démontre que les courbes et les énergies d'activation associées décrivent correctement les processus de densification pour les deux compositions étudiées.

Il est à souligner que la densité obtenue pour la céramique de contrôle sans sodium a atteint environ 90 % de la valeur théorique D_{Th} , alors que la composition avec sodium dépasse difficilement 85 % de cette même valeur. Ces valeurs ont été mesurées sur des échantillons frittés dans les mêmes conditions (cycle thermique, densité à cru) : l'ajout de sodium provoque donc bien une inhibition des mécanismes de densification.

La figure 11 propose un schéma résumant l'effet du sodium sur la répartition de la phase riche en bismuth $ZnBi_{38}O_{58}$.

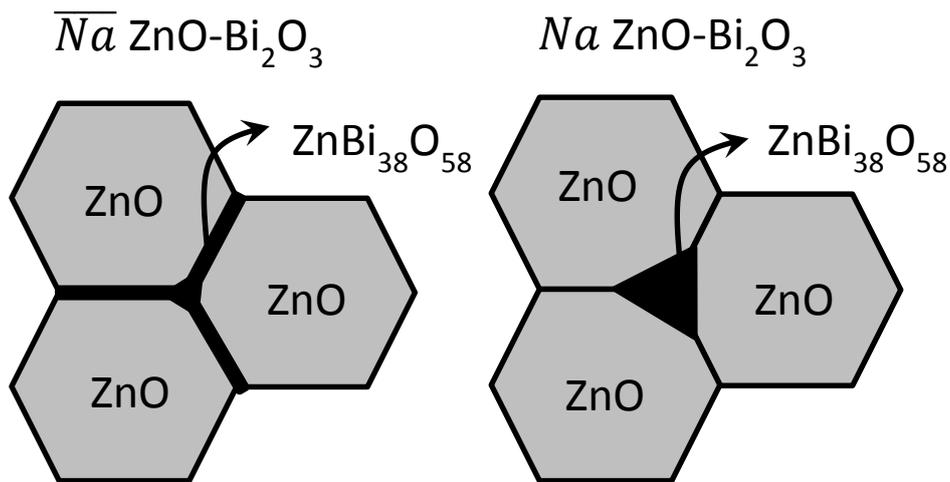


Figure 11 : Représentation schématique de l'effet du sodium sur la répartition de la phase riche en bismuth

Il indique que l'ajout de sodium empêcherait la bonne répartition de cette phase aux joints de grains, comme cela se produit normalement dans un matériau sans sodium. L'hypothèse la plus probable est que cette mauvaise répartition provoquerait une modification des mécanismes mis en œuvre lors du frittage, ce qui expliquerait la forte valeur de l'énergie d'activation (292,5 kJ/mol) pour le matériau avec sodium comparée à celle pour le matériau non dopé (149,2 kJ/mol).

1.5 Effet sur le grossissement granulaire

Par ailleurs, les distributions de taille de grain ont été mesurées sur les micrographies électroniques réalisées pour l'observation de la microstructure. La méthode des interceptions linéaires, présentée au chapitre 2 (§ 3.4.3, p. 56), est utilisée. Ces distributions de taille de grain sont représentées de façon synthétique dans les figures 12 et 13 .

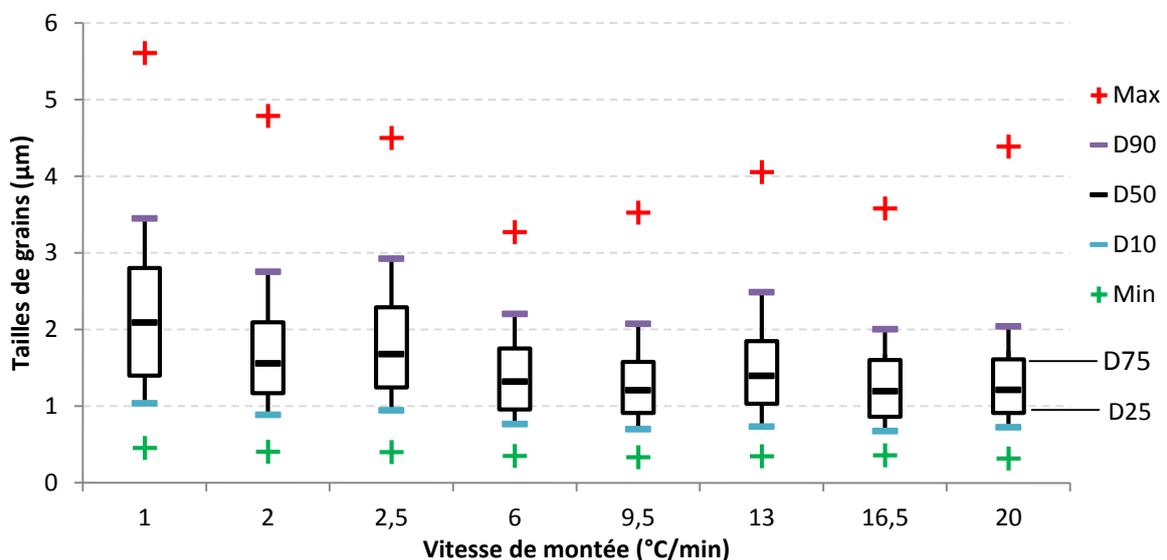


Figure 12 : Distributions de taille de grain pour les échantillons sans sodium

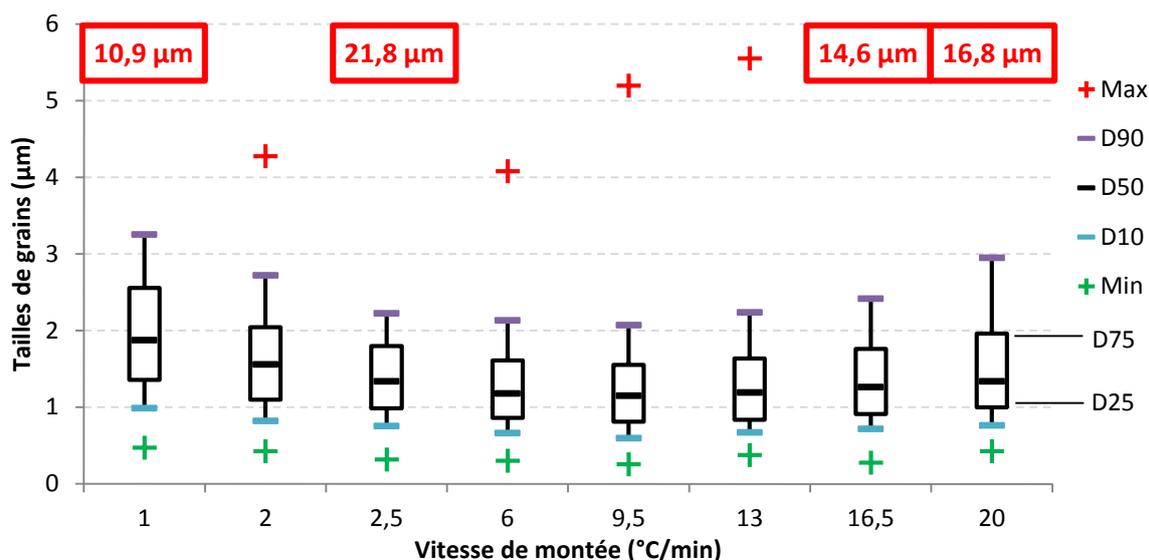


Figure 13 : Distributions de taille de grain pour les échantillons avec sodium

Pour ces deux séries, les distributions de taille de grain sont similaires, avec une médiane comprise entre 1 et 2 μm pour chaque échantillon.

En effet, la taille médiane de grain des échantillons frittés à haute vitesse est comprise entre 1,19 et 1,39 μm pour la série \overline{Na} (6 à 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et entre 1,15 et 1,35 μm pour la série Na (2,5 à 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Les tailles médianes sont plus grandes pour les échantillons frittés à faible vitesse : pour les échantillons \overline{Na} frittés de 1 à 2,5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, elle varie entre 1,55 et 2,09 μm et celles des échantillons Na frittés à 1 et 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sont respectivement de 1,88 et 1,56 μm .

Cet effet semble légèrement plus important pour la série \overline{Na} et pourrait justifier l'hypothèse d'une modification significative du mécanisme de densification, évoquée au paragraphe 1.4.1 pour expliquer l'absence de convergence simultanée des huit courbes maîtresses.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les tailles de grain maximales mesurées sont de l'ordre de 3 à 6 μm pour la série \overline{Na} , alors que de très gros grains de 10 à 20 μm ont été mesurés sur certaines micrographies de la série Na . Cette croissance granulaire exagérée est attribuée à l'ajout de sodium : la promotion de la croissance granulaire en cas de fortes teneurs en sodium a déjà été reportée par Peitado *et al.* [10] dans une composition de varistance à base d'oxydes de zinc, de bismuth et d'antimoine. Il pourrait même s'agir d'un début de croissance anormale, phénomène souvent lié à des hétérogénéités de composition, en accord avec la répartition hétérogène de la phase mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ (essentiellement aux points triples) observée sur les échantillons dopés au sodium (figures 10 et 11).

Cette croissance granulaire anormale pourrait signifier que la phase liquide est déjà mal répartie à haute température. Cette observation favorise donc l'hypothèse que la ségrégation de la phase mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$, constatée sur les micrographies de la série Na , est due à sa coalescence au cours de la montée en température et non à son démoillage au cours du refroidissement.

1.6 Conclusion de l'étude par MSC

L'utilisation des courbes maîtresses de frittage sur la composition d'intérêt avec et sans sodium a permis de comprendre l'effet de cet élément sur la capacité au frittage des varistances $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$.

Sans sodium, le frittage prend place en voie liquide par des mécanismes améliorés, avec la formation du composé riche en bismuth $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$. L'énergie d'activation de 149,2 kJ/mol associée à ce

mécanisme de frittage est près de deux fois plus faible que celle associée au frittage en voie solide de l'oxyde de zinc pur (270 à 300 kJ/mol), souvent associé à des mécanismes de diffusion aux joints de grains.

L'ajout de 300 ppm de sodium provoque un changement de mécanisme, associé à une forte énergie d'activation de 292,5 kJ/mol, proche de celle du frittage de l'oxyde de zinc pur. Ceci laisse penser que cet élément tend à minimiser l'effet de l'oxyde de bismuth dans le processus de densification en phase liquide. Cet ajout, en inhibant en partie les effets liés à la présence de la phase liquide, riche en bismuth, conduirait majoritairement le matériau à se densifier via les mécanismes de frittage en voie solide, et limiterait ainsi la densité finale du matériau pour un même cycle thermique.

Par ailleurs, la présence de sodium provoque également la croissance exagérée de certains grains d'oxyde de zinc lors des frittages à 1000 °C, phénomène allant à l'encontre de la fine microstructure recherchée.

Cet ajout est préconisé par Lockwood [11] afin d'améliorer la stabilité électrique des varistances ZnO-Bi₂O₃ à fort champ de seuil. Compte-tenu des forts courants auxquels les varistances peuvent être soumises lorsqu'elles sont utilisées au-dessus du champ de seuil, cet ajout est conservé dans la suite de l'étude, malgré son effet sur la densification et la croissance granulaire.

Dans cette étude, l'influence de la composition s'est limitée à la présence ou l'absence de sodium. Afin de conserver son effet sur les propriétés électriques tout en diminuant son influence sur la densification, une étude plus complète – comprenant des tests de stabilité et des calculs de MSC sur plusieurs compositions – pourraient permettre d'optimiser la concentration de cet élément dans la composition.

L'influence des cycles de frittage sur les caractéristiques structurales et sur les propriétés électriques – étudiée à l'aide d'un plan d'expériences – est présentée dans la suite de ce chapitre.

2 Influence des paramètres de frittage sur les propriétés des céramiques

Cette étude a été réalisée en collaboration avec une unité du CEA/DAM d'Île-de-France (DIF). Cette entité est spécialisée dans le traitement des problématiques de calcul d'incertitude et de reproductibilité des mesures et travaille régulièrement sur l'optimisation de campagnes de mesures ou de calculs de simulation numérique à l'aide de plans d'expériences. Les expériences et caractérisations présentées ici ont été effectuées au Ripault et les calculs du plan d'expériences au CEA/DIF.

Dans un premier temps, ce travail vise à quantifier la sensibilité de plusieurs propriétés des céramiques (taille de grain, densité, coefficient de non-linéarité et champ de seuil) à trois paramètres de frittage (vitesse de montée en température, température cible et durée de palier).

Le second objectif de cette étude est de trouver des conditions de traitement thermique conduisant aux valeurs optimales du champ de seuil, tout en maximisant le coefficient de non-linéarité et la densité.

2.1 Méthode des plans d'expériences

2.1.1 Principes de base

PRACTIQUE DES PLANS D'EXPERIENCES, PAUL SCHIMMERLING, JEAN-CLAUDE SISSON ET ALI ZAÏDI [12]

Lorsque les effets d'un nombre important de paramètres sont évalués, l'utilisation de méthodes classiques « séquentielles » n'est pas adaptée pour estimer un optimum de fonctionnement. En

effet, chaque paramètre est étudié indépendamment et les éventuelles interactions sont négligées, ce qui ne garantit pas d'atteindre l'optimum recherché.

Par ailleurs, une évaluation « systématique » de toutes les combinaisons de paramètres est possible, mais requiert un grand nombre d'essais même lorsque le nombre de valeurs prises par chaque paramètre est faible. À titre d'exemple, rechercher l'influence de trois paramètres pouvant prendre deux valeurs requiert 2^3 soit 8 essais et celle de deux paramètres pouvant prendre trois valeurs requiert 3^2 soit 9 essais.

Dans ce contexte, la réalisation d'un plan d'expérience est une démarche permettant de minimiser le nombre d'essais à réaliser, tout en tirant un maximum d'informations fiables à partir de ce nombre limité d'expériences. Pour ce faire, cette méthode se base sur une planification préalable des essais effectués et sur une analyse algébrique et statistique des résultats obtenus.

Les paramètres étudiés sont appelés « facteurs » ; ceux-ci peuvent prendre plusieurs valeurs, appelées « niveaux », dans la gamme étudiée. Les résultats caractérisés sont appelés « réponses ».

L'approche algébrique permet d'analyser simultanément l'effet de tous les facteurs et de mettre en évidence leurs influences croisées. Cet outil permet ainsi d'effectuer des prévisions sur les réponses en modélisant l'influence de tous les facteurs sur l'ensemble de leur gamme d'étude, y compris sur des niveaux non retenus dans le plan. Ce modèle est ensuite utilisé pour rechercher le point de fonctionnement désiré.

L'outil algébrique est également utilisé en amont des essais, afin de sélectionner au mieux les expériences permettant d'obtenir un maximum d'information. Cette sélection pourra varier en fonction des optima recherchés (maximum, minimum, plage de valeur, etc.).

L'approche statistique permet d'analyser la variance naturelle des résultats et est généralement améliorée par la répétition de certaines expériences. Elle permet d'estimer la part d'influence réelle des facteurs et la part de variabilité naturelle, inhérente aux essais expérimentaux et provoquée par de multiples fluctuations d'origines diverses (e.g. les défauts initiaux d'un matériau).

Lors de l'analyse des réponses, celles-ci sont modélisées par une loi de comportement prenant en compte la part déterministe – décrivant l'influence des facteurs et représentée par un modèle algébrique – et la part aléatoire, décrivant la variabilité des expériences et représentée par une loi de probabilité.

Le modèle algébrique est généralement de type linéaire et se présente dans l'équation 5 sous sa forme générale, limitée ici aux interactions entre deux facteurs :

$$y(x_1, x_2, \dots) = a_0 + \sum_i a_i \cdot x_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad \text{Équation 5}$$

y représente la réponse considérée, les x sont les différents facteurs et les coefficients du modèle – que l'on cherche à estimer – sont représentés par les a .

Les essais à réaliser sont sélectionnés de manière à déterminer de façon fiable l'ensemble des coefficients du modèle pour chaque réponse.

Le modèle statistique choisi est souvent une loi normale de moyenne nulle et d'écart-type constant, qui vient s'ajouter à la part déterministe calculée précédemment. La répétition de certains essais permet de déterminer si ce type de loi convient et de calculer l'écart-type associé. Si ce type de loi ne convient pas, un autre modèle plus complexe doit être sélectionné.

2.1.2 Méthode d'analyse des réponses

Pour chaque type de réponse, il s'agit de choisir un modèle simplifié de l'équation 5, ne prenant en compte qu'un petit nombre de variables parmi toutes celles disponibles (soit tous les facteurs x_i et toutes les interactions $x_i \cdot x_j$ entre deux facteurs). L'objectif est d'obtenir un modèle simple rendant bien compte des données expérimentales et capable de prédire les résultats pour les essais non réalisés.

Un compromis est nécessaire car un modèle trop simple ne serait pas représentatif des données expérimentales et un modèle trop complexe provoquerait trop d'erreurs de prédiction sur les essais non effectués, du fait d'un sur-ajustement aux seules données expérimentales.

La première étape est donc la sélection d'une combinaison de coefficients à utiliser (et donc des variables à prendre en compte), choisis parmi ceux du modèle général (a_0 , a_i et a_{ij}). On procède par itération : chaque combinaison de coefficients est testée et les modèles représentant correctement l'ensemble des données expérimentales sont retenus.

Dans un second temps, on évalue la capacité de prédiction des modèles précédemment retenus. Dans le cas d'un nombre faible d'expériences réalisées, on procède par la méthode *Leave One Out* (LOO). Elle consiste à exclure une expérience de l'ensemble des données, puis à prédire, à l'aide du modèle choisi, le résultat de cette expérience à partir des expériences conservées. Cette procédure est répétée pour chacune des expériences.

Si, pour chaque calcul, la prédiction est proche du résultat expérimental, le modèle est considéré comme prédictif pour les expériences n'ayant pas été effectuées. Pour un nombre d'expériences suffisamment grand, plusieurs expériences peuvent être simultanément exclues de l'ensemble des données.

Parmi les modèles restant, le plus simple – celui qui comprend le moins de variables – est conservé, afin de minimiser le risque de sur-ajustement.

Par la suite, pour chaque réponse étudiée, les résultats prédits par le meilleur modèle, avec la méthode LOO, sont présentés sous deux formes différentes. Un premier graphique représente les réponses prédites en fonction des réponses mesurées. Puis un second graphique reporte pour chaque expérience la réponse prédite accompagnée de son intervalle de confiance à 95 % ; les expériences sont classées par valeur prédite croissante. La réponse mesurée pour chaque expérience est également représentée.

Dans le cas où le meilleur modèle présente des résultats satisfaisants, un graphique représentant l'évolution de la réponse en fonction des facteurs du modèle est tracé, afin de sélectionner des conditions de frittage permettant d'atteindre les objectifs du cahier des charges.

2.2 Choix des facteurs et des réponses

2.2.1 Facteurs de frittage

Lors de précédentes études sur l'élaboration de varistances de grandes dimensions à fort champ de seuil, un cycle thermique complexe impliquant plusieurs paliers de thermalisation (figure 14) a été proposé par Gardner et Lockwood [13] afin de minimiser les hétérogénéités de propriétés dans leur matériau.

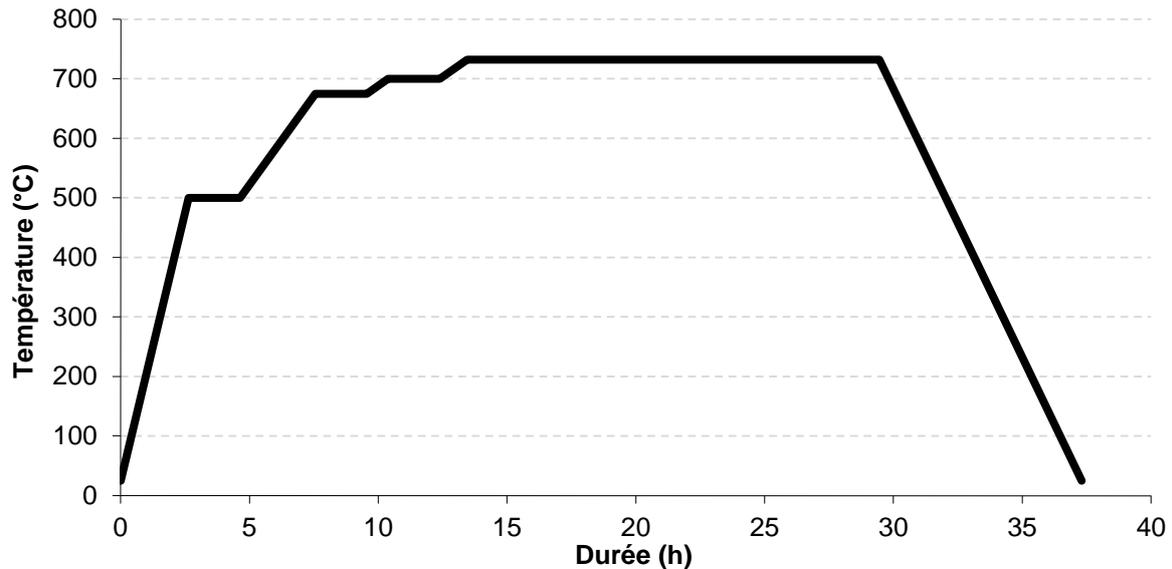


Figure 14 : Cycle thermique de référence pour le frittage des varistances ZnO-Bi₂O₃

Compte-tenu des échantillons de plus faible taille utilisés dans cette étude, un cycle plus simple a été retenu. Il comprend une montée à vitesse constante, un palier et une descente à vitesse constante. Nous nous sommes intéressés à l'influence de trois facteurs du cycle de frittage :

- la vitesse de montée en température ;
- la température de palier ;
- la durée du palier.

Le choix de la vitesse de montée en température comme facteur d'étude permet de valider la pertinence de la suppression des paliers intermédiaires et de proposer une rampe unique équivalente.

La température et la durée du palier ont été retenues car ce sont les deux paramètres les plus susceptibles d'influencer la microstructure du matériau. En effet, ces deux paramètres sont très influents dans le calcul du travail de frittage θ , utilisé lors de l'étude de la densification par MSC et représentant bien l'évolution de la densité du matériau.

La vitesse de descente apparaît moins importante et est plus complexe à maîtriser du fait de l'inertie thermique du four. Elle est fixée à la vitesse initialement proposée par Gardner et Lockwood, soit 90 °C/h.

Dans le procédé initial, les traitements thermiques sont effectués sous flux de 3 mL/min d'oxygène ; ce paramètre est préféré à un flux d'air reconstitué car il permet de s'assurer de la bonne oxydation des barrières de potentiel pour des échantillons massifs.

Pour chaque facteur, trois niveaux ont été proposés, la valeur intermédiaire étant la moyenne des deux valeurs extrêmes. Elles sont récapitulées dans le tableau 1 ci-après.

	Minimum	Moyenne	Maximum
Vitesse (°C/h)	50	175	300
Température (°C)	700	750	800
Durée de palier (h)	2	9	16

Tableau 1 : Récapitulatif des niveaux retenus pour les paramètres de frittage étudiés

La vitesse minimum de montée a été sélectionnée en moyennant l'effet de tous les paliers et rampes intermédiaires ; la vitesse maximale correspond à celle de la rampe la plus rapide du cycle initial.

La température minimale a été sélectionnée par rapport à la température pour laquelle la vitesse de densification de la poudre est maximale, pour les faibles vitesses de montée en température (cf. figure 4). La température maximale a été fixée arbitrairement à 800 °C afin de rester dans un domaine de basse température.

La durée minimale du palier correspond à la durée des paliers intermédiaires du cycle initial et la durée maximale est liée à celle du palier principal de ce même cycle.

Un plan complet de cet ensemble d'expériences nécessiterait 3^3 , soit 27 essais.

2.2.2 Réponses mesurées

Quatre réponses sont étudiées :

- la densité des céramiques frittées, mesurée par la méthode d'Archimède ;
- la distribution de taille de grain, mesurée par la méthode des interceptions linéaires ;
- le champ de seuil ;
- le coefficient de non-linéarité.

Les deux premières réponses sont d'ordre structural et représentent les céramiques avant usinage ; les deux suivantes sont représentatives des propriétés électriques recherchées et sont mesurées après usinage et métallisation de trois varistances par céramique.

Par ailleurs, la densité de chaque varistance est estimée géométriquement afin d'être comparée à la densité de l'échantillon global.

La microstructure est également étudiée à l'aide de micrographies électroniques et des diffractogrammes X sont exploités pour déterminer la nature des phases cristallisées au sein des différents échantillons.

Les valeurs requises ne concernent que les propriétés électriques :

- le champ de seuil doit être compris entre 4 et 4,33 kV/mm ;
- le coefficient de non-linéarité doit être supérieur à 20.

Cependant, on cherchera également à maximiser la densité des céramiques, avec un objectif d'une densité finale représentant au moins 95 % de la densité théorique.

2.3 Choix des essais du plan

Parmi les 27 expériences disponibles, un minimum de douze essais est requis de façon à garantir la fiabilité des résultats. Les douze expériences sélectionnées sont présentées dans le tableau 2.

Les expériences à faible température (700 °C) pour des courtes durées de palier (2h) ont volontairement été écartées du plan, car la densification pourrait ne pas être suffisante pour effectuer toutes les caractérisations ultérieures. Toutes les autres combinaisons de facteurs deux à deux ont été représentées une à deux fois.

Le travail de frittage θ – défini au paragraphe 1.2 (p. 82) – associé à chaque expérience est calculé à partir de l'enregistrement thermique du cycle, pour une valeur de l'énergie d'activation de 292,5 kJ/mol. Les valeurs obtenues sont également rapportées dans le tableau 2.

N° d'expérience	Vitesse (°C/h)	Température (°C)	Durée de palier (h)	log θ
1	50	800	2	-13,22
2	175	750	2	-13,97
3	300	800	2	-13,30
4	50	700	9	-14,13
5	175	800	9	-12,72
6	300	700	9	-14,14
7	300	750	9	-13,40
8	50	750	16	-13,15
9	50	800	16	-12,47
10	175	700	16	-13,90
11	300	700	16	-13,90
12	300	800	16	-12,48

Tableau 2 : Récapitulatif des expériences retenues pour le plan d'expériences de frittage et travail de frittage associé

L'enregistrement du cycle de frittage de l'expérience 5 est présenté en figure 15 à titre d'exemple. La température enregistrée (en rouge) correspond à celle mesurée dans la section centrale du tube d'alumine du four tubulaire. Elle suit parfaitement le cycle souhaité (en bleu) jusqu'à environ 500 °C, température à partir de laquelle l'inertie thermique du four empêche la température de diminuer aussi rapidement que la consigne. Ce décrochage à 500 °C est observé pour toutes les expériences. Le taux d'oxygène est également enregistré au cours du frittage : il atteint rapidement 100 %, puis diminue aux alentours de 20 % vers 200 °C lorsque la consigne atteint la température finale, car le balayage d'oxygène est remplacé par un balayage d'air reconstitué (N₂/O₂ : 80/20).

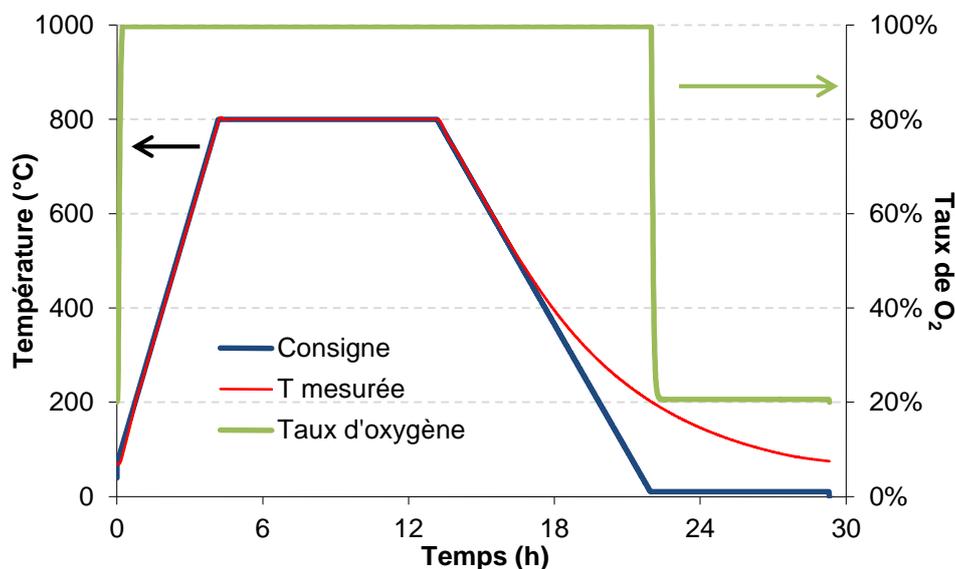


Figure 15 : Cycle de frittage enregistré pour l'expérience 5

2.4 Mise en forme des échantillons

Comme indiqué au chapitre 2 (§ 2.1, p. 51), les échantillons sont mis en forme sans liant par pressage isostatique à froid sous une pression de 100 MPa pendant une minute. Les échantillons obtenus sont

des cylindres de 26 à 27 mm de diamètre et de 29 à 31 mm de hauteur, pour une masse d'environ 50 g. Les densités à cru mesurées géométriquement sont comprises entre 2,8 et 3. Compte-tenu de la géométrie mal définie des céramiques et de la forte imprécision des mesures de dimensions associées (cf. figure 16), nous pouvons considérer que les densités à cru des échantillons sont identiques.

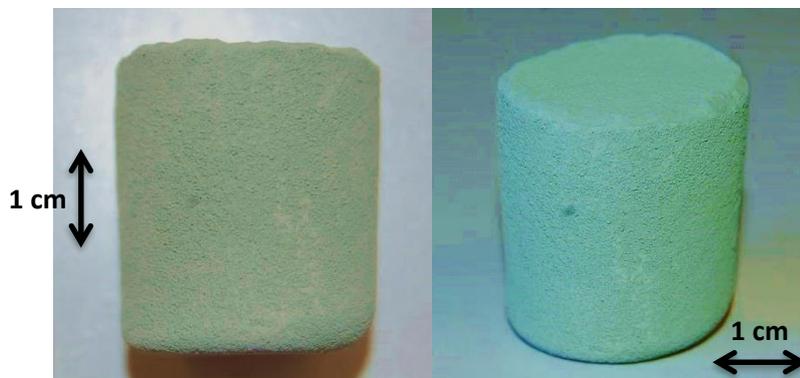


Figure 16 : Photos d'une céramique crue avant frittage

2.5 Résultats des caractérisations et analyse de sensibilité des réponses

Dans un premier temps, les analyses structurales des céramiques sont discutées : analyse des phases cristallines par DRX, densité, observations au MEB et distribution de taille de grain. Dans la mesure du possible, leur évolution en fonction des facteurs du plan d'expériences est abordée.

Les deux réponses électriques (champ de seuil et coefficient de non-linéarité) sont ensuite évaluées en fonction des facteurs du plan et des réponses structurales précédemment étudiées.

2.5.1 Analyse des phases cristallines

Le diffractogramme obtenu pour l'expérience 1 (figure 17) est représentatif de l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour les douze expériences du plan. Aucune différence liée aux paramètres d'élaboration n'a été remarquée. Deux phases sont principalement indexées :

- la phase majoritaire est l'oxyde de zinc hexagonal (01-070-8070), indexée en rouge ;
- la phase secondaire est correctement indexée (en vert) par l'oxyde mixte cubique $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$, (00-042-0183).

Deux raies supplémentaires, indexées en bleu, apparaissent vers 36° et 90° . Celles-ci pourraient correspondre à un oxyde mixte cubique de type spinelle $\text{Zn}_{1,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ (04-013-4176).

Ces diffractogrammes sont très proches de ceux observés dans le cadre de l'étude par MSC. La seule différence est la présence de la phase minoritaire $\text{Zn}_{1,6}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ dans les échantillons du plan d'expériences. La présence de cette phase a déjà été remarquée par Peitudo [14] dès 1 %_{mol} de MnO dans l'oxyde de zinc et semble liée à la mauvaise solubilité du manganèse dans l'oxyde de zinc. Cette phase n'a pas été détectée dans les pastilles frittées pour la construction de la courbe maîtresse de frittage (§ 1.4.2, p. 88). Compte-tenu de la faible concentration en manganèse, cette différence pourrait provenir de la différence de température de traitement thermique. Celle-ci atteint 1000°C dans le cadre de l'étude précédente et pourrait peut-être favoriser la solubilité du manganèse dans l'oxyde de zinc.

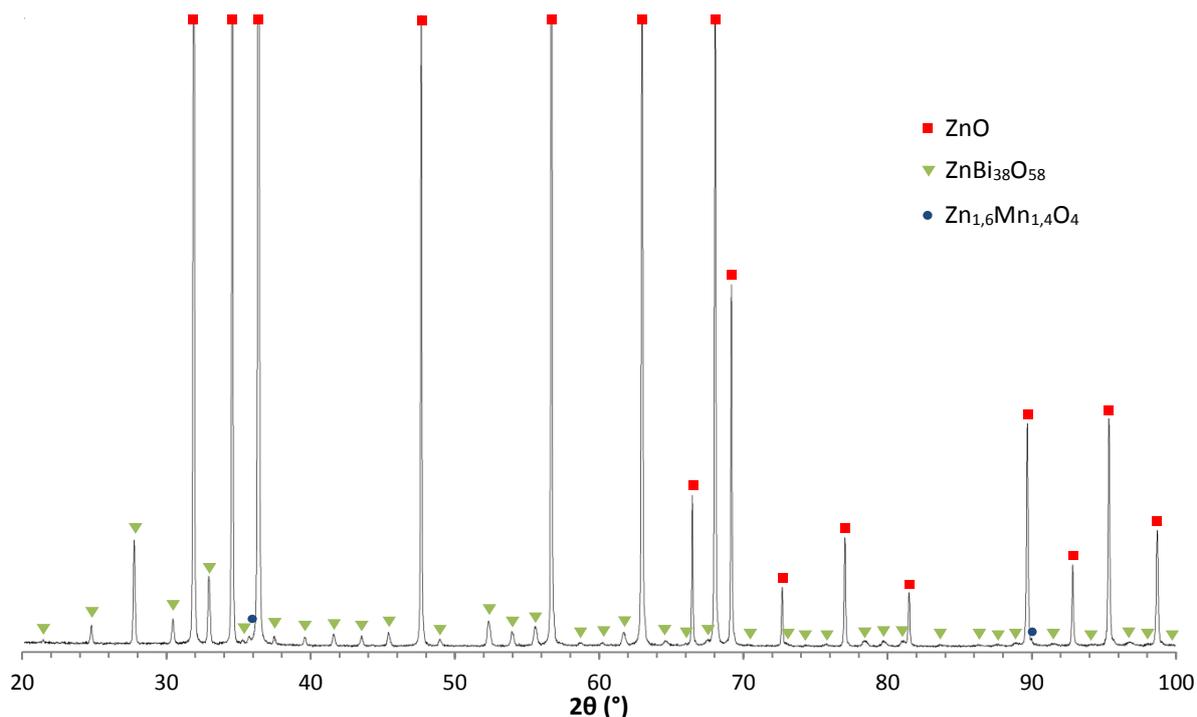


Figure 17 : Diffractogramme de la céramique frittée issue de l'expérience 1

2.5.2 Densité

La densité de chaque céramique est mesurée par la méthode d'Archimède, détaillée au chapitre 2 (§ 3.7, p. 58). Les densités absolues et relatives sont présentées dans le tableau 3. Elles sont comprises entre 4,75 et 5,69, soit 83,7 et 100,4 % de la densité théorique calculée au chapitre 2 (§ 3.7.1, p. 58). Ces extrema sont respectivement mesurés pour les expériences 4 et 12. Ce maximum de 100,4 % montre la limite du calcul de la densité théorique par la loi de mélange, puisque des densités légèrement supérieures, de 100,1 et 100,4 %, ont pu être obtenues expérimentalement pour les expériences 5 et 12, respectivement. Cette estimation est basée sur un mélange d'oxydes de zinc, de bismuth, de cobalt et de manganèse, représentant le matériau avant frittage, et aboutissant à une densité maximale théorique de 5,67. Une loi de mélange basée sur la composition finale, simplifiée en deux phases ZnO et ZnBi₃₈O₅₈, serait probablement plus proche de la réalité.

La densité de chaque varistance, mesurée géométriquement après usinage, est également indiquée dans le tableau 3 : pour une même expérience, les trois valeurs sont très proches les unes des autres, sauf pour l'échantillon 5 qui présente des disparités significatives. L'homogénéité de densification atteinte pour la taille de céramique crue utilisée est donc satisfaisante, malgré la suppression des paliers intermédiaires.

Par ailleurs, compte-tenu des incertitudes de mesures, l'incertitude sur la densité géométrique est de 0,03. Cette valeur est calculée à partir de l'équation 6, dans laquelle D est la densité, m la masse, h la hauteur et φ le diamètre de chaque varistance. Les incertitudes considérées sont de l'ordre du milligramme pour la masse et de la dizaine de micromètres pour les dimensions.

$$\Delta D = D \cdot \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta h}{h} + 2 \frac{\Delta \varphi}{\varphi} \right) \quad \text{Équation 6}$$

Du fait de cette incertitude de mesure, les densités géométriques des varistances sont équivalentes à la densité hydrostatique mesurée pour l'ensemble du fritté et l'une ou l'autre série de valeurs pourra être utilisée par la suite, en fonction du besoin.

N° d'expérience	Densité des céramiques (Archimède)	Densité des varistances (Géométrique)
1	5,51	97,2 %
2	5,25	92,6 %
3	5,59	98,5 %
4	4,75	83,8 %
5	5,68	100,1 %
6	4,86	85,7 %
7	5,48	96,7 %
8	5,53	97,6 %
9	5,67	99,9 %
10	4,92	86,7 %
11	4,94	87,1 %
12	5,69	100,4 %

Tableau 3 : Densité des échantillons du plan d'expériences

Les mesures de densité sont reportées en figure 18 sur la courbe maîtresse de frittage, déterminée au paragraphe 1.4 (p. 85). Une bonne corrélation entre la courbe et les densités des échantillons frittés à 750 et 800 °C est obtenue, mais un décalage pour les échantillons frittés à 700 °C est observé. En effet, la densité des céramiques frittées à cette température est plus faible de 4 à 6 % que celle prédite par la courbe.

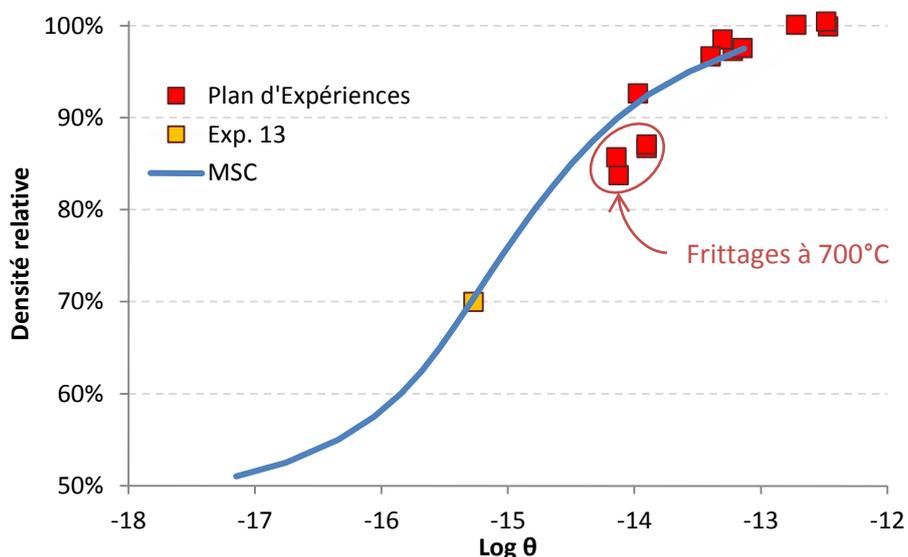


Figure 18 : Comparaison entre la courbe maîtresse de frittage et les mesures de densité du plan d'expériences

Ce décalage est attribué à l'une des limitations de la méthode MSC évoquée au paragraphe 1.2 (p. 82) : puisqu'un mécanisme majoritaire doit gouverner le frittage, une modification de ce mécanisme entre 700 et 750 °C pourrait conduire à une moindre densification au cours du palier à 700 °C. Cette hypothèse est confirmée par une expérience supplémentaire : l'échantillon 13 est fritté à 700 °C sans palier avec une rampe de montée de 300 °C/h et une rampe de descente identique à celle utilisée pour les autres échantillons. Il est représenté par le point « Exp. 13 » sur la figure 18 : il

possède une densité de 3,97 (70 % de la densité théorique) pour un $\log(\theta)$ de -15,27 et est parfaitement situé sur la courbe maîtresse de frittage.

