



HAL
open science

Etude du matériau diélectrique céramique (Zr,Sn)TiO₄ pour filtres hyperfréquences: optimisation du mélange–broyage par attrition, réduction des pertes diélectriques

David Houivet

► **To cite this version:**

David Houivet. Etude du matériau diélectrique céramique (Zr,Sn)TiO₄ pour filtres hyperfréquences: optimisation du mélange–broyage par attrition, réduction des pertes diélectriques. Chimie. Université de Caen Normandie, 2000. Français. NNT : 2000CAEN2036 . tel-04056845

HAL Id: tel-04056845

<https://hal.science/tel-04056845>

Submitted on 3 Apr 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.



N° attribué par la bibliothèque
00/CAEN/2036

UNIVERSITE de CAEN / BASSE-NORMANDIE
U.F.R. des Sciences
ECOLE DOCTORALE S.I.M.E.M.

THESE

Présentée par

Mr HOUIVET David

et soutenue le 13 Juillet 2000

En vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité Chimie des matériaux TH207

(Arrêté du 30 mars 1992)

TITRE

Etude du matériau diélectrique céramique $(Zr,Sn)TiO_4$
pour filtres hyperfréquences : optimisation du mélange – broyage par attrition,
réduction des pertes diélectriques



JURY

Mr HAUSSONNE Jean-Marie, professeur à l'université de Caen Basse-Normandie,
directeur du LUSAC, **directeur de thèse**

Mme LAMAGNERE Bernadette, ingénieur Tekelec Temex, professeur associé à
l'université de Bordeaux, docteur d'état, **rapporteur**

Mr NIEPCE Jean-Claude, professeur à l'université de Bourgogne, **rapporteur**

Mr ABELARD Pierre, professeur à l'ENSCI Limoges

Mr DESGARDIN Gilbert, professeur à l'université de Caen Basse-Normandie

Mr HUGENTOBLER Denis, ingénieur TPC

Mr EL FALLAH Jaâfar, maître de conférences à l'université de Caen Basse-Normandie

A Béatrice et Clément

L'étude présentée dans ce mémoire de thèse a été réalisée au laboratoire LUSAC, Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, au sein de l'équipe céramique. Ce laboratoire est placé sous la direction de Jean-Marie Haussonne qui fut également mon directeur de thèse. A ce double titre, je le remercie et je lui suis extrêmement reconnaissant pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, pour avoir dirigé mes travaux et pour m'avoir fait découvrir le monde fascinant de la recherche et des céramiques.

Je remercie Madame Bernadette Lamagnère, ingénieur Tekelec Temex et professeur associé à l'université de Bordeaux, d'avoir accepté de rapporter ma thèse et de participer au jury. Je lui suis également très reconnaissant, ainsi qu'à Mr Lostec, ingénieur Tekelec Temex d'avoir réalisé les mesures des propriétés diélectriques hyperfréquences de tous les résonateurs que j'ai pu fabriquer.

Je remercie Monsieur Jean-Claude Niepce, professeur à l'université de Bourgogne, d'avoir accepté de rapporter ma thèse et de participer au jury.

Je remercie tous les autres membres du jury d'avoir accepté de participer à ce jury : Mr Pierre Abelard, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Mr Desgardin, professeur à l'université de Caen Basse-Normandie, Mr Hugentobler, ingénieur TPC et Mr Jaâfar El Fallah, maître de conférences à l'université de Caen et membre de l'équipe céramique du LUSAC,.

Je renouvelle mes sincères remerciements à Mr El Fallah, pour la sympathie, la gentillesse et l'amitié qu'il m'a toujours exprimées.

D'une façon générale, je voudrais remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées qui travaillent ou ont travaillé sur le petit site universitaire de Cherbourg et qui pour certains sont devenus de véritables amis.

Je voudrais remercier Sandrine Vallar, doctorante dans l'équipe céramique du LUSAC, pour avoir pendant longtemps partagé mon labeur au sein du laboratoire et avoir su l'animer par sa gaieté. Je remercie également Fouzi Amrane et Jean-Michel Reboul doctorants au LUSAC pour avoir partagé avec moi certaines longues soirées passées au laboratoire.

Je remercie Josiane Bled, technicienne en chimie, pour sa gentillesse, son amitié et les travaux qu'elle a réalisés au laboratoire ainsi que Marion Hanotel, technicienne du MEB, pour sa sympathie.

Je remercie Caroline Vigreux, post-doc au laboratoire, ainsi que tous les stagiaires qui pendant quelque temps ont participé à la vie du laboratoire. Je remercie particulièrement les stagiaires que j'ai personnellement encadrés et qui ont participé aux travaux présentés dans ce mémoire : Mlle Chloé Raimbault, 2^{ème} année IUP matériau, Mr Wilfried Lecluse, 3^{ème} année IUP matériau ; Mr Jérôme Bernard et Mr François Roulland, maîtrise de chimie et actuellement Sébastien Anne, DUT. Je n'oublierais pas non plus Mlle Céline Fieux et Bruno Deneuve, stagiaires DEA.

Je remercie enfin ma famille, mon épouse Béatrice, mon fils Clément et notre futur bébé, pour m'avoir soutenu et fait preuve de patience tout au long de la préparation de ma thèse. Je leur dédie ce mémoire.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	7
CHAPITRE PREMIER : CHAPITRE INTRODUCTIF	13
INTRODUCTION :.....	14
GENERALITES :.....	16
I - LES RESONATEURS DIELECTRIQUES :.....	16
<i>I - 1 . Fréquence de résonance :.....</i>	<i>16</i>
<i>I - 2 . Propriétés diélectriques hyperfréquences :.....</i>	<i>17</i>
I - 2 . a . Permittivité relative ou constante diélectrique :.....	17
I - 2 . b . Pertes diélectriques :.....	17
I - 2 . c . Coefficient de stabilité :.....	18
<i>I - 3 . Les applications :.....</i>	<i>19</i>
II - LES MATERIAUX POUR RESONATEURS HYPERFREQUENCES :.....	19
<i>II - 1 . Les grandes familles de matériaux :.....</i>	<i>19</i>
<i>II - 2 . Les résonateurs (Zr,Sn)TiO₄ :.....</i>	<i>20</i>
CHAPITRE DEUXIEME : PARTIE EXPERIMENTALE.....	23
I - ELABORATION DES RESONATEURS CERAMIQUES :.....	24
<i>I - 1 . Matières premières :.....</i>	<i>25</i>
<i>I - 2 . Mélangeage et broyage de poudres :.....</i>	<i>25</i>
I - 2 . a . L'attritor de laboratoire :.....	26
I - 2 . b . Le Dyno-mill :.....	27
<i>I - 3 . Séchage et désagglomération :.....</i>	<i>28</i>
I - 3 . a . Séchage classique :.....	28
I - 3 . b . Séchage par atomisation :.....	29
<i>I - 4 . Chamottage :.....</i>	<i>29</i>
<i>I - 5 . Mise en forme par pressage :.....</i>	<i>30</i>
<i>I - 6 . Frittage :.....</i>	<i>31</i>
II - CARACTERISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES :.....	32
<i>II - 1 . Caractérisation des poudres :.....</i>	<i>32</i>

II - 1 . a . Granulométrie Laser :	32
II - 1 . b . Surface spécifique BET :	34
<i>II - 2 . Caractérisation des barbotines :</i>	<i>35</i>
II - 2 . a . Tests de sédimentation :	35
II - 2 . b . Comportement rhéologique :	35
II - 2 . c . Zétamétrie électrophorétique :	36
<i>II - 3 . Caractérisations thermiques :</i>	<i>37</i>
II - 3 . a . Dilatométrie :	37
II - 3 . b . Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle	
ATG-ATD :	38
<i>II - 4 . Caractérisations structurale et microstructurale des céramiques :</i>	<i>39</i>
II - 4 . a . Densité :	39
II - 4 . b . Porosimétrie à mercure :	40
II - 4 . c . Analyse radiocristallographique par diffraction X :	41
II - 4 . d . Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse X	
(EDS) :	42
II - 4 . d . i . L'imagerie :	43
II - 4 . d . ii . Analyse chimique EDS :	43
II - 4 . d . iii . Préparation des échantillons :	45
<i>II - 5 . Caractérisation des propriétés diélectriques hyperfréquences :</i>	<i>45</i>
II - 5 . a . Mesure de la permittivité ϵ et de la fréquence de résonance f :	45
II - 5 . b . Mesure du facteur de qualité Q :	47
II - 5 . c . Mesure de la stabilité en température :	49
<i>II - 6 . Estimation de l'erreur expérimentale des mesures réalisées sur les</i>	
<i>résonateurs céramiques :</i>	<i>50</i>

CHAPITRE TROISIEME : ETUDE DE LA STABILITE DES BARBOTINES51

I - RAPPELS SUR LA DISPERSION DES POUDRES DANS LES LIQUIDES :	52
<i>I - 1 . Les divers stades de la dispersion :</i>	<i>52</i>
I - 1 . a . La rupture mécanique :	52
I - 1 . b . Le mouillage :	54
I - 1 . c . La répartition :	55
I - 1 . d . La stabilisation :	55
<i>I - 2 . Les facteurs physiques favorisant la stabilisation :</i>	<i>55</i>

I - 2 . a . La stabilisation par répulsion électrostatique :.....	56
I - 2 . a . i . Les caractéristiques électriques des poudres en suspension aqueuse :.....	56
I - 2 . a . ii . Principe de stabilisation par répulsion électrostatique :.....	57
I - 2 . a . iii . Les paramètres susceptibles de modifier la stabilisation par répulsion électrostatique :.....	58
I - 2 . b . La stabilisation par répulsion stérique :	60
I - 3 . Paramètres permettant de favoriser la stabilisation :.....	60
I - 4 . Les méthodes d'analyse de l'état de dispersion et de la stabilité des suspensions :	61
I - 4 . a . La granulométrie :.....	61
I - 4 . b . La sédimentation :	61
I - 4 . c . La rhéologie :	62
I - 4 . c . i . Les définitions de la rhéologie :.....	62
I - 4 . c . ii . Typologie et interprétation des comportements rhéologiques :	63
I - 4 . d . Potentiel zêta :.....	65
I - 4 . e . Conclusions sur les méthodes d'analyses :	66
II - LES MATIERES PREMIERES :	67
II - 1 . Caractérisation physique des poudres :.....	67
II - 2 . Caractérisation des barbotines de matières premières :	68
III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ETAT DISPERSION DU MELANGE :	70
III - 1 . Mesure de zêtamétrie :.....	70
III - 1 . a . Potentiel zêta de chaque poudre :.....	70
III - 1 . b . Potentiel zêta de la barbotine :	71
III - 2 . Effet du milieu suspensif :	72
III - 3 . Rhéologie des barbotines :.....	73
III - 3 . a . Détermination du temps d'application du gradient de vitesse :	73
III - 3 . b . Comportement rhéologique :.....	74
III - 3 . c . Loi d'écoulement d'Ostwald :.....	76
III - 3 . d . Viscosité :.....	80
III - 4 . Vérification de l'état de dispersion des barbotines :	81
III - 4 . a . Tests de sédimentation :	81
III - 4 . b . Analyses granulométriques :.....	82

III - 4 . c . Images des poudres au MEB :.....	82
IV - CONCLUSIONS :.....	83
CHAPITRE QUATRIEME : APPLICATION AU BROYAGE PAR	
ATTRITION.....	85
I - BROYAGE DE FAIBLE ENERGIE :	86
I - 1 . Effet du broyage sur les poudres :.....	86
I - 2 . Effet du broyage sur la densité et les propriétés diélectriques :	87
II - BROYAGE DE FORTE ENERGIE AVEC LE BROYEUR INDUSTRIEL DYNO-MILL :	88
II - 1 . Effet du broyage sur les barbotines :	88
II - 1 . a . PH des barbotines :.....	88
II - 1 . b . Rhéologie des barbotines :.....	89
II - 2 . Effet du broyage sur les poudres :.....	91
II - 2 . a . Surface spécifique des poudres :.....	91
II - 2 . b . Granularité des poudres :.....	92
II - 3 . Pollution engendrée par le broyage :.....	93
II - 4 . Effet du broyage sur le frittage :	95
II - 5 . Effet du broyage sur les propriétés physiques :	96
II - 5 . a . La série «dyno3» selon deux cycles de frittage différents :.....	96
II - 5 . b . Comparaison de l'évolution des propriétés des résonateurs selon les différentes séries de broyage réalisées :	98
III - CONCLUSIONS SUR LES EFFETS DU BROYAGE :	99
CHAPITRE CINQUIEME : INFLUENCE D'AUTRES PARAMETRES	
D'ELABORATION.....	103
I - LE SECHAGE DE LA BARBOTINE :.....	104
I - 1 . Le séchage au Buchi :.....	104
I - 2 . Influence du séchage sur les propriétés des céramiques :.....	106
I - 3 . Conclusions sur le séchage :	106
II - LE CHAMOTTAGE :	107
II - 1 . Caractérisation cristallographique des chamottes :.....	107
II - 2 . Caractérisation morphologique des chamottes :	108
II - 3 . Influence du chamottage sur les propriétés des résonateurs :.....	110
II - 4 . Conclusions sur le chamottage :	111

III - MISE EN FORME PAR PRESSAGE :	112
IV - CONCLUSIONS :	113
CHAPITRE SIXIEME : LES PHASES SECONDAIRES DANS LES	
RESONATEURS CERAMIQUES (ZR,SN)TIO₄	115
I - IDENTIFICATION DES PHASES SECONDAIRES :	116
I - 1 . <i>Observations MEB</i> :	116
I - 2 . <i>Diffraction des RX</i> :	119
II - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PHASES SECONDAIRES :	121
III - ESSAIS DE QUANTIFICATION DES PHASES PAR ANALYSE D'IMAGES :	122
III - 1 . <i>Choix des images et objets reconnus</i> :	122
III - 2 . <i>Problèmes rencontrés</i> :	123
III - 2 . a . <i>Dérive du niveau de gris des images</i> :	123
III - 2 . b . <i>Séparation des phases</i> :	125
III - 3 . <i>Résultats</i> :	126
IV - CONCLUSIONS SUR LES PHASES SECONDAIRES:	126
CHAPITRE SEPTIEME : INFLUENCE DES CYCLES THERMIQUES DE	
FRITTAGE ET DE RECUIT	129
I - INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE DE FRITTAGE :	130
I - 1 . <i>Plan d'expérience température, temps</i> :	130
I - 1 . a . <i>Choix des niveaux</i> :	130
I - 1 . b . <i>Résultats</i> :	131
I - 2 . <i>Influence du temps de palier</i> :	132
I - 3 . <i>Cinétique de montée et descente en température</i> :	133
I - 3 . a . <i>Cinétique « normale »</i> :	133
I - 3 . b . <i>Cinétique et frittage « rapide »</i> :	134
I - 3 . c . <i>Effet de la cinétique sur le frittage</i> :	135
II - INFLUENCE D'UN CYCLE THERMIQUE DE RECUIT :	136
II - 1 . <i>Température de recuit</i> :	136
II - 2 . <i>Procédure de recuit</i> :	138
II - 2 . a . <i>Recuit en continuité du cycle thermique de frittage ou lors d'un cycle ultérieur ?</i>	138
II - 2 . b . <i>Recuit « en vrac »</i> :	139