Cette expérience démontre deux éléments. D'une part, il ne s'agit pas d'une erreur de calibration du four, qui provoquerait une erreur d'estimation de θ . D'autre part, ce sont probablement les mécanismes mis en jeu au cours du palier à 700 °C qui sont responsables de la moindre densification des échantillons traités à basse température. En effet, l'expérience sans palier est, elle, parfaitement prévue par la MSC.

La densification résulte d'une suite de phénomènes activés au-delà d'un seuil de température : la combinaison de mécanismes de densification mis en jeu au cours du palier dépend donc de la température, et l'équivalence temps/température – liée à la méthode de calcul de θ – n'est donc pas valable sur tout le domaine de température. Par exemple, de manière un peu caricaturale, un échantillon ne se densifiera pas à température ambiante, même à l'issue d'un temps infini.

Toutefois, les mécanismes responsables du début de la densification sont principalement actifs aux basses températures et prennent place pour tous les cycles thermiques, durant la rampe de montée. Ceci expliquerait l'adéquation entre la MSC et l'expérience 13, dont la densification reste faible. En revanche, lors d'un palier à basse température, les mécanismes associés impactent plus le processus de densification et pourraient provoquer une dérive par rapport à la MSC.

Ceci démontre une limite de la méthode MSC telle qu'elle a été utilisée dans l'étude précédente : aucun essai isotherme n'ayant été effectué pour calculer ou valider cette courbe, il est difficile de définir à partir de quelle température cette équivalence est formellement valable et seuls les cycles ne comportant pas de palier sont a priori correctement représentés par cette courbe.

Néanmoins, compte-tenu du bon accord des expériences effectuées à 750 et 800 °C, cette courbe prédictive semble valable pour des paliers à haute température. À travail de frittage équivalent, la densification du matériau est donc favorisée par un palier plus court à plus haute température.

Les résultats de l'analyse par la méthode LOO sont présentés en figures 19a et 19b. En figure 19a, les densités prédites sont représentées en fonction des densités mesurées, la diagonale rouge représentant une correspondance parfaite entre les mesures et les prédictions.

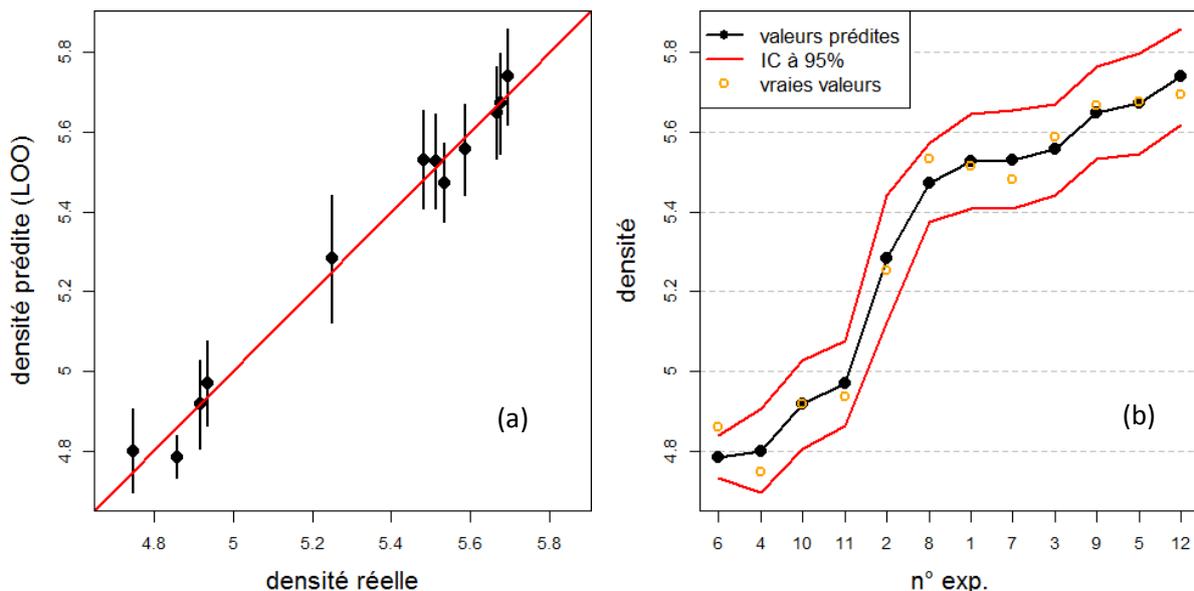


Figure 19 : Représentations des densités prédites par le modèle, obtenues par la méthode LOO
 (a) en fonction des densités réelles
 (b) par expérience, par valeur croissante de densité prédite

Dans la figure 19b, la densité prédite pour chaque expérience est représentée avec son intervalle de prédiction à 95 %. Les densités réelles associées à chaque expérience sont également représentées. Les expériences sont tracées par densité prédite croissante.

Les figures 19a et 19b mettent en évidence la bonne capacité de prédiction du modèle : mis à part pour l'expérience 6, les densités réelles sont comprises dans l'intervalle de confiance des densités prédites. Les densités calculées et mesurées sont donc très proches et le modèle est fiable.

L'importance relative des coefficients du modèle est présentée dans la figure 20 : celle-ci indique une forte influence de la température de palier sur la densité (environ 90 % de la réponse) et une faible influence de la durée de palier (proche de 10 %). La sensibilité de la densité à la vitesse de montée en température est très faible. L'effet des éventuelles interactions entre facteur est négligeable.

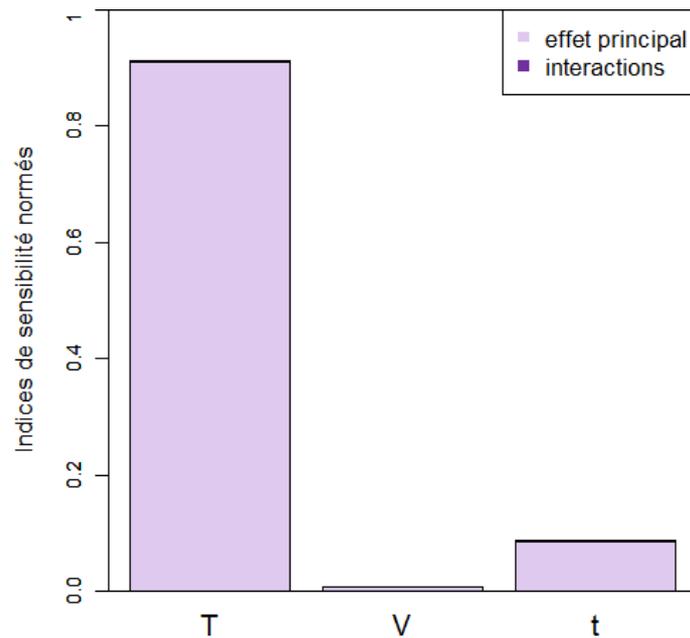


Figure 20 : Indices de sensibilité de la densité des céramiques frittées par rapport aux trois facteurs étudiés

Compte-tenu de l'étude par MSC présentée en première partie de ce chapitre, la très faible influence de la rampe de température est attendue. En effet, pour les échantillons contenant du sodium, la vitesse de montée n'impacte pas les mécanismes de densification, car une énergie d'activation unique a permis de représenter l'ensemble des courbes de densification.

De même que les deux autres facteurs, la vitesse de chauffage n'influence la densification qu'au travers de la modification du travail du frittage θ (rapporté dans le tableau 2, p. 99). Or $\log(\theta)$ n'est que très peu influencé par la modification de la vitesse de montée : la variation la plus importante – relevée entre les expériences 1 et 3 – n'est que de 0,08, alors qu'une modification de la durée de palier modifie $\log(\theta)$ d'au moins 0,2. Cette faible influence sur le travail de frittage pourrait expliquer le très faible impact de la vitesse de montée sur la densité.

À l'inverse, la température est le paramètre influençant le plus le travail de frittage : l'augmentation de 50 °C de la température de palier provoque un accroissement de $\log(\theta)$ d'au moins 0,65.

L'évolution de la densité en fonction des paramètres de frittage est reportée dans les figures 21 à 23. La forte influence de la température, prédite par le modèle, est bien représentée par la figure 21. L'influence plus faible de la durée de palier est visible en figure 22.

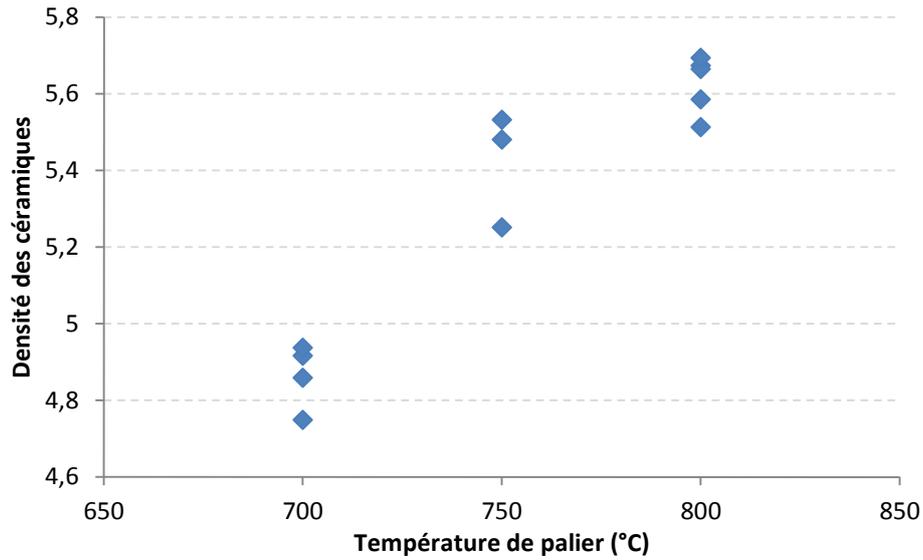


Figure 21 : Évolution de la densité en fonction de la température de palier

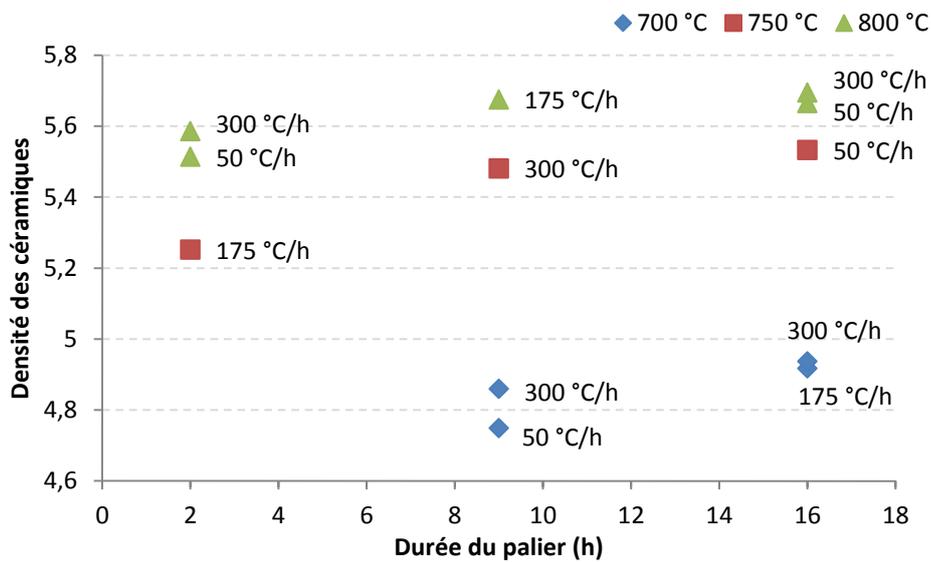


Figure 22 : Évolution de la densité en fonction de la durée du palier

La série 750 °C (en rouge) de la figure 23, met bien en évidence que l'influence de la vitesse de montée est plus faible que celle du temps de palier : la densité n'évolue pas régulièrement avec ce paramètre du fait des différences de durée de palier. Elle n'est cependant pas nulle : la figure 22 et les deux autres séries de la figure 23 montrent qu'à température et durée de palier fixées, une rampe plus importante provoque un léger accroissement de la densité.

Il est intéressant de remarquer que le sens de cette dernière influence va à l'encontre de ce que le calcul de θ suggère. En effet, une rampe plus rapide provoque une diminution de θ , car la durée du cycle thermique décroît. Or une diminution de θ est reliée à une moindre densification, ce qui est contraire à nos observations.

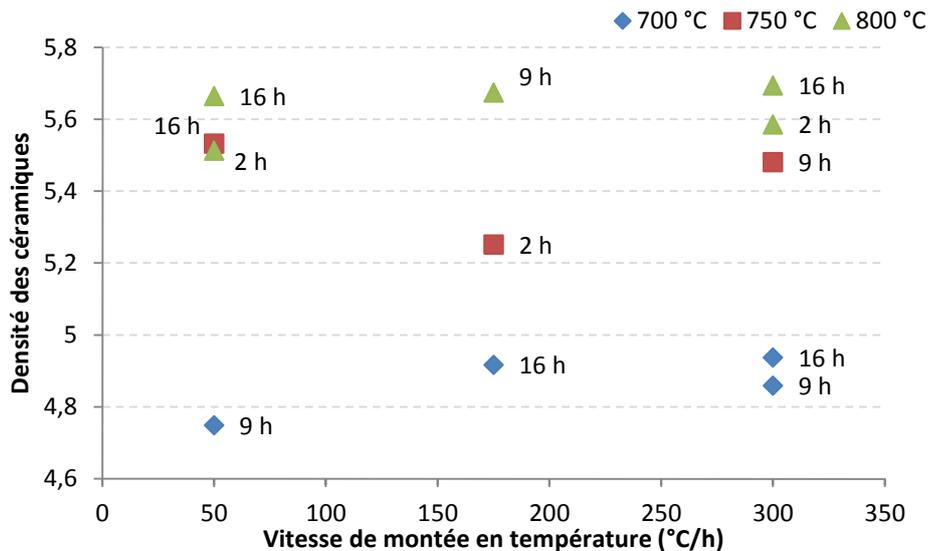


Figure 23 : Évolution de la densité en fonction de la vitesse de montée en température

Cette influence est interprétée de la manière suivante : comme mis en évidence par la moindre densification lors des paliers à 700 °C, les mécanismes de frittage à basse température favorisent naturellement moins la densification. Une vitesse de montée en température plus élevée signifie que le matériau évolue moins longtemps à basse température : il atteint donc les hautes températures – favorables à sa densification – avec une densité et une taille de grain plus faibles et est donc plus réactif, ce qui améliore sa densification (la vitesse de densification augmente, cf. figure 2, p. 84).

L'aspect contradictoire de la prédiction de la courbe maîtresse de frittage pourrait venir du fait que celle-ci assimile l'ensemble de la densification à un seul mécanisme global. Dans notre cas, le mécanisme global est représentatif du mécanisme prenant place à haute température, entre 750 et 1000 °C : la courbe néglige ainsi la sensibilité de la densification du matériau aux mécanismes de frittage à basse température, qui prennent place au cours de la montée en température.

L'analyse de cette première réponse en fonction des facteurs du plan permet de conclure qu'une augmentation de la densité des céramiques est principalement obtenue par l'accroissement de la température de palier, puis par l'allongement de celui-ci et en dernier lieu par l'augmentation de la vitesse de montée en température. Ce résultat n'est pas surprenant et correspond tout à fait à une dépendance de la densification attendue avec les paramètres du cycle thermique.

Si l'on s'en tient aux données expérimentales, l'obtention d'une densité supérieure à 5,4 (95 % de D_{Th}) requiert une température de 750 ou 800 °C. Pour atteindre ce critère, la durée de palier n'a d'importance que si la température est de 750 °C : à cette température, un palier de 2 h n'est pas suffisant et il conviendra donc d'appliquer un palier d'un moins 9 h pour être sûr d'obtenir une densité suffisante.

Cependant, l'exploitation du modèle algébrique permet de tracer une prédiction des courbes d'isodensité des céramiques après frittage en fonction des deux paramètres d'entrée les plus influents. La figure 24 représente l'évolution attendue de la densité en fonction de la température et de la durée de palier pour une rampe fixée à 175 °C/h. Ce graphique extrapole les densités attendues entre les niveaux étudiés, ce qui permet de déterminer, pour une température donnée, la durée minimum de palier pour atteindre la densité recherchée. Ainsi, pour 750 °C, le palier devra durer un peu plus de 6 h pour que la céramique dépasse 95 % de sa densité théorique. Inversement, pour une durée de palier de 2 h, une température minimum d'environ 765 °C est suffisante pour atteindre cette même densité.

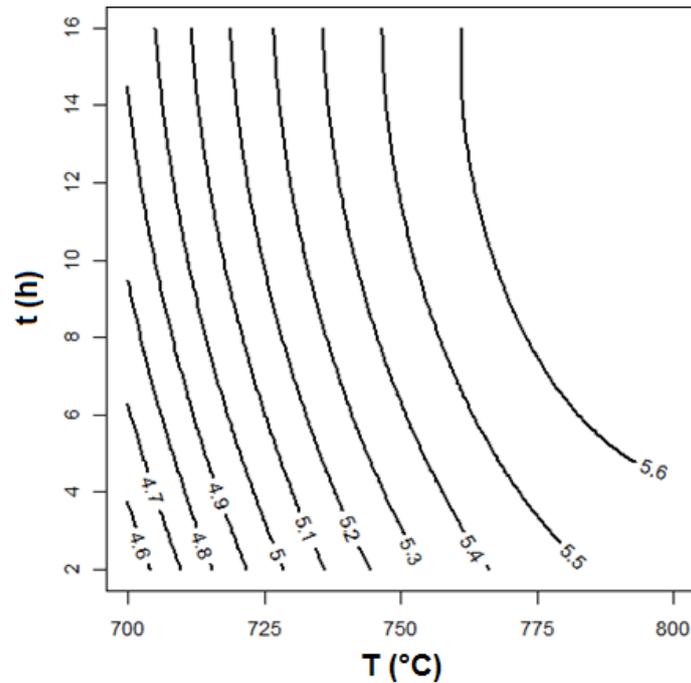


Figure 24 : Courbes d'iso-densité en fonction de la température et de la durée du palier

2.5.3 Observations microstructurales

Pour l'ensemble des douze expériences, des micrographies par électrons rétrodiffusés à faible grandissement ($\times 1\,000$) sur des surfaces polies et attaquées thermiquement sont enregistrées. Les micrographies des expériences 3 et 4 sont représentées en figure 25, p. 110, les autres se trouvent en annexe, pages 128 à 132.

En termes de porosité, les échantillons peuvent être classés en deux catégories : 1, 2, 4, 6, 10 et 11 paraissent très poreux (figure 25b, p. 108) et 3, 5, 7, 8, 9 et 12 apparaissent beaucoup plus denses (figure 25a, p. 108). Mis à part pour l'expérience 1, cette classification reflète bien les densités mesurées par la méthode d'Archimède, les échantillons de la seconde catégorie ayant des densités supérieures à 96 % de la densité théorique.

Pour l'ensemble des échantillons observés, la phase riche en bismuth ($\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$) forme des agglomérats entre les grains de ZnO, tels qu'observés dans la première étude de ce chapitre. Des agglomérats de plus petite taille sont observés dans les échantillons 2, 3, 5 et 7 (figure 25a, p. 108), mais aucune condition d'élaboration ne semble responsable de ce changement de taille.

Parmi les échantillons à gros agglomérats, les expériences frittées à 700 °C – soit 4, 6, 10 et 11 (figure 25b, p. 108) – affichent une mauvaise répartition de la phase riche en bismuth : de larges zones sont dépourvues de toute phase blanche, peut-être du fait de la faible température de frittage, celle-ci ne favorisant pas une bonne répartition de l'oxyde de bismuth dans le matériau. Ce défaut de répartition de la phase riche en bismuth pourrait provoquer une altération des mécanismes de frittages et expliquer la moindre densification par rapport à la prédiction de la courbe maîtresse de frittage.

Des micrographies par électrons secondaires à plus fort grandissement ($\times 10\,000$) sont utilisées pour le calcul des distributions de taille de grain. Afin de ne comptabiliser que les grains d'oxyde de zinc, elles sont complétées par des micrographies par électrons rétrodiffusés, enregistrées simultanément.

L'attaque thermique des surfaces polies permet d'en révéler les joints de grains. Cependant, quatre des douze échantillons voient leur état de surface fortement dégradé par cette attaque thermique :

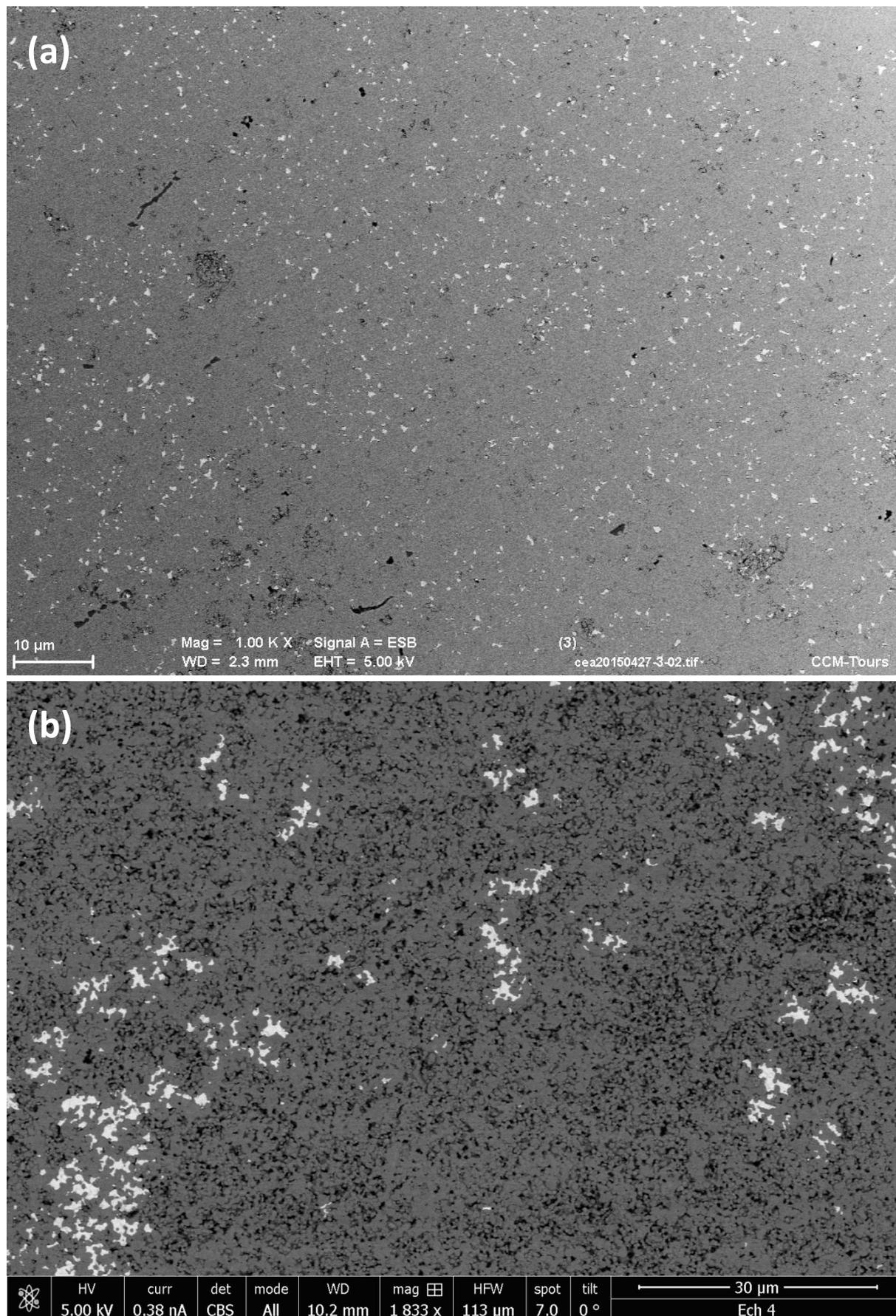


Figure 25 : Micrographies par électrons rétrodiffusés à faible grandissement des expériences 3 (a) et 4 (b) polies et attaquées thermiquement

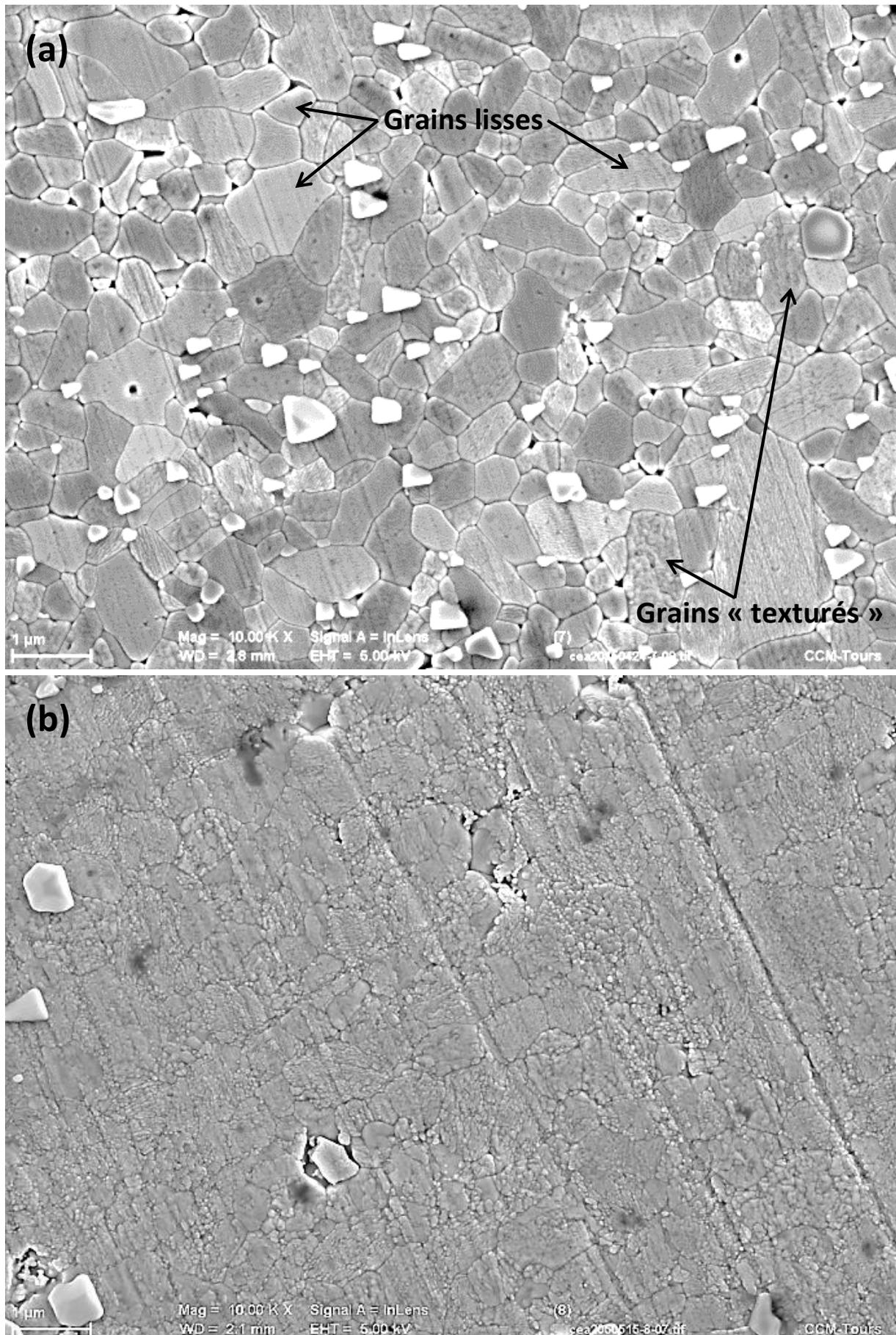


Figure 26 : Micrographies par électrons secondaires à fort grandissement des expériences 7 (a) et 8 (b) polies et attaquées thermiquement

la surface des grains n'est pas lisse, mais présente de petites aspérités, rendant plus difficile la détermination de l'emplacement des joints de grains (cf. échantillon 8, figure 26b, p. 109). La surface des autres échantillons, quant à elle, est suffisamment lisse pour permettre une analyse aisée (cf. échantillon 7, figure 26a, p. 109).

Ce mauvais état de surface est généralement dû à une reconstruction de surface et est souvent lié à la nature des plans cristallographiques observés : ceux dont l'énergie de surface est importante tendent à se réorganiser pour diminuer celle-ci. C'est d'ailleurs le cas pour quelques grains des micrographies les plus lisses (figure 26a). Toutefois, tous les grains d'un même échantillon dégradé possèdent le même état de surface alors que l'orientation des grains est aléatoire dans le matériau. Par ailleurs, ce mauvais état de surface n'a pu être relié aux conditions d'élaboration des échantillons.

2.5.4 Distribution de taille de grain

La mesure des tailles de grain par la méthode des interceptions, détaillée au chapitre 2 (§ 3.4.3, p. 56), est effectuée sur les micrographies par électrons secondaires de grandissement $\times 10\,000$, telles que celles présentées en figures 26a et 26b, p. 109. Les distributions de tailles de grain sont ensuite traitées statistiquement. Mis à part le mode principal de la distribution, toutes les données présentées par la suite sont obtenues directement à partir des données brutes.

La détermination du mode principal nécessitant une distribution continue, les distributions discrètes sont préalablement lissées par une méthode à noyau, présentée au chapitre 2 (§ 3.4.3, p. 56). Les courbes obtenues sont représentées en figure 27 et les modes correspondants sont indiqués dans le tableau 4.

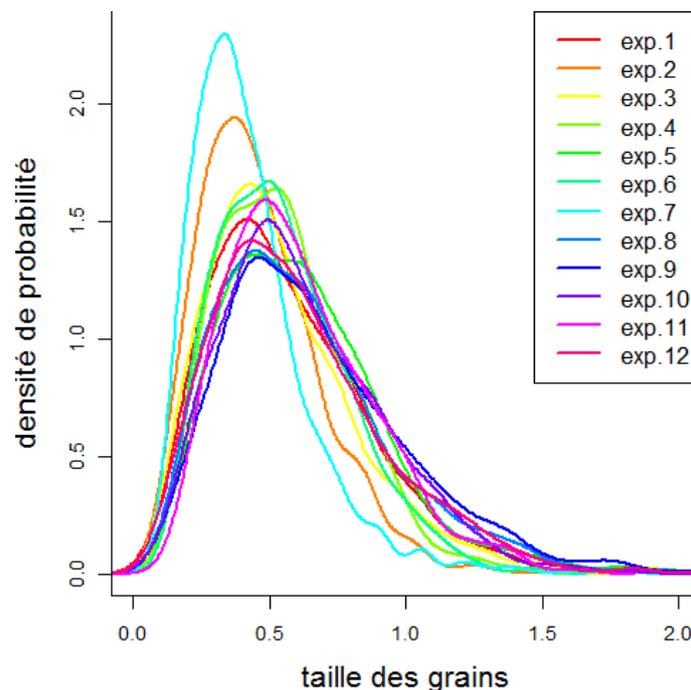


Figure 27 : Lissage des distributions par la méthode des noyaux

N° d'exp.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mode (μm)	0,42	0,37	0,43	0,53	0,44	0,50	0,34	0,45	0,46	0,50	0,49	0,44

Tableau 4 : Mode principal de la distribution de taille de grain lissée pour chaque expérience

Seuls les lots 2 et 7 semblent se différencier des autres. Cependant, rien ne permet d’attribuer ces différences à un paramètre d’élaboration, ces deux échantillons ayant été frittés à la température intermédiaire de 750 °C, pendant 2 et 9 h respectivement.

Les autres paramètres des distributions de taille de grain – à savoir le minimum (Min), le premier décile (D10), le premier quartile (D25), la médiane (D50), le troisième quartile (D75), le neuvième décile (D90) et le maximum (Max) – sont présentés en figure 28.

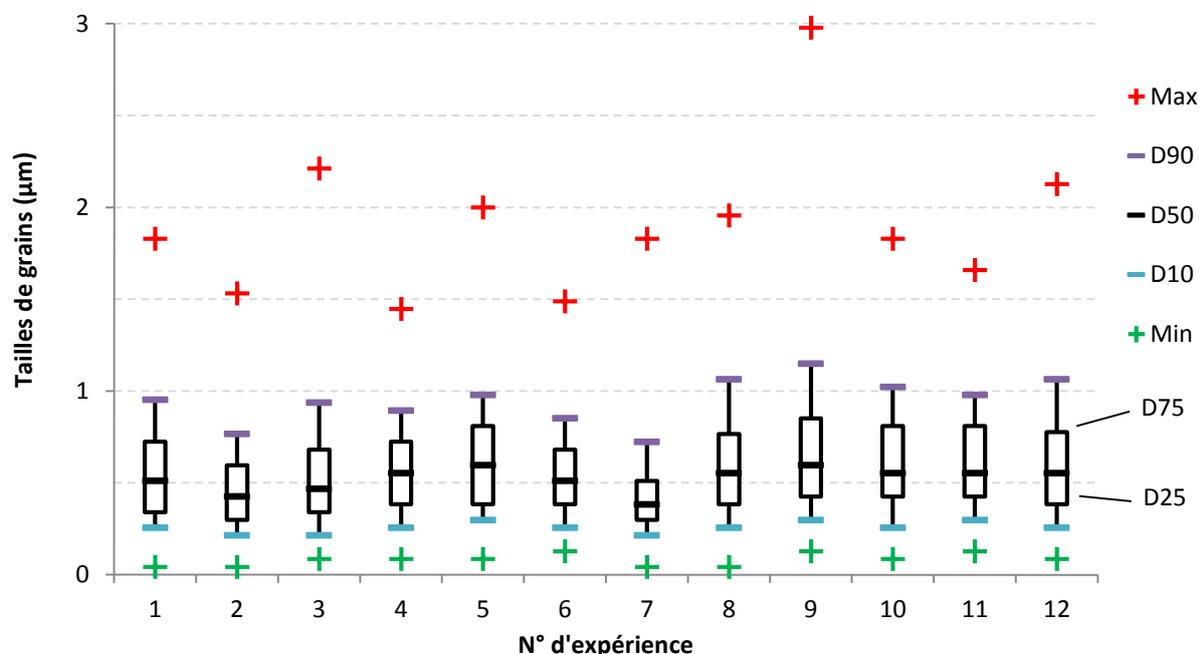


Figure 28 : Distributions de taille de grain pour les échantillons du plan d’expériences

La taille moyenne de grain, ainsi que l’écart-type associé, ont également été calculés pour chaque expérience et sont reportés dans la figure 29.

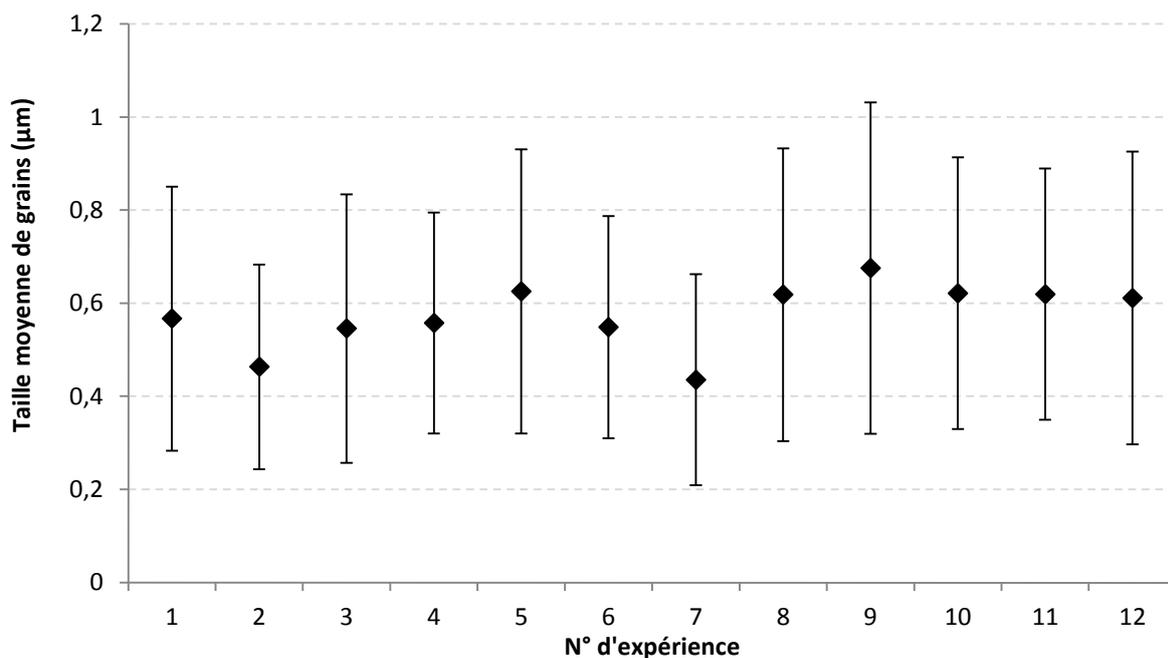


Figure 29 : Taille moyenne de grain et écart-type associé pour chaque expérience

La figure 28 confirme que les distributions de taille de grain des différents échantillons sont similaires, avec des tailles médianes de grain comprises entre 380 et 600 nm. Les plus petits grains mesurés sont compris entre 40 et 130 nm et sont donc proche des tailles de grain estimées avant frittage ; les plus gros grains mesurés sont compris entre 1,4 et 3 μm .

Les moyennes représentées en figure 29 sont comprises entre 430 et 680 nm. Les écart-types sont de l'ordre de 300 nm : compte-tenu de l'importance des écart-types par rapport aux valeurs moyennes, celles-ci ne peuvent pas servir à discriminer les différentes expériences.

Compte-tenu du peu de différence observée entre les distributions, la construction d'un modèle pour les différentes réponses disponibles n'est pas pertinente. Les facteurs de frittage étudiés n'influencent pas significativement la taille de grain des céramiques, dans les gammes de valeurs étudiées : l'essentiel du grossissement granulaire a lieu au tout début du frittage, soit au cours de la montée en température, soit dans les deux premières heures du palier (valeur du plus court palier étudié).

Pour rappel, les céramiques frittées à 1000 °C lors de l'étude par MSC affichaient des tailles médianes de grains comprises entre 1,15 et 1,88 μm et des tailles maximales de plus de 20 μm (cf. § 1.5, p. 92). La gamme de température étudiée dans ce plan permet donc de limiter fortement les mécanismes de croissance granulaire.

2.5.5 Caractérisations $j(E)$

Les deux paramètres électriques E_s et α sont obtenus à partir des courbes $j(E)$ impulsionnelles. Pour chaque expérience, trois varistances sont usinées, métallisées et caractérisées. Les courbes $j(E)$ des expériences 6 et 7 sont présentées ici à titre d'illustration (figures 30 et 31), les autres sont reportées en annexe, pages 133 et 134.

Les varistances de l'expérience 6 (figure 30) sont caractérisées par des champs de seuil élevés, de l'ordre de 5,7 kV/mm et de fortes non-linéarités, comprises entre 45 et 60.

Les varistances de l'expérience 7 (figure 31) sont caractérisées par de faibles champs de seuil, de l'ordre de 3,8 kV/mm et de faibles non-linéarités, d'environ 18.