II - 3 . Effets bénéfiques du recuit à 1250°C-20H :.....	139
II - 3 . a . Recuit après différents temps de palier de frittage :	140
II - 3 . b . Recuit après différentes cinétiques de frittage :	140
III - STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES CERAMIQUES :	143
III - 1 . Après des temps de frittage différents :.....	143
III - 1 . a . Observations et analyses « à cœur » :.....	143
III - 1 . b . Observations et analyses en surface :.....	145
III - 2 . Avant et après recuit :.....	147
III - 2 . a . Observations et analyses en surface :	147
III - 2 . b . Observations et analyses « à cœur » :	149
IV - CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE :	152
CHAPITRE HUITIEME : ETUDE DES RESONATEURS LA_{2/3}TiO₃	
STABILISES AU NICKEL	155
I - ETAT DE L'ART :.....	156
II - PREPARATION DU MELANGE, BROUAGE :.....	157
III - CHAMOTTAGE :	158
IV - FRITTAGE :	161
V - PROPRIETES DIELECTRIQUES HYPERFREQUENCES :	162
VI - OBSERVATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES :	164
VI - 1 . Diffraction des RX:.....	164
VI - 2 . Observations MEB et analyses :	165
VII - DISCUSSION :	166
VIII - CONCLUSIONS SUR LES RESONATEURS « LA _{2/3} TiO ₃ » :	167
CONCLUSION GENERALE.....	169
ABSTRACT	175
RESUME	177
BIBLIOGRAPHIE	179

CHAPITRE PREMIER :
CHAPITRE INTRODUCTIF

INTRODUCTION :

Les résonateurs diélectriques sont aujourd'hui couramment utilisés pour la réalisation de filtres et d'oscillateurs dans le domaine des hyperfréquences. En effet, l'emploi de matériaux diélectriques dans les circuits électroniques, en remplacement des cavités résonantes métalliques, est avantageux au niveau du coût et de la miniaturisation des systèmes. Il permet des réductions de taille d'un facteur proportionnel à la racine carrée de la permittivité relative ϵ_r du matériau. Cependant, pour les applications concernant notamment le domaine des télécommunications sans fil ou les radars, les résonateurs doivent posséder une bande de fréquence de résonance la plus étroite possible mais aussi une stabilité de la fréquence de résonance avec la température la plus grande possible.

Peu de matériaux peuvent répondre à de telles exigences. Seulement cinq familles de matériaux sont utilisées au niveau industriel. L'une de ces familles, constituée des matériaux du diagramme de phase ternaire $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$, présente un bon compromis pour certaines compositions. En effet, ces matériaux possèdent des valeurs de permittivité relative ϵ_r voisines de 37, des pertes diélectriques réduites puisque le facteur de qualité des résonateurs peut atteindre 5000 pour une fréquence de résonance de 10 GHz et la fréquence de résonance est stable en fonction de la température puisque les coefficients de stabilité τ_f sont de l'ordre 0 ppm/°C pour certaines compositions. La composition étudiée dans ces travaux de thèse, de formulation $Zr_{0,648}Sn_{0,332}Ti_{1,02}O_4$ avec des ajouts massiques de 1% de NiO et 2% de La_2O_3 , possède de telles caractéristiques diélectriques. Cette composition est issue d'un accord de passation de savoir¹ faire entre Thomson et Tekelec Temex.

Ces matériaux, bien qu'étudiés et produits depuis quelques années, posent encore des problèmes en production industrielle. D'une part, il subsiste des problèmes de dispersion du coefficient de stabilité en température et l'obtention de très grands facteurs de mérite QF supérieurs ou égales à 50000 GHz est encore mal maîtrisée pour les plus basses fréquences de résonance, inférieures à 5 GHz. D'autre part la mise en place industrielle d'un nouvel engin de mélangeage-broyage par attrition, de marque Dyno-mill[®], n'a pu être réalisée suite à notamment l'existence de problèmes de « prise en masse » de la barbotine dans le broyeur. Il apparaît alors que les conditions de dispersion et de stabilisation de la barbotine, constituée d'un mélange aqueux de six matières premières différentes, sont très mal maîtrisées. Les travaux présentés dans ce mémoire ont donc pour but de résoudre ces problèmes en

comprenant les phénomènes mis en cause. Ces travaux ont été soutenus par l'entreprise Tekelec Temex, d'une part, par la transmission de certaines données technologiques comme la composition et certains cycles de frittage, d'autre part, par la fourniture des matières premières industrielles, par le prêt dans les premiers temps de l'étude de l'attritor industriel Dyno-mill, par les mesures des propriétés diélectriques en hyperfréquence que nous ne pouvons réaliser au laboratoire, et enfin par le financement d'une pré-étude de cinq mois ayant permis de déterminer les grandes orientations des travaux de thèse.

Ce document est organisé en huit chapitres. Dans le premier chapitre sont introduites des notions générales sur les résonateurs hyperfréquences et la famille de matériaux ZST. Les techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation sont exposées dans le second chapitre. L'étude de la dispersion des barbotines de poudres d'oxyde ayant pour but d'obtenir des barbotines stables et défloculées, ainsi que l'application des conclusions de cette étude au broyage avec toutes les conséquences induites sur les propriétés diélectriques des résonateurs sont respectivement présentées dans les chapitres trois et quatre. La réalisation de résonateurs céramiques par voie solide est une suite d'étapes technologiques qui commence par la phase de mélangeage des poudres et se termine par la densification lors du frittage. Nous ferons l'exposé dans le chapitre cinq des influences potentielles des étapes technologiques intermédiaires sur les propriétés des résonateurs. Les résonateurs, après frittage, ont été caractérisés et analysés notamment dans le but de déterminer les relations entre cycle de frittage, microstructure et propriétés diélectriques hyperfréquences. Dans le chapitre six sont donc présentées les analyses microstructurales de nos résonateurs céramiques polyphasés, incluant en particulier un petit travail d'essai d'analyse d'image. Dans le chapitre sept sont présentées les relations entre microstructure et propriétés diélectriques des résonateurs ayant subi différents cycles de frittage et de recuit. Enfin, l'avenir porte sur des matériaux pour résonateurs hyperfréquences avec des permittivités toujours plus grandes, en l'occurrence supérieures à 50, et des pertes diélectriques réduites dans le but de miniaturiser toujours plus les circuits électroniques. Le fil de notre étude nous ayant conduit à stabiliser un matériau ayant cette potentialité, le chapitre huit présente les premiers travaux réalisés sur des résonateurs de la famille $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ qui offrent des perspectives intéressantes.

Généralités :

I - LES RESONATEURS DIELECTRIQUES :

Les résonateurs diélectriques hyperfréquences sont des composants isolants capables de résonner à une certaine fréquence, dite fréquence de résonance, dans la gamme 500 MHz à 100 GHz. Ils se présentent le plus souvent sous forme de cylindres, parallélépipèdes ou de tubes.

I - 1 . Fréquence de résonance :

Selon leur forme, l'environnement et la fonction recherchée, il existe trois modes principaux de résonance, les modes TE, TM et HEM, composés eux-même d'une infinité de modes. Les résonateurs cylindriques sont les plus répandus. Ils sont utilisés selon le mode de résonance appelé $TE_{01\delta}$. Dans ce mode, les lignes de champ magnétique traversent le résonateur cylindrique selon des lignes bouclant à l'extérieur, permettant ainsi le couplage avec un guide d'onde passant à proximité du résonateur, alors que les lignes de champ électrique sont des lignes concentriques à l'axe du cylindre, comme indiqué sur la figure 1.