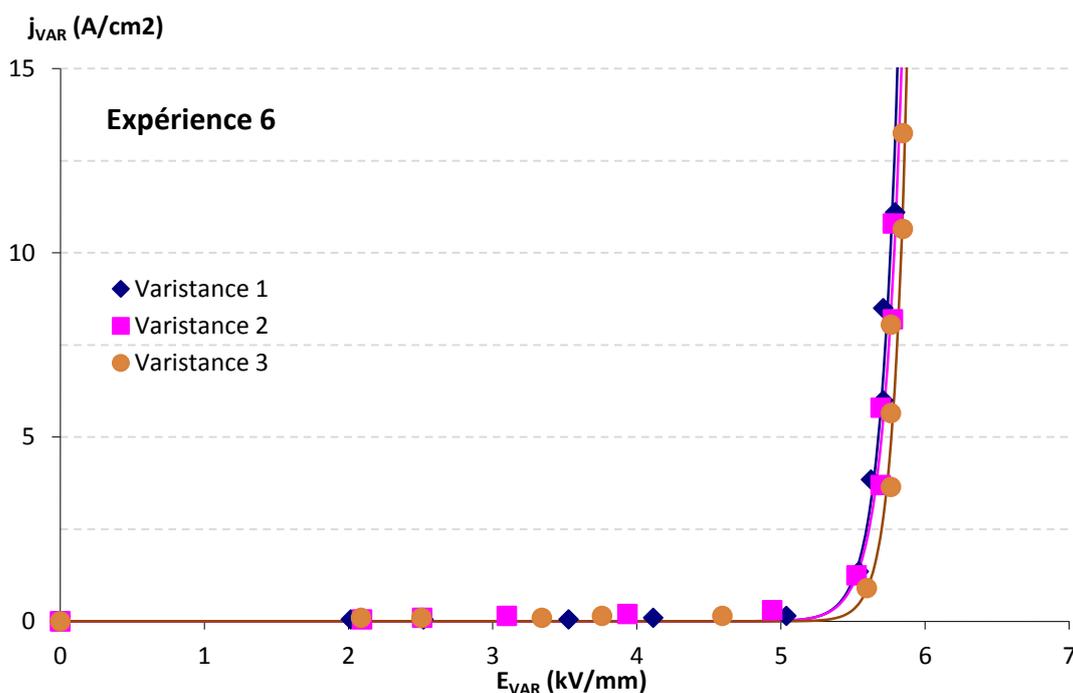


Figure 30 : Courbes $j(E)$ des varistances de l'expérience 6

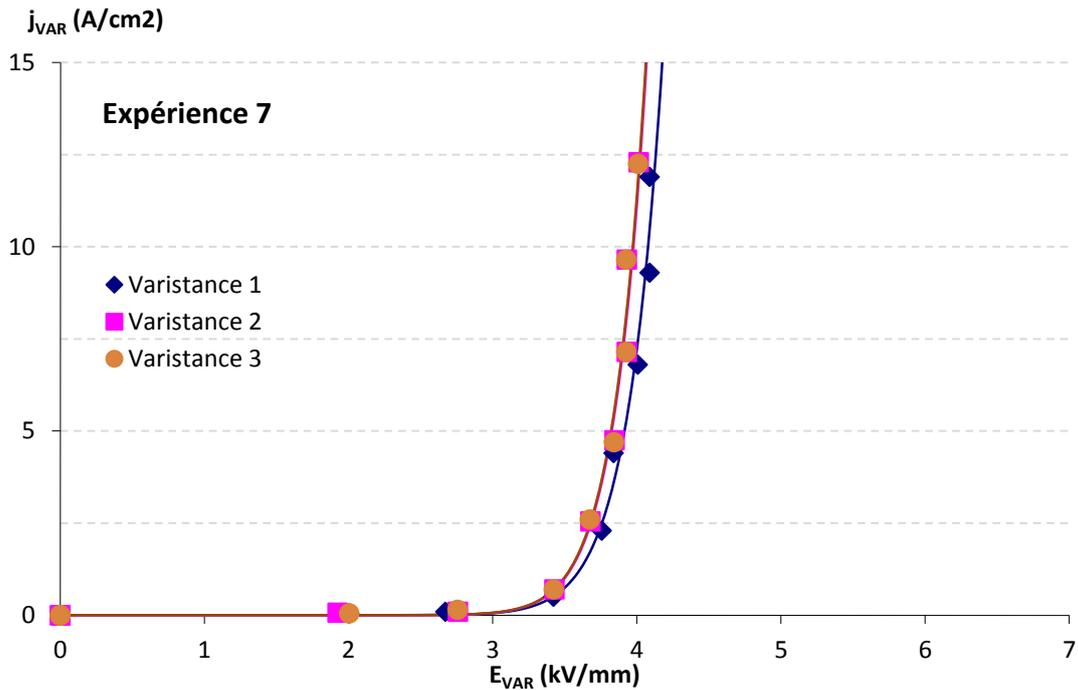


Figure 31 : Courbes $j(E)$ des varistances de l'expérience 7

Les caractéristiques de ces deux échantillons ont été établies en prenant en compte respectivement 5 et 6 points par échantillon. D'autres échantillons n'ont été caractérisés qu'à partir de 3 ou 4 points, voire de 2 points pour la varistance 4(2), du fait d'une dérive des mesures, illustrée en figure 32.

Cette dérive est liée à la dégradation de certains matériaux, limitant de ce fait le nombre de points fiables à forte densité de courant. Cette dégradation est caractérisée par une diminution du champ électrique aux bornes de la varistance alors que la densité de courant la traversant augmente. Ces points sont exclus du calcul des paramètres électriques.

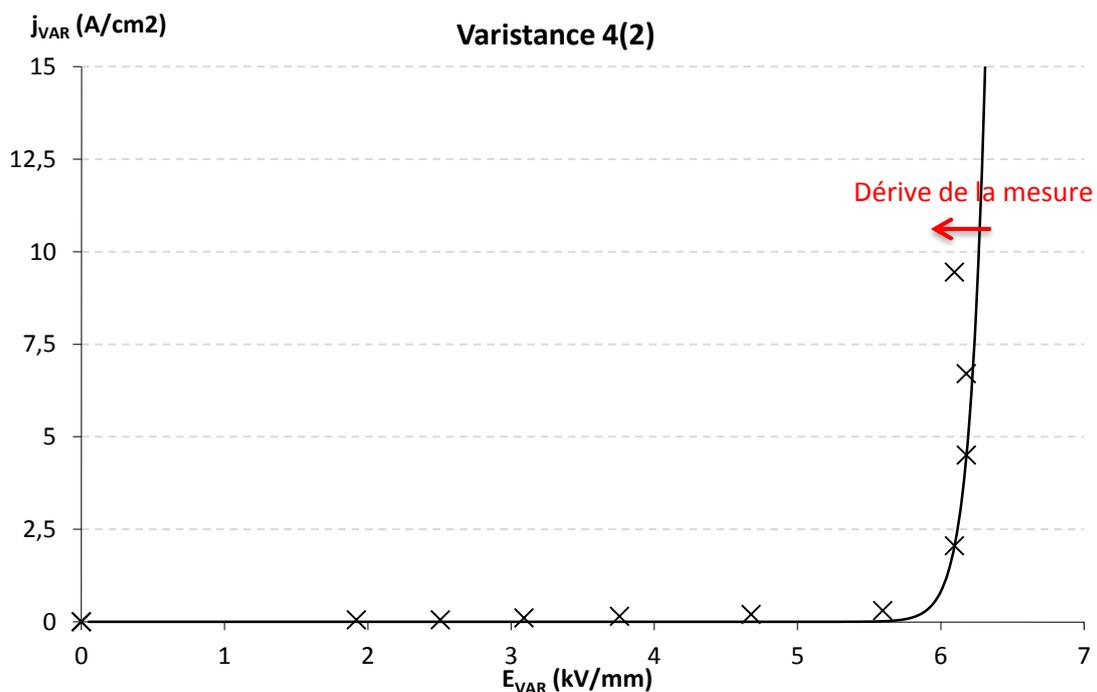


Figure 32 : Courbes $j(E)$ de la varistance 4(2) et illustration de la dégradation électrique du matériau

2.5.5.1 Champ de seuil

Les champs de seuil mesurés pour chaque varistance sont indiqués dans le Tableau 5, ainsi que la moyenne et l'écart-type associés à chaque expérience.

N° d'exp.	E _s (kV/mm)			N° d'exp.	E _s (kV/mm)		
	valeurs	moyenne	écart-type		valeurs	moyenne	écart-type
1	4,00	3,92	± 0,07	7	3,91	3,85	± 0,05
	3,88				3,83		
	3,87				3,82		
2	3,53	4,68	± 1,00	8	3,70	3,72	± 0,05
	5,17				3,78		
	5,35				3,68		
3	4,19	4,15	± 0,03	9	3,30	3,28	± 0,03
	4,14				3,30		
	4,12				3,25		
4	6,09	6,13	± 0,05	10	5,36	5,39	± 0,03
	6,19				5,42		
	6,10				5,39		
5	3,54	3,53	± 0,03	11	5,10	5,26	± 0,15
	3,55				5,30		
	3,49				5,40		
6	5,68	5,71	± 0,05	12	3,30	3,30	± 0,00
	5,70				3,30		
	5,76				3,29		

Tableau 5 : Champ de seuil de chaque varistance, moyenne et écart-type associés à chaque expérience

Seule l'expérience 2 présente un écart-type élevé, du fait de champs de seuil très variables : sur ses trois varistances, l'une est caractérisée par un champ de seuil plus faible que les deux autres valeurs d'environ 1,7 kV/mm.

Cette disparité n'est pas reflétée dans la densité géométrique des varistances, très proches d'un échantillon à l'autre, mais est probablement due à des défauts au sein de la céramique. Dans un premier temps, la moyenne de 4,68 kV/mm sera utilisée malgré le fort écart-type associé à cette valeur.

Les résultats de l'analyse par la méthode LOO sont présentés en figures 33a et 33b, suivant une présentation similaire à celle utilisée pour discuter de la densité au paragraphe 2.5.2 (p. 101).

En figure 33a, les champs de seuil prédits sont représentés en fonction des champs de seuil mesurés, la diagonale rouge représentant une correspondance parfaite entre les mesures et les prédictions.

Dans la figure 33b, le champ de seuil prédit pour chaque expérience est représenté avec son intervalle de prédiction à 95 %. Les champs de seuil réels associés à chaque expérience sont également représentés. Les expériences sont tracées par champ de seuil prédit croissant.

Les figures 33a et 33b mettent en évidence la bonne capacité de prédiction du modèle : les champs de seuil réels sont compris dans l'intervalle de confiance des champs de seuil prédits. Les champs de seuil calculés et mesurés sont donc très proches, même pour l'expérience 2, et le modèle est fiable.

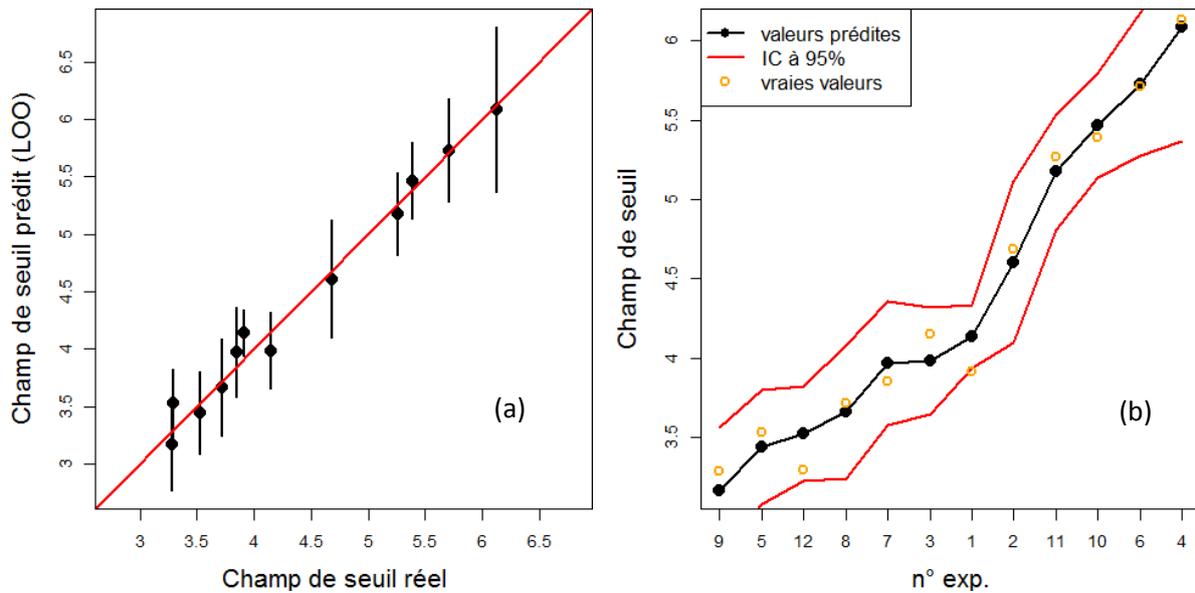


Figure 33 : Représentations des champs de seuil prédits par le modèle, obtenus par la méthode LOO
 (a) en fonction des champs de seuil réels
 (b) par expérience, par valeur croissante de champs de seuil prédit

L'importance relative des coefficients du modèle est présentée dans la figure 34 : celle-ci indique une forte influence de la température de palier sur le champ de seuil (environ 85 % de la réponse) et une faible influence de la durée de palier (proche de 15 %). L'importance de la vitesse de montée en température sur cette réponse est quasiment négligeable et résulte essentiellement d'effets d'interaction avec la température.

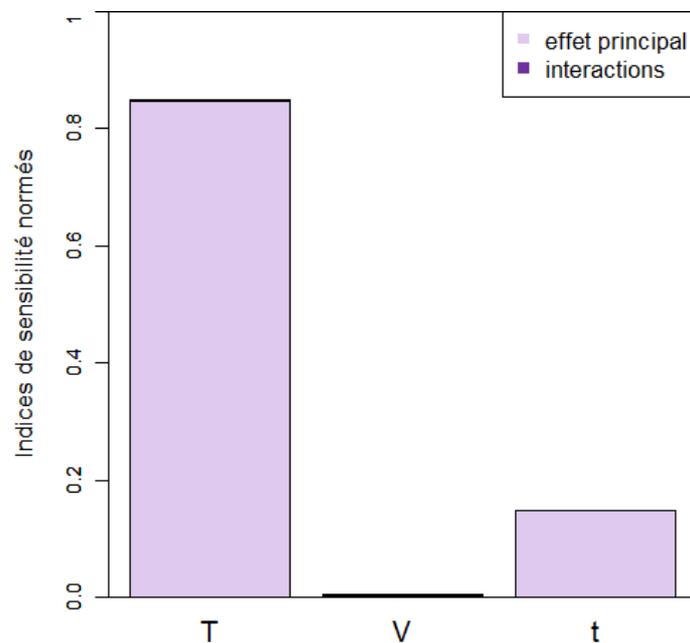


Figure 34 : Indices de sensibilité du champ de seuil des variances par rapport aux trois facteurs étudiés

La forte influence de la température est bien représentée par la figure 35. Les influences plus faibles de la durée de palier et de la vitesse de montée sont visibles en figures 36 et 37.

L'augmentation de la température de palier entre 700 et 750 °C provoque une forte diminution du champ de seuil, d'environ 1,5 kV ; entre 750 et 800 °C, cette tendance est moindre, puisque le champ de seuil ne perd que 0,5 kV (figure 35).

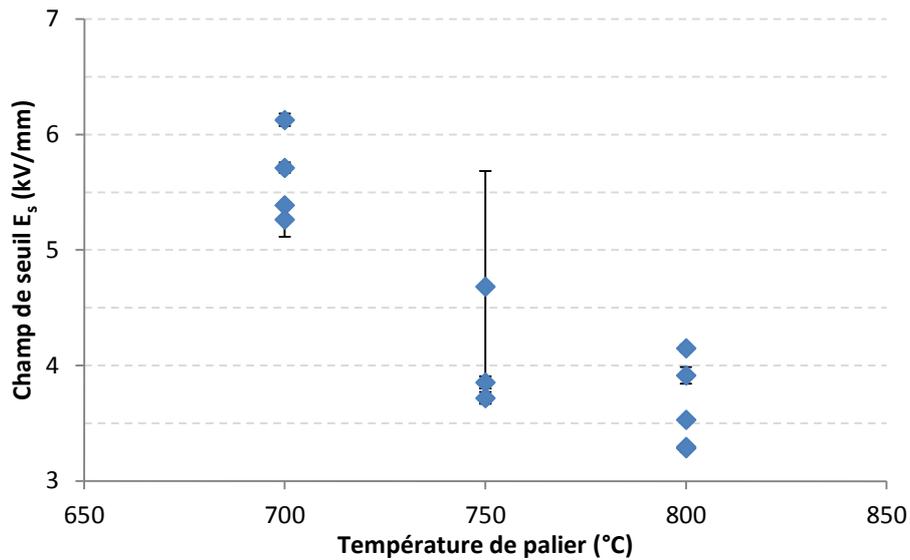


Figure 35 : Évolution du champ de seuil en fonction de la température de palier

De même, l’allongement de la durée de palier de 2 à 9 h et de 9 à 16 h provoque la décroissance du champ de seuil d’environ 0,5 kV (figure 36).

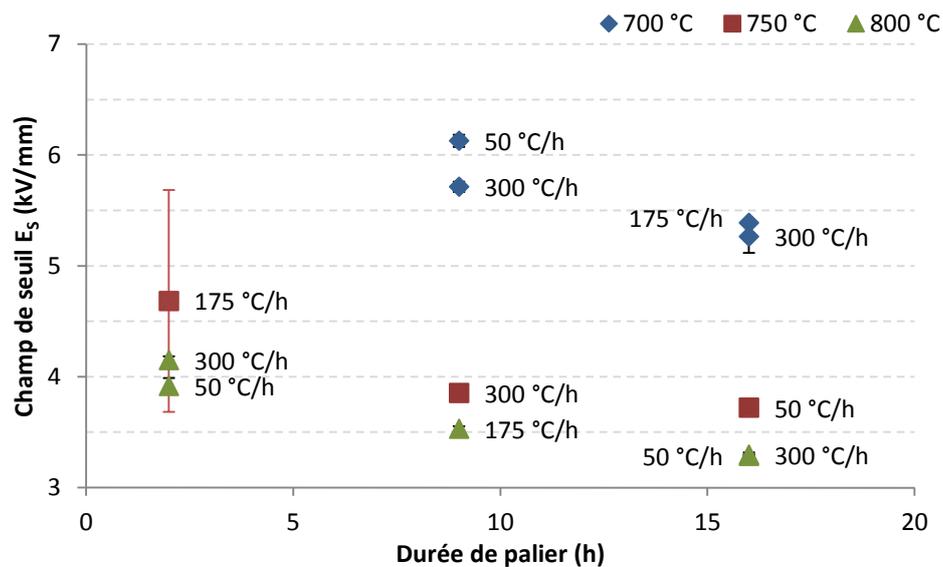


Figure 36 : Évolution du champ de seuil en fonction de la durée du palier

L’influence de la vitesse de montée est faible en comparaison de celle de la température et de la durée de palier. Par ailleurs, le fait que son influence dépende de la température est également illustrée par les figures 36 et 37 :

- Pour une durée de palier fixée, les échantillons frittés à 700 °C ayant chauffé rapidement présentent un champ de seuil plus faible.
- À l’inverse, les échantillons frittés 2 h à 800 °C affichent une tendance inverse, et pour ceux frittés pendant 16h à 800 °C la différence est inférieure à l’incertitude de mesure.

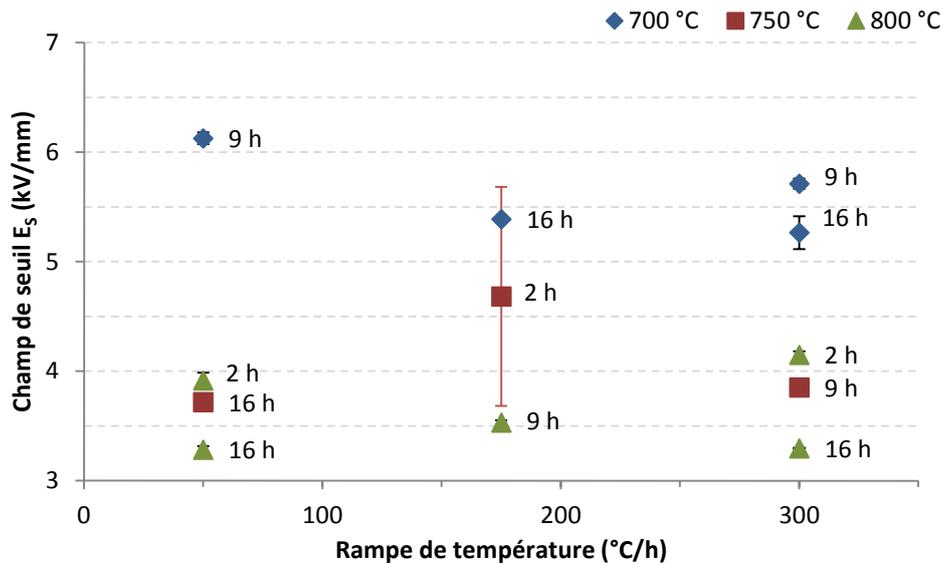


Figure 37 : Évolution du champ de seuil en fonction de la vitesse de montée en température

L'analyse de cette réponse en fonction des facteurs du plan permet de conclure qu'elle est principalement influencée par la température de palier, puis par la durée du palier et de façon extrêmement limitée par la rampe de montée en température.

L'exploitation du modèle algébrique permet de tracer les courbes de champ de seuil constant en fonction des deux paramètres d'entrée les plus influents, pour une rampe de 175 °C/h (figure 38) : il extrapole les champs de seuil attendus entre les niveaux étudiés, ce qui permet de déterminer, un couple température – durée de palier permettant d'atteindre la gamme recherchée pour ce paramètre. Celle-ci est représentée en rouge sur le graphique.

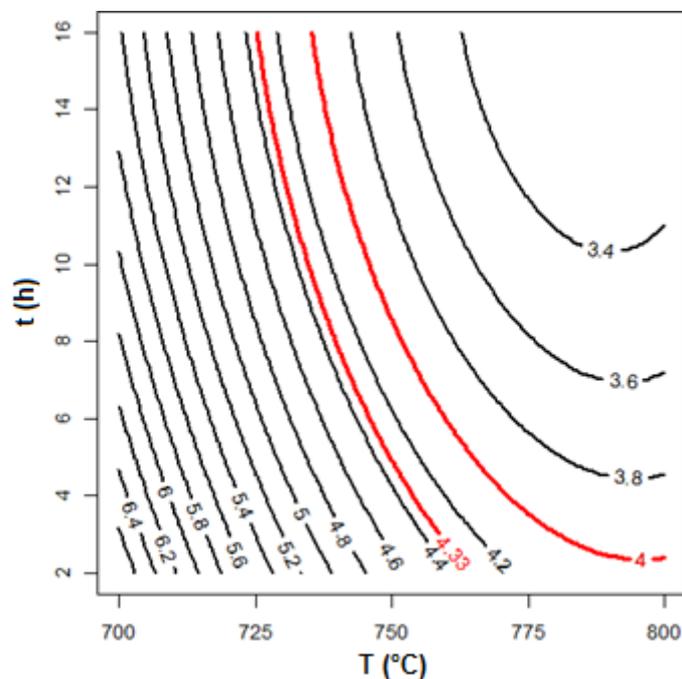


Figure 38 : Courbes à champ de seuil constant en fonction de la température et de la durée du palier

Cependant, l'intervalle de confiance à 95 % sur la prédiction de ce graphique est toujours supérieur à l'intervalle du cahier des charges : afin de maximiser les chances de respecter ces spécifications, on

cherchera donc à se situer au plus près du milieu de l'intervalle [4 ; 4,33], soit entre 4,15 et 4,2 kV/mm.

Il est intéressant de noter que l'orientation de cette influence est exactement opposée à celle observée pour la densité des céramiques. En effet, le champ de seuil diminue avec l'augmentation de la température et de la durée de palier.

Compte-tenu de la similarité des analyses de sensibilité pour la densité des céramiques et pour le champ de seuil, la relation entre le champ de seuil de chaque varistance et sa densité géométrique est représentée en figure 39.

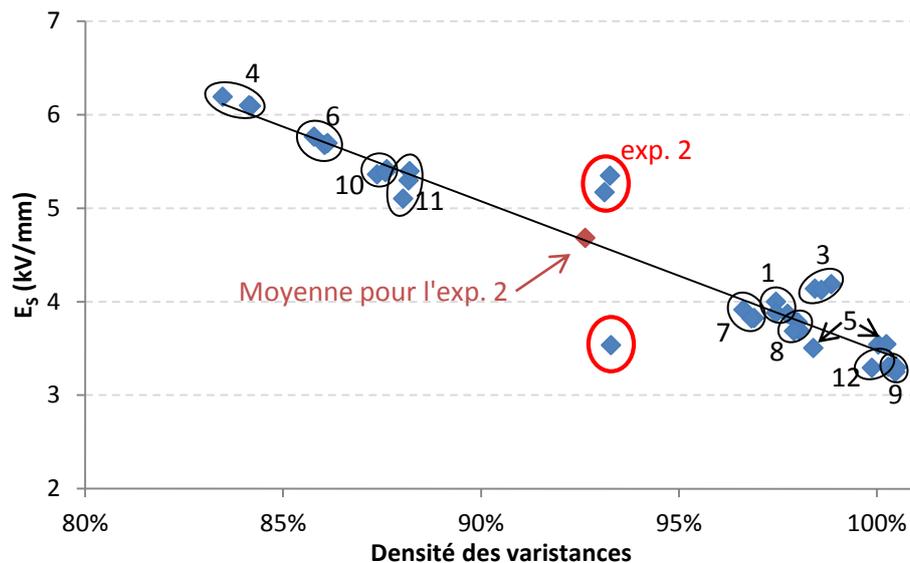


Figure 39 : Évolution du champ de seuil en fonction de la densité géométrique des varistances

La courbe de tendance tracée prend en compte l'ensemble des points bleus, représentant les 36 varistances testées. Celle-ci est bien représentative de l'ensemble des échantillons, mis à part ceux issus de l'expérience 2, entourés en rouge. Si l'on exclut l'expérience 2, on obtient la même droite de régression et le coefficient de corrélation R^2 augmente de 0,9112 à 0,9677.

Le point rouge représente l'expérience 2 dans son ensemble : la densité utilisée est la valeur mesurée par la méthode d'Archimède pour la céramique avant usinage et le champ de seuil indiqué est la moyenne de 4,68 kV/mm, mentionnée dans le tableau 5. D'une façon assez inattendue, ce point est cohérent avec l'ensemble des autres mesures.

Cette relation entre le champ de seuil et la densité n'était pas attendue car non documentée dans la littérature scientifique. Elle est comprise comme une augmentation de la tortuosité des chemins de conduction électrique.

En effet, à composition et taille de grains identiques la diminution de la densité se traduit par une augmentation de la porosité dans le matériau. Si celle-ci est régulièrement répartie, la tortuosité du chemin de conduction électrique aura donc tendance à augmenter, provoquant ainsi son allongement. Cet allongement se traduisant par un plus grand nombre de joints de grains traversés par le courant (N_b), si l'on admet que les barrières de potentiel aux joints de grains varient peu et dépendent principalement de la composition [15], le champ de seuil se trouve mécaniquement augmenté. Cette relation est explicitée par la figure 40.

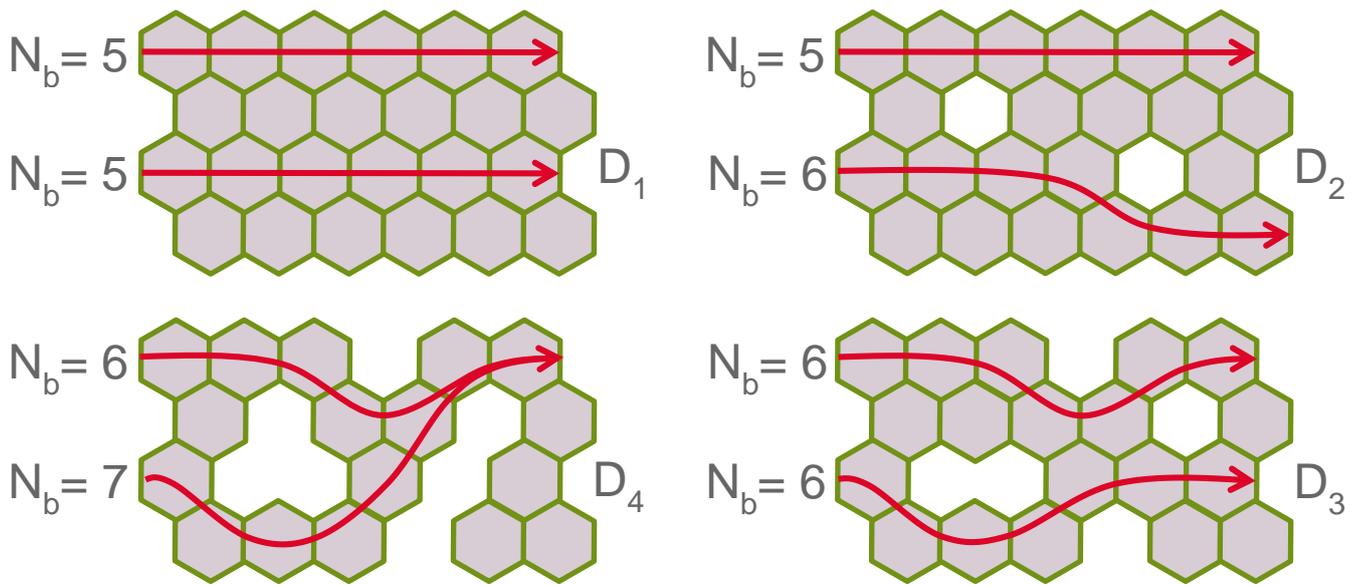


Figure 40 : Représentation de l’influence de la densité D_i sur le nombre de joints de grains traversés par le courant
Avec $D_1 > D_2 > D_3 > D_4$

Par ailleurs, cette variation du champ de seuil n’est pas attribuée à la modification de la taille de grain – dont l’influence est généralement reportée dans la littérature [11, 16, 17, 18] – du fait de la similarité des distributions de tailles de grain pour l’ensemble des expériences.

2.5.5.2 Coefficient de non-linéarité

La représentativité de ce paramètre est complexe : comme illustré par la figure 41, plus le coefficient de non-linéarité α est bas, plus les variations – même faibles – sont significatives. Ainsi l’allure de la courbe sera plus impactée par une variation de non-linéarité entre 5 et 10 qu’entre 40 et 100.

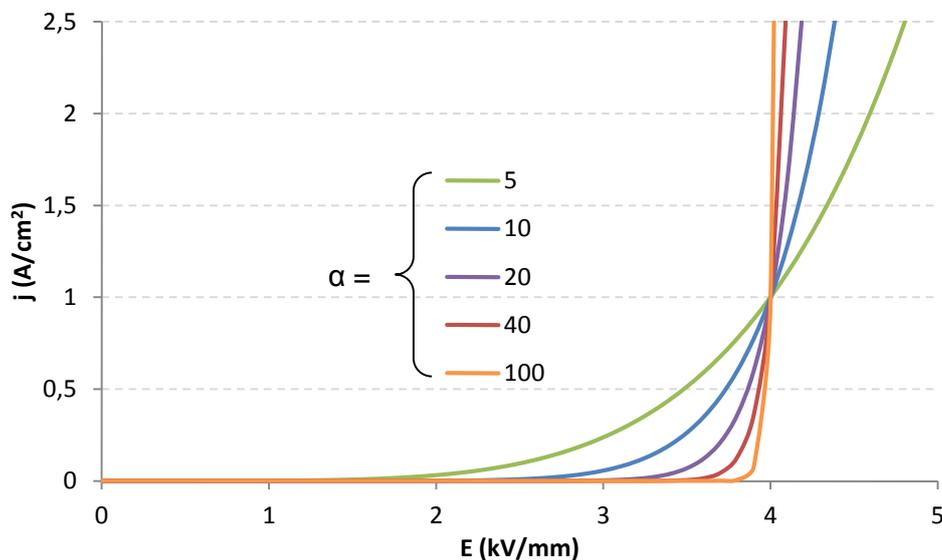


Figure 41 : Représentation simplifiée de l’impact du coefficient de non-linéarité sur l’allure des courbes $j(E)$

Les coefficients de non-linéarité mesurés pour chaque varistance sont indiqués dans le tableau 6, ainsi que la moyenne associée à chaque expérience. Compte-tenu du problème de représentativité de ce paramètre, l’écart-type n’a pas été indiqué. L’étendue des mesures a été jugée plus parlante, bien qu’aussi peu significative. Elle correspond à l’écart entre les valeurs minimum et maximum.

N° exp.	α			N° exp.	α		
	valeurs	moyenne	étendue		valeurs	moyenne	étendue
1	26	24	3	7	17	18	1
	23				18		
	23				18		
2	16	19	9	8	22	22	3
	16				21		
	25				24		
3	29	24	9	9	23	23	2
	20				24		
	23				22		
4	46	47	19	10	26	26	3
	58				27		
	39				24		
5	19	20	1	11	21	27	12
	20				26		
	19				33		
6	47	51	14	12	15	15	0
	45				15		
	59				15		

Tableau 6 : Coefficient de non-linéarité de chaque varistance, moyenne et étendue associés à chaque expérience

Malgré les étendues importantes, certaines expériences présentent des allures de courbes assez reproductibles compte-tenu de leur forte non-linéarité (e.g. expérience 6 en figure 30, p. 112, et expérience 4 en annexe, p. 133). Après un examen visuel des courbes $j(E)$ présentées en annexe, seuls les lots 2 et 11 présentent de fortes disparités de non-linéarité.

De même que pour le champ de seuil (p. 114), les résultats de l'analyse par la méthode LOO sont présentés en figures 42a et 42b.

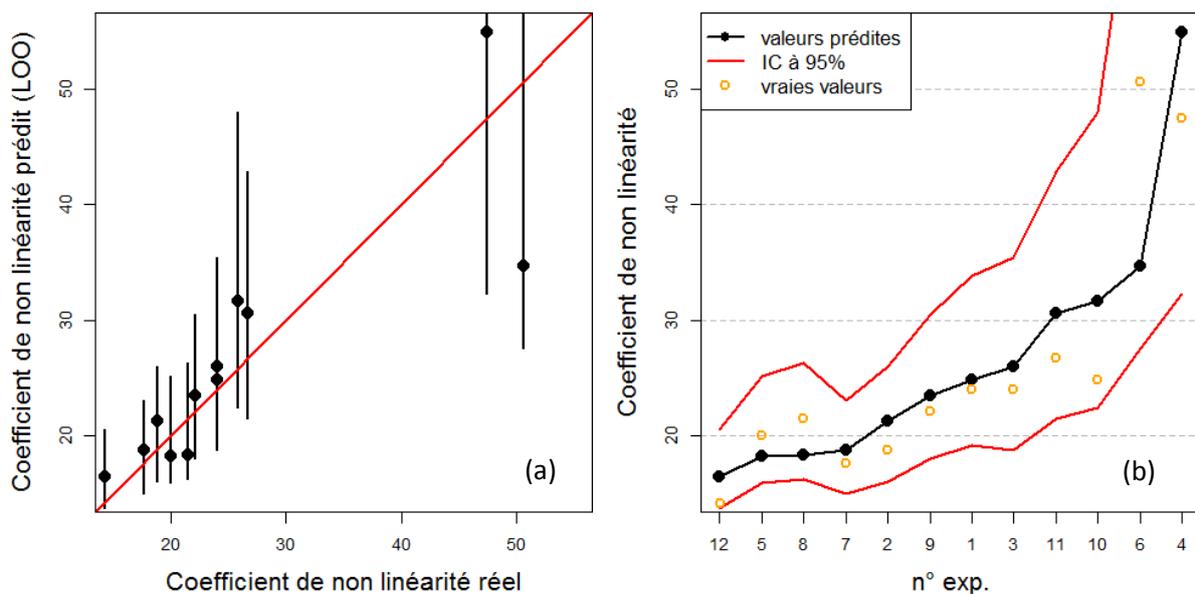


Figure 42 : Représentations des coefficients de non-linéarité prédits par le modèle, obtenus par la méthode LOO
 (a) en fonction des coefficients de non-linéarité réels
 (b) par expérience, par valeur croissante de coefficients de non-linéarité prédit

En 42a, les coefficients de non-linéarité prédits sont représentés en fonction des coefficients de non-linéarité mesurés et la diagonale rouge représente une correspondance parfaite entre les mesures et les prédictions.

Dans la figure 42b, le coefficient de non-linéarité prédit pour chaque expérience est représenté avec son intervalle de prédiction à 95%. Les coefficients de non-linéarité réels associés sont également représentés pour chaque expérience. Les expériences sont tracées par coefficient de non-linéarité prédit croissant.

Les figures 42a et 42b mettent en évidence la difficulté de prédiction de cette réponse : les grands intervalles de confiance sont problématiques pour la fiabilité de prédiction des valeurs les plus faibles. Ils proviennent à la fois des écart-types importants associés aux mesures réelles et de la représentativité particulière de ce paramètre, difficile à prendre en compte dans le modèle.

Bien que le modèle soit imparfait, l'analyse de la sensibilité de α par rapport aux trois facteurs du plan a tout de même été réalisée et est présentée en figure 43. On y retrouve la forte influence de la température et une influence moindre de la durée de palier et de la vitesse de montée en température.

Cependant du fait de la médiocre qualité du modèle et du fait des incertitudes de mesure liées au coefficient de non-linéarité, ces indices de sensibilité sont à relativiser.

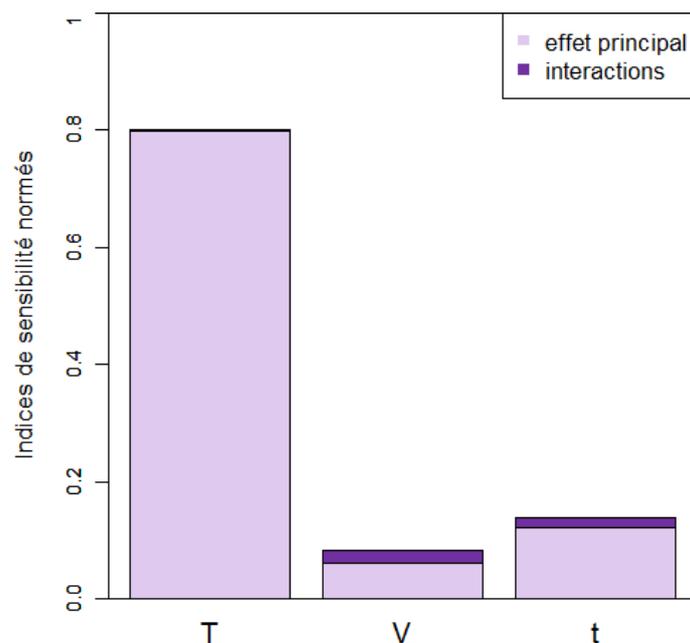


Figure 43 : Indices de sensibilité du coefficient de non-linéarité par rapport aux trois facteurs étudiés

L'évolution du coefficient α en fonction des trois paramètres d'élaboration est tracée dans les figures 44 à 46.

La figure 44 met bien en évidence que, dans la limite des niveaux étudiés, seule une faible température de 700 °C permet d'atteindre des non-linéarités supérieures à 30, justifiant ainsi la forte sensibilité de α à ce facteur.

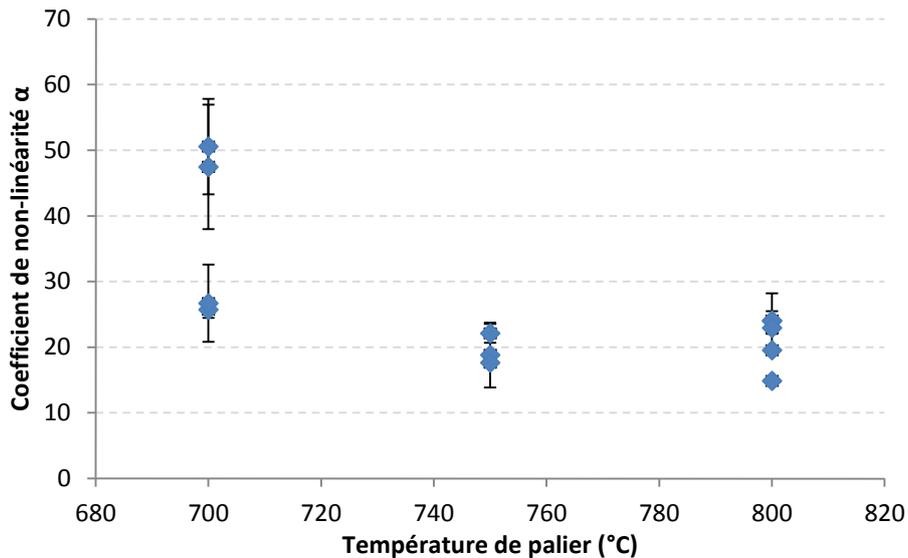


Figure 44 : Évolution de la non-linéarité en fonction de la température de palier

Cependant, les figures 45 et 46 ne permettent pas de déterminer l'influence globale des deux autres facteurs et aucun paramètre ne permet de séparer les échantillons dont la non-linéarité est inférieure à 20 de ceux pour lesquelles elle est comprise entre 20 et 30.