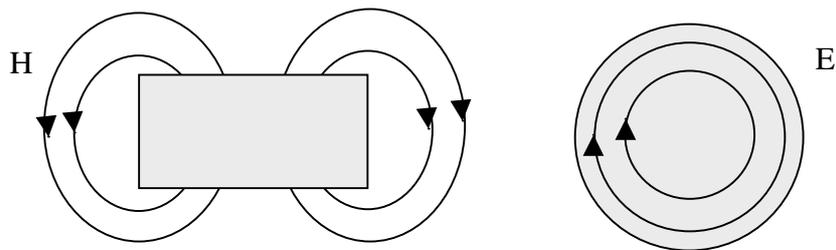


figure 1 : Distribution des lignes de champ magnétique et électrique dans le mode $TE_{01\delta}$

La fréquence de résonance est liée à la fois à la permittivité relative du matériau et aux dimensions du composant. Pour la calculer, il faut résoudre les équations de Maxwell, ce qui n'est pas trivial même pour une géométrie simple cylindrique et le mode de résonance $TE_{01\delta}$. Kajfez et Guillon² ont proposé une solution numérique approchée pour ce cas de figure :

$$f = \frac{34}{R\sqrt{\epsilon_r}} \left(\frac{R}{H} + 3,45 \right)$$

avec f la fréquence de résonance en GHz, R et H le rayon et la hauteur du résonateur

cylindrique exprimé en mm et ϵ_r la permittivité relative du matériau. Cette formule donne un résultat approché à 2% dans les limites où $0,5 < R/H < 2$ et $30 < \epsilon_r < 50$.

Le produit $f.R.\sqrt{\epsilon_r}$ est donc égal à une constante, ce qui met en évidence la miniaturisation possible des systèmes. Il faut pouvoir disposer de matériaux de permittivité la plus grande possible pour pouvoir diminuer la taille des résonateurs pour une fréquence de résonance donnée.

I - 2 . Propriétés diélectriques hyperfréquences :

La permittivité relative ϵ_r , le facteur de qualité Q et le coefficient de stabilité de la fréquence de résonance avec la température τ_f sont les trois paramètres importants permettant de caractériser les résonateurs hyperfréquence.

I - 2 . a . Permittivité relative ou constante diélectrique :

La permittivité relative ϵ_r aussi appelée constante diélectrique est une propriété intrinsèque au matériau. La valeur de la permittivité est due à des phénomènes de polarisation de dipôles électriques. Dans le domaine des hyperfréquences seules deux contributions sont à considérer :

- La polarisabilité électronique due à une déformation des nuages électroniques des atomes ;
- La polarisabilité ionique due au déplacement des ions négatifs et positifs par rapport à leur position d'équilibre dans le réseau cristallin. Cette contribution est alors prépondérante.

Ces mécanismes possèdent des phénomènes de résonance dans les bandes de l'ultraviolet et de l'infrarouge. Ces fréquences sont suffisamment éloignées du domaine des hyperfréquences pour considérer que la permittivité sera constante dans toute la bande micro-onde.

I - 2 . b . Pertes diélectriques :

A la fréquence de résonance les énergies électrique et magnétique sont emmagasinées à l'intérieur du résonateur. En réalité, il existe des pertes appelées pertes diélectriques correspondant à l'énergie dissipée dans l'air au voisinage du résonateur. Sous l'effet de

champs alternatifs, la constante diélectrique est en fait imaginaire : $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$. Comme nous l'avons dit précédemment, le mécanisme de polarisabilité ionique présente un phénomène de résonance dans le domaine infrarouge, gamme des térahertz. Cet éloignement des fréquences d'utilisation des résonateurs rend tout effet sur la partie réelle de la constante diélectrique imperceptible. Il n'en va pas de même pour la partie imaginaire qui croît régulièrement avec la fréquence. Ce phénomène de pertes est intrinsèque au cristal parfait. Il est dû, comme le rappelle Mage³, à des interactions soustractives du spectre de résonance infrarouge, c'est à dire aux termes anharmoniques de l'énergie de vibration du réseau. Il existe des phénomènes de pertes extrinsèques liés d'une part à l'inhomogénéité du cristal réel : les défauts, lacunes, atomes dopants, isotopes... et d'autres liés à l'inhomogénéité des céramiques : dislocations étendues, joints de grains, pores, inclusions et phases secondaires.

On définit la tangente des pertes $\tan \delta$ comme le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie fournie au résonateur. On a la relation **$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$** .

On définit également le facteur de qualité ou facteur de surtension Q qui est plus utilisé pour caractériser les résonateurs. On a **$Q \approx 1/\tan \delta$** .

Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance f , Q quant à lui diminue. On considère alors en pratique le produit **$Q.f$** qui est constant. Il est appelé facteur de mérite. En réalité on a $Q.f = \text{constante}$ pour les fréquences supérieures à 5 GHz.

I - 2 . c . Coefficient de stabilité :

Le coefficient de stabilité τ_f caractérise les variations de la fréquence de résonance en fonction de la température. Il est donné par la relation : **$\tau_f = \frac{1}{f} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta T}$** .

Il est lié au coefficient de stabilité de la constante diélectrique avec la température τ_ϵ et au coefficient de dilatation α par la relation : **$\tau_f = -\alpha - \frac{\tau_\epsilon}{2}$**

Les mesures des propriétés diélectriques hyperfréquences sont présentées dans le chapitre ***Caractérisation des propriétés diélectriques hyperfréquences : page 45.***

I - 3 . Les applications :

Les domaines d'application des circuits micro-ondes sont nombreux et variés. Les applications les plus courantes rappelées par Wersing⁴ sont : les oscillateurs DRO/VCO, les filtres, les duplexeurs, les convertisseurs ... On les retrouve dans le domaine de la téléphonie mobile : téléphone cellulaire, téléphone sans fil, station relais de téléphonie, mais aussi dans les têtes de réception des antennes satellite, les systèmes GPS, les radars ...

II - LES MATERIAUX POUR RESONATEURS HYPERFREQUENCES :

II - 1 . Les grandes familles de matériaux :

Le concept de résonateur diélectrique a été proposé par Richtmyer⁵ dès 1939. Les premiers essais de miniaturisation n'ont été menés que dans les années 60 avec des composés de type rutile TiO_2 . Cependant, ces composés possèdent un très fort coefficient τ_f de + 450ppm/°C qui rendent le matériau inutilisable pour les applications de résonateurs hyperfréquence. Par la suite, à partir des années 70 et jusqu'à maintenant, les recherches ont permis de trouver des matériaux présentant les exigences requises, à savoir une forte constante diélectrique, des pertes le plus proche possible de zéro et une fréquence de résonance stable en température caractérisée par des coefficients τ_f également le plus proche possible de zéro.

Il existe actuellement 5 grandes familles^{6,7} de matériaux utilisés dans la fabrication de résonateurs diélectriques hyperfréquences. Les quatre premières familles : les pérovskites complexes telles $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$; $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ - BaTi_4O_9 ; matériaux issus du diagramme de compositions $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -oxydes de terres rares, permettent d'obtenir de bons facteurs de mérite $Q.f$ variant de 40 000 à plus de 300 000 GHz, pour une gamme de permittivités relatives ϵ_r s'échelonnant de 20 à 47. Les autres matériaux exploités, issus du diagramme de compositions BaO-TiO_2 -Oxydes de terre rare, possèdent de plus fortes permittivités pouvant être comprises entre 78 et 100, mais des facteurs de mérite $Q.f$ inférieurs à 12 000 GHz.

Dans un futur proche, l'intérêt du marché portera sur de nouveaux matériaux de constante diélectrique $\epsilon > 50$, caractérisés par un bon facteur de qualité Q , des facteurs de

mérite de l'ordre de 40000 GHz à 10 GHz, et un coefficient de stabilité en température τ_f proche de 0 ppm/°C et ajustable.

II - 2 . Les résonateurs (Zr,Sn)TiO₄ :

Le diagramme de phases ternaire ZrO₂-SnO₂-TiO₂ possède une zone de solution solide de composition⁵³ Zr_xSn_yTi_zO₄ tel que $x + y + z = 2$. Certaines de ces compositions possèdent de bonnes propriétés diélectriques $\epsilon = 37$, QF = 50000 GHz à 10 GHz et $\tau_f = 0$ ppm/°C. Notamment la composition¹ que nous allons étudier Zr_{0,648}Sn_{0,332}Ti_{1,02}O₄ mais aussi la composition⁶³ Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO₄. Cette dernière est la plus étudiée dans la littérature. En fait la valeur du coefficient τ_f est très liée à la composition. Il ne s'annule que pour une ligne de compositions particulière représentée figure 2 dans le diagramme de phase.

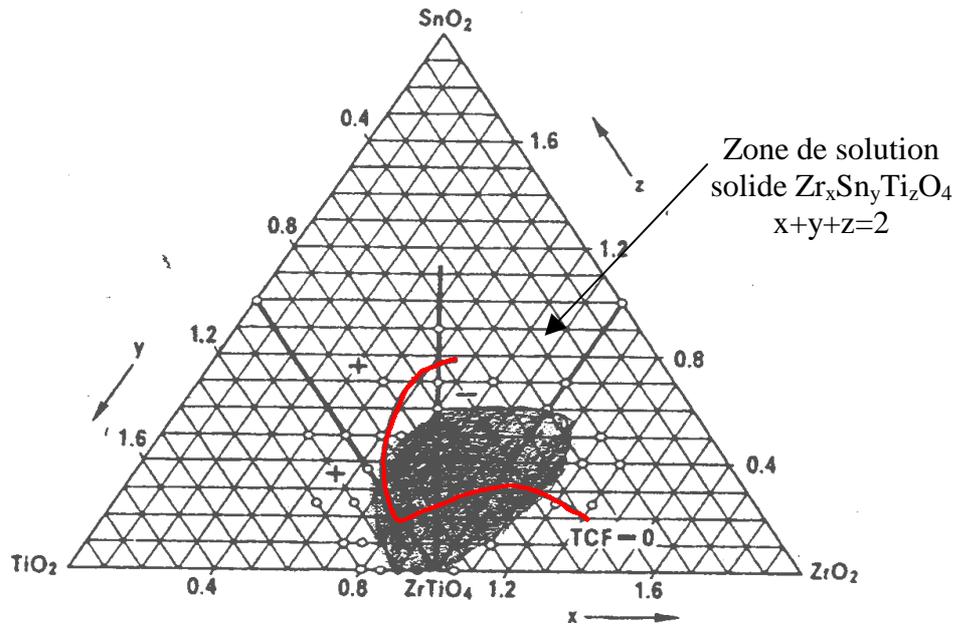


figure 2 : diagramme de phase ternaire ZrO₂-SnO₂-TiO₂ d'après Wolgram et Goebel⁵⁰ en rouge ligne de composition ou $\tau_f = 0$ ppm/°C

Les matériaux (Zr,Sn)TiO₄ possèdent la structure orthorhombique α PbO₂, groupe d'espace Pbcn. Cette structure est la forme haute température de la phase ZrTiO₄ étudié par Newhnam⁸. Il existe⁵¹ pour ZrTiO₄ une transition de phase autour de 1125°±10°C. La substitution d'étain au zirconium, pour des taux supérieurs à $y = 0,15$ dans les compositions Zr_{1-y}Sn_yTiO₄, permet de stabiliser, à la température ambiante, la phase haute température^{9,10}. Il n'y a donc pas de mise en ordre observée pour les compositions utilisées pour les résonateurs hyperfréquences. La répartition des ions Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ et Zr⁴⁺ est donc aléatoire dans la structure.

Ils ont une coordinence octaédrique, les octaèdres d'oxygènes étant déformés en raison des différences de taille des ions. Selon les investigations de Kudesia⁹ *et al.*, ces ions occuperaient les positions 4c du groupe d'espace Pbcn. Ils proposent pour la composition $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$ la structure présentée figure 3.

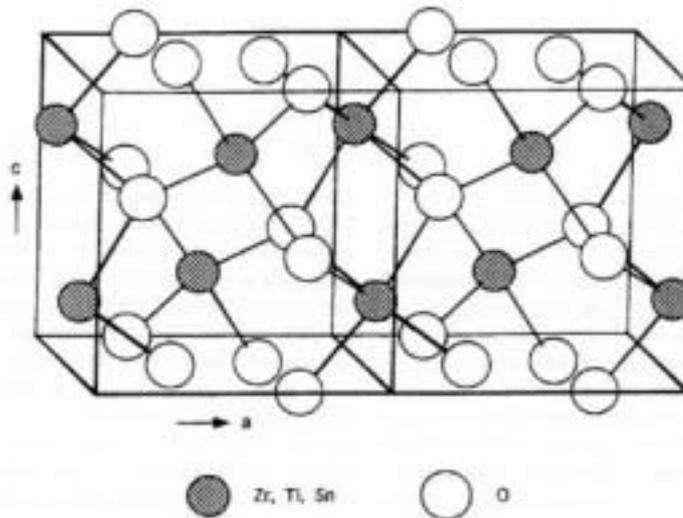


figure 3 : Structure de $Zr_{0,8}Sn_{0,2}TiO_4$

La méthode de préparation la plus classique de ces matériaux est la réaction par voie solide à partir de mélange de poudres d'oxydes. Des méthodes de préparation chimique par sol-gel sont proposées^{11,12,13,14}, mais elles ne modifient pas les propriétés diélectriques des céramiques. Afin de diminuer la température de frittage qui est de 1600°C pour les compositions non dopées, des ajouts de 0,5 à 2 % en masse sont effectués. Parmi les ajouts les plus couramment utilisés, on trouve^{15,16,17,63} ZnO, Fe_2O_3 , NiO, La_2O_3 , CuO ... l'effet d'autres ajouts moins classiques a aussi été étudié, comme ceux des ajouts pentavalents¹⁸ Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , ou encore des verres¹⁹. Ces ajouts agissent comme des fondants et permettent de diminuer la température de frittage. Ces différents ajouts forment alors le plus souvent des phases secondaires^{20,21,55,63} aux joints de grains de la céramique.

Pour les résonateurs ZST dopés avec du fer, il est admis que des ajouts de Fe_2O_3 supérieurs à 0,5% en masse détériorent le facteur de qualité des résonateurs ZST quand le fer est réparti dans toute la phase ZST. Cependant Wakino⁶³ a montré que des ajouts complémentaires de nickel et de zinc permettent de former aux joints de grains des phases secondaires de type spinelle avec le zinc, le nickel et le fer permettant ainsi de retirer les Fe^{3+} des grains de ZST et de restituer de bonnes propriétés diélectriques. Le rôle des autres ajouts est moins connu.

CHAPITRE DEUXIÈME :
PARTIE EXPERIMENTALE

I - ELABORATION DES RESONATEURS CERAMIQUES :

Les résonateurs hyperfréquence sont des composants céramiques massifs. Tous les résonateurs ont été élaborés, dans le cadre de cette thèse, selon une technologie céramique classique par réaction en voie solide. Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration qui transforme les matières premières, dans notre cas des poudres d'oxydes, en un matériau dense. Les propriétés d'usage tiennent de celles des grains mais aussi de l'hétérogénéité de la céramique. L'organigramme, figure 4, résume les étapes d'élaboration technologiques importantes qui seront discutées ensuite.