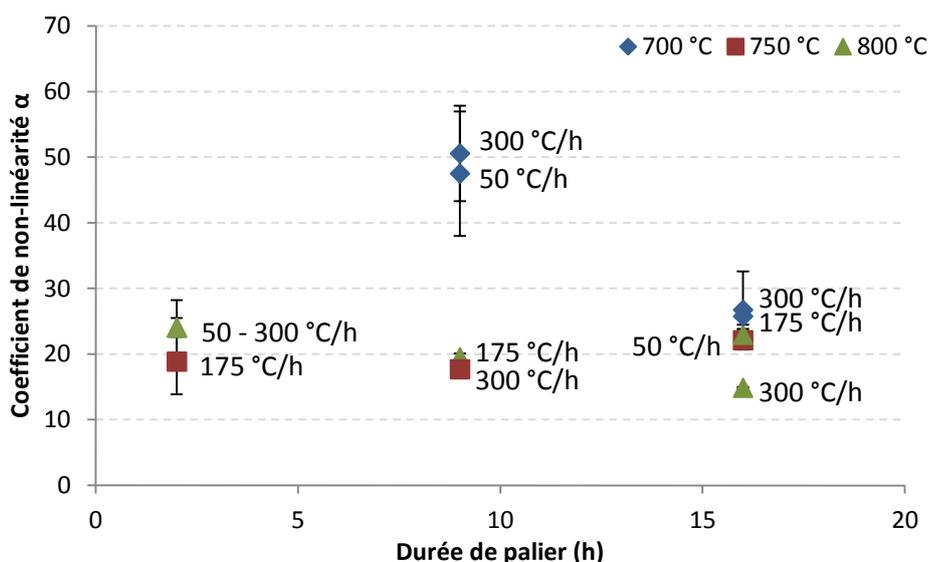


Figure 45 : Évolution de la non-linéarité en fonction de la durée du palier

Pour les expériences frittées à 700 °C, l'augmentation de la durée de palier de 9 à 16 h provoque la diminution de α – mais celui-ci reste supérieur à 20 – et la vitesse de rampe n'a pas d'influence notable.

Pour les températures plus élevées, ces deux facteurs semblent jouer dans les mêmes proportions, justifiant les sensibilités présentées précédemment. Une durée de palier de 2 h et une rampe faible de 50 °C/h semblent améliorer quelque peu la non-linéarité sans toutefois dépasser 25.

Les indices de sensibilité à la durée de palier et la vitesse de montée indiqués en figure 43 pourraient donc être dus aux erreurs de modélisation, plutôt qu'à un réel effet de ces facteurs.

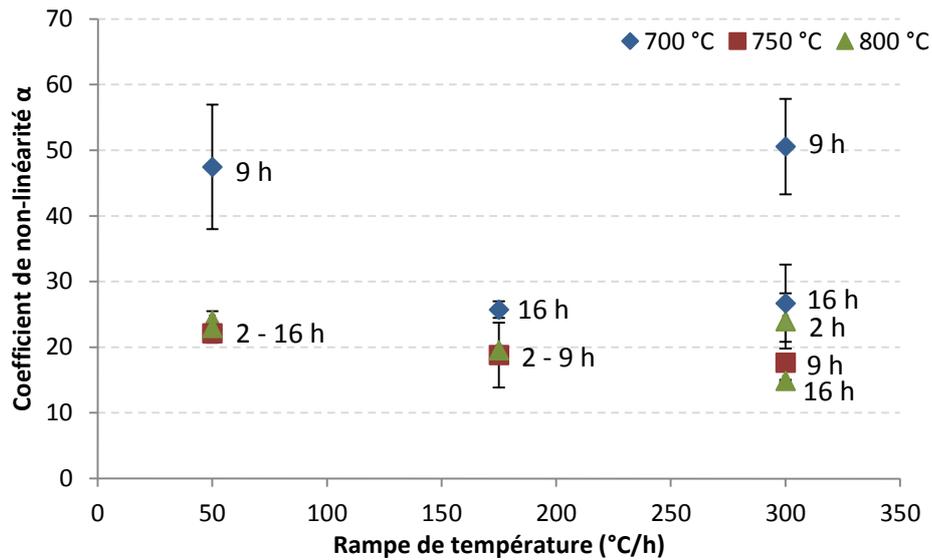


Figure 46 : Évolution de la non-linéarité en fonction de la vitesse de montée en température

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les coefficients de non-linéarités les plus élevés (> 35) sont obtenus pour les plus faibles densités, comme indiqué dans la figure 47.

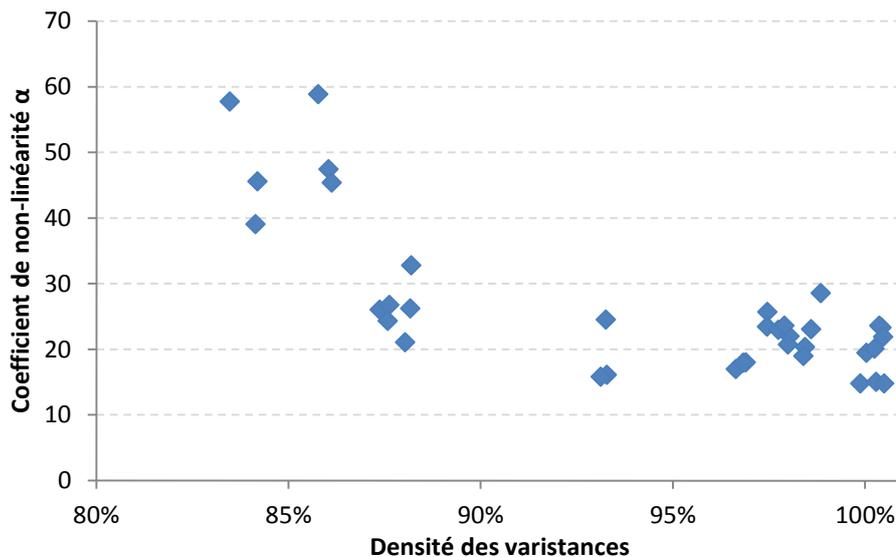


Figure 47 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la densité géométrique des variances

Cependant, du fait du manque de fiabilité de ces mesures et du faible nombre d'échantillon à basse densité, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude que la densité du matériau influe sur cette réponse.

Par ailleurs, cette figure ne permet pas de différencier les échantillons dont la non-linéarité est comprise entre 15 et 30. Ces disparités pourraient être dues à d'autres paramètres non étudiés ici, tels que la conductivité des grains de ZnO ou l'hétérogénéité des barrières de potentiels [15, 19, 20].

2.6 Optimisation des conditions de frittage : proposition de cycles

L'analyse algébrique et statistique s'est avérée concluante pour deux des réponses étudiées : des courbes d'iso-réponse ont pu être tracées pour la densité et le champ de seuil (respectivement figures 24 et 38, p. 107 et 117). Ces deux graphiques ont été fusionnés dans la figure 48 : les lignes

noires sont les lignes d'iso-densité et la zone rouge représente la zone pour laquelle le champ de seuil est compris entre 4 et 4,33 kV/mm.

En se référant à la figure 48, si l'on cherche une densité finale supérieure à 5,4 (95 % de D_{Th}), la température minimale de palier est d'environ 735 °C, pour une durée de 16 h. Cependant, du fait du large intervalle de confiance à 95 % associé au champ de seuil, on cherchera à se placer vers le centre de la zone rouge plutôt que vers ses bords. On privilégiera ainsi des cycles de frittage plus courts et à plus haute température.

Par ailleurs, compte-tenu de la faible influence de la vitesse de montée en température, aucune préconisation claire ne peut être formulée concernant ce facteur. Une vitesse élevée améliore légèrement la densité des céramiques, mais une vitesse plus faible, conjointement à une courte durée de palier, pourrait permettre d'assurer un coefficient de non-linéarité supérieur à 20.

Plusieurs essais seront nécessaires afin d'évaluer la combinaison la plus efficace : dans un premier temps, l'évaluation de deux cycles de frittage à 775 °C pendant 2 h, avec des vitesses de montée en température de 50 et 300 °C/h, est préconisée.

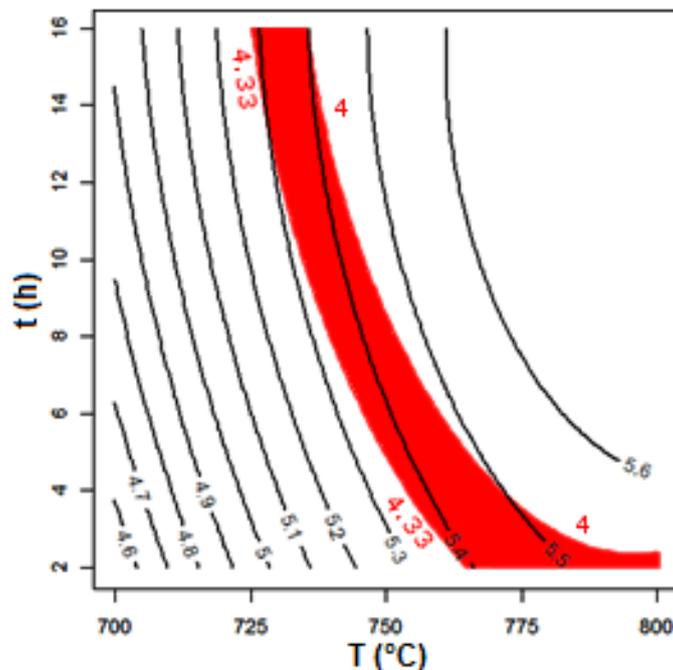


Figure 48 : Superposition des courbes d'iso-densité (noires) et de la zone d'intérêt pour le champ de seuil (rouge)

2.7 Conclusion du plan d'expériences

L'influence de trois paramètres de frittage sur les caractéristiques microstructurales et électriques des varistances a été étudiée. Ces trois paramètres sont la température cible, dans la gamme 700 – 800 °C, la durée de palier, comprise entre 2 et 16 h, et la vitesse de montée en température, variant de 50 à 300 °C/h.

Dans ces gammes de variation, aucune modification des phases en présence n'a été détectée. Nous sommes en présence d'une phase principale, l'oxyde de zinc hexagonal ZnO (01-070-8070), d'une phase secondaire cubique riche en bismuth $ZnBi_{38}O_{58}$ (00-042-0183) et d'une phase minoritaire cubique de type spinelle $Zn_{1,6}Mn_{1,4}O_4$ (04-013-4176).

De façon analogue, la taille de grain n'est pas influencée par les conditions de frittage expérimentées : elle évolue peu entre les différentes expériences réalisées et se stabilise

vraisemblablement au cours de la montée en température ou au cours des deux premières heures de palier.

Les densités mesurées pour les expériences effectuées à 750 et 800 °C sont en bon accord avec les prédictions de la courbe maîtresse de frittage, calculée dans la première partie de ce chapitre ; en revanche, les céramiques frittées à 700 °C sont moins denses que ce qui est prédit par la MSC. L'observation au MEB de la microstructure de ces céramiques révèle une moins bonne répartition de l'oxyde de bismuth que pour les céramiques frittées à plus haute température. Cette répartition est supposée être responsable de la modification des mécanismes de frittage provoquant une densification moins importante que prévue au cours du palier à 700 °C.

L'analyse algébrique et statistique des résultats a abouti à des modèles fiables pour la densité et le champ de seuil. Ces deux paramètres sont influencés de façon similaire par les trois facteurs étudiés et évoluent de façon inverse : la densité s'accroît avec l'augmentation des trois facteurs, tandis que le champ de seuil décroît avec l'augmentation de la température et de la durée de palier. L'influence de la rampe de température sur le champ de seuil est très faible et dépend des deux autres facteurs.

Une corrélation entre ces deux paramètres a été mise en évidence et l'explication proposée est l'augmentation de la tortuosité, et donc de la longueur effective, du chemin parcouru par le courant lorsque la densité diminue, du fait de l'augmentation de la porosité.

Les évolutions du champ de seuil ne sont pas imputables à une quelconque modification dans la distribution de taille grain, du fait de sa grande invariance par rapport aux paramètres étudiés.

Le coefficient de non-linéarité n'a pu être modélisé de façon satisfaisante, mais est fortement influencé par la température : les valeurs supérieures à 30 n'ont été obtenues qu'avec les expériences à 700 °C pour un palier de 9 h. Dans le cas d'un traitement thermique à plus haute température, les conditions opératoires permettant l'obtention d'un coefficient supérieur à 20 ne sont pas bien définies. Il semble toutefois qu'une faible vitesse de montée en température favorise cet objectif.

Des expériences complémentaires sont proposées, afin de vérifier que les paramètres de frittage proposés au paragraphe 2.6 permettent d'atteindre les caractéristiques souhaitées et afin de définir plus précisément la rampe de température à utiliser.

3 Conclusion

Une première étude du frittage des varistances $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ a été réalisée par la méthode MSC. Cette méthode permet d'appréhender simultanément l'effet de plusieurs paramètres du cycle thermique sur la densification d'un matériau et de comparer le comportement au frittage de plusieurs compositions. Cette approche a été utilisée ici pour mettre en évidence l'effet d'un ajout de sodium sur les mécanismes de densification, cet ajout étant préconisé pour améliorer la tenue du matériau aux impulsions électriques.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude détaillée de trois paramètres de frittage et de leur influence sur la densité, la microstructure et les propriétés électriques du matériau. Ces trois paramètres sont la température de palier, dans la gamme 700 – 800 °C, la durée de palier, comprise entre 2 et 16 h, et la vitesse de montée en température, variant de 50 à 300 °C/h.

La complémentarité de ces deux approches permet d'aboutir aux conclusions suivantes.

Sans sodium, le frittage prend place en voie liquide, éventuellement précédée par une voie solide améliorée aux basses températures, avec la formation du composé riche en bismuth $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$.

L'énergie d'activation de 149,2 kJ/mol associée à ce mécanisme de frittage est près de deux fois plus faible que celle associée au frittage en voie solide de l'oxyde de zinc pur (270 à 300 kJ/mol).

L'ajout de sodium provoque un changement de mécanisme, associé à une forte énergie d'activation de 292,5 kJ/mol, proche de celle du frittage de l'oxyde de zinc pur. Ceci laisse penser que l'ajout de sodium tend à minimiser l'effet de l'oxyde de bismuth dans le processus de densification en phase liquide. Cet élément entraverait les mécanismes de frittage en voie liquide, limitant ainsi la densité finale du matériau, à cycle thermique identique.

Toutefois, une analyse thermo différentielle a montré que l'ajout de sodium diminue la température de fusion de l'oxyde de bismuth. Par conséquent, il semblerait qu'en présence de sodium, la phase liquide ne puisse pas jouer son rôle de manière optimale vis-à-vis du frittage du mélange ZnO-Bi₂O₃. Un mécanisme de retrait de la phase liquide au cours du frittage est proposé pour rendre compte de l'effet du sodium sur la physico-chimie du frittage du système étudié.

À l'issue du frittage, les phases en présence dans les varistances sont stables. Les céramiques sont composées d'une phase principale, l'oxyde de zinc ZnO, d'une phase secondaire riche en bismuth ZnBi₃₈O₅₈ et d'une phase minoritaire de type spinelle Zn_{1,6}Mn_{1,4}O₄. Cette dernière phase n'est cependant pas détectée pour les traitements thermiques à une température de 1000 °C.

De façon analogue, la taille de grain n'est influencée que par la température : elle évolue peu entre 700 et 800 °C et se stabilise vraisemblablement au cours de la montée en température. À ces températures, elle est d'environ 600 nm en moyenne. Toutefois, elle augmente fortement pour les échantillons frittés à 1000 °C dans le cadre de l'étude par la méthode MSC, puisque des tailles moyennes de grain de l'ordre de 1 à 2 µm ont été mesurées.

La stabilité de ces deux paramètres est très intéressante dans le cadre de la robustesse du procédé, car elle montre la stabilité de la microstructure dans les gammes de variation envisagées. Le maintien d'une température inférieure ou égale à 800 °C limitant le phénomène de croissance granulaire, les basses températures sont favorables à l'obtention d'une microstructure fine, permettant d'atteindre les forts champs de seuil recherchés.

La courbe maîtresse de frittage obtenue pour le matériau dopé au sodium est bien représentative de la densification du matériau pour les expériences réalisées à 750 et 800 °C. Toutefois, une limite de ce modèle a été atteinte, car les céramiques frittées à 700 °C sont moins denses que ce qui est prédit par ce modèle. Ce défaut de densification est attribué à une modification du mécanisme principal de frittage à basse température et est mis en évidence par une répartition moins homogène de la phase riche en bismuth ZnBi₃₈O₅₈ dans ces céramiques.

La méthode du plan d'expérience a fourni des prédictions fiables pour la densité et le champ de seuil. Ces deux paramètres sont influencés de façon similaire par les trois facteurs étudiés et évoluent de façon inverse : la densité s'accroît avec l'augmentation de la température et de la durée du traitement thermique, mais est peu influencée par la vitesse de montée en température, tandis que le champ de seuil décroît avec l'augmentation de la température et de la durée de palier. L'influence de la rampe de température sur le champ de seuil est très faible et dépend des deux autres facteurs.

Ce lien entre la densité des varistances et leur champ de seuil n'était pas attendu, mais une explication est proposée : l'accroissement de la densité est essentiellement due à la diminution de la porosité (la taille des grains évoluant peu), ce qui pourrait entraîner un raccourcissement des chemins de conduction, du fait d'une tortuosité amoindrie.

Compte tenu de la forte invariance de la taille de grains observée, la densité constitue le principal facteur microstructural influençant ce paramètre électrique dans nos conditions d'élaborations étudiées ici.

Le coefficient de non-linéarité n'a pu être modélisé de façon satisfaisante et son optimisation reste donc délicate. Il est toutefois fortement influencé par la température : les valeurs supérieures à 30 n'ont été obtenues qu'avec les expériences à 700 °C avec un palier de 9 h et aucune valeur supérieure à 20 n'a été obtenue pour les températures plus élevées.

À la suite de cette étude, deux expériences seront réalisées, afin de vérifier la validité des modèles obtenus. L'objectif fixé est de maximiser la densité tout en conservant un champ de seuil compris dans le cahier des charges.

Le chapitre suivant est dédié à l'étude du frittage des varistances en cavité micro-ondes. Les objectifs de cette partie sont d'évaluer la faisabilité de cette technique et l'influence de la température et la durée de palier, ainsi que de comparer cette technique avec le frittage conventionnel.

4 Annexes

4.1 Micrographies à faible grandissement (électrons rétrodiffusés)

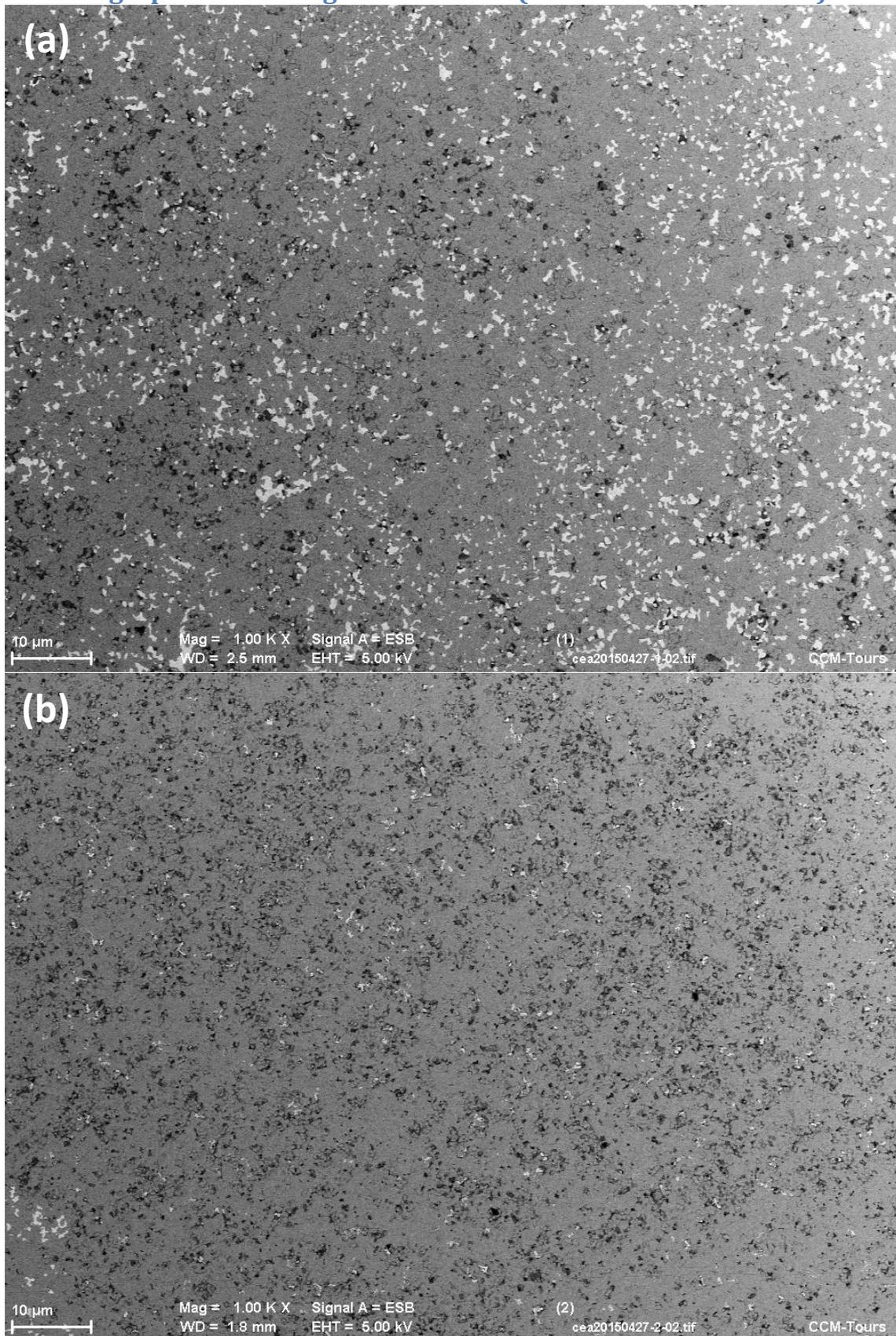


Figure 49 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des expériences 1 (a) et 2 (b) polies et attaquées thermiquement

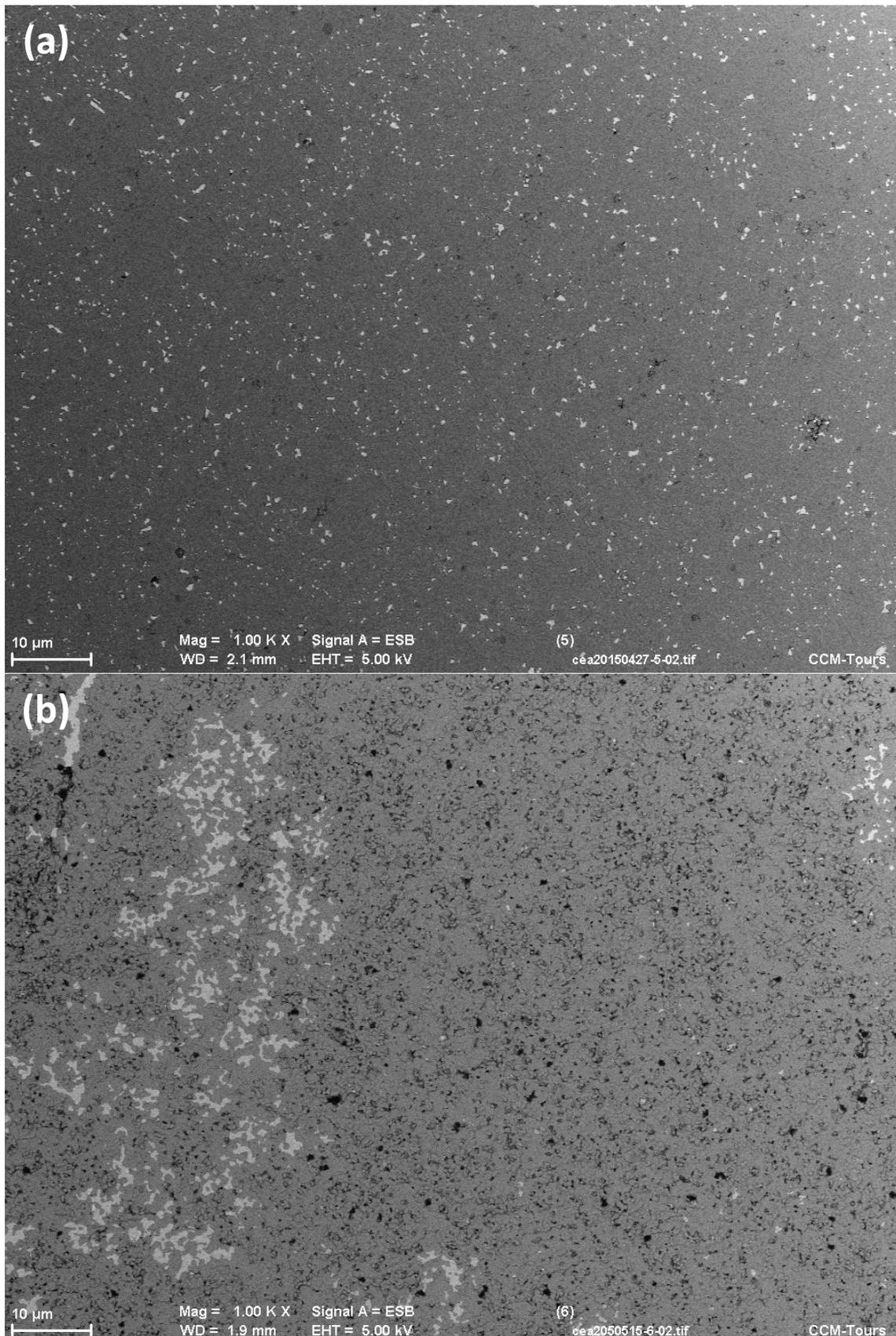


Figure 50 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des expériences 5 (a) et 6 (b) polies et attaquées thermiquement

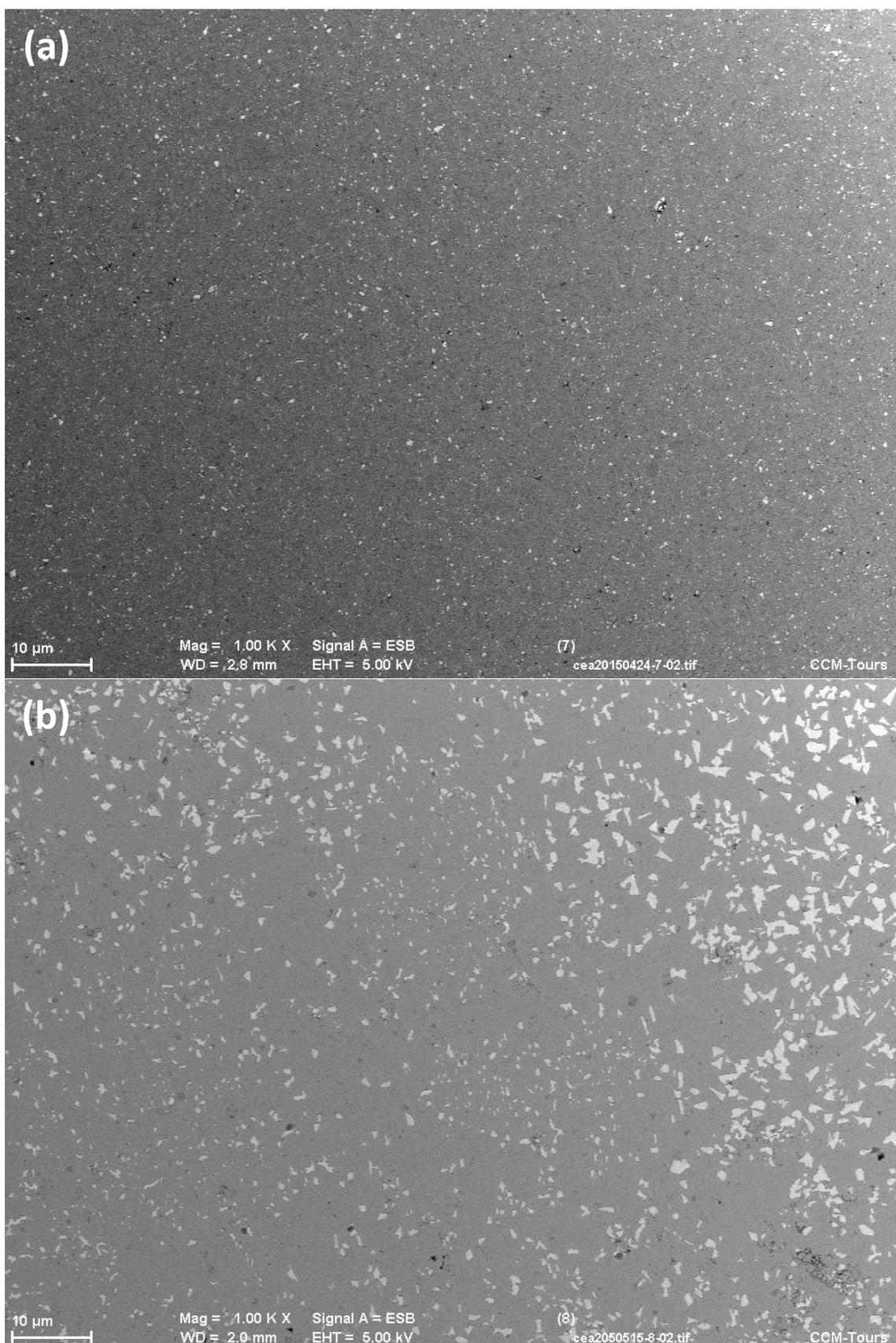


Figure 51 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des expériences 7 (a) et 8 (b) polies et attaquées thermiquement

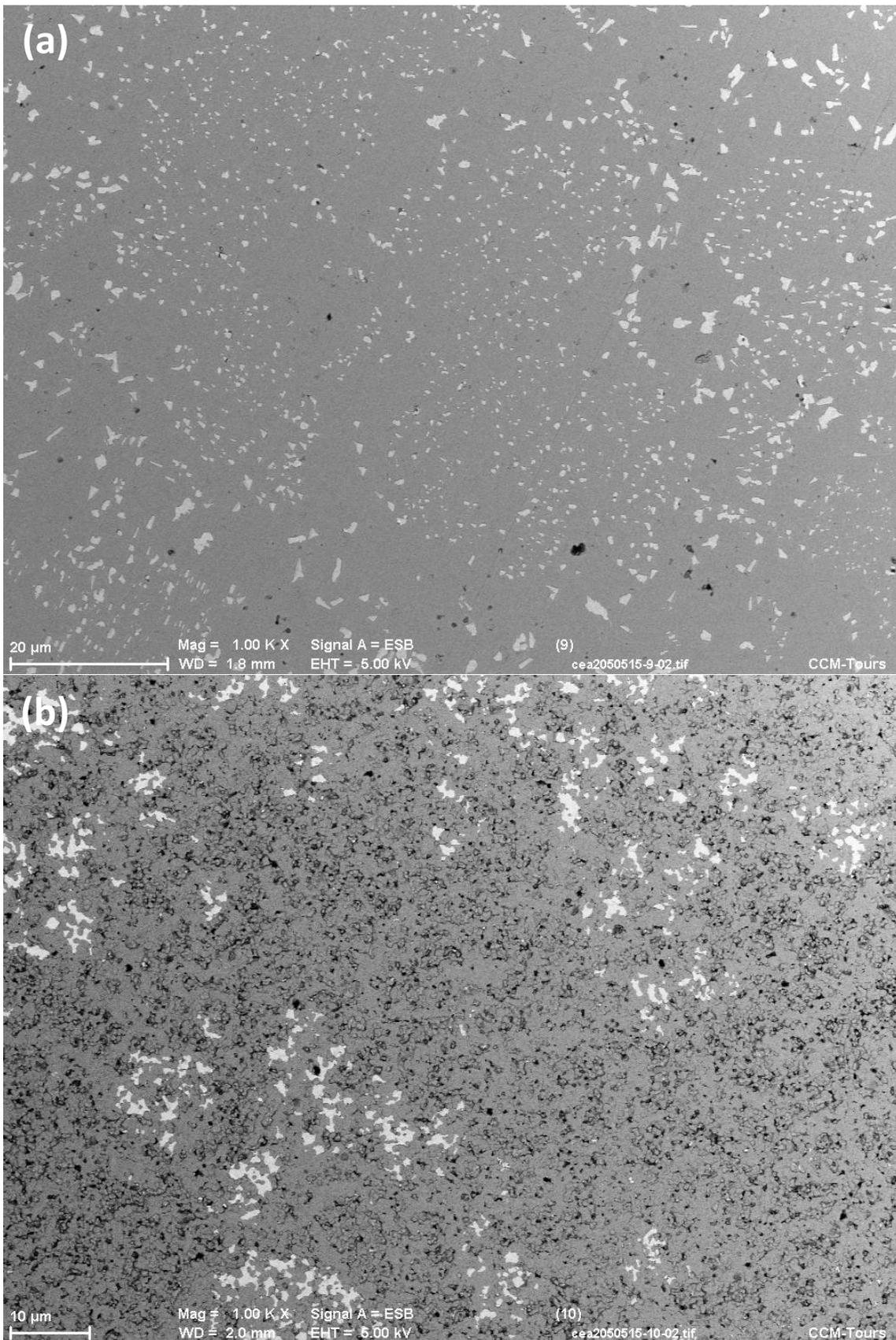


Figure 52 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des expériences 9 (a) et 10 (b) polies et attaquées thermiquement

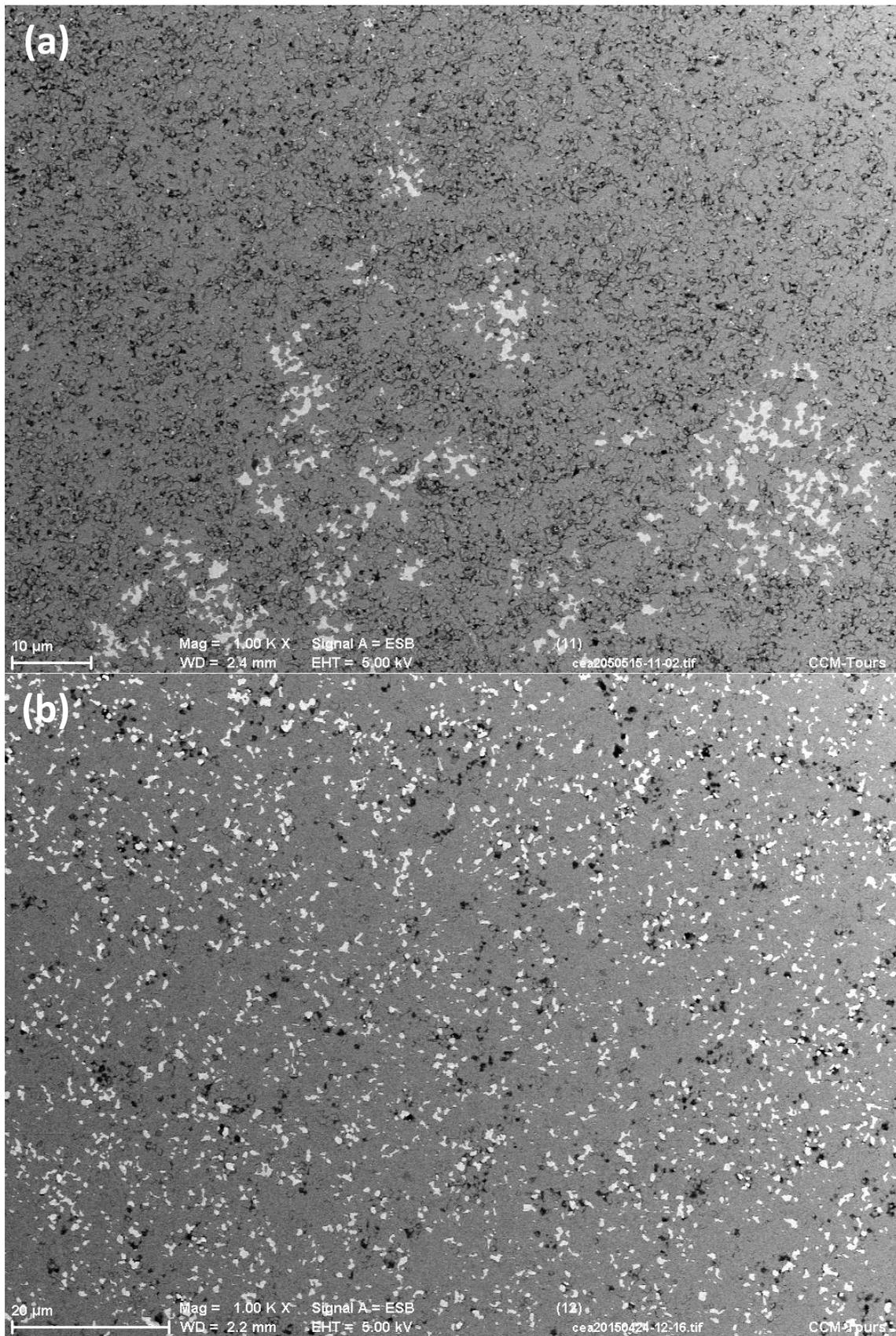


Figure 53 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des expériences 11 (a) et 12 (b) polies et attaquées thermiquement