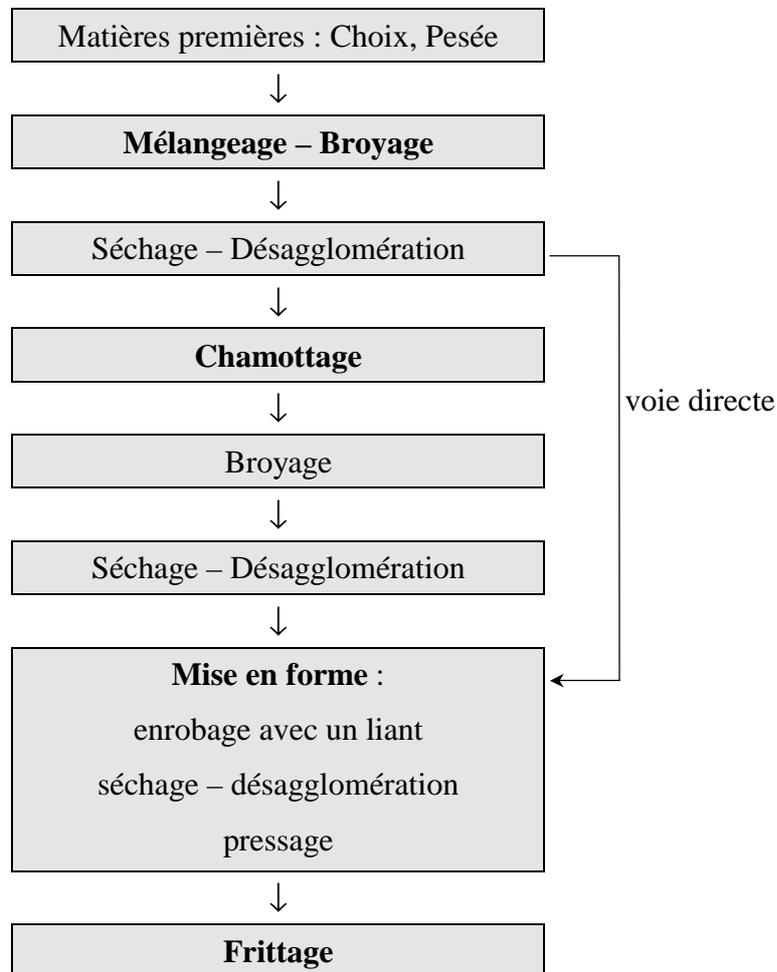


figure 4 : Organigramme de l'élaboration des résonateurs céramiques

I - 1 . Matières premières :

Les précurseurs sont des poudres d'oxydes : TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO et La_2O_3 . Ces matières premières ont été fournies par Tekelec Temex et ont été caractérisées au laboratoire, voir *Caractérisation physique des poudres* : page 67. Ces poudres ont été pesées, en tenant compte de leurs pertes au feu, selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée. Le tableau 1 rassemble les proportions des divers constituants pour réaliser la composition diélectrique $\text{Zr}_{0.648}\text{Sn}_{0.332}\text{Ti}_{1.02}$ avec respectivement 1 et 2 % d'ajouts en masse de NiO et La_2O_3 .

	TiO_2	ZrO_2 type1	ZrO_2 type2	SnO_2	NiO	La_2O_3
% molaire	51	16.2	16.2	16.6		
% massique	38.556	18.887	18.887	23.669	1	2

tableau 1 : Composition diélectrique réalisée

Des balances électroniques de précision ont été utilisées pour les pesées. Nous disposons de deux balances utilisées en fonction des masses à peser : une balance Precisa 180A (précision $\pm 2.10^{-4}$ g, jusqu'à 180g) et une autre balance Precisa 3100C (précision $\pm 2.10^{-2}$ g, jusqu'à 3 kg).

I - 2 . Mélangeage et broyage de poudres :

Il s'agit de l'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. Une grande partie de l'étude, exposée dans les chapitres III et IV, est vouée à la compréhension du mélangeage des précurseurs afin d'obtenir une désagglomération puis un mélange intime des différentes poudres minérales tout en réalisant un broyage permettant d'obtenir une distribution granulométrique étroite et centrée sur une valeur inférieure au micron. Dans ces conditions, les réactions en voie solide qui suivront seront facilitées.

Ce mélangeage broyage est effectué par attrition. L'attrition est une méthode de broyage qui utilise de petites billes très dures et de petits diamètres de l'ordre du millimètre. Ces billes sont mises en rotation avec la poudre à broyer en milieu humide. La poudre est broyée par choc ou par cisaillement entre les billes. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies, comme l'a montré Reed^{22et23}, ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisettes. L'attrition permet de produire des poudres submicroniques avec des temps de broyage

considérablement réduits. Néanmoins il faut être attentif aux problèmes de pollution qui peuvent provenir des agents de broyage²³.

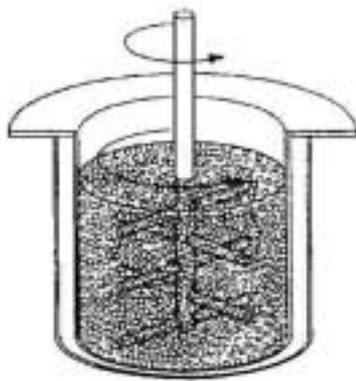
Les attritions ont été effectuées en voie aqueuse à pH contrôlé. Le milieu dispersant est de l'eau désionisée et le pH est ajusté avec de l'acide citrique ou de l'acide chlorhydrique pour les pH acides, et de l'ammoniaque pour les pH basiques. Deux types de broyeurs par attrition sont utilisés, un attritor de laboratoire et un broyeur semi-industriel Dyno-mill®.

I - 2 . a . L'attritor de laboratoire :

L'attritor de laboratoire, figure 5, est constitué d'un bol en Téflon et d'un axe vertical, relié à un moteur et équipé de bras perpendiculaires. L'axe et les bras sont recouverts de Téflon pour éviter les pollutions métalliques. Le bol est rempli de petites billes d'attrition en zircon, de diamètre 1,5 à 2,5 mm. La poudre est placée dans le bol, avec les billes et l'axe, le milieu dispersant est ajouté de façon qu'il surnage légèrement au-dessus des billes. Le moteur assure à l'axe un mouvement de rotation de 100 à 200 tours/mn. La capacité du bol, les quantités de billes et de milieu dispersant sont adaptées en fonction des quantités de poudres à broyer et de la charge en solide de la barbotine désirée. Dans le cas de l'étude sur les conditions de mélangeage en fonction du pH et de la densité des barbotines, une quantité constante de 100g de mélange de poudres a été fixée. Le tableau 2 résume alors les configurations des matériels utilisés. Après broyage, la barbotine est séparée des billes par tamisage et rinçage avec le milieu dispersant.

Charge solide de la barbotine	20%	30%	40%	50%
Volume milieu dispersant (mL)	400	233	150	100
Volume billes (mL)	850	490	320	210
Contenance bol Téflon (L)	1	1	0,5	0,5

tableau 2 : Configuration de l'attritor de laboratoire pour 100g de poudre



(a)



(b)

figure 5 : attritor de laboratoire, (a) schéma de principe, (b) différents accessoires

I - 2 . b . Le Dyno-mill :

Le Dyno-mill[®] est un attritor semi-industriel à axe horizontal permettant de broyer la barbotine en flux continu. L'axe horizontal comporte des ailettes en polyuréthane qui entraînent les billes contenues dans le cylindre d'attrition. Deux configurations de Dyno-mill ont été utilisées avec des bols d'attrition différents, comme indiqué dans le tableau 3. Trois types de billes d'attrition ont été essayés dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4. Avec ce broyeur, on peut atteindre des vitesses de rotation beaucoup plus grandes que dans le cas de l'attritor de laboratoire, jusqu'à 3200 tours/mn. La barbotine est mise en agitation par un mélangeur dans un bac externe. Une pompe l'aspire au fond du bac et l'introduit dans la chambre d'attrition du Dyno-mill, puis elle est refoulée sur le dessus du bac comme le montre la figure 6.

Des lots de poudres de 500g à 3kg ont été broyés avec le Dyno-mill. Afin de pouvoir comparer les différents essais entre eux et selon les deux configurations du broyeur, nous avons défini un temps de broyage normalisé t_N qui représente le temps que passe réellement la barbotine au sein de la chambre d'attrition :

$$t_N = \frac{t_A \cdot V_B}{V_T}$$

avec t_A temps global d'attrition, V_B volume de barbotine contenue dans le cylindre d'attrition, V_T volume total de barbotine.

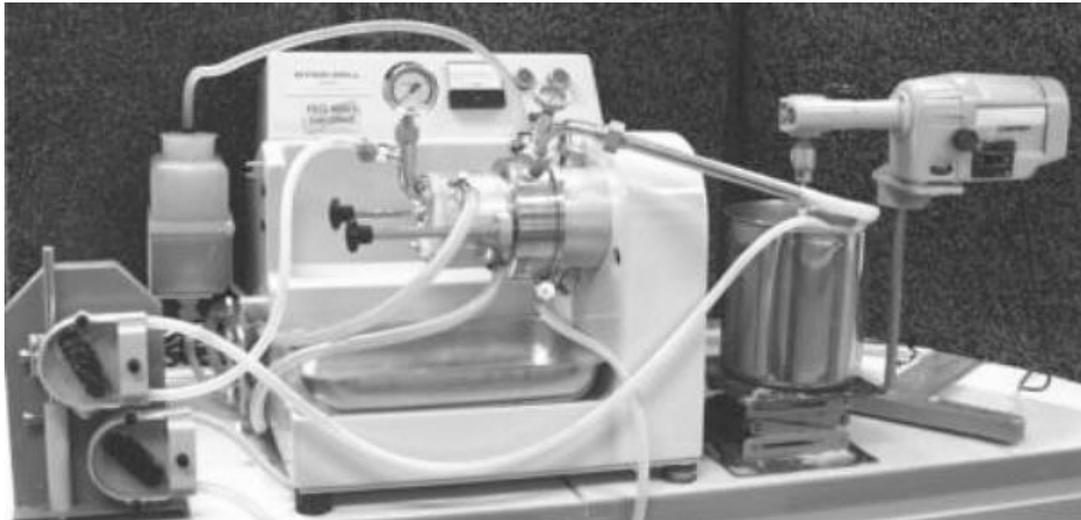


figure 6 : broyage avec le Dyno-mill

	Configuration Tekelec	Configuration Labo
cylindre attrition	inox	SiC
Volume (L)	1,4	0,3
Quantité de billes (L)	1,2	0,24
Type de billes utilisées	zircone Tekelec ou zircon «labo»	zircon SEPR
Quantité de barbotine V_B (L)	0,7	0,17

tableau 3 : Configurations utilisées pour le Dyno-mill

Type de billes	Zircone Tekelec	Zircon labo	Zircon SEPR®
Couleur	jaune	blanche	blanche
Composition	90%ZrO ₂ – 10%MgO	ZrSiO ₄	ZrSiO ₄
Granulométrie (mm)	1,2-1,6	1,5-2,5	0,8-1,25

tableau 4 : Billes d'attrition utilisées avec le Dyno-mill

I - 3 . Séchage et désagglomération :

I - 3 . a . Séchage classique :

Généralement, la barbotine récupérée après le broyage est mise dans de larges plats en porcelaine, afin de limiter les ségrégations par sédimentation, puis elle sèche sous des épiradiateurs (lampes à infrarouge). Après séchage, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier en agate.

I - 3 . b . Séchage par atomisation :

Des essais ont aussi été réalisés en séchant les poudres par atomisation, voir le paragraphe *Le séchage au Buchi : page 104*, avec un mini spray-dryer Buchi présenté figure 7. L'atomiseur est équipé d'une buse comportant un gicleur de diamètre 0,7 mm branché sur un flux d'air comprimé et un four de chauffage jusqu'à 220°C. La barbotine peut alors être gardée en agitation, pendant qu'un petit tuyau l'aspire jusqu'à la buse.

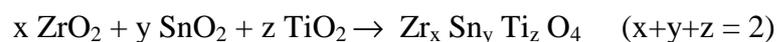
Pour le séchage par atomisation, on mélange préalablement la barbotine avec un liant organique, à raison de 1.5% en masse de liant sec par rapport à la masse de poudre sèche. La poudre séchée par atomisation se présente alors sous forme de petites sphères creuses constituées des différents grains des poudres.



figure 7 : mini spray-dryer Buchi

I - 4 . Chamottage :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité. Le chamottage consiste à faire subir au mélange de poudres un cycle thermique au cours duquel elles vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline recherchée. Dans le cas des céramiques ZST, la réaction de synthèse en phase solide est :



Pour réaliser l'opération de chamottage, le mélange de poudres est simplement mis, sous atmosphère libre, dans des creusets ou des nacelles en alumine à l'intérieur du four statique Pyrox. Les caractéristiques finales de la poudre chamottée dépendent de la

température et du temps. Ainsi la poudre obtenue sera plus ou moins fine, homogène ou cristallisée et donc plus ou moins réactive. Généralement la poudre chamottée présente un état aggloméré qui nécessite un rebroyage ou une désagglomération manuelle préparatoire aux étapes suivantes.

L'étape de chamottage a fait l'objet d'une étude, voir le chapitre *Le chamottage* : page 107. Celle-ci porte notamment sur l'influence qu'elle peut avoir sur les caractéristiques diélectriques des résonateurs. Néanmoins, dans notre cas, la phase de chamottage peut être évitée, puisqu'il n'y a ni décarbonatation des matières premières, ni variation de volume importante suite à la formation de la phase cherchée. On peut donc utiliser directement le mélange de poudres précurseurs pour réaliser un frittage réactif.

I - 5 . Mise en forme par pressage :

Préalablement au pressage, les poudres sont enrobées avec un liant organique (sauf les poudres séchées au Buchi qui le sont déjà). Le liant assure la cohésion de la pièce crue en maintenant « collés » les uns aux autres les grains mis en place par le pressage. Ce liant, l'optapix (un alcool polyvinylique en solution aqueuse), est ajouté manuellement à la poudre à raison de 1% en masse de liant sec par rapport à la masse de poudre sèche. La pâte obtenue est séchée en étuve à 50°C puis désagglomérée au mortier.

La poudre est ensuite pressée sous forme de cylindres dont la hauteur est égale au rayon, ce qui est la forme finale désirée pour les résonateurs. Le pressage est réalisé à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale Carver et de moules en acier de différents diamètres, voir figure 8. Ces moules sont constitués d'une chambre, d'un piston et d'un contre-piston. La pression généralement appliquée est de 2 T/cm², mais d'autres essais ont été réalisés avec des pressions allant de 0,6 à 10 T/cm².



(a)



(b)

figure 8 : (a) presse uniaxiale Carver, (b) moules de pressage

I - 6 . Frittage :

L'une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage. Le frittage peut se définir selon Cizeron²⁴ comme «la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants». Lors du frittage, les grains se soudent les uns aux autres avec création de joints de grains, et leur microstructure ainsi que la porosité évoluent sous l'action de mécanismes caractérisés essentiellement par des transports de matière favorisés par l'élévation de température.

Les mécanismes associés généralement au frittage ont été décrits d'après les travaux de Frenkel, Kingery, Coble, Cizeron..., voir le livre de Bernache-Assollant²⁵. Nous ne détaillerons pas l'origine des énergies motrices associées au frittage, mais nous rappelons les trois grandes étapes du frittage :

- La première se caractérise par la formation et la croissance de cols entre les grains sans qu'il y ait croissance des grains ou retrait de l'échantillon ;
- A l'étape suivante, les pores interconnectés que l'on assimile à des canaux tendent vers des sphères discrètes, les grains grossissent, le matériau se densifie, on atteint la porosité fermée ;
- Enfin, lors de la dernière étape, la croissance granulaire s'effectue par migration des joints de grains, les pores se dissolvent ou s'agglutinent, il peut apparaître une coalescence des grains, les plus petits disparaissant au profit des plus gros ce qui peut conduire à l'apparition de la porosité dite secondaire.