4.2 Mesures courant-tension

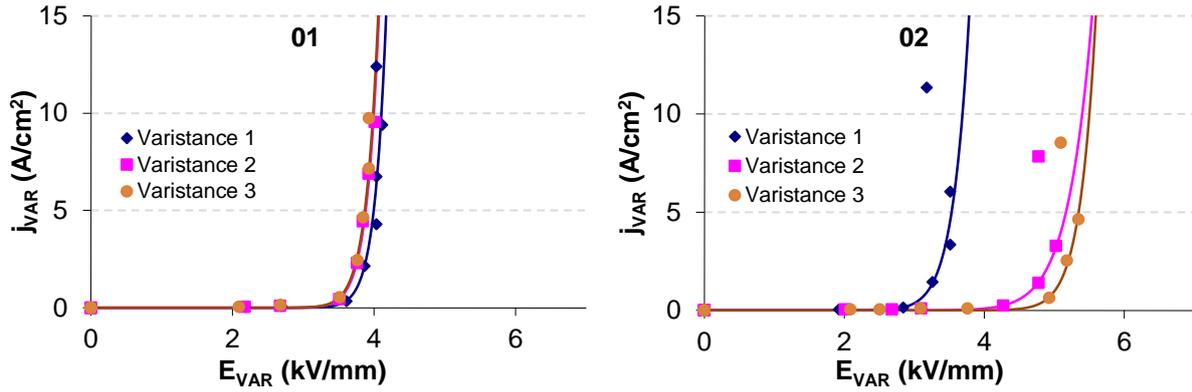


Figure 54 : Courbes $j(E)$ des varistances des expériences 1 et 2

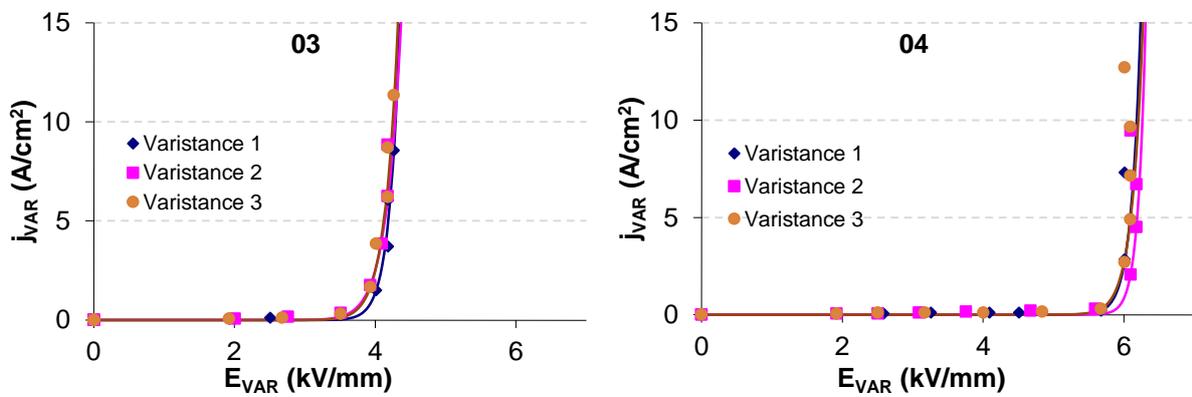


Figure 55 : Courbes $j(E)$ des varistances des expériences 3 et 4

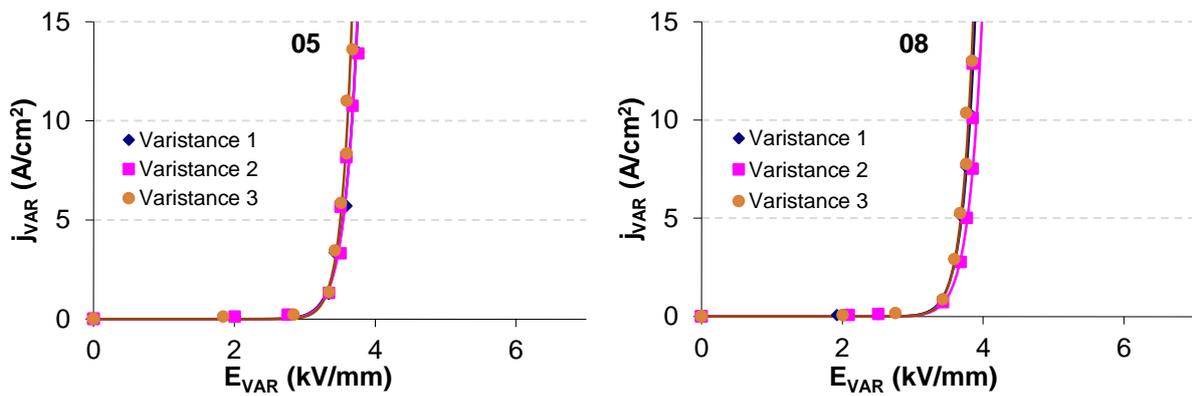


Figure 56 : Courbes $j(E)$ des varistances des expériences 5 et 8

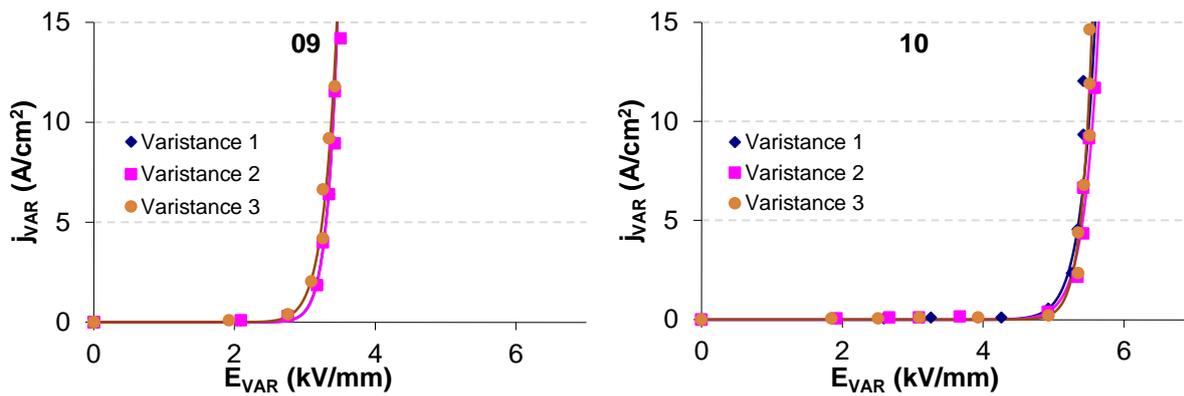


Figure 57 : Courbes $j(E)$ des varistances des expériences 9 et 10

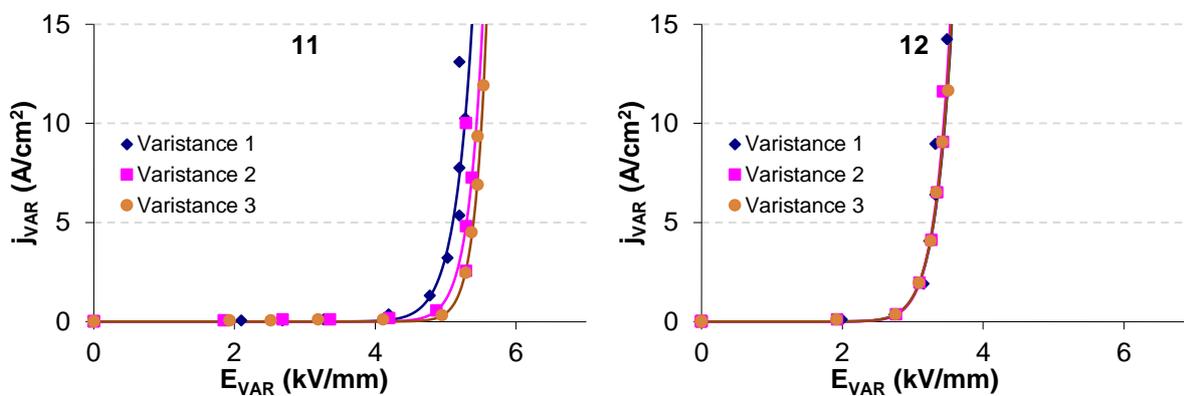


Figure 58 : Courbes $j(E)$ des varistances des expériences 11 et 12

5 Bibliographie

- [1] D. CHORON, S. MARINEL, B. PINTAULT, S. BEAUDET-SAVIGNAT and R. MACAIGNE, "Construction of master sintering curves to understand the effect of Na addition on ZnO-based varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 15, pp. 4195-4202, Dec 2015.
- [2] H. SU and D. L. JOHNSON, "Master sintering curve: a practical approach to sintering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, no. 12, pp. 3211-3217, 10 Oct. 1996.
- [3] J. D. HANSEN, R. P. RUSIN, M.-H. TENG and D. L. JOHNSON, "Combined-stage sintering model," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 5, pp. 1129-1135, May 1992.
- [4] D. L. JOHNSON, "Finding and utilizing the Master Sintering Curve," in *Proceedings of Sintering 2003*, Philadelphia, 2003.
- [5] K. G. EWUSK and D. T. ELLERBY, "Analysis of nanocrystalline and microcrystalline ZnO sintering using Master Sintering Curves," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 2003-2009, June 2006.
- [6] M.-Y. CHU, M. N. RAHAMAN, L. C. De JOGHE and R. J. BROOK, "Effect of heating rate on sintering and coarsening," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 6, pp. 1217-1225, June 1991.
- [7] T. SENDA and R. C. BRADT, "Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 1, pp. 106-114, Jan. 1990.
- [8] W. SHAO, S. CHEN, D. LI, H. CAO and S. ZHANG, "Construction of the master sintering curve for submicron size α -Al₂O₃ based on non-isothermal sintering containing lower heating rates only," *Materials Science-Poland*, vol. 27, no. 1, pp. 97-107, 2009.
- [9] J. P. GUHA, Š. KUNEJ and D. SUVOROV, "Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 2, pp. 911-918, Jan 2004.
- [10] M. PEITEADO, Y. IGLESIAS and A. C. CABALLERO, "Sodium impurities in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ based varistors," *Ceramics International*, vol. 37, no. 3, pp. 819-824, April 2011.
- [11] S. J. LOCKWOOD, "Restart of the chemical process for the fabrication of ZnO varistors for ferroelectric neutron generator power supplies," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2005.
- [12] P. SCHIMMERLING, J.-C. SISSON and A. ZAÏDI, *Pratique des plans d'expériences*, Paris: Lavoisier, Tech & Doc, 1998.
- [13] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Sintering schedule and sample geometry effects on the electrical and physical properties of high field varistor materials," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [14] M. PEITEADO, "Doping of ZnO with Mn or Co: Two different behaviours for the same synthesis approach," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 49, no. 1, pp. 53-60, 2010.

- [15] T. J. GARINO and M. A. RODRIGEZ, "The Effect of Composition, Temperature and Sample Size on the Sintering of Chem-Prep High Field Varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2007.
- [16] R. G. DOSCH, B. A. TUTTLE and R. A. BROOKS, "Chemical preparation and properties of high-field zinc oxide varistors," *Journal of Materials Research*, vol. 1, no. 1, pp. 90-99, Jan./Feb. 1986.
- [17] T. J. GARINO, B. A. TUTTLE, M. S. HARRINGTON and J. L. YIO, "Sintering studies on high field varistors," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1989.
- [18] T. K. GUPTA, "Applications of zinc oxide varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817-1840, July 1990.
- [19] E. OLSSON and G. L. DUNLOP, "Characterization of individual interfacial barriers in ZnO varistor material," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 8, pp. 3666-3675, 15 Oct 1989.
- [20] I. GUY, "Elaboration et caractérisation de poudres et de varistances à base d'oxyde de zinc dopé," Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995.

Chapitre 4

Élaboration de varistances à fort champ de seuil par frittage sous micro-ondes : faisabilité et perspectives

Ce chapitre traite de l'étape de frittage par micro-ondes des poudres céramiques dont l'élaboration est détaillée au chapitre 2. Tous les échantillons utilisés au cours de cette étude sont issus du même lot que ceux des expériences de frittage en four conventionnel, présentées au chapitre précédent. La synthèse de l'oxyde de zinc dopé et l'ajout de l'oxyde de bismuth ont été effectués par la société EnerCat ; puis l'étape d'ajout du sodium a été réalisée au CEA Le Ripault par lyophilisation de la poudre à base de $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ en présence d'oxalate de sodium.

Cette étude vise à évaluer la faisabilité et l'intérêt d'un frittage par micro-ondes pour l'élaboration de varistances à fort champ de seuil. Du fait de sa nature semi-conductrice, l'oxyde de zinc est sensible aux deux composantes du champ électromagnétique. Dans un premier temps, l'influence du mode de résonance (champ électrique ou champ magnétique majoritaire) sur la capacité au frittage de ce matériau est abordée. Puis deux séries d'expériences sont conduites, l'une portant sur les effets produits par la modification de la température de palier, la seconde portant sur l'influence de la durée du palier.

1 Mise en forme des échantillons

Les échantillons utilisés pour cette étude sont mis en forme de façon identique à ceux présentés dans le chapitre précédent (§ 2.4, p. 99), sans liant, par pressage isostatique à froid sous une pression de 100 MPa pendant une minute. Les échantillons obtenus sont approximativement cylindriques, mesurant de 26 à 27 mm de diamètre et de 29 à 31 mm de hauteur, pour une masse d'environ 50 g. Les densités à cru mesurées géométriquement sont comprises entre 2,8 et 3. Compte-tenu de l'imprécision de mesure imposée par une géométrie mal définie (cf. figure 1), cet écart est attribué à l'erreur de mesure et les densités en crue des échantillons sont considérées comme identiques.

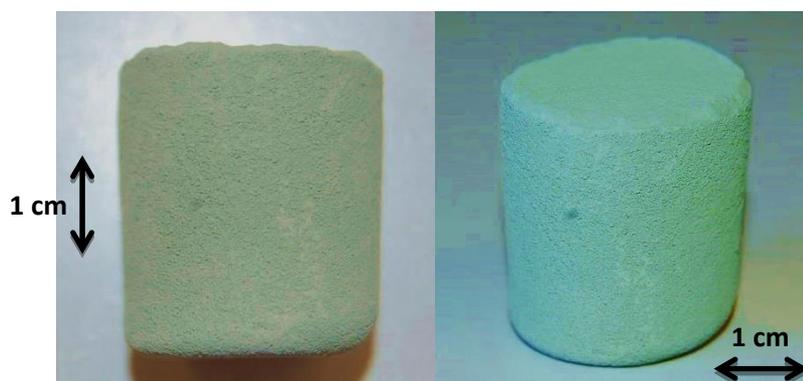


Figure 1 : Photos d'une céramique crue avant frittage

2 Détails expérimentaux

Le fonctionnement du dispositif expérimental a été détaillé au Chapitre 2, (§ 2.2.2, p. 52). En fonction des conditions de résonance de la cavité micro-ondes, le matériau peut être majoritairement soumis à la composante électrique (**E**) du champ électromagnétique ou à sa composante magnétique (**H**).

Cheng *et al.* [1] indiquent que le chauffage de l'oxyde de zinc pur est très rapide sous champ électrique, alors que l'élévation de température est très difficile sous champ magnétique. Toutefois, les expériences de frittage de varistances à base d'oxyde de zinc de Savary *et al.* [2] sont exclusivement réalisées sous champ magnétique. Il est à noter que la présence d'ajouts dans les varistances doit donc participer au bon couplage des échantillons traités sous champ magnétique par Savary *et al.*

Les effets des deux modes de résonance sur le frittage du matériau étudié ont donc été évalués. Les premiers essais de frittage ont été réalisés sous champ électrique, puis ont été suivis d'essais sous champ magnétique.

Les premiers essais, notés ME 1 à 3, ont été conduits dans un four fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz, de loin la plus utilisée dans la littérature pour de nombreux domaines d'application [1, 2, 3, 4, 5], et donc bien maîtrisée au laboratoire. Pour cette fréquence, la cavité est tout juste assez grande pour accueillir des échantillons crus aux dimensions utilisées.

À l'issue du traitement thermique effectué dans ces conditions, les échantillons sont tous fortement fissurés (cf. figures 2 et 3).

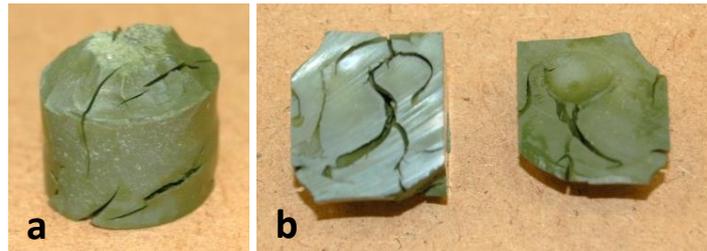


Figure 2 : Céramique ME 1 après chauffage à 900 °C sous champ électrique de 2,45 GHz vues avant (a) et après (b) découpe

De plus, de fortes hétérogénéités de densité sont visibles sur certains échantillons, comme par exemple la céramique ME 2 de la figure 3: les zones claires étant moins denses que les zones sombres, la marque sombre au centre de l'échantillon (figure 3a) et le retrait plus prononcé à cet endroit (figure 3b) indiquent une densification plus importante lorsqu'on se rapproche de l'axe central de la cavité, le long duquel le champ électrique est le plus intense [1].

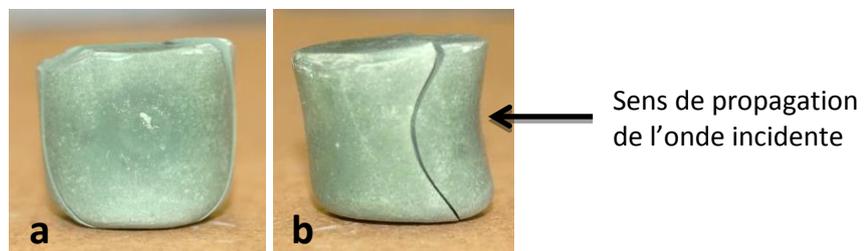


Figure 3 : Céramique ME 2 après chauffage à 750 °C sous champ électrique de 2,45 GHz vue dans l'axe de propagation de l'onde (a) vue perpendiculairement à l'axe de propagation de l'onde (b)

L'état de fissuration important et les hétérogénéités de densité pour ces échantillons frittés sous champ électrique (cf. figures 2 et 3) pourraient être dus à une mauvaise répartition du champ électrique dans le matériau, liée à la taille importante des échantillons par rapport à la cavité.

Par la suite, les essais ont été réalisés dans un four disposant d'un générateur à 915 MHz, donc d'une longueur d'onde plus importante (436 mm) et d'une cavité de plus grande taille. Ce dispositif dispose ainsi d'une « zone homogène » plus importante qui permet une meilleure répartition du champ électromagnétique dans le matériau et donc une amélioration de l'intégrité des échantillons après frittage.

3 Importance du mode de résonance sélectionné

3.1 Frittage sous champ électrique

Suite au changement de four, une amélioration de l'homogénéité et une diminution de la fissuration ont été notées. Cependant, dans la plupart des cas, les céramiques frittées présentent tout de même une fissuration circulaire, visible pour trois des quatre échantillons présentés en figure 4.

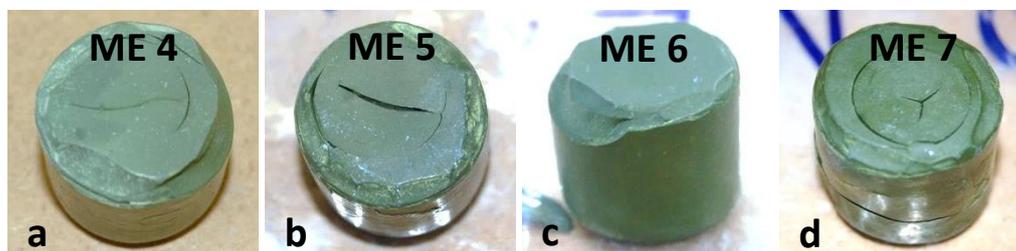


Figure 4 : Céramiques ME 4 à 7 après chauffage de 15 minutes à 800 (a), 850 (b), 900 (c) et 950 °C (d) sous champ électrique de 915 MHz

Après usinage, la céramique ME 6 chauffée à 900 °C (figure 4c) révèle également une importante fissuration interne.

Cette fissuration circulaire est donc observable quels que soient les cycles thermiques investigués (en annexe, p. 167), dont les paramètres sont reportés dans le tableau 1. Les vitesses moyennes de montée et de descente du tableau 1 sont estimées par régression linéaire entre 350 °C et la température de palier.

Référence	Température (°C)	Durée de palier (min)	Rampes moyenne (°C/h)	
			montée	descente
ME 4	800	15	960	-1360
ME 5	850	15	940	-1190
ME 6	900	15	350	-910
ME 7	950	15	290	-490

Tableau 1 : Paramètres des cycles de frittage effectués sous champ électrique de 915 MHz

Cette géométrie particulière de la fissuration est attribuée à une distribution de température hétérogène au sein de la pièce. Du fait d'un fort couplage entre l'oxyde de zinc et la composante électrique du champ [1], le chauffage volumique du matériau – couplé à un refroidissement de surface assez marqué – s'accompagne d'une température plus élevée au centre de la pièce qu'en périphérie. Le matériau densifie donc plus rapidement au centre, ce qui pourrait provoquer des contraintes mécaniques entre le cœur et la surface de ce dernier. Une différence de vitesse de densification suffisamment importante pourrait donc être à l'origine de cette fissuration circulaire.

3.2 Frittage sous champ magnétique

Compte-tenu des difficultés rencontrées sous champ électrique, des essais de frittage sous champ magnétique ont été réalisés. Quels que soient les paramètres d'élaboration, les matériaux obtenus – présentés en figure 5 – semblent parfaitement homogènes et ne présentent aucune trace de fissuration. Les conditions d'élaboration de ces céramiques sont reportées dans le tableau 2 et les enregistrements des cycles sont présentés en annexe (p. 168).

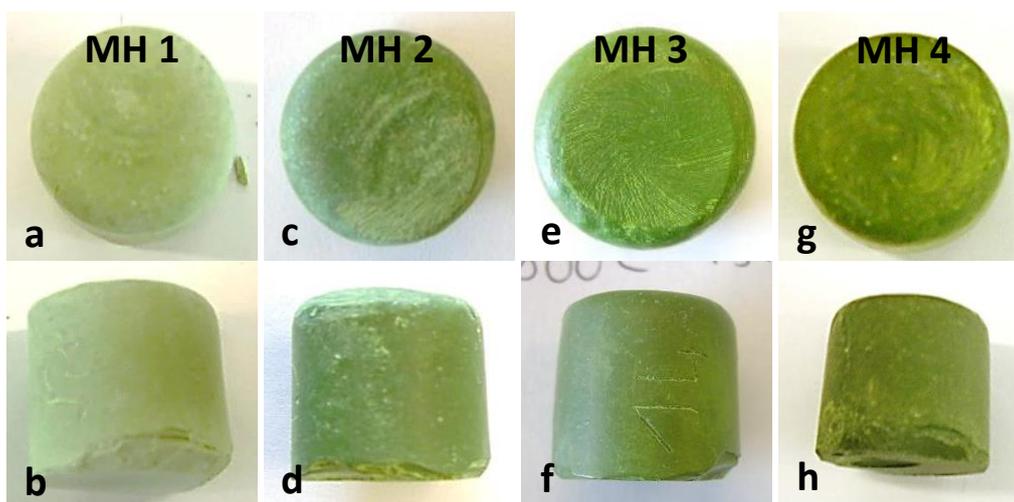


Figure 5 : Céramiques après chauffage de 15 minutes à 700 (a, b), 750 (c, d), 800 (e, f) et 850 (g, h) sous champ magnétique de 915 MHz

Ce mode de chauffage permet ainsi d'obtenir beaucoup plus facilement des céramiques de grande taille sans fissuration, donc usinables.

Référence	Température (°C)	Durée de palier (min)	Rampes moyenne (°C/h)	
			montée	descente
MH 1	700	15	1470	-1510
MH 2	750	15	1600	-1580
MH 3	800	15	1750	-1620
MH 4	850	15	1750	-1610
MH 5	800	30	1480	-1660
MH 6	800	60	1510	-1540

Tableau 2 : Paramètres des cycles de frittage effectués sous champ magnétique de 915 MHz

3.3 Comparaison structurale

Du fait de la quantité importante de fissures dans les lots frittés sous champ électrique, il n'a pas été possible de les usiner et leurs caractéristiques électriques sont donc indéterminées. La comparaison entre les deux modes se limite donc aux densités des céramiques et aux phases cristallines qui les constituent.

3.3.1 Analyse des phases cristallines

Pour tous les échantillons d'une même série, les diffractogrammes sont similaires, quelles que soient les températures et les durées de palier appliquées. Les figures 6 et 7 montrent donc les diffractogrammes des échantillons ME 4 et MH 3, chauffés 15 minutes à 800 °C sous champ électrique et magnétique respectivement.

Le diffractogramme de la céramique ME 4 (figure 6) indique que les phases obtenues après frittage 15 minutes à 800 °C sous champ électrique sont similaires à celle des céramiques frittées en four conventionnel, présentées au chapitre 3 (§ 2.5.1, p. 100). La phase majoritaire (indexée en rouge) est l'oxyde de zinc hexagonal (01-070-8070) et la phase secondaire (indexée en vert) est l'oxyde mixte $ZnBi_{38}O_{58}$ (00-042-0183). Aucune raie attribuable à la phase spinelle $Zn_{1,6}Mn_{1,4}O_4$ (04-013-4176) n'a toutefois pu être observée.

Cette différence de composition cristalline pourrait être liée à un chauffage préférentiel de l'oxyde de bismuth, minoritaire, par la composante magnétique du champ [6], impliquant un chauffage hétérogène du matériau, différent de celui obtenu en four conventionnel. Des diffractogrammes

similaires sont obtenus pour les autres cycles thermiques, dont la température de palier est comprise entre 750 et 950 °C.

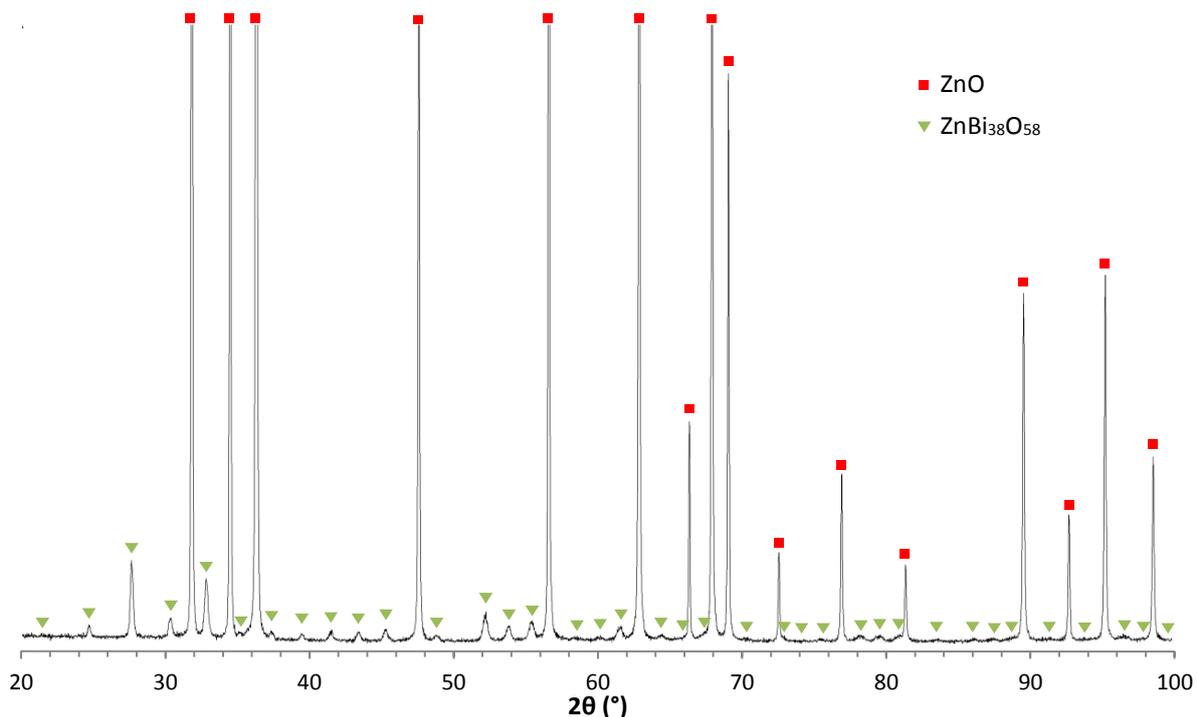


Figure 6 : Diffractogramme de la céramique ME 4, chauffée 15 minutes à 800 °C sous champ électrique

En revanche, même si la phase constituant principalement les céramiques frittées sous champ magnétique (figure 7) est également l'oxyde de zinc (indexée en rouge), la phase secondaire (indexée en bleu) est composée d'oxyde de bismuth quadratique β - Bi_2O_3 (00-027-0050), présent dans la poudre avant frittage. Une raie située vers $2\theta = 29^\circ$ (indexée en orange) pourrait correspondre à une phase quadratique d'oxyde de bismuth sous-oxydé $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ (00-027-0051).

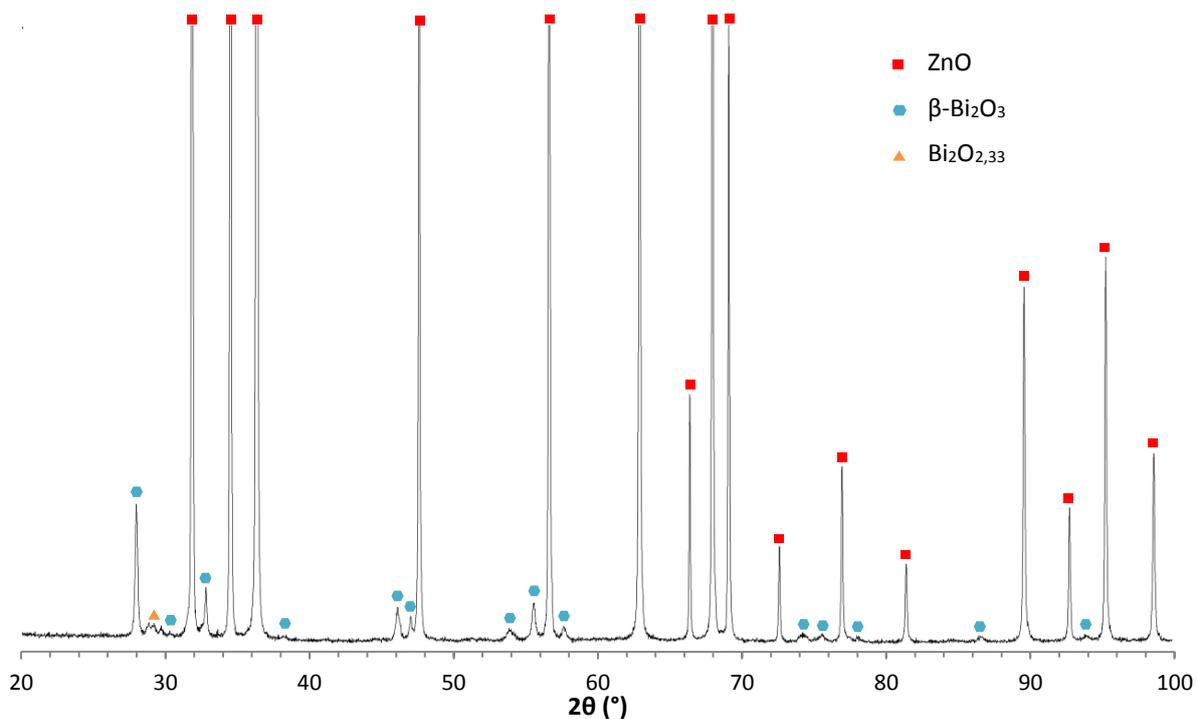


Figure 7 : Diffractogramme de la céramique MH 3, chauffée 15 minutes à 800 °C sous champ magnétique

De même que précédemment, aucune modification des phases n'est observée dans les gammes de température et de durée de palier étudiées (de 700 à 850 °C et de 15 à 60 minutes).

Ces phases pourraient indiquer une mauvaise réactivité des constituants au cours du frittage, puisque la phase mixte entre les oxydes de zinc et de bismuth n'est pas identifiée.

Cette variation pourrait être due à deux facteurs : le changement de mode de chauffage et la modification des vitesses de montée en température. En effet les rampes utilisées sont très différentes : celles des chauffages sous champ électrique sont comprises entre 250 et 1000 °C/h (cf. tableau 1), alors que celle des chauffages sous champ magnétique sont comprises entre 1450 et 1800 °C/h (cf. tableau 2).

Afin d'évaluer l'influence de la rampe, des essais complémentaires de frittage sous champ magnétique ont été effectués avec des vitesses de montée en température beaucoup plus faibles, (environ 300 °C/h). Un diffractogramme caractéristique de ces échantillons est représenté en figure 8 : il indique la présence des deux phases ZnO et $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ et est donc similaire à celui de la figure 6, représentant les céramiques frittées sous champ électrique à vitesse de montée en température plus modérée.

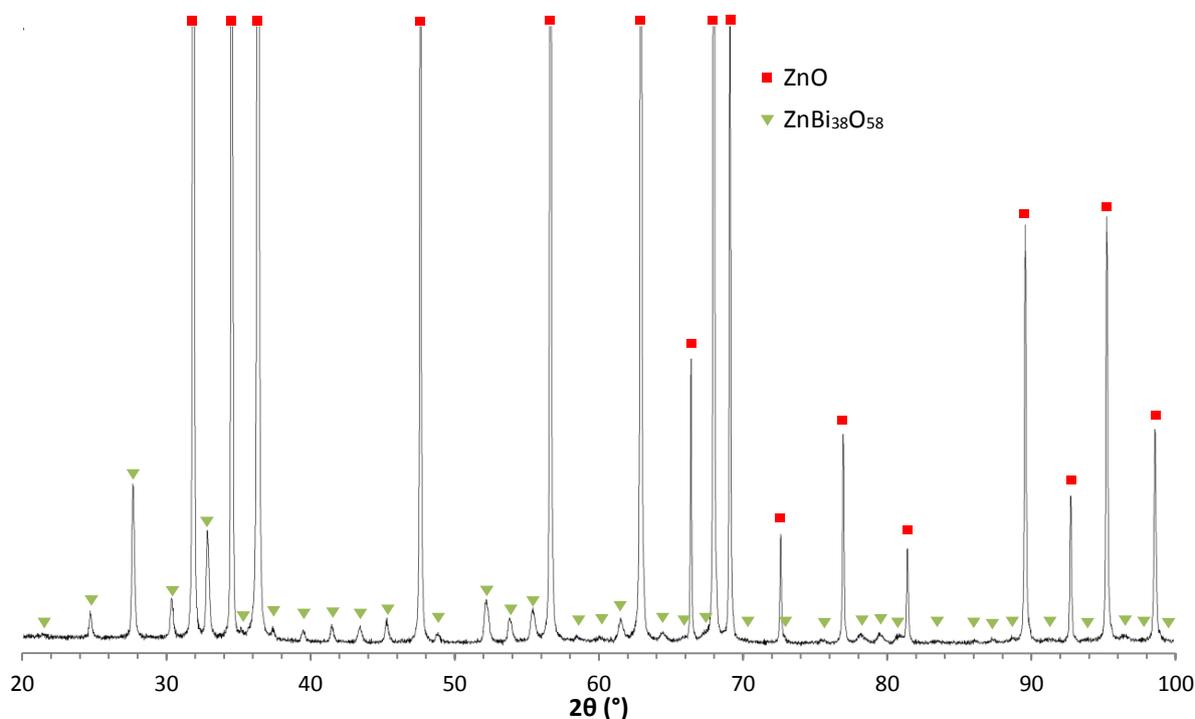


Figure 8 : Diffractogramme représentatif des céramiques chauffées sous champ magnétique à faible vitesse de montée. Échantillon chauffé à 200 °C/h, puis pendant 15 minutes à 800 °C

La différence de microstructure observée n'est ainsi pas attribuée à l'effet du mode de chauffage (**E** ou **H**), mais est probablement liée aux rampes de montée imposées aux échantillons. Un cycle de chauffage avec une montée en température très rapide ne semble donc pas favorable à l'homogénéisation chimique du matériau et à l'obtention des phases thermodynamiquement stables.

3.3.2 Densité

La densité des échantillons – mesurée par la méthode d'Archimède, présentée au chapitre 2 (§ 3.7, p. 58) – est indiquée dans le tableau 3.

Référence	Fréquence	Champ	Température de palier (°C)	Durée du palier (min)	Densité	
ME 1	2,45 GHz	Électrique	900	15	5,47	96,5%
ME 2	2,45 GHz	Électrique	750	15	4,94	87,2%
ME 3	2,45 GHz	Électrique	800	15	5,18	91,3%
ME 4	915 MHz	Électrique	800	15	5,24	92,3%
ME 5	915 MHz	Électrique	850	15	5,44	96,0%
ME 6	915 MHz	Électrique	900	15	5,53	97,6%
ME 7	915 MHz	Électrique	950	15	5,60	98,8%
MH 1	915 MHz	Magnétique	700	15	5,31	93,7%
MH 2	915 MHz	Magnétique	750	15	5,51	97,2%
MH 3	915 MHz	Magnétique	800	15	5,54	97,8%
MH 4	915 MHz	Magnétique	850	15	5,60	98,8%
MH 5	915 MHz	Magnétique	800	30	5,60	98,7%
MH 6	915 MHz	Magnétique	800	60	5,63	99,2%

Tableau 3 : Densité des céramiques frittées par micro-ondes

L'évolution de la densité en fonction de la température de palier est représentée en figure 9 pour les lots ayant subi un palier de 15 minutes. Ce graphique nous permet d'avoir une vue globale de l'effet de la température de palier sur la densification, mais il faut garder à l'esprit que les cinétique de chauffe peuvent varier d'un point à un autre et que les résultats sont à interpréter avec prudence.

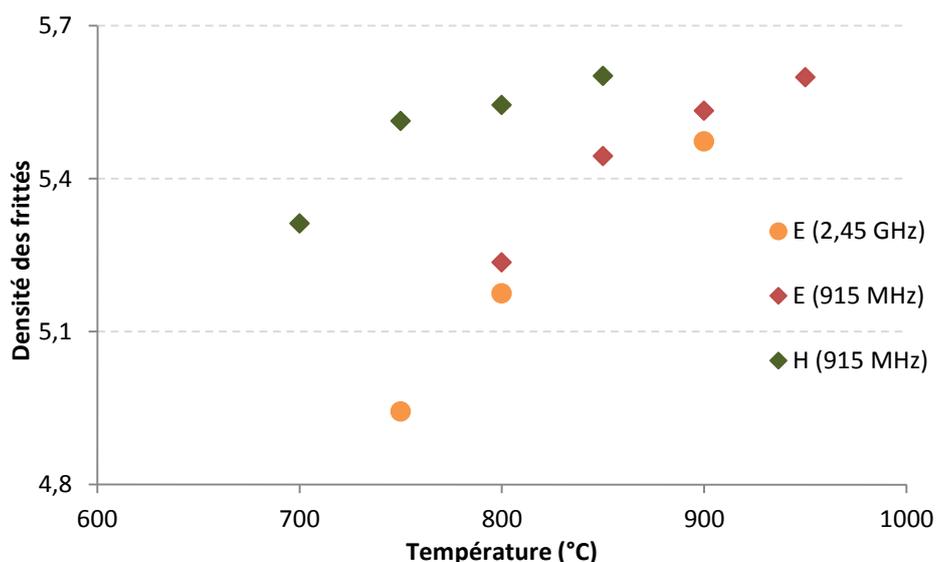


Figure 9 : Évolution de la densité en fonction de la température pour des paliers de 15 minutes dans différentes configurations de cavité micro-ondes

Concernant les échantillons frittés sous champ électrique, on note un léger écart entre les valeurs de densité obtenues dans les fours de 2,45 GHz et 915 MHz. Toutefois, compte-tenu de l'imprécision de la mesure de densité du fait de la forte fissuration des lots frittés dans ces conditions, cet effet n'est pas considéré comme significatif. La densité évolue fortement entre 750 et 850 °C, puis elle croît plus lentement jusqu'à 950 °C.

De même, sous champ magnétique, la densité évolue fortement entre 700 et 750 °C, et s'accroît beaucoup plus lentement entre 750 et 850 °C.

Il est intéressant de noter que les fortes densités sont atteintes avec environ 100 °C d'écart entre les deux modes de résonance : des densités de 5,54 et 5,60 sont atteintes à 800 et 850 °C sous champ magnétique et à 900 et 950 °C sous champ électrique. D'une façon plus générale les densités obtenues à température équivalente sont beaucoup plus élevées sous champ **H** que sous champ **E**. Ce comportement suggère que, sous champ magnétique, une force motrice supplémentaire puisse intervenir.

4 Étude paramétrique du frittage sous champ magnétique

Compte-tenu de la difficulté à obtenir des échantillons usinables par frittage sous champ électrique, seuls les échantillons frittés sous champ magnétique sont étudiés par la suite : leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés électriques sont discutées en fonction de deux paramètres des cycles de frittage : la température et la durée du palier.

Par ailleurs, les phases cristallines de ces céramiques étant inattendues (cf. figure 7, p. 143), l'influence d'un traitement thermique de recuit à basse température sur les phases cristallines en présence et les propriétés électriques sera évaluée.

En complément de ces expériences, un essai de frittage en four conventionnel à vitesse de montée en température élevée (1000 °C/h) est également réalisé. Ses caractéristiques seront analysées de façon identique à celles des céramiques frittées sous micro-ondes.

4.1 Influence d'un recuit après frittage

Une température de recuit de 600 °C a été choisie car elle est inférieure de 20 °C à la température de fusion de l'oxyde de bismuth en présence de sodium (620 °C), indiquée par l'analyse DSC présentée au chapitre 3 (figure 8, p. 88).

Le traitement thermique est effectué avec une vitesse de montée de 600 °C/h et une descente libre. Trois varistances par échantillons sont usinées : un recuit de 30 minutes est réalisé sur l'une et un recuit d'une heure est effectué sur une autre, la dernière ne subissant aucun recuit et servant de référence.

Cette méthode permet de mesurer les propriétés électriques des varistances sur un seul essai par varistance. L'objectif est de s'affranchir des éventuelles dégradations liées aux fortes densités de courant utilisées lors des tests électriques, car elles sont susceptibles d'impacter la fiabilité des tests suivants.

4.2 Comparaison avec le frittage conventionnel

Afin d'essayer de faire le lien entre les essais de frittage sous champ magnétique et les résultats du plan d'expériences obtenus en frittage conventionnel, un échantillon a été fritté en four conventionnel selon un cycle dit « rapide » : il est chauffé à 800 °C pendant 18 minutes, avec une vitesse de montée de 1000 °C/h. La descente en température est laissée libre.

Malgré la forte vitesse de montée et la faible durée de palier, l'échantillon est intègre (figure 10).



Figure 10 : Céramique après frittage conventionnel de 18 minutes à 800 °C avec une montée de 1000 °C/h

Les caractéristiques de cet essai sont présentées en même temps que celles des essais de frittage par micro-ondes, sous la référence « CV-R ».

Toutefois, il convient de rappeler que le pyromètre utilisé pour les mesures de température lors des expériences micro-ondes n'a pas été re-calibré avant d'effectuer ces essais et que la température indiquée peut donc varier d'une cinquantaine de degrés, au maximum, par rapport à la température réelle du matériau. Toute comparaison entre les cycles thermiques des deux modes discutés ici (micro-ondes **H** et conventionnel) devra donc être prise avec précaution.

4.3 Résultats de caractérisation : structure et propriétés électriques

Les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X et par mesure des densités, des distributions de taille de grain et des propriétés électriques du matériau (champ de seuil et coefficient de non-linéarité).

Les trois premières caractéristiques sont d'ordre structural. Parmi celles-ci, seule la composition cristalline sera caractérisée avant et après recuit, les autres seront mesurées avant recuit et sont considérées comme invariantes au cours de celui-ci du fait de la faible température de traitement thermique.

Comme indiqué au paragraphe 4.1, les propriétés électriques sont mesurées après usinage de trois varistances par céramique : la première est caractérisée sans recuit, la seconde après un recuit de 30 minutes à 600 °C et la troisième après un recuit d'une heure à 600 °C.

4.3.1 Analyse des phases cristallines

Comme mentionné précédemment (§ 3.3.1, p. 142), les céramiques traitées avec des montées en températures de l'ordre de 1450 à 1800 °C/h comportent des phases cristallines très différentes de celles observées pour des traitements thermiques effectués à plus basse vitesse.

Avant recuit, la phase principale de ce matériau est l'oxyde de zinc hexagonal (01-070-8070), mais l'oxyde mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ (00-042-0183) n'est pas détecté : seules deux phases quadratiques $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (00-027-0050) et $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ (00-027-0051) sont indexées.

De plus, seule la vitesse de montée en température semble avoir un effet sur les phases cristallines du matériau, car aucune modification liée aux autres paramètres de traitement thermique (température et durée de palier) n'est notée.

L'effet des deux recuits de 30 minutes et une heure à 600 °C est indiqué dans les figures 11 et 12, présentées ci-après.

À l'issue des 30 minutes de recuits à 600 °C (figure 11), la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ métastable s'est essentiellement recristallisée en $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique (00-027-0053), stable à température ambiante. Quelques raies sont attribuées à la phase mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$, qui pourrait donc commencer à se former. Un diffractogramme similaire est obtenu après une heure de recuit (figure 12), indiquant que le matériau n'évolue plus significativement au-delà de 30 minutes de recuit à 600 °C.

Ces traitements thermiques de recuit ne semblent donc pas suffisants pour permettre l'obtention des phases cristallines thermodynamiquement stables, répertoriées dans le diagramme de phase présenté au chapitre précédent (figure 7, p. 87) et observées dans les échantillons chauffés à des vitesses plus modérées. Ces différences pourraient avoir un impact sur les propriétés fonctionnelles des varistances.

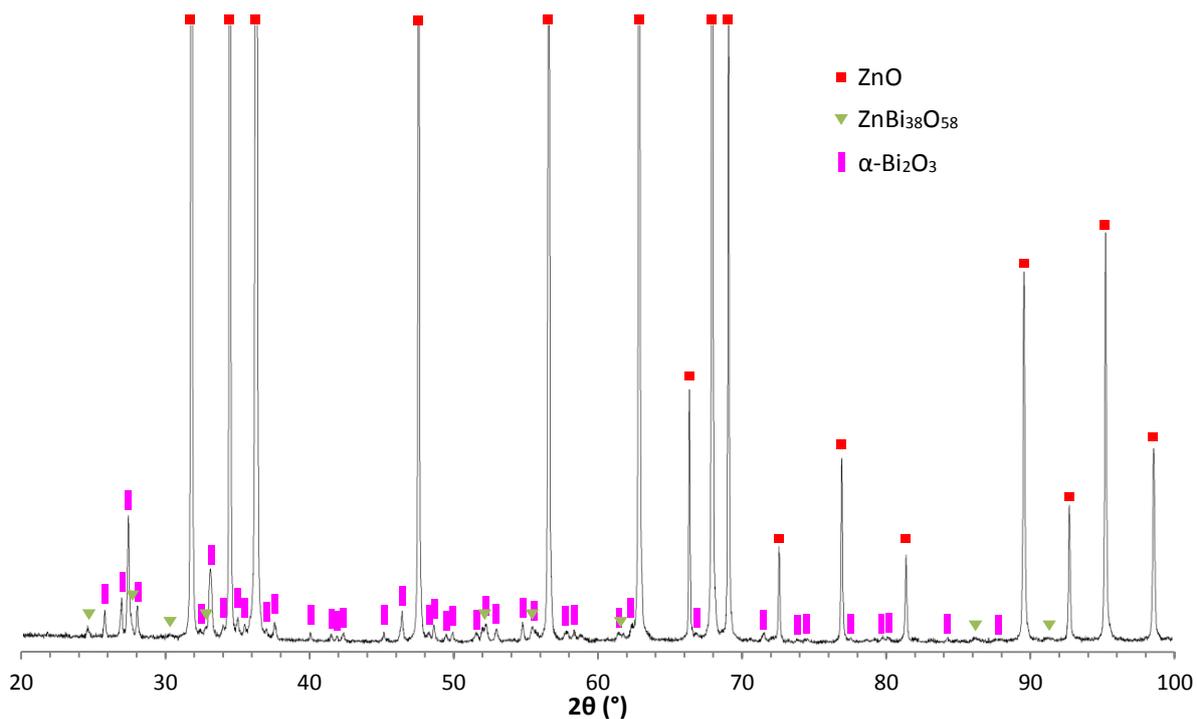


Figure 11 : Diffractogramme après 30 minutes de recuit à 600 °C de la céramique MH 3 chauffée 15 minutes à 800 °C sous champ magnétique

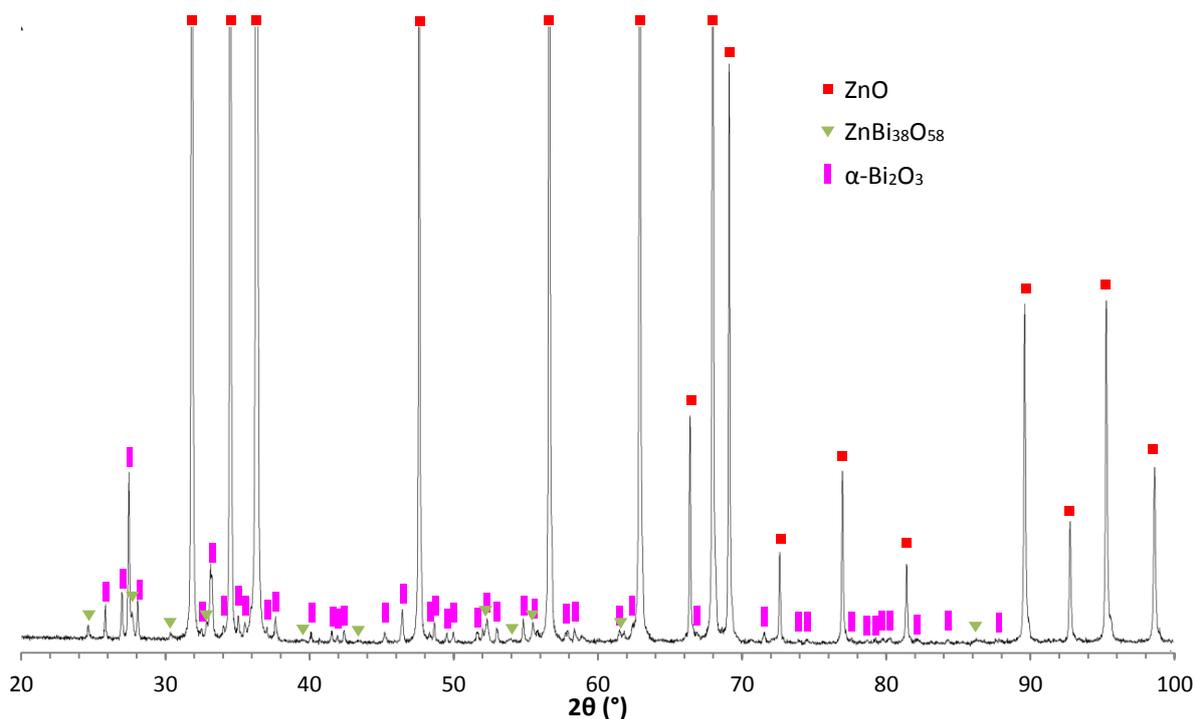


Figure 12 : Diffractogramme après une heure de recuit à 600 °C de la céramique MH 3 chauffée 15 minutes à 800 °C sous champ magnétique

Par ailleurs, l'échantillon CV-R (figure 13) – chauffé à 1000 °C/h jusqu' à 800 °C où il est maintenu 18 minutes– possède des phases similaires à celles observées dans les céramiques chauffées plus lentement en four conventionnel, y compris le spinelle mixte $Zn_{1,6}Mn_{1,4}O_4$ (04-013-4176).

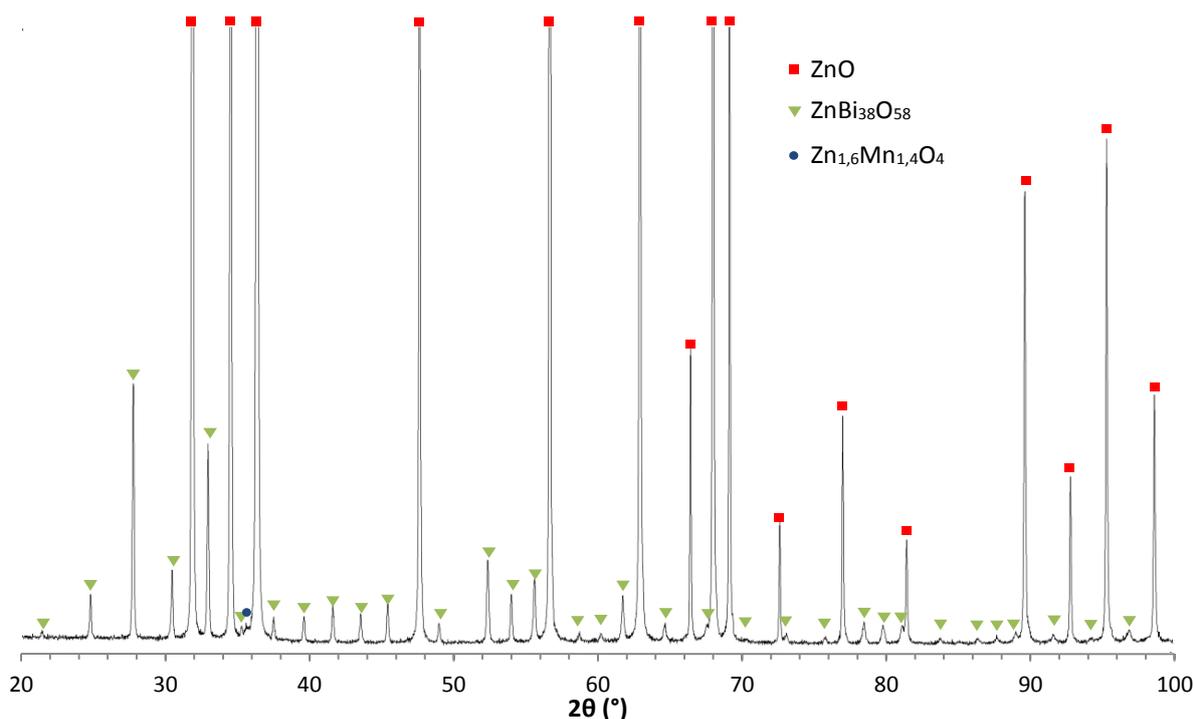


Figure 13 : Diffractogramme de la céramique CV-R frittée en four conventionnel à 1000 °C/h, puis 18 minutes à 800 °C (avant recuit)

Du fait de la stabilité des phases cristallines présentes à l'issue du frittage, les recuits à 600 °C de l'échantillon CV-R ne modifient pas les diffractogrammes.

Ce diffractogramme tend à confirmer l'influence de la vitesse de montée en température : une cinétique de chauffage de 1000 °C/h reste suffisamment lente pour permettre l'obtention des phases thermodynamiquement stables (ZnO et ZnBi₃₈O₅₈).

Inversement, pour des vitesses de l'ordre de 1500 °C/h (chauffage micro-ondes sous champ magnétique), les phases obtenues ne sont pas stables : elles évoluent lors des recuits à basse température, mais sans atteindre les phases cristallines thermodynamiquement stables.

4.3.2 Densité

La densité de chaque céramique est mesurée avant recuit par la méthode d'Archimède, détaillée au chapitre 2 (§ 3.7, p. 58). Les densités absolues et relatives sont présentées dans le tableau 4. Elles sont comprises entre 5,31 et 5,63, soit 93,7 et 99,2 % de la densité théorique calculée au chapitre 2 (§ 3.7.1, p. 58), sur la base de la composition avant frittage. Ces extrema sont mesurés pour les essais MH 1 et MH 6, respectivement chauffés 15 minutes à 700 et une heure à 800 °C.

Malgré sa température de palier de 800 °C, l'échantillon CV-R fritté en four conventionnel présente la densité finale la plus faible : 5,28, soit 93,1 % de la densité théorique.

La densité de chaque varistance, mesurée géométriquement après usinage, est également indiquée dans ce tableau : pour une même expérience, les trois valeurs sont proches les unes des autres, sauf pour l'échantillon chauffé 15 minutes à 700 °C (MH 1) qui présente des disparités significatives. L'homogénéité de densification atteinte est donc considérée comme satisfaisante dès 750 °C.

Par ailleurs, du fait des incertitudes de mesure sur les dimensions des varistances, l'incertitude sur leur densité géométrique est évaluée à 0,03 au chapitre précédent (§ 2.5.2, p. 101). Or l'écart entre les densités géométriques des varistances et la densité hydrostatique de la céramique correspondante est de cet ordre de grandeur pour la majorité des échantillons. On peut donc

considérer comme équivalentes les densités mesurées par ces deux méthodes : dans la suite de ce travail, les deux grandeurs sont utilisées, en fonction du besoin.

Référence	Température de palier (°C)	Durée du palier (min)	Densité des céramiques		Densité des varistances
MH 1	700	15	5,31	93,7%	5,33
					5,41
					5,30
MH 2	750	15	5,51	97,2%	5,54
					5,50
					5,51
MH 3	800	15	5,54	97,8%	5,58
					5,55
					5,57
MH 4	850	15	5,60	98,8%	5,60
					5,59
					5,59
MH 5	800	30	5,60	98,7%	5,60
					5,61
					5,59
MH 6	800	60	5,63	99,2%	5,62
					5,58
					5,60
CV-R	800	18	5,28	93,1%	5,30
					5,31
					5,28

Tableau 4 : Densités des échantillons chauffés sous champ H

L'influence de la température de palier (pour une durée de 15 minutes) sur la densité des céramiques est représentée en figure 14.

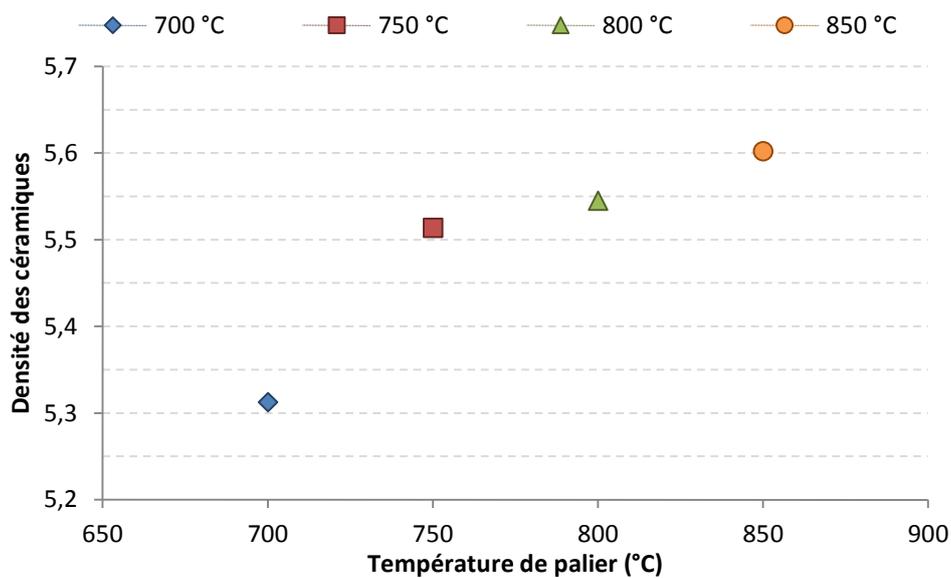


Figure 14 : Évolution de la densité des céramiques en fonction de la température du palier de 15 minutes

Une forte densification est observée entre 700 et 750 °C : entre ces deux températures, la densité augmente de 5,3 à 5,5 (soit 93 à 97 % de D_{Th}). L'évolution de la densité au-delà de 750 °C est plus faible : une augmentation de 100 °C (palier à 850 °C) est nécessaire pour atteindre une densité de 5,6 (soit 99 % de D_{Th}).

L'influence de la durée du palier (800 °C) sur la densité des céramiques est représentée en figure 15. L'allongement du palier de 15 à 30 minutes permet d'accroître légèrement la densité de 5,5 à 5,6 (soit 98 à 99 % de D_{Th}). Puis, compte-tenu de la forte densité déjà atteinte, son évolution ralentie fortement : l'allongement du palier de 30 minutes à 1 heure n'impacte pas la densité finale de façon significative.

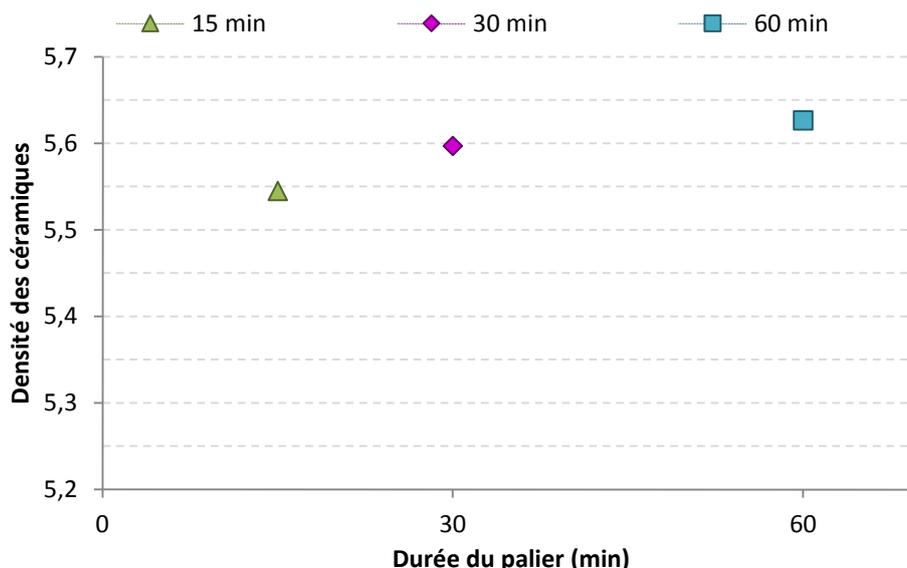


Figure 15 : Évolution de la densité des céramiques en fonction de la durée du palier à 800 °C

Il est à noter que la même gamme de densité est obtenue à l'issue d'un palier de 15 minutes à 850 °C et d'un palier de 30 minutes à 800 °C.

Compte-tenu de la faible durée des cycles de frittage (inférieure à 2 h pour le cycle le plus long), le frittage sous micro-ondes permet d'obtenir rapidement des densités supérieures à 5,5 (97 % de D_{Th}) pour une température de 750 °C, contrairement au frittage conventionnel qui nécessite des durées de palier de 11 à 12 h à 750 °C (courbes d'iso-densité du chapitre 3 : figure 24, p. 107).

Les échantillons frittés sous micro-ondes présentent tous des densités beaucoup plus élevées que celles des échantillons frittés lors du plan d'expériences, présenté au chapitre 3 (§ 2.5.2, p. 101). Les mécanismes de densification mis en œuvre au cours de ce type de frittage sont certainement différents de ceux prenant place au cours d'un frittage conventionnel : ils semblent plus efficaces, peut-être du fait du chauffage volumique des micro-ondes. Cette discussion mériterait évidemment d'être approfondie, mais ne l'a pas été car il ne s'agissait pas de l'objet principal de cette étude.

4.3.3 Observations microstructurales

Des micrographies par électrons rétrodiffusés à faible grandissement ($\times 1\,000$) ont été enregistrées pour les six lots frittés sous champ magnétique, polis puis attaqués thermiquement. Elles sont présentées en annexe (p. 169 à 171), de même qu'une micrographie de l'essai CV-R (p. 172), traité de façon identique.

Pour rappel, les échantillons MH 1 et CV-R sont chauffés 15 et 18 minutes à 700 et 800 °C, respectivement sous champ **H** et en mode conventionnel. Ils présentent une porosité importante,

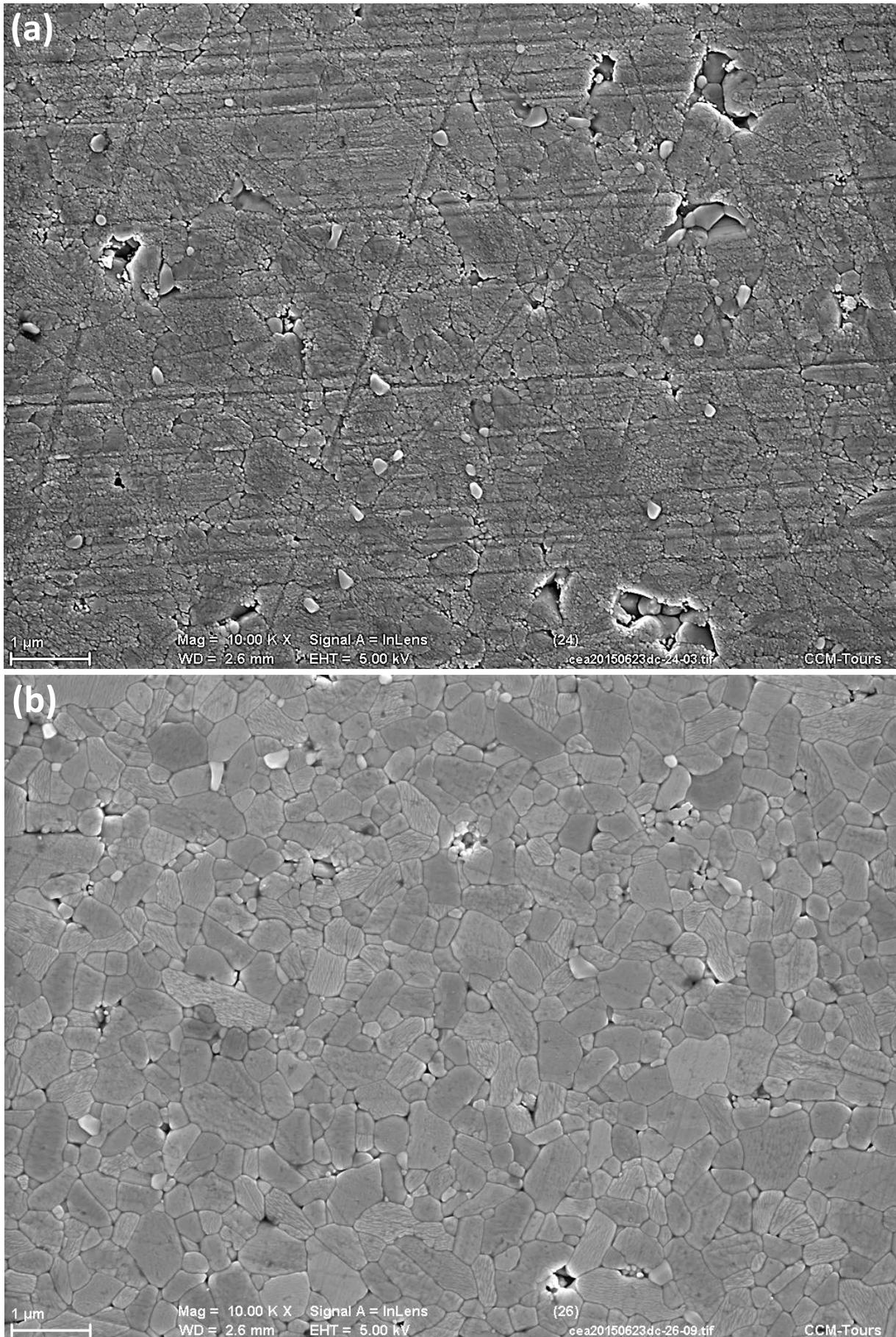


Figure 16 : Micrographies par électrons secondaires des MH 4 (a) et MH 5 (b) polies et attaquées thermiquement

répartie de façon homogène. Cette forte porosité est en accord avec la faible densité – inférieure à 95 % – de ces échantillons.

Les micrographies des échantillons MH 2 et MH 3 – respectivement chauffés 15 minutes à 750 et 800 °C – présentent une porosité non-négligeable, malgré des densités comprises entre 97 et 98 % de la densité théorique. Cette porosité est toutefois répartie de façon moins homogène que dans les échantillons précédents. Le désaccord apparent entre la densité élevée de ces échantillons et la porosité non-négligeable visible sur ces micrographies pourrait être lié à un problème de représentativité des dites micrographies. Il est à noter que ces pores sont également de taille plus importante que dans les autres échantillons.

À l'inverse, les échantillons MH 4 à MH 6 – respectivement chauffés 15 minutes à 850 °C, 30 minutes à 800 °C et 1 heure à 800 °C – sont très peu poreux, ce qui est attendu compte-tenu de leurs densités supérieures à 98 %.

Par ailleurs, la phase riche en bismuth forme des agglomérats entre les grains d'oxyde de zinc mais ceux-ci sont de plus faible taille que pour les céramiques du plan d'expériences, présenté au chapitre 3 (§ 2.5.3, p. 107). Ces petits agglomérats sont répartis de façon homogène pour les échantillons MH 1 à 5. Ils sont moins bien répartis et de taille plus importante pour l'échantillon MH 6 – chauffé 1 heure à 800 °C. Cette différence de répartition est attribuée aux très faibles durées de traitement thermique appliquées aux échantillons MH 1 à MH 5 et CV-R, la phase riche en bismuth ayant alors moins de temps pour migrer et s'agréger.

Des micrographies par électrons secondaires à plus fort grandissement (x10 000) sont utilisées pour la détermination de la distribution de taille de grain. Des micrographies par électrons rétrodiffusés sont enregistrées simultanément afin d'exclure les phases riches en bismuth et les porosités de la mesure.

De même que pour les lots étudiés au chapitre précédent, l'état de surface des échantillons MH 4 (figure 16a) et MH 6 se retrouve fortement dégradée à l'issue de l'attaque thermique de révélation des joints de grains. La détermination de l'emplacement des joints de grains sur ces deux échantillons est rendue plus difficile par les aspérités résultant de cet état de surface. Pour comparaison, une micrographie satisfaisante – issue de l'échantillon MH 5 – est présentée en figure 16b.

4.3.4 Distribution de taille de grain

La mesure des tailles de grain par la méthode des interceptions, détaillée au chapitre 2 (§ 3.4.3, p. 58), est effectuée sur les micrographies par électrons secondaires de fort grandissement (x 10 000). Les distributions de tailles de grain sont ensuite traitées statistiquement.

Toutes les données présentées par la suite sont obtenues directement à partir des distributions discrètes, sauf le mode principal de la taille de grain qui nécessite d'établir une distribution continue. Les distributions discrètes sont donc préalablement lissées par une méthode à noyau, présentée au chapitre 2 (§ 3.4.3, p. 56). Les courbes obtenues sont représentées en figure 17 et les modes correspondants sont indiqués dans le tableau 5.

Les distributions de taille de grain de CV-R, MH 1, MH 2, MH 3 et MH 5 sont très similaires, avec une majorité de grains inférieurs au micromètre. Les distributions associées aux essais MH 4 et MH 6 contiennent des grains de taille plus importante, allant jusqu'à environ 1,5 µm, tout en restant assez proches des autres distributions.

Cette proportion de grains de grande taille dans les échantillons MH 4 et 6 pourrait être liée au cycle thermique, car ce sont ces essais qui ont respectivement subi la plus haute température et la plus longue durée de palier.

Toutefois, il faut noter que ces deux distributions sont associées aux échantillons dont les micrographies sont difficilement exploitables. La difficulté à déterminer précisément l'emplacement des joints de grains a pu conduire à comptabiliser simultanément plusieurs petits grains comme un seul de taille plus importante, faussant ainsi la distribution obtenue.

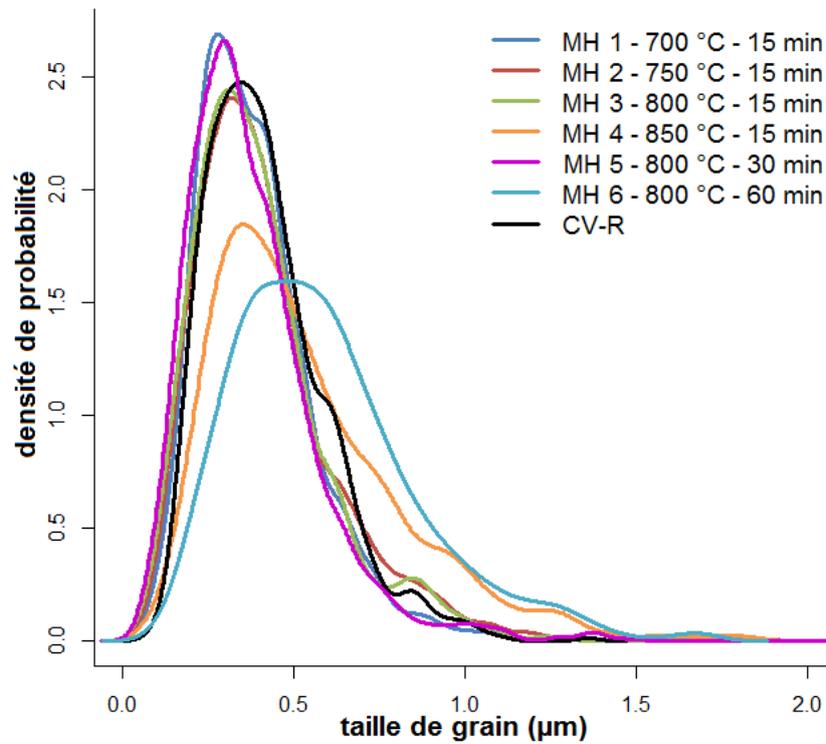


Figure 17 : Lissage des distributions de taille de grain des échantillons MH 1 à 6 et CV-R par la méthode des noyaux

Référence	MH 1	MH 2	MH 3	MH 4	MH 5	MH 6	CV-R
Mode (µm)	0,28	0,32	0,31	0,36	0,30	0,49	0,35

Tableau 5 : Mode principal de la distribution de taille de grain lissée des échantillons MH 1 à 6 et CV-R

Les autres paramètres des distributions de taille de grain le minimum (Min), le premier décile (D10), le premier quartile (D25), la médiane (D50), le troisième quartile (D75), le neuvième décile (D90) et le maximum (Max), sont présentée en figure 18.

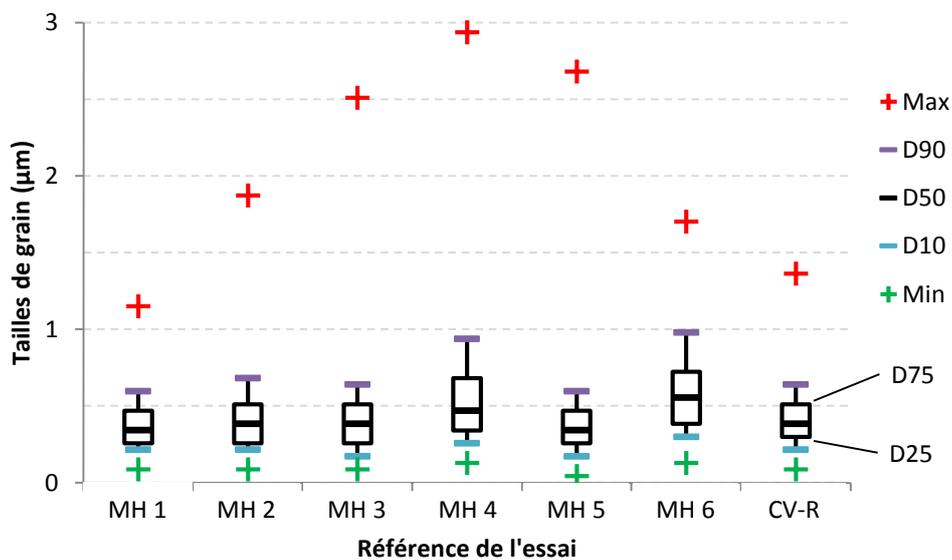


Figure 18 : Distributions de taille de grain dans les échantillons MH 1 à 6 et CV-R

La figure 18 confirme la similarité entre la distribution de taille de grain des différents échantillons. Leurs tailles médianes sont comprises entre 340 et 550 nm, proches de celles obtenues lors du plan d'expériences du chapitre 3, comprises entre 380 et 600 nm (§ 2.5.4, p. 110). Les plus petits grains mesurés sont compris entre 40 et 130 nm – soit du même ordre de grandeur que la taille des grains initialement observés dans les poudres – et les plus gros grains mesurent entre 1 et 3 μm . Ces valeurs sont identiques à celles obtenues lors du plan d'expériences du chapitre 3.

La taille moyenne de grain, ainsi que l'écart-type associé, ont également été calculés pour chaque essai et sont reportés dans la figure 19 : les moyennes sont comprises entre 380 et 600 nm et les écart-types sont de l'ordre de 200 nm. Compte-tenu de l'importance des écart-types par rapport aux valeurs moyennes, ces dernières ne sont pas pertinentes pour différencier les expériences.

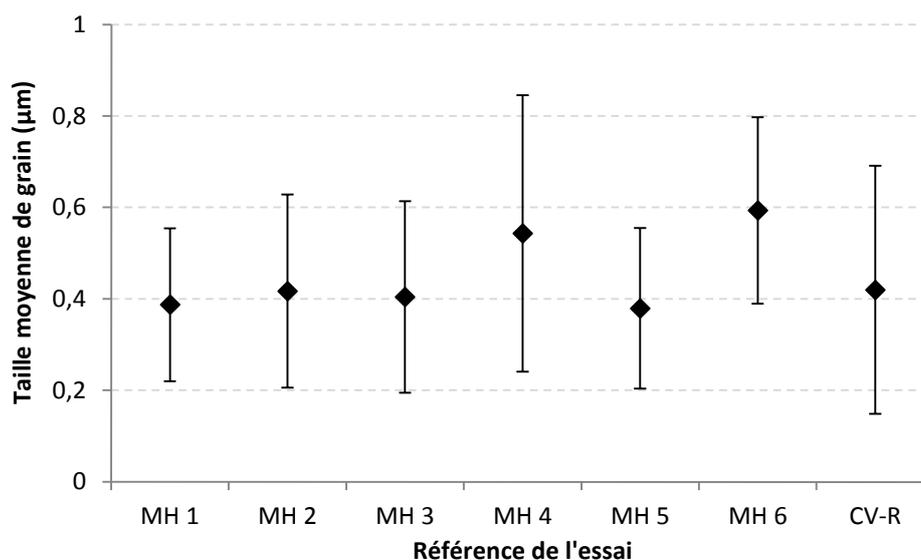


Figure 19 : Tailles moyennes de grain des échantillons MH 1 à 6 et CV-R et écart-types associés

Dans les gammes de valeurs et les conditions expérimentales étudiées, la température du palier et sa durée ne semblent pas influencer la taille de grain des céramiques. Le grossissement granulaire semble prendre place au cours de la montée en température, car aucune évolution déterminante n'est observée d'un essai à l'autre.

De plus, la taille de grain des échantillons frittés en four conventionnel – CV-R et essais du plan d'expériences (§ 2.5.4, p. 110) – est très proche de celle des échantillons MH 1 à MH 6, frittés sous micro-ondes : dans la gamme de température étudiée pour ces deux modes de chauffages (700 – 800 °C en conventionnel, 700 – 850 °C en four micro-ondes), aucun des paramètres étudiés n'influence significativement la croissance granulaire. Ce mécanisme opérant essentiellement en fin de frittage à haute température [7, 8, 9] et du fait des faibles températures employées, ces observations sont cohérentes avec les résultats attendus. Seule l'augmentation de la température de palier à 1000 °C influe fortement sur l'accroissement de la taille de grain, comme observé lors de l'étude MSC du chapitre précédent (§ 1.5, p. 92).

4.3.5 Caractérisations $j(E)$

Les deux paramètres électriques E_s et α sont obtenus à partir des courbes $j(E)$ impulsionnelles présentées en annexe (page 173). Pour chaque expérience, trois varistances sont usinées et caractérisées.

Les caractéristiques de ces échantillons ont été établies en prenant en compte entre 3 et 5 points par échantillon, du fait de la dérive de certaines mesures, illustrée au chapitre précédent (§ 2.5.5, p. 112) et fortement visible pour les varistances MH 1 (figure 37-gauche, page 173).

Pour rappel, les spécifications requièrent que :

- le champ de seuil soit compris entre 4 et 4,33 kV /mm ;
- le coefficient de non-linéarité soit supérieur à 20.

Comme vu au paragraphe 4.3.1 (p. 147), une modification des phases cristallines en présence est observée avec la réalisation de recuits d'homogénéisation à 600 °C. Afin d'évaluer l'impact de cette modification des phases cristallines du matériau sur les propriétés électriques du matériau et du fait de la quantité limitée d'échantillons, les trois varistances de chaque céramique ont été soumises à des traitements thermiques différents :

- La première varistance ne subit pas de traitement thermique et représente donc le matériau juste après frittage.
- La seconde subi un traitement thermique de recuit de 30 minutes à 600 °C.
- La troisième subi un traitement thermique de recuit d'une heure à 600 °C.

4.3.5.1 Champ de seuil

Les champs de seuil mesurés pour chaque varistance sont indiqués dans le tableau 6, ainsi que la moyenne et l'écart-type associés à chaque expérience.

Référence	Température de palier (°C)	Durée du palier (min)	Recuit à 600 °C	Es (kV/mm)		
				valeurs	moyenne	écart-type
MH 1	700	15	sans	5,56	5,24	± 1,36
			30 min	3,75		
			60 min	6,42		
MH 2	750	15	sans	3,39	3,18	± 0,22
			30 min	2,96		
			60 min	3,20		
MH 3	800	15	sans	3,37	3,69	± 0,29
			30 min	3,76		
			60 min	3,94		
MH 4	850	15	sans	3,47	2,82	± 0,56
			30 min	2,55		
			60 min	2,44		
MH 5	800	30	sans	3,87	3,72	± 0,17
			30 min	3,54		
			60 min	3,76		
MH 6	800	60	sans	2,94	2,80	± 0,40
			30 min	2,35		
			60 min	3,11		
CV-R	800	18	sans	6,00	6,10	± 0,15
			30 min	6,03		
			60 min	6,27		

Tableau 6 : Champ de seuil de chaque varistance, moyenne et écart-type associés

Tout d'abord, tous les échantillons frittés par micro-ondes présentent des écart-types assez importants, compris entre 0,17 et 1,36 kV/mm, respectivement calculés pour les essais MH 5 et MH 1. L'essai de frittage rapide CV-R possède un écart-type de 0,15 kV/mm, relativement important pour un frittage de type conventionnel. En effet, lors des essais du plan d'expériences présentés au

chapitre 3, la majorité des expériences ont obtenu des écart-types de l'ordre de 0,04 kV/mm : seules les expériences 11 et 2 étaient plus dispersées, avec des écart-types de 0,15 et 1 kV/mm, respectivement (tableau 5, p. 114).