Pour la réalisation de l'étape de frittage, les pièces crues sont disposées sur une plaque d'alumine au-dessus d'un lit de poudre de matériau identique pour éviter la diffusion de certains éléments dans l'alumine qui devient alors bleue. Des essais de frittage sur des plaques de matériau ZST n'ont pas été concluants car les pièces ont adhéré fortement au support après le frittage. Le frittage a lieu dans un four tubulaire, équipé de résistances chauffantes en carbure de silicium. L'atmosphère dans le tube peut être contrôlée par un flux de gaz, généralement de l'oxygène dans le cas des résonateurs hyperfréquence. Le cycle de température choisi, plus ou moins complexe, est contrôlé par un régulateur programmable Eurotherm du type 821.

II - CARACTERISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES :

Nous présentons dans ce chapitre les outils d'analyses qui ont permis de caractériser les céramiques ainsi que toutes les étapes d'élaboration. Nous indiquons les appareils utilisés, leurs marques et modèles, avec la plupart du temps un bref rappel des principes d'analyse. Mais nous insisterons plus sur leurs capacités et sensibilités, ainsi que sur la précision des résultats.

II - 1 . Caractérisation des poudres :

II - 1 . a . *Granulométrie Laser :*

Les distributions granulométriques des poudres sont mesurées avec un granulomètre **COULTER LS 230** voir figure 9. La plage de mesure s'étend de 0,04 μm à 2000 μm . L'appareil est équipé d'un laser solide à l'arséniure de gallium qui émet une longueur d'onde à 750nm, couplé à des lentilles de Fourier et 126 détecteurs angulaires (photodiodes) et d'un système PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) utilisant une source polarisée halogène au tungstène avec 6 détecteurs placés à un angle de 90°. Les poudres sont dispersées dans un module d'échantillonnage (module de sécurité pour solvants) équipé d'une sonde à ultrasons. La mesure peut donc se faire dans l'eau ou dans des solvants, avec dispersion mécanique aux ultrasons ou chimique par emploi de tensioactifs. Une circulation entraîne ensuite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le laser



figure 9 : Granulomètre Coulter LS230

Une autre possibilité pour les particules les plus fines est l'utilisation de l'option « taille » du **zêtasiser 3000 Malvern**. L'appareil utilise également un Laser, mais il détecte uniquement du signal diffusé à un angle de 90°. La mesure est simple à mettre en œuvre,

puisque'il suffit de placer une solution très diluée de particules dans une petite cuve de spectrophotométrie. La plage de mesure de cet appareil est de $0,001\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$.

Le principe de mesure utilise les théories de la diffraction de Fraunhofer et de la diffusion de Mie. Une particule diffuse la lumière, par réfraction, réflexion et diffraction. La lumière est diffusée dans toutes les directions autour de la particule selon une figure de diffraction de Fraunhofer qui dépend de la taille de la particule. Les intensités sont différentes et décroissent avec l'angle de diffusion. Interceptées par un plan, les figures de diffraction donnent des images symétriques en formes d'anneaux concentriques. Ces images sont mesurées par les capteurs, et traduites sous forme de courbe de flux de lumière en fonction de l'angle. Grâce aux lentilles de Fourier, toute particule de même taille, dans la cellule de mesure, diffracte au même angle et arrive sur le même détecteur. Il en résulte une courbe flux composite, somme des courbes de toutes les particules. Cette courbe de flux en fonction de l'angle est traitée par un algorithme de calcul en une distribution volumique des diamètres de particules.

L'algorithme de calcul utilise un modèle optique comportant les indices de réfraction réel et imaginaire des particules analysées. Ces indices auront une incidence surtout pour les particules les plus fines, dont le diamètre est inférieur à un micron. S'il est facile de trouver dans des tables les valeurs de la partie réelle de l'indice de réfraction, il faut évaluer la partie imaginaire en fonction de la couleur et de la transparence des particules. De plus, il est difficile, voire impossible, de définir un modèle optique pour les mélanges de particules différentes.

Avec cette technique de mesure, on obtient une distribution volumique des diamètres de particules, présentée selon une échelle logarithmique. On s'attache tout particulièrement à la forme de la courbe de distribution, nombre de modes, largeur des modes ... Le diamètre moyen, ainsi que les diamètres pour lesquels on a 10, 25, 50, 75 et 90% en volume de la distribution sont d'autres informations. Il est toujours possible de calculer indirectement des distributions en surface ou en nombre en considérant des particules sphériques. Le diamètre mesuré avec cette technique de diffusion de la lumière est le diamètre aérodynamique de la particule, *i.e.* le plus grand diamètre. Ainsi, il est difficile de comparer des distributions granulométriques laser avec les autres techniques : compteur Coulter, sédimentation, tamisage, analyse d'images, qui ont chacune leur spécificité tant dans le type de répartition (volume, nombre) que dans le type de diamètre mesuré (de Stokes, de Ferret...).

II - 1 . b . Surface spécifique BET :

La surface spécifique d'une poudre peut être déterminée par une méthode d'adsorption de gaz selon la théorie BET de Brunauer, Emmett et Teller²⁶. L'appareil utilisé, le **Micromeritics FlowsorbII 2300**, voir figure 10, fonctionne selon une méthode dynamique d'adsorption par flux continu.



figure 10 : Analyseur de surface spécifique BET FlowSorbII 2300

La méthode consiste à faire passer une quantité connue d'adsorbat, l'azote, mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable, l'hélium, au travers d'un adsorbant préalablement dégazé. L'échantillon est balayé d'une façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. On mesure les variations de concentration en azote à la sortie de l'échantillon par un système de conductivité thermique. La cellule échantillon est tout d'abord immergée dans l'azote liquide. Ainsi refroidi, l'échantillon adsorbe l'azote et diminue sa concentration dans l'effluent. Après réchauffement à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant alors la concentration dans l'effluent. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume V_a adsorbé puis désorbé par l'échantillon, puis calcule la surface S de l'échantillon selon la théorie BET.

La quantité de gaz adsorbé croît avec la pression et avec l'inverse de la température. Généralement, on trace des isothermes représentant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression. L'équation BET linéarise ces courbes en faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme de mono couche :

$$\frac{P/P_s}{V_a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

où V_a est le volume total de gaz adsorbé à la pression P , V_m est le volume de gaz adsorbé sous forme de mono couche, P_s est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption et C

est une constante relative à l'énergie adsorption. Généralement C est très supérieur à 1 et P/P_s est supérieur à $1/C$, alors l'équation se simplifie :

$$V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_s}\right).$$

On peut alors déterminer la surface S de l'échantillon :

$$S = \frac{V_m \cdot N_a \cdot s}{\tilde{V}} \quad \text{connaissant } s$$

la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat, N_a le nombre d'Avogadro et \tilde{V} le volume molaire du gaz dans les conditions normales.

La surface spécifique s'exprime en m^2/g d'échantillon. Une étude de répétabilité donnée par le constructeur donne la précision de la mesure de surface à $\pm 0,7\%$.

II - 2 . Caractérisation des barbotines :

II - 2 . a . Tests de sédimentation :

Des tests simples de sédimentation peuvent être réalisés dans un tube à essais, afin de déterminer le volume sédimentaire de la barbotine. La barbotine qui est versée dans le tube à essais forme initialement une colonne de longueur L_0 . Après un certain temps, lorsque le front de sédimentation n'évolue plus, on mesure la hauteur L du sédiment qui se trouve sous une colonne de liquide devenu limpide. Le rapport L/L_0 , que l'on peut exprimer en %, donne la fraction volumique sédimentaire de la barbotine.

En pratique, la fraction sédimentaire sera mesurée après un temps de sédimentation de 200 heures.

II - 2 . b . Comportement rhéologique :

Le comportement rhéologique des barbotines est l'évolution de l'écoulement de la barbotine caractérisé par sa contrainte de cisaillement τ en fonction d'un gradient de cisaillement imposé D . Les rhéogrammes, i.e. les courbes