Ces disparités pourraient être attribuées aux traitements thermiques de recuit. Afin de vérifier cette hypothèse, l'évolution du champ de seuil avec la durée de recuit est présentée en figures 20 et 21. Aucune évolution générale n'est observée, malgré les fortes disparités observées d'une varistance à l'autre : certains champs de seuil diminuent avec le recuit (MH 4, 850 °C), d'autres augmentent (MH 3, 800 °C) et d'autres diminuent puis augmentent (MH 1, 700 °C) ou stagnent (CV-R, 800 °C). Du fait de ces évolutions irrégulières, les disparités ne sont pas attribuées à l'effet des traitements thermiques, mais plutôt à des hétérogénéités au sein des céramiques, telles que la variation de la valeur des barrières de potentiel aux joints de grains.

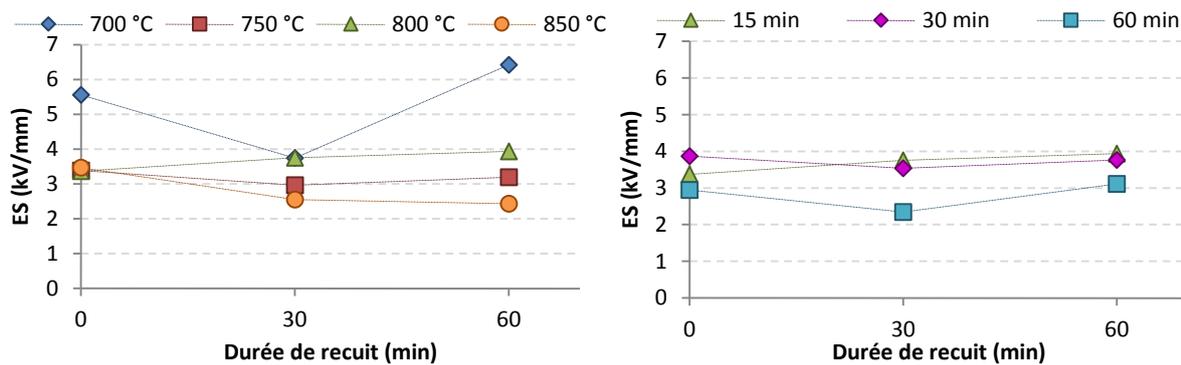


Figure 20 : Évolution du champ de seuil en fonction de la durée de recuit (gauche) pour les essais chauffés 15 minutes à 700, 750, 800 et 850 °C (MH 1 à 4) (droite) pour les essais chauffés à 800 °C pendant 15, 30 et 60 minutes (MH 3, 5 et 6)

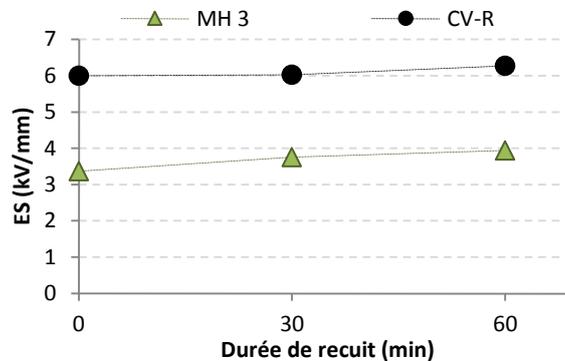


Figure 21 : Évolution du champ de seuil en fonction de la durée de recuit Comparaison entre les chauffages micro-ondes et conventionnel de 15 et 18 minutes à 800 °C

Dans la suite de ce travail, les différentes varistances issues d'une même céramique seront donc considérées comme équivalentes, malgré des durées de recuit et des phases cristallines différant légèrement d'un échantillon à l'autre. Cette approximation est évidemment grossière, mais nécessaire du fait du faible nombre d'échantillons disponibles et justifiée par l'absence d'évolution régulière du champ de seuil avec l'allongement de la durée de recuit.

Par ailleurs, l'importante variabilité associée à la série MH 1 pourrait provenir de la forte disparité de densité observée au paragraphe 4.3.2 (p. 149). L'influence de celle-ci sur le champ de seuil des différents échantillons de cette étude est présentée en figure 22.

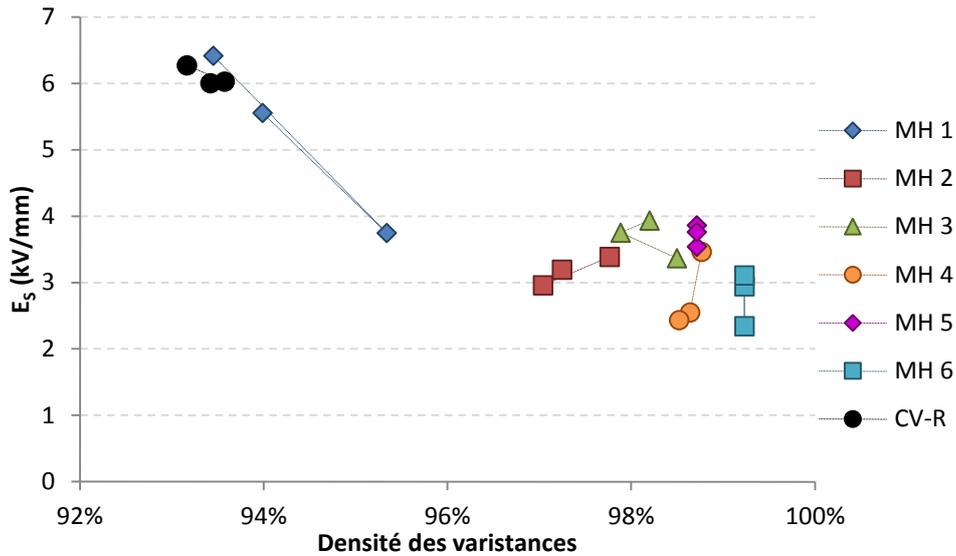


Figure 22 : Évolution du champ de seuil en fonction de la densité géométrique des varistances

À l'exception des varistances de MH 1, on observe une très faible variation du champ de seuil avec l'évolution de la densité. Cette faible dépendance pourrait être reliée à la gamme de densité de cette étude restreinte aux fortes valeurs. Les fluctuations observées entre les échantillons d'une même expérience pourraient d'avantage être expliqués par des modifications de la composition cristalline locale de la céramique. L'instabilité des phases cristallines présentes à l'issue du frittage (§ 4.3.1, p. 147) pourrait entraîner une forte variabilité dans les barrières de potentiel aux joints de grains, affectant ainsi la reproductibilité de la mesure du champ de seuil.

La figure 23 indique l'influence de la température de palier sur le champ de seuil des varistances chauffées par champ magnétique avec un palier de 15 minutes.

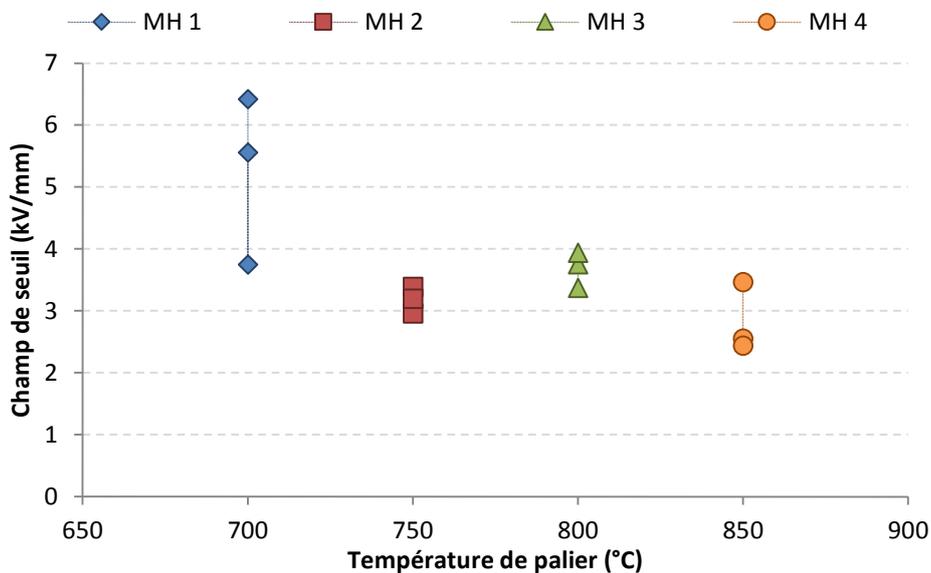


Figure 23 : Évolution du champ de seuil en fonction de la température pour des paliers de 15 minutes

Malgré la forte disparité des mesures du champ de seuil, seule la série MH 1 – frittée à 700 °C – présente des valeurs supérieures aux valeurs recherchées (4 – 4,33 kV/mm). Les séries MH 2 à MH 4, frittées entre 750 et 850 °C, ne comportent que des champs de seuil inférieurs à 4 kV/mm.

L'augmentation de la température entre 700 et 750 °C s'accompagne de la forte diminution du champ de seuil. Son évolution au-delà de 750 °C ne semble pas influencée par la température. Une température de palier comprise entre 700 et 750 °C pourrait peut-être permettre d'atteindre des valeurs de champ de seuil conformes aux valeurs requises.

La figure 24 montre l'influence de la durée du palier sur le champ de seuil des varistances frittées à 800 °C sous champ magnétique.

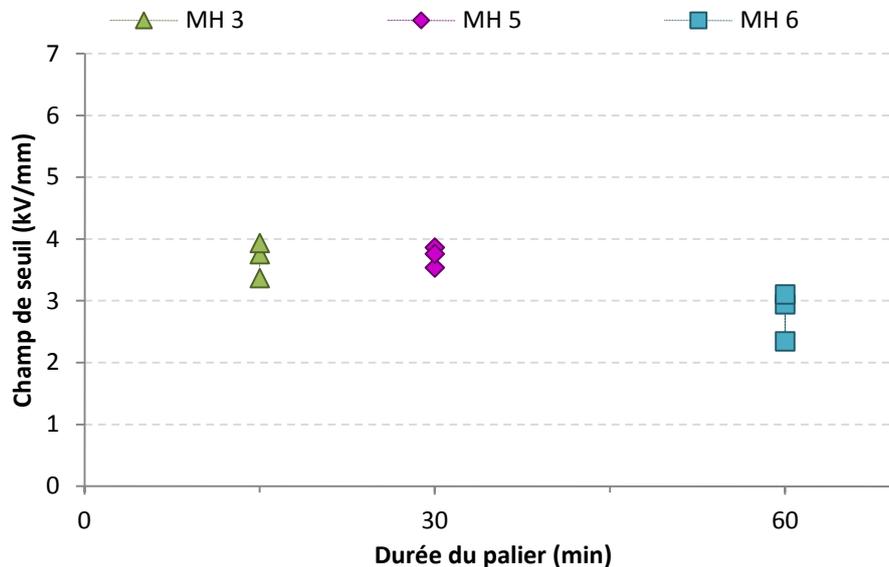


Figure 24 : Évolution du champ de seuil en fonction de la durée du palier à 800 °C

À 800 °C, l'allongement du palier de 15 à 30 minutes ne semble pas particulièrement modifier le champ de seuil, contrairement au palier de 1 h qui diminue ce paramètre d'un peu moins de 1 kV/mm, en moyenne. Par extrapolation, il est vraisemblable qu'une augmentation du champ de seuil puisse être obtenue par la diminution – voire la suppression – du temps de palier.

Une modification du cycle thermique pourrait donc permettre d'atteindre des champs de seuil de l'ordre de 4 kV/mm, par l'utilisation d'une température de palier comprise entre 700 et 750 °C, voire par la diminution de la durée de palier. Toutefois, la disparité des mesures reste importante et ne permet donc pas d'assurer des propriétés reproductibles dans les conditions étudiées.

Les deux paramètres étudiés ici (température et durée de palier) montrent des influences similaires quelle que soit le type de four utilisé : une augmentation de température et un allongement de durée de palier provoquent tous deux la diminution du champ de seuil, dans des proportions différentes pour les deux méthodes de frittage.

Les valeurs de champ de seuil obtenues pour la série CV-R – chauffée 18 minutes à 800 °C – sont très proches des valeurs les plus élevées de la série MH 1, chauffées 15 minutes à 700 °C, malgré l'écart de 100 °C entre les paliers des deux cycles thermiques. Comme présenté en figure 22 (p. 158) et dans le tableau 4 (p. 150), les densités de ces deux séries sont très proches, ce qui laisse penser qu'à l'instar de l'étude du chapitre 3, ce paramètre influence grandement le champ de seuil des varistances.

Pour comparaison, la figure 25 rappelle l'influence de la densité sur le champ de seuil pour les essais de frittage conventionnel du plan d'expérience ; ces résultats sont complétés par ceux associés au frittage conventionnel rapide et aux frittages sous micro-ondes.

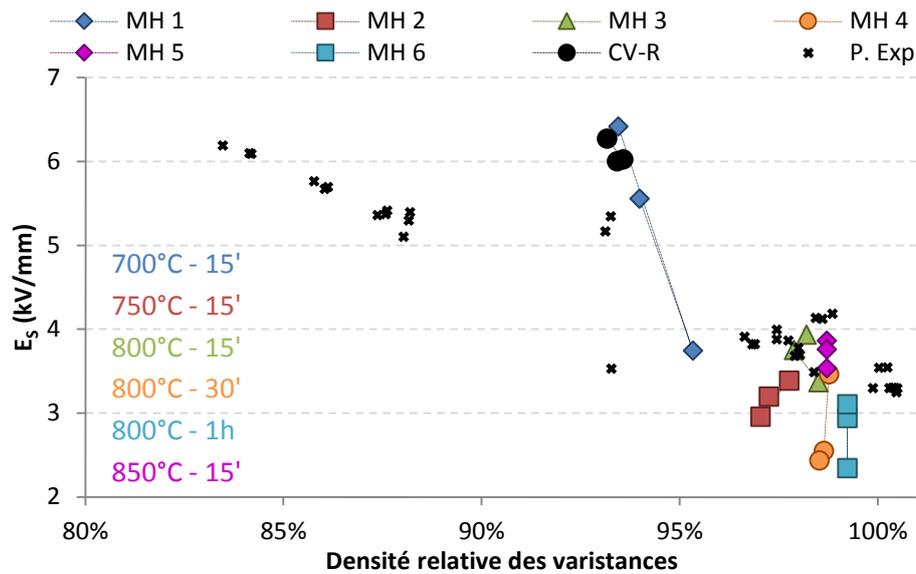


Figure 25 : Évolution du champ de seuil en fonction de la densité géométrique des varistances
Comparaison avec les résultats du plan d'expériences

Il en ressort que pour les densités inférieures à 95 % de D_{Th} , les échantillons chauffés rapidement (CV-R et MH 1) possèdent des champs de seuil beaucoup plus élevés que ceux chauffés à basse vitesse lors du plan d'expériences. Inversement, les échantillons plus denses que 95 % de D_{Th} chauffés plus rapidement possèdent des champs de seuil globalement plus faibles que ceux du plan d'expériences. Du fait de la similarité entre les tailles de grain de l'ensemble des échantillons (§ 4.3.4, p. 153), cette différence n'est pas attribuée à une différence de taille de grain et pourrait être expliquée par une différence des caractéristiques des barrières de potentiel aux joints de grains.

4.3.5.2 Coefficient de non-linéarité

Les coefficients de non-linéarité mesurés pour chaque varistance sont indiqués dans le tableau 7, ainsi que la moyenne associée à chaque expérience. Compte-tenu du problème de représentativité de ce paramètre (discuté au chapitre 3, p. 119), l'écart-type n'a pas été indiqué. L'écart entre les valeurs minimum et maximum – noté « étendue » dans le tableau 7 – est indiqué en lieu et place, car il est plus simple à appréhender.

Les essais MH 1 et CV-R présentent une forte disparité dans les mesures, cependant elle est moins significative pour CV-R du fait des forts coefficients mesurés.

Il est à noter que – de même que pour le champ de seuil et la densité – le second échantillon de la série MH 1 affiche une différence non négligeable avec les autres varistances de ce lot. Ceci tend à confirmer que cette série est moins homogène que les autres céramiques de l'étude.

Les disparités observées pour les autres essais restent relativement faibles et les moyennes sont donc considérées comme représentatives du comportement global de chaque série.

Référence	Température de palier (°C)	Durée du palier (min)	Recuit à 600 °C	α		
				valeurs	moyenne	étendue
MH 1	700	15	sans	25	21	15
			30 min	12		
			60 min	27		
MH 2	750	15	sans	17	15	3
			30 min	14		
			60 min	14		
MH 3	800	15	sans	33	33	2
			30 min	33		
			60 min	35		
MH 4	850	15	sans	21	21	3
			30 min	19		
			60 min	22		
MH 5	800	30	sans	25	25	1
			30 min	25		
			60 min	26		
MH 6	800	60	sans	19	19	1
			30 min	18		
			60 min	19		
CV-R	800	18	sans	41	51	25
			30 min	46		
			60 min	66		

Tableau 7 : Coefficient de non-linéarité de chaque varistance, moyenne et étendue associés

De même que pour le champ de seuil, aucune relation évidente n'est observée entre le coefficient de non linéarité et la durée du recuit à 600 °C (figures 26 et 27). Nous supposons donc par la suite que celle-ci n'influence pas la non-linéarité de façon déterminante et les différentes varistances d'un même essai seront donc considérées comme équivalentes. Du fait de durées de recuit et de phases cristallines variables d'un échantillon à l'autre, cette approximation est évidemment grossière, mais nécessaire pour avoir un nombre de mesures suffisant par essai.

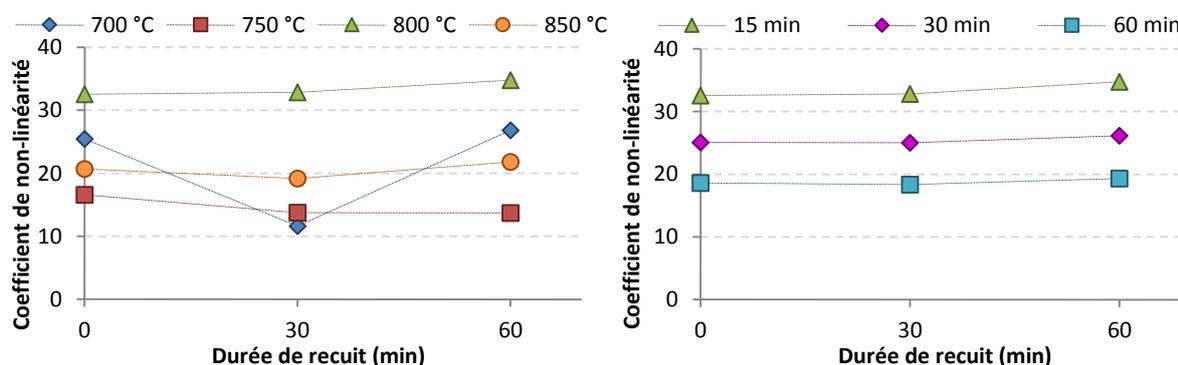


Figure 26 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la durée de recuit (gauche) pour les essais de 15 minutes à 700, 750, 800 et 850 °C (MH 1 à 4) (droite) pour les essais à 800 °C pendant 15, 30 et 60 minutes (MH 3, 5 et 6)

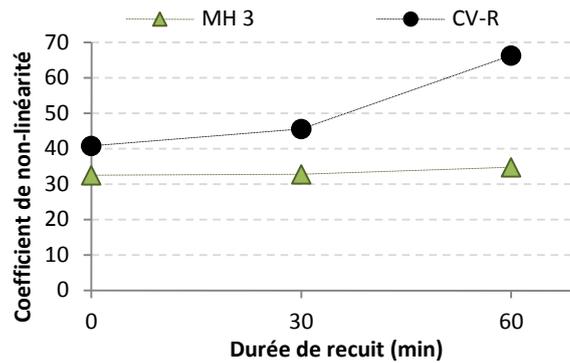


Figure 27 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la durée de recuit
 Comparaison entre les chauffages micro-ondes et conventionnel de 15 et 18 minutes à 800 °C

La figure 28 rapporte l'évolution du coefficient de non-linéarité des varistances frittées sous champ magnétique en fonction de la température de palier (15 minutes).

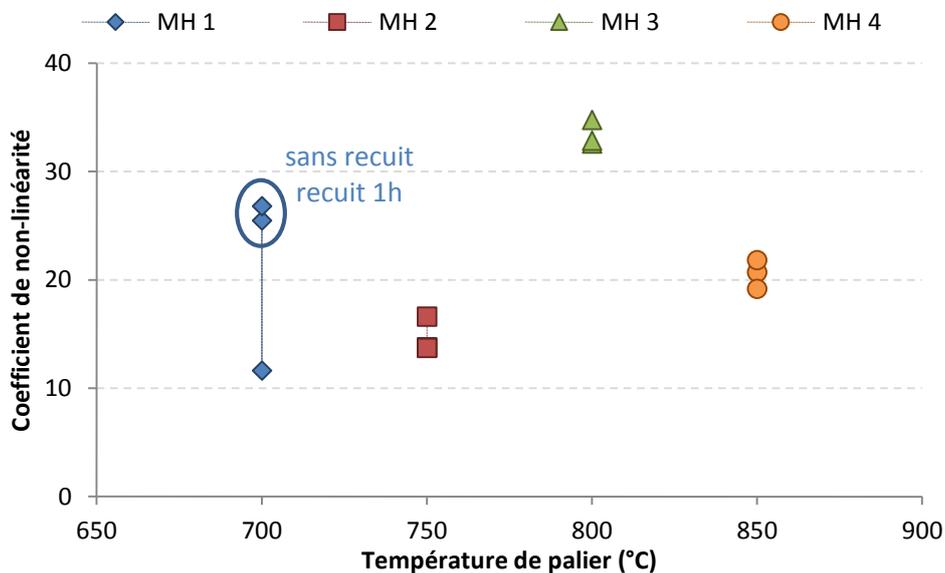


Figure 28 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la température pour des paliers de 15 minutes

La valeur la plus élevée est obtenue pour le frittage effectué à 800 °C. Cependant, l'évolution globale de la non-linéarité en fonction de la température est difficile à établir, étant donné la large distribution des mesures de MH 1.

Si l'on considère que les fortes non-linéarités mesurées pour les varistances MH 1 sans recuit et à 1 h de recuit peuvent être dues à la dérive précoce des points de mesures, engendrant artificiellement des valeurs plus élevées (problème évoqué au chapitre 3, p. 113), la non-linéarité reste faible jusqu'à 750 °C, puis atteint un maximum vers 800 °C et décroît ensuite à partir de 850 °C. Compte-tenu de la disparité des mesures, les coefficients de non-linéarité mesurés à 850 °C ne sont pas suffisamment élevés pour assurer au matériau des propriétés reproductibles dans les conditions étudiées.

La figure 29 représente l'évolution du coefficient de non-linéarité des varistances frittées sous champ magnétique en fonction de la durée du palier (800 °C).

À la température de palier de 800 °C – maximisant le coefficient α – l'allongement du palier de frittage provoque clairement une diminution de la non-linéarité. Compte-tenu des faibles coefficients mesurés pour les autres températures de palier, la généralisation de cet effet à d'autres gammes de

températures n'est pas certaine. L'extrapolation de la tendance observée signifierait qu'un palier plus court, voire nul permettrait d'accroître cette caractéristique.

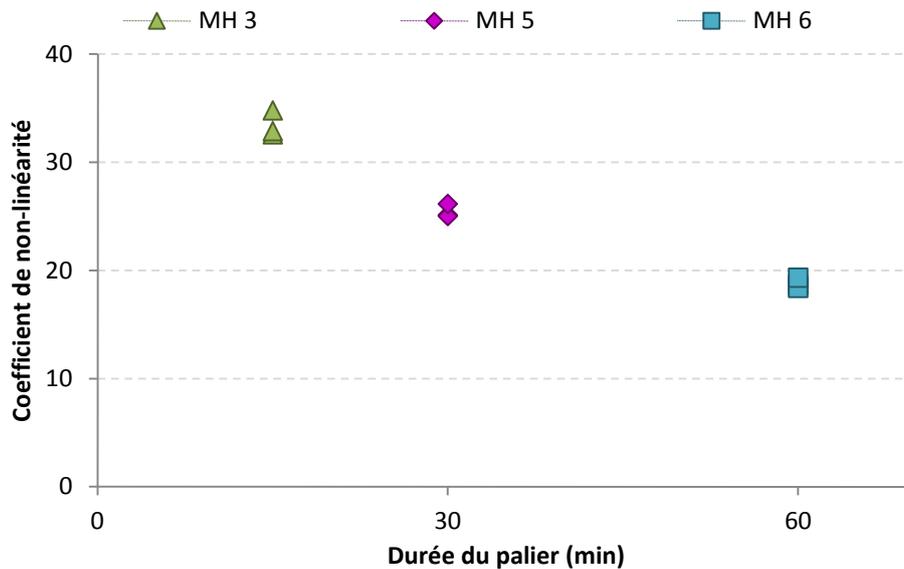


Figure 29 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la durée du palier à 800 °C

Si l'on s'en tient aux résultats obtenus ici, seule une température de palier d'environ 800 °C permet d'assurer un coefficient de non-linéarité suffisant pour satisfaire le cahier des charges. Toutefois, la diminution de la durée de palier pourrait permettre de travailler dans une gamme de température plus large : un palier plus court augmentant la non-linéarité, le traitement thermique à une température différente de 800 °C pourrait tout de même produire un coefficient acceptable pour le cahier des charges visé.

Le cycle de frittage rapide à 800 °C provoque une forte non-linéarité dans les varistances, supérieure à celle obtenue à 800 °C en chauffage par micro-ondes et du même ordre de grandeur celle obtenue pour les cycles de frittages de 9 h à 700 °C (40 – 60).

Le graphique indiquant l'évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la densité – présenté au chapitre 3 (figure 47, p. 123) – est repris et complété en figure 30.

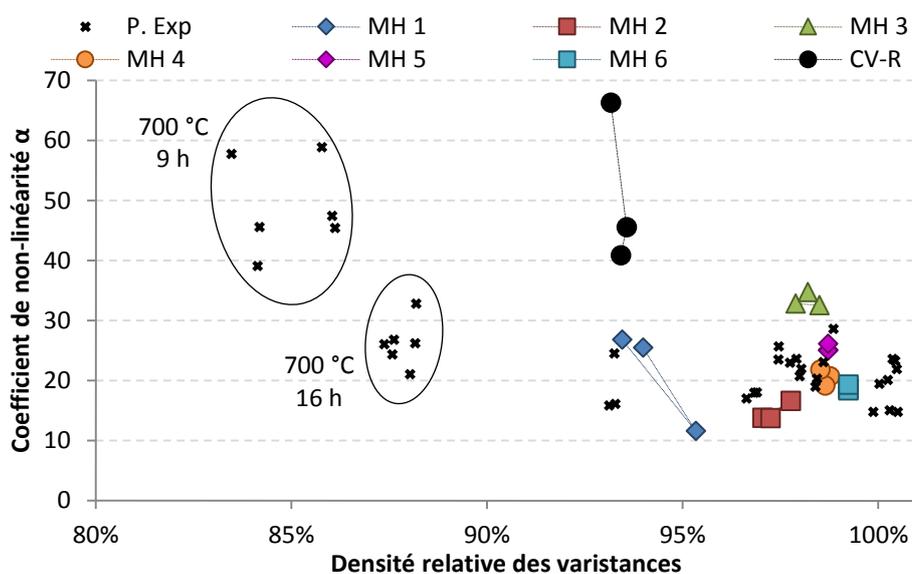


Figure 30 : Évolution du coefficient de non-linéarité en fonction de la densité géométrique des varistances

Au regard des caractéristiques des échantillons de la série CV-R – combinant une densité de 93 % de la densité théorique et de fortes non-linéarité (40 – 65) – l’hypothèse émise au chapitre 3 sur la sensibilité du coefficient de non-linéarité à la densité de la céramique n’est pas justifiée. De même, les échantillons frittés d’après le cycle MH 3 possèdent à la fois des coefficients α relativement élevés (33 – 35) et des densités d’environ 98 % de D_{Th} .

L’évolution de cette caractéristique en fonction des paramètres d’élaboration est difficile à cerner et aucun paramètre microstructural étudié ne semble lui être corrélé simplement. Toutefois, dans les deux méthodes de traitement thermique (conventionnel et micro-ondes), l’allongement de la durée de palier semble conduire à la diminution de ce coefficient.

Il ressort de cette étude que les paramètres influençant cette caractéristique ne sont pas triviaux et que, dans l’état actuel des connaissances, la compréhension des mécanismes mis en jeu reste limitée.

5 Conclusion

Cette étude avait pour objectif d’évaluer la faisabilité du frittage de céramiques fonctionnelles de grandes dimensions par chauffage sous micro-ondes. Le dispositif utilisé a permis d’évaluer séparément l’effet de chaque composante du champ électromagnétique (**E** et **H**) sur la densification de ce matériau complexe.

Le chauffage par le champ électrique provoque une forte hétérogénéité de densification, conduisant dans la plupart des cas à une fissuration dommageable à l’intégrité des échantillons. À l’inverse, le chauffage par le champ magnétique permet une densification rapide et homogène du matériau dès 750 °C, malgré les faibles durées de palier. De plus, la densification du matériau débute à plus basse température sous champ magnétique, les densités étant plus importantes que sous champ électrique à température équivalente.

Le type de champ utilisé ne semble pas modifier la nature des phases cristallines en présence, puisque pour des vitesses de chauffage inférieures à 1000 °C/h, les phases thermodynamiquement stables ZnO et $ZnBi_{38}O_{58}$ sont indexées pour les deux modes de chauffage.

Les échantillons chauffés à des vitesses de l’ordre de 1500 °C/h présentent des phases différentes : l’oxyde de zinc est la phase majoritaire et deux phases d’oxyde de bismuth métastable – β - Bi_2O_3 et $Bi_2O_{2,33}$ – sont indexées.

À l’issue d’un recuit de 30 minutes à 600 °C, les phases métastables disparaissent au profit de la phase α - Bi_2O_3 , stable à basse température, et l’oxyde mixte $ZnBi_{38}O_{58}$. Après une heure de palier, le matériau ne semble pas évoluer d’avantage : la phase α - Bi_2O_3 n’a pas disparu, signe que le matériau n’a pas atteint sa composition thermodynamiquement stable ne comportant que ZnO et $ZnBi_{38}O_{58}$.

Par ailleurs, les distributions de tailles de grain pour les différents cycles thermiques sous champ magnétique ont montré que la température et la durée du palier n’influencent pas cette caractéristique. Une observation similaire avait été formulée pour les essais de frittage en four conventionnel et est cohérente avec les faibles températures de palier employées. La croissance granulaire n’est donc pas activée par l’un ou l’autre type de chauffage.

Par comparaison entre ces deux techniques, il apparaît que la vitesse de montée en température n’affecte pas non plus la croissance granulaire. Dans le cas du frittage par micro-ondes, comme dans le cas du frittage conventionnel, de faibles températures de palier permettent de conserver une taille moyenne de grains inférieure au micromètre, favorisant ainsi l’obtention de forts champs de seuil.

Malgré l'incertitude de mesure de la température, le processus de densification sous champ magnétique micro-ondes semble beaucoup plus efficace que celui observé pour les céramiques frittées par chauffage conventionnel, présentées au chapitre précédent. En effet, une densité relative de l'ordre de 97 % est obtenue à l'issue d'un palier de 15 minutes à 750 °C, alors qu'en four conventionnel, un palier de plusieurs heures est nécessaire pour atteindre des densités équivalentes.

Cette efficacité de densification est à corréler avec la répartition de la phase riche en bismuth sur les micrographies : pour tous les échantillons, les agglomérats de cette phase sont plus petits et répartis de façon plus homogène que dans le cadre des frittages en four conventionnel, ce qui pourrait justifier l'efficacité accrue de ce mécanisme.

Du fait de la forte fissuration des céramiques frittées sous champ électrique, seules les propriétés de conductivité non-linéaires des céramiques frittées sous champ magnétique ont pu être mesurées.

Des champs de seuil très élevés (de l'ordre de 5 à 6 kV/mm) ont été atteints pour les varistances frittées à 700 °C, mais la disparité obtenue pour ces échantillons est trop importante et suggère que cette température est trop basse pour assurer au matériau des caractéristiques homogènes. Par ailleurs, le champ de seuil des varistances frittées à plus haute température est fortement diminué, puisqu'il évolue entre 3 et 4 kV/mm. Un frittage à une température comprise entre 700 et 750 °C pourrait donc conduire à l'obtention d'un champ de seuil compris entre 4 et 4,33 kV/mm et satisfaire les spécifications requises.

Parallèlement, l'allongement du temps de palier semble diminuer cette caractéristique, probablement du fait de la densification du matériau ; par extrapolation, une diminution du temps de palier augmenterait donc certainement la valeur du champ de seuil et pourrait conduire à une valeur répondant aux spécifications requises pour une température comprise entre 750 et 850 °C.

Ces dépendances du champ de seuil à la température et à la durée de palier sont similaires à celles mises en évidence lors de l'étude du frittage conventionnel.

Des coefficients de non-linéarité compris entre 15 et 33 ont été mesurés et le maximum est atteint à la température de 800 °C. Des valeurs systématiquement supérieures à 20 ne sont cependant obtenues qu'à cette température et pour des paliers de durée inférieure ou égale à 30 minutes. En effet, l'allongement de la durée de palier à cette température provoque la diminution de ce coefficient. De même que pour le champ de seuil, la diminution de la durée de palier pourrait donc favoriser l'accroissement de la non-linéarité.

Du fait de l'influence de la durée du palier sur les propriétés électriques du matériau, des caractéristiques conformes au cahier des charges avec une densité élevée pourraient être obtenues par l'utilisation d'un cycle thermique à plus de 700 °C sans palier ou avec un palier très court. Toutefois, la disparité des mesures reste importante par comparaison avec les résultats obtenus en four conventionnel et ne permet donc pas d'assurer des propriétés reproductibles dans les conditions étudiées.

Par ailleurs, le traitement thermique rapide en four conventionnel a montré qu'il était possible d'obtenir simultanément un fort champ de seuil, une densité de l'ordre de 93 % de D_{Th} et une non-linéarité élevée, malgré une dispersion relativement importante du champ de seuil. L'allongement de la durée de palier pourrait permettre d'augmenter la densité tout en diminuant le champ de seuil et la forte non-linéarité.

L'obtention d'un champ de seuil élevé dans une céramique à forte densité semble liée à la forte rampe de chauffage de cet échantillon : celle-ci, conjointement à la faible durée du traitement thermique, pourrait provoquer une forte augmentation des barrières de potentiel aux joints de grains.

Le frittage par micro-ondes est donc possible sous champ magnétique et permet une excellente densification, mais n'améliore pas particulièrement les propriétés électriques du matériau, par comparaison avec un frittage en four conventionnel.

De plus l'utilisation de rampes de chauffage très rapides provoque l'apparition de phases métastables, laissant supposer une évolution possible du matériau et donc une altération des propriétés recherchées. Celles-ci pourraient également être responsables des disparités importantes mesurées sur les propriétés électriques, du fait de la formation de barrières de potentiel moins uniformes.

Des vitesses plus faibles, de l'ordre de 1000 °C/h, ont mis en évidence qu'une microstructure thermodynamiquement stable pouvait être atteinte. Celle-ci pourrait favoriser des propriétés électriques plus reproductibles et un chauffage plus lent est à privilégier pour l'élaboration de ce matériau par frittage sous micro-ondes.

6 Annexes

6.1 Cycles thermiques (champ électrique)

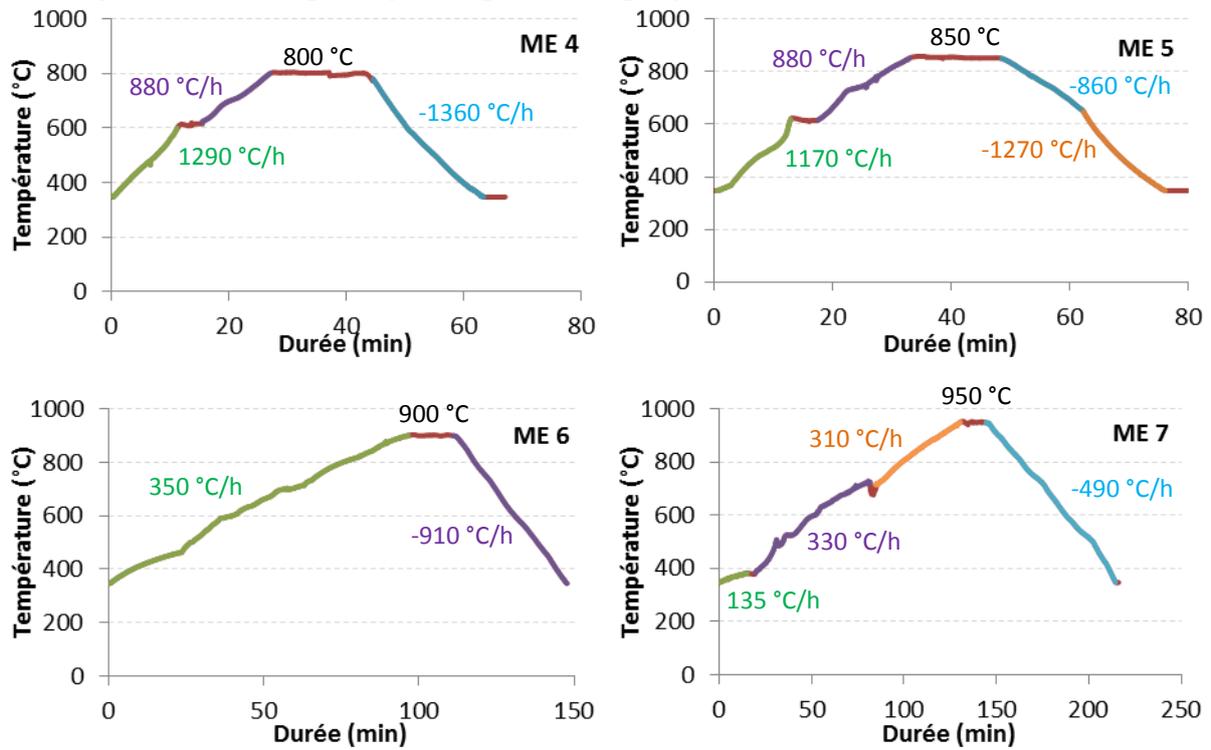


Figure 31 : Cycles enregistrés lors des frittages sous champ électrique de 915 MHz et rampes associées

6.2 Cycles thermiques (champ magnétique)

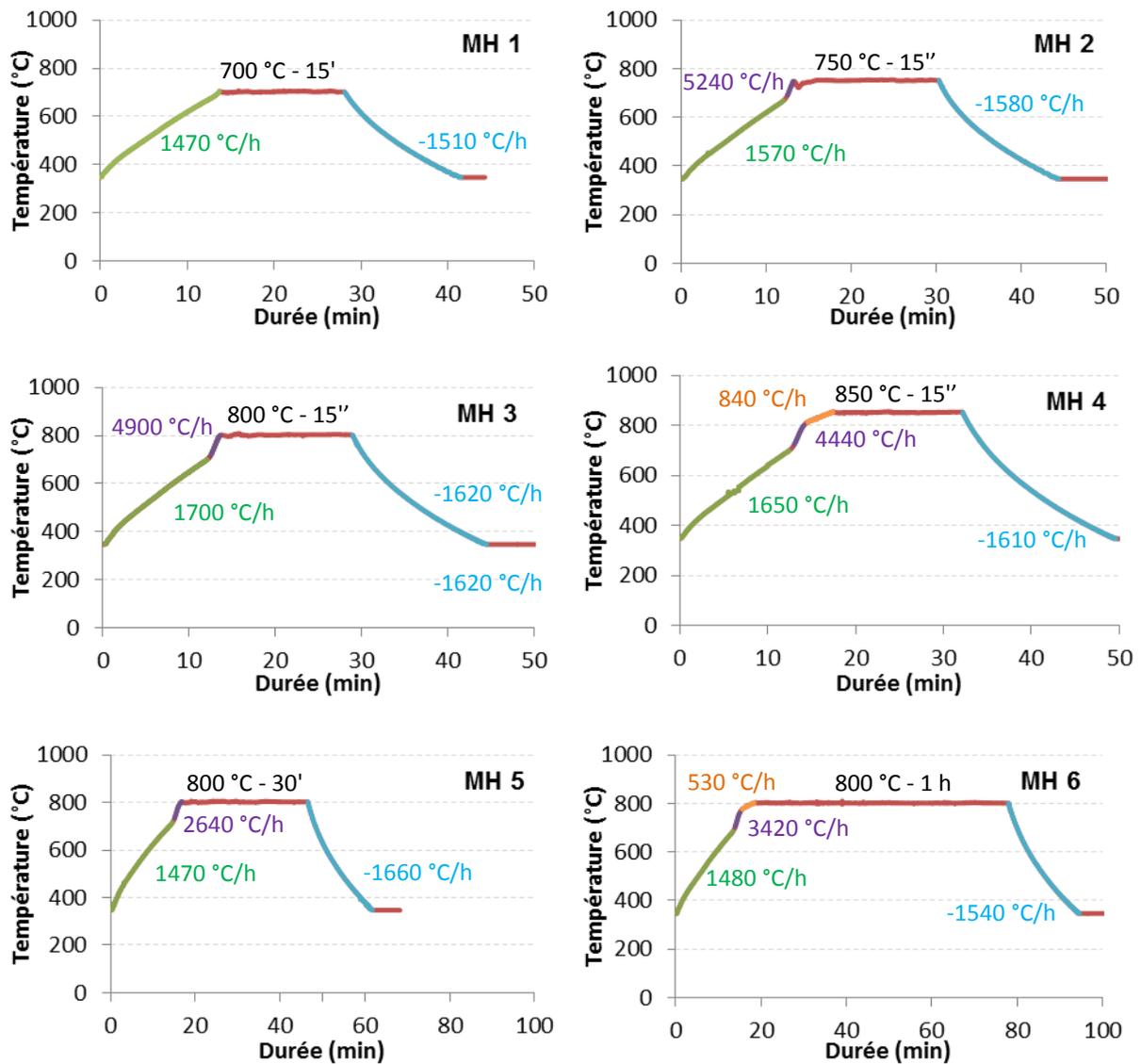


Figure 32 : Cycles enregistrés lors des frittages sous champ magnétique de 915 MHz et rampes associées

6.4 Micrographies à faible grandissement (électrons rétrodiffusés)

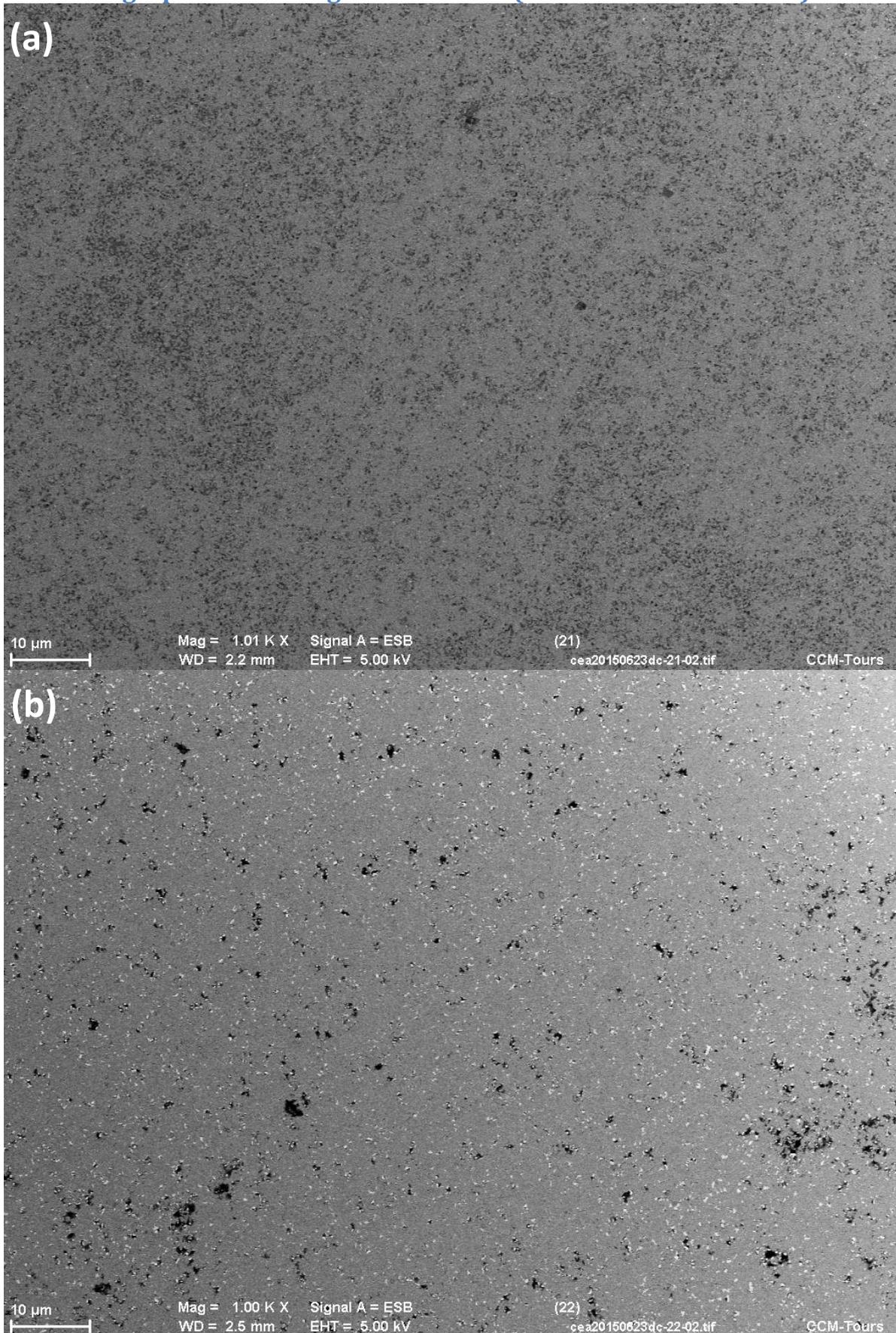


Figure 33 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des essais MH 1 (a) et MH2 (b) polis et attaqués thermiquement

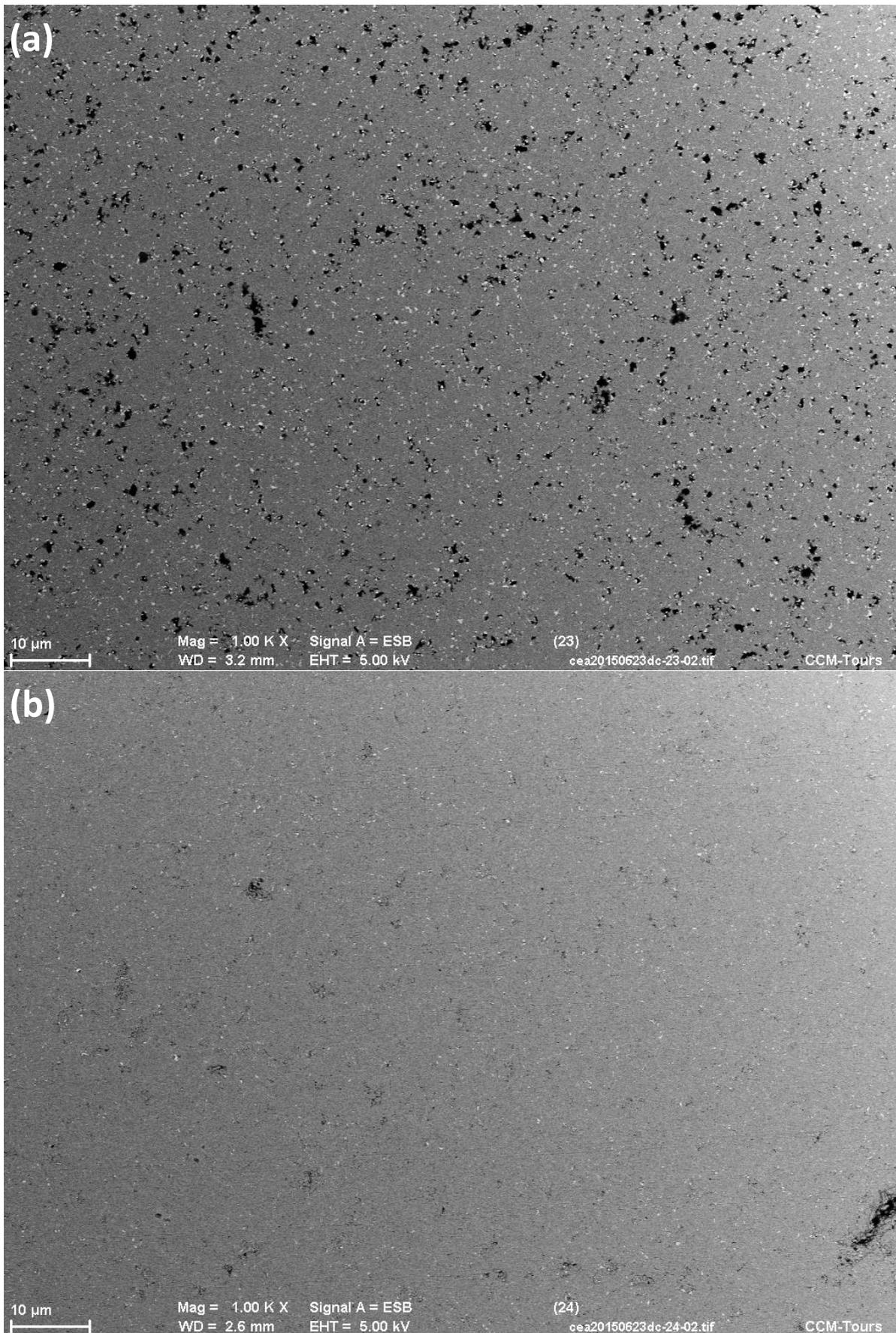


Figure 34 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des essais MH 3 (a) et MH4 (b) polis et attaqués thermiquement

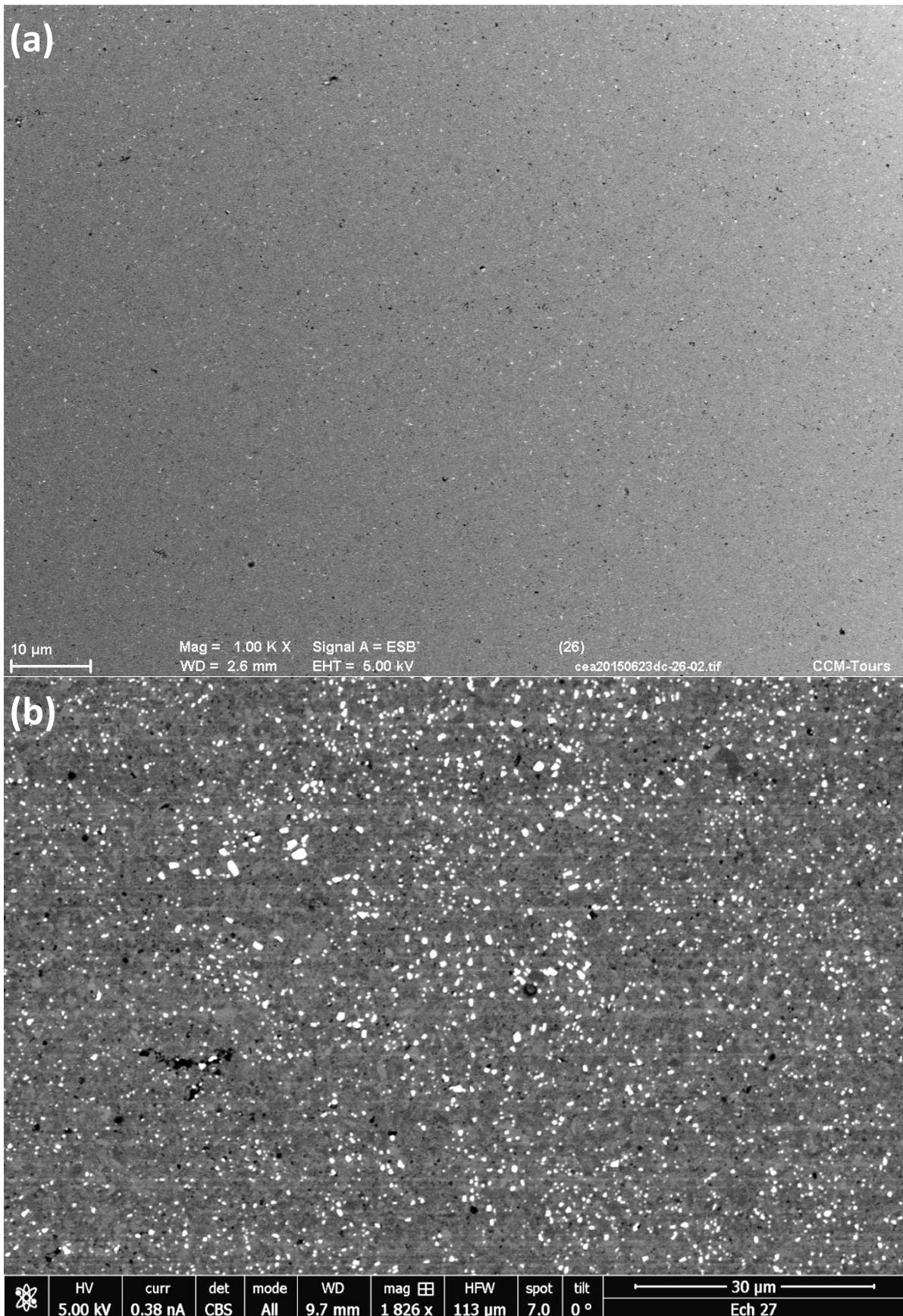


Figure 35 : Micrographies par électrons rétrodiffusés des essais MH 5 (a) et MH6 (b) polis et attaqués thermiquement

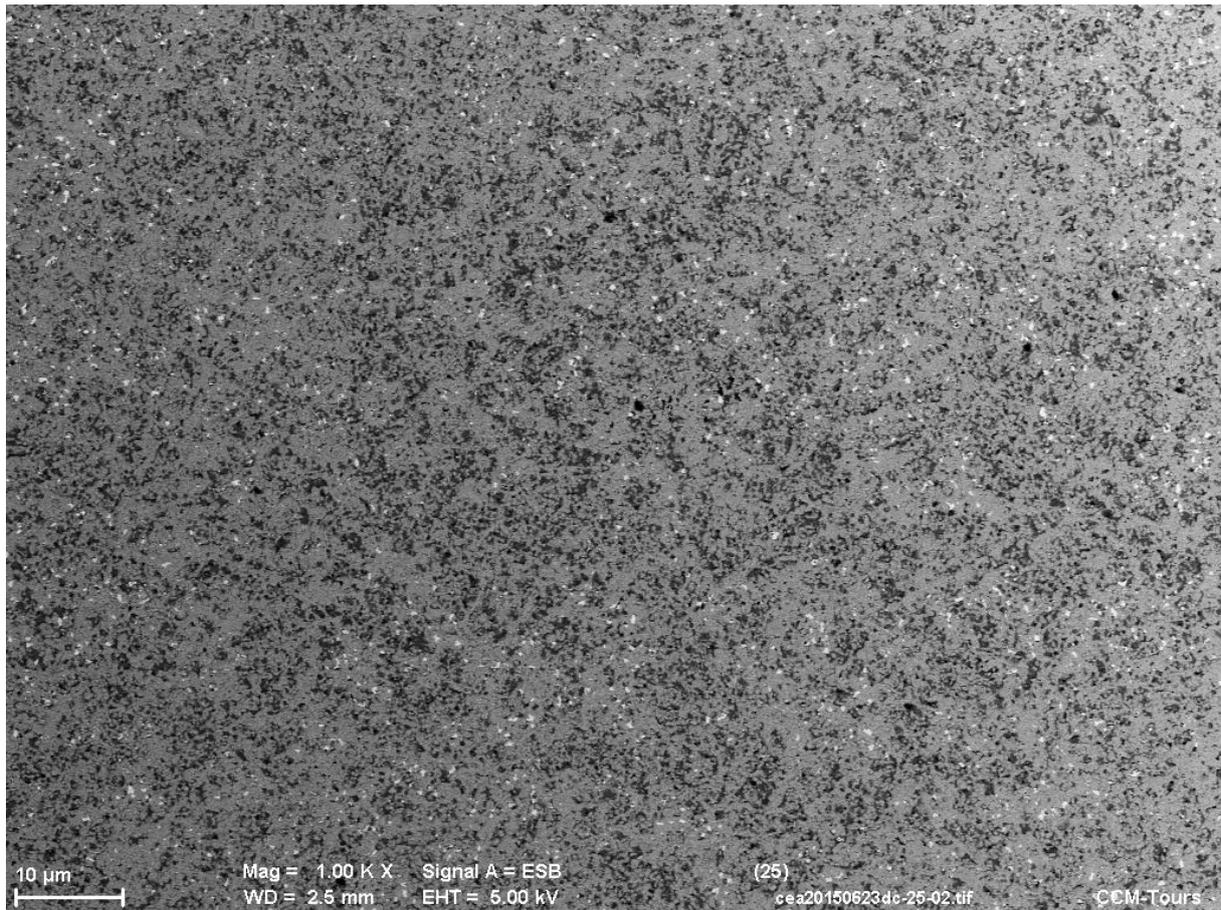


Figure 36 : Micrographie par électrons rétrodiffusés de l'essai CV-R poli et attaqué thermiquement

6.5 Mesures courant-tension

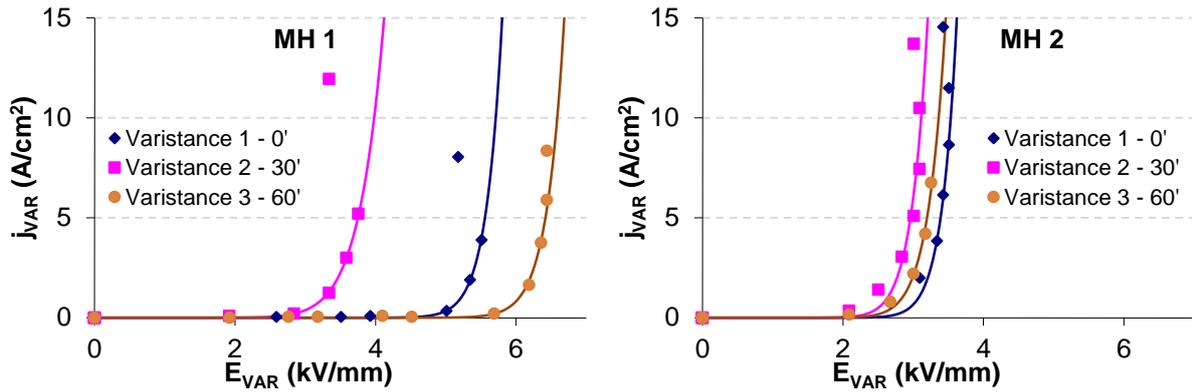


Figure 37 : Courbes $j(E)$ des varistances des lots frittés 15 minutes à 700 (MH 1) et 750 °C (MH 2)

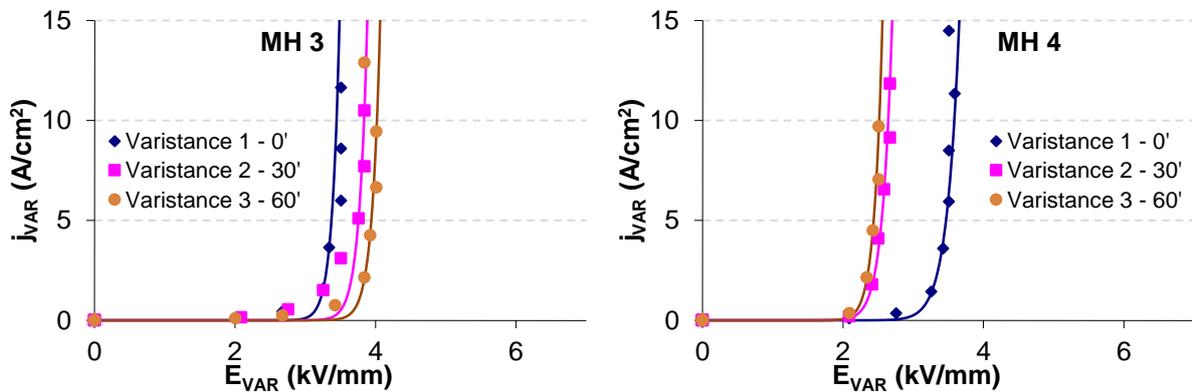


Figure 38 : Courbes $j(E)$ des varistances des lots frittés 15 minutes à 800 (MH 3) et 850 °C (MH 4)

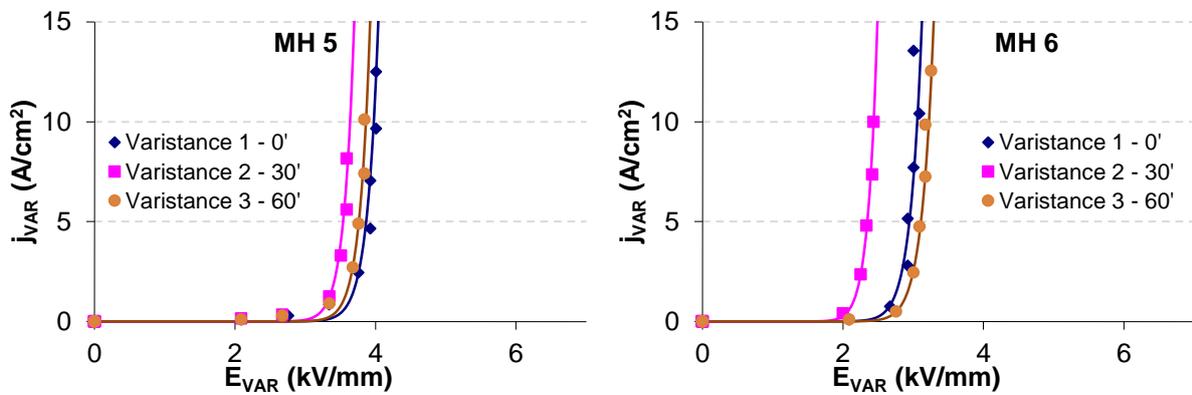


Figure 39 : Courbes $j(E)$ des varistances des lots frittés 30 minutes (MH 5) et 1 heure (MH 6) à 800 °C

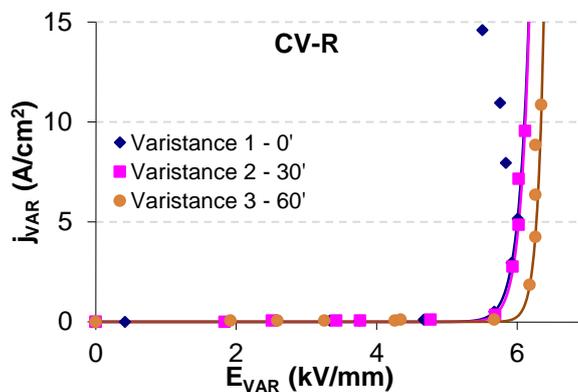


Figure 40 : Courbes $j(E)$ des varistances du lot fritté 18 minutes à 800 °C en four conventionnel

7 Bibliographie

- [1] J. CHENG, R. ROY and D. AGRAWAL, "Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields," *Materials Research Innovations*, vol. 5, pp. 170-177, 2002.
- [2] E. SAVARY, S. MARINEL, C. HARNOIS, A. PAUTRAT and R. RETOUX, "Contribution of the microwave sintering for getting nanosized ZnO based ceramics of varistors," in *11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Krakow, 2009.
- [3] R. ROY, R. PEELAMEDU, L. HURTT, J. CHENG and A. DINESH, "Definitive experimental evidence for microwave effects: radically new effects of separated E and H fields, such as decrystallisation of oxides in seconds," *Materials Research Innovations*, vol. 6, no. 3, pp. 128-140, Sept 2002.
- [4] C.-S. CHEN, C.-T. KUO and I.-N. LIN, "Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process," *Japense Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. 9A, pp. 4696-4703, Sept. 1996.
- [5] L. M. LEVINSON, H. A. COMANZO and W. N. SCHULTZ, "Microwave sintering of ZnO varistor ceramics," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1992.
- [6] E. SAVARY, S. MARINEL, F. GASCOIN, Y. KINEMUCHI, J. PANSIOT and R. RETOUX, "Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 21, pp. 6163-6169, 2011.
- [7] T. J. GARDNER and S. J. LOCKWOOD, "Scale-up of a batch-type chemical powder preparation process for high field varistor fabrication," Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1987.
- [8] M. N. RAHAMAN, L. C. DE JONGHE, J. A. VOIGT and B. A. TUTTLE, "Low-temperature sintering of zinc oxide varistors," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 737-742, Jan 1990.
- [9] S. C. PILLAI, J. M. KELLY, R. RAMESH and D. E. McCORMACK, "Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices," *Journal of Materials Chemistry C*, 20 Feb 2013.
- [10] E. SAVARY, "Apport du chauffage par micro-ondes à l'élaboration de matériaux fonctionnels," Thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [11] I. GUY, "Elaboration et caractérisation de poudres et de varistances à base d'oxyde de zinc dopé," Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995.
- [12] T. K. GUPTA, "Applications of zinc oxide varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817-1840, July 1990.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'améliorer les connaissances liées à un procédé d'élaboration de varistances à fort champ de seuil par chimie douce et métallurgie des poudres. Plusieurs étapes de ce procédé ont été abordées. La première partie de ce travail a été l'étude de plusieurs paramètres de la synthèse de l'oxyde de zinc dopé. Puis l'étape de consolidation et de densification a été étudiée par deux techniques de frittage : le frittage en four conventionnel a d'abord été abordé et la faisabilité du frittage en four micro-ondes a ensuite été démontrée.

La synthèse de l'oxyde de zinc dopé a lieu en trois étapes. L'oxyde de zinc dopé au cobalt, au manganèse et à l'aluminium est tout d'abord élaboré par ajout de soude à une solution de sels métalliques provoquant la précipitation d'hydroxydes, puis par ajout d'acide oxalique qui déclenche la reprécipitation du produit sous forme d'oxalates. Ces oxalates sont ensuite calcinés afin d'obtenir l'oxyde. L'étape suivante est l'ajout de l'oxyde de bismuth en surface des grains d'oxyde de zinc par précipitation d'un sel de bismuth ; ce composé est ensuite calciné pour former l'oxyde de bismuth. Enfin, un ajout de sodium est effectué par congélation rapide et lyophilisation d'une suspension constituée de la poudre $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ et d'une solution d'oxalate de sodium.

La sensibilité des caractéristiques physico-chimiques des poudres à trois des paramètres de la première étape de synthèse a été évaluée. Ces paramètres sont la teneur en dopants (cobalt et manganèse), la durée de mûrissement de la suspension après précipitation des hydroxydes et la durée de mûrissement de la suspension après l'ajout de l'acide oxalique. Les éléments suivants ont été mis en évidence :

- Pour toutes les conditions de synthèse, les poudres obtenues par ce procédé sont constituées de petites particules sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre, regroupées en agglomérats de quelques micromètres. De faibles variations de granulométrie et de surface spécifique sont reportées entre les différents échantillons, mais elles ne sont pas attribuées aux conditions d'élaboration.
- À l'issue de la synthèse, deux phases cristallines sont obtenues, l'oxyde de zinc (majoritaire) et l'oxyde de bismuth, et les teneurs des divers constituants sont très proches des concentrations attendues pour chaque lot. La composition chimique des poudres est donc bien contrôlée, ce qui montre la bonne reproductibilité du mode opératoire de synthèse proposée.
- La modification simultanée de la teneur en cobalt et en manganèse n'a permis d'observer aucune altération morphologique ou cristallographique significative des poudres. De même, la modification des durées de mûrissement après ajout de la soude et de l'acide oxalique ne provoquent pas d'évolution de leurs propriétés. L'aptitude au frittage des différents échantillons n'a pas été impactée par ces modifications de procédé et celui-ci est donc considéré comme robuste vis-à-vis de ces paramètres.

Une composition et des durées de mûrissement ont été fixées pour la suite de l'étude et un lot unique de poudre a été élaboré pour mener à bien l'étude de l'étape de frittage par deux techniques : le frittage conventionnel et le frittage sous micro-ondes.

Le frittage des varistances en four conventionnel a été étudié par deux voies : la méthode MSC et la méthode des plans d'expériences. La méthode MSC repose sur l'établissement d'un modèle empirique de densification, associé à une énergie d'activation représentative du mécanisme principal de densification. Le plan d'expérience a été construit sur trois facteurs du cycle de frittage : la température et la durée du palier, ainsi que la vitesse de montée en température. Ces deux approches complémentaires ont abouties à plusieurs conclusions :

- À l'issue du frittage, les céramiques sont composées d'oxyde de zinc, d'un composé mixte $ZnBi_{38}O_{58}$ et d'un spinelle $Zn_{1,6}Mn_{1,4}O_4$, quelles que soient les conditions d'élaboration.
- La taille des grains d'oxyde de zinc dans les céramiques frittées n'est influencée que par la température : entre 700 et 800 °C, elle est stable avec une moyenne comprise entre 400 et 800 nm ; à 1000 °C, elle est de l'ordre de 1,2 à 2 µm. De plus, à cette température, les échantillons contenant du sodium présentent un grossissement granulaire anormal, attribué à une mauvaise répartition de la phase liquide en présence de cet ajout.
- Un ajout de sodium au mélange $ZnO-Bi_2O_3$ conduit à modifier drastiquement les mécanismes de densification, cet ajout ayant pour effet de doubler l'énergie d'activation des mécanismes mis en jeu. Ceci laisse penser que l'ajout de sodium diminuerait l'efficacité des mécanismes propres de frittage en phase liquide, responsables de la densification du mélange sans sodium. À cycle thermique identique, la densité finale est donc moindre en présence de sodium. Ainsi, pour atteindre une densité donnée, un traitement thermique plus long ou à plus haute température est requis pour les matériaux contenant du sodium.
- Le mécanisme principal de densification des varistances contenant du sodium semble changer entre 700 et 750 °C : après un palier de 2 à 16 h au-delà de 750 °C, la densité des céramiques frittées est en bon accord avec la prédiction effectuée par la méthode MSC, alors qu'après un palier de 9 à 16 h à 700 °C, elle est inférieure à cette prédiction. Par ailleurs, la moins bonne répartition de la phase riche en bismuth $ZnBi_{38}O_{58}$ sur les micrographies des échantillons frittés à 700 °C pourrait être liée à cette modification supposée du mécanisme de frittage.
- Comme annoncé dans la littérature, la température est le facteur influant le plus sur la densité et le champ de seuil, suivie par la durée de palier. La vitesse de montée en température ne présente qu'un effet très limité sur ces propriétés. Un accroissement de la température ou de la durée de palier provoque l'augmentation de la densité et la diminution du champ de seuil. L'évolution de la densité et du champ de seuil a pu être modélisé empiriquement en fonction des trois facteurs étudiés.
- Compte-tenu de l'invariance de la taille de grain, le champ de seuil semble être inversement proportionnel à la densité. Cette relation n'a jamais été mise en évidence et pourrait être liée à l'augmentation de la tortuosité des chemins de conduction lors de la diminution de la densité. Cette augmentation entraînant l'accroissement du nombre de joints de grains traversés par le courant, pour une longueur de matériau fixée, elle impacterait ainsi le champ de seuil.
- Le coefficient de non-linéarité est très variable au sein d'une même céramique et n'a pas pu être modélisé à l'issue du plan d'expériences. Il semble toutefois dépendre de la température : les coefficients les plus élevés, supérieurs à 40, ont été atteints pour les paliers de 9 h à 700 °C et aucune valeur supérieure à 25 n'a été obtenue pour des températures de 750 et 800 °C.
- Les modèles associés à la densité et au champ de seuil ont permis d'établir deux cycles de frittage qui permettraient d'atteindre une densité supérieure à 95 % de la densité maximale théorique, tout en conservant un champ de seuil dans la gamme allant de 4 à 4,33 kV/mm. Ces deux cycles seront réalisés et les échantillons caractérisés afin de vérifier la validité des modèles obtenus.
- Par ailleurs, dans le cadre de l'étude du frittage par micro-ondes, un essai de frittage à 1000 °C/h en four conventionnel a montré qu'il était possible d'obtenir simultanément une faible taille de grain, une densité de l'ordre de 93 % de la densité maximale théorique, un fort champ de seuil et une non-linéarité élevée malgré une dispersion relativement importante du champ de seuil. Ces caractéristiques indiquent qu'une forte rampe de

température permet d'obtenir un champ de seuil élevé dans une céramique à forte densité : celle-ci, conjointement à la faible durée du traitement thermique, pourrait provoquer une forte augmentation des barrières de potentiel aux joints de grain.

Ainsi, l'ajout du sodium provoque une altération des mécanismes de frittage, conduisant à une densification plus précoce, mais moins efficace. Il n'impacte pas la croissance granulaire pour les températures inférieures à 850 °C. L'effet du sodium sur la stabilité électrique du matériau n'a pas été étudié et ce travail constituerait une suite logique à celui réalisé ici, afin de s'assurer qu'un tel ajout est bien indispensable.

Ces résultats mettent en évidence un bon contrôle de la densité et du champ de seuil, ainsi qu'une invariance de la taille de grain par rapport à tous les paramètres du cycle de frittage, malgré la présence de sodium, qui limite l'efficacité de la densification et favorise la croissance granulaire. Des valeurs de champ de seuil élevées, conformes aux spécifications requises, peuvent être obtenues tout en produisant une forte densité. En revanche les paramètres contrôlant la valeur du coefficient de non-linéarité n'ont pas été mis en évidence, cette caractéristique présentant une forte variabilité.

La dernière partie de ce travail avait pour objectif d'évaluer la faisabilité du frittage par micro-ondes de céramiques fonctionnelles de grandes dimensions. L'utilisation d'une cavité monomode de 915 MHz a permis d'évaluer indépendamment l'effet du chauffage par la partie électrique et par la partie magnétique des micro-ondes sur la densification de ce matériau complexe. L'évaluation de cette mode de frittage a apporté les éléments suivants :

- Le chauffage par champ électrique provoque une forte hétérogénéité de densité, conduisant dans la plupart des cas à une fissuration dommageable à l'intégrité des échantillons. À l'inverse, le chauffage par champ magnétique permet une densification rapide et homogène du matériau dès 750 °C, malgré les faibles durées de palier. De plus, la densification du matériau débute à plus basse température par chauffage sous champ magnétique, les densités étant plus importantes que sous champ électrique à température équivalente.
- Avec le chauffage par micro-ondes, les durées de frittage sont considérablement raccourcies et permettent d'atteindre rapidement une densité et une taille de grain similaires à celles observées en frittage conventionnel de plusieurs heures. De même qu'en frittage conventionnel, la taille de grain n'évolue pas avec l'allongement de la durée de palier (entre 15 minutes et une heure). Les mécanismes de densification semblent donc être fortement activés par le chauffage sous micro-ondes, tout en limitant la croissance granulaire, du fait des basses températures utilisées. De plus, vu la forte similarité des distributions de taille de grain entre le chauffage conventionnel et le chauffage micro-onde, la forte augmentation de la vitesse de chauffage ne semble pas impacter la croissance granulaire.
- Le type de champ sélectionné ne semble pas modifier la nature des phases cristallines en présence, puisque pour des vitesses de chauffage inférieures à 1000 °C/h, les phases thermodynamiquement stables ZnO et $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$ sont indexées pour les deux modes de chauffage. Les échantillons chauffés à des vitesses de l'ordre de 1500 °C/h présentent des phases différentes : l'oxyde de zinc et deux phases d'oxyde de bismuth métastable, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$. À l'issue d'un recuit de 30 minutes à 600 °C, les phases métastables disparaissent au profit de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, stable à basse température, et de l'oxyde mixte $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$. Après une heure de palier, le matériau ne semble pas évoluer d'avantage : la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ n'a pas disparu, signe que le matériau n'a pas atteint sa composition thermodynamiquement stable ne comportant que ZnO et $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{58}$.
- Le champ de seuil évolue fortement avec la modification de la température de palier entre 700 et 750 °C, puis stagne entre 750 et 850 °C. Cette évolution pourrait être liée à la densification importante entre 700 et 750 °C, puis à sa faible évolution au-delà. Comme dans

le cas du frittage conventionnel, ce paramètre diminue également avec l'allongement de la durée de palier entre 15 minutes et une heure.

- Le coefficient de non-linéarité atteint un maximum de 33 pour un palier de 15 minutes à 800 °C et devient inférieur à 20 pour toutes les autres températures. À cette température, l'allongement de la durée de palier provoque la diminution de ce coefficient, de même que lors du frittage conventionnel.

Compte-tenu des effets de la température et de la durée du palier sur ces deux paramètres, il semble possible d'obtenir des valeurs satisfaisant le cahier des charges par un traitement thermique autour de 800 °C, avec une durée de palier très faible, voire nulle. Toutefois, la dispersion des mesures reste importante par comparaison avec les résultats obtenus par chauffage conventionnel et ne permet donc pas d'assurer des propriétés reproductibles dans les conditions étudiées.

Étant donné le faible nombre d'expériences réalisées, il conviendrait de reproduire ces essais afin de s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus. De plus l'utilisation de vitesses plus faibles, de l'ordre de 1000 °C/h, est à privilégier à l'avenir, de façon à obtenir une microstructure stable qui pourrait permettre de diminuer la forte dispersion observée dans ces échantillons.

Ainsi, pour ces deux méthodes de frittage, l'utilisation de cycles courts à une température relativement élevée est favorable à l'obtention de caractéristiques proches des spécifications requises. Ces résultats mettent en évidence que de fortes valeurs de champ de seuil peuvent aisément être obtenues et qu'aucune modification de la taille de grain n'est observée, tant que la température reste faible.

En revanche, la maîtrise du coefficient de non-linéarité α n'est pas assurée et pourrait être liée à la combinaison de nombreux paramètres. Comme indiqué dans la littérature, une température de palier optimum, permettant de maximiser ce coefficient, semble exister. Elle est proche de 700 °C en chauffage conventionnel et de 800 °C en chauffage sous micro-ondes ; ces différences pourraient cependant être en partie dues à la mesure de température moins fiable en cavité micro-ondes.

Pour résumer, la méthode de synthèse proposée a été étudiée de façon approfondie et permet d'obtenir de façon robuste des poudres submicroniques et réactives à basse température.

Les conditions de frittage ont été largement étudiées et ont permis d'apporter des éléments permettant de comprendre l'effet du sodium sur la densification. Ces études apportent des éléments concrets sur l'évolution des caractéristiques de ce matériau complexe en fonction des conditions de frittage. Ces éléments permettent de déterminer des conditions de traitement thermique permettant l'élaboration de varistances atteignant les forts champs de seuil visés.

Ce travail a également permis de démontrer la faisabilité du frittage sous micro-ondes et montre bien la pertinence de cette technique, qui nécessite toutefois des développements supplémentaires, compte-tenu de la complexité du matériau.

Ce travail laisse des questions en suspens, notamment dans le domaine du frittage sous micro-ondes, pour lequel l'étude des phénomènes mis en jeu n'a pas été aussi poussée que pour le frittage en four conventionnel. De plus, l'effet du sodium sur l'amélioration de la tenue sous champ électrique a été tenue pour acquise et gagnerait à être vérifié. Par ailleurs, cette étude serait enrichie par la réalisation de travaux de simulation numérique visant à confirmer la relation entre la densité et le champ de seuil, ainsi qu'à apporter des éléments sur la relation entre le coefficient de non-linéarité et les paramètres structuraux de la céramique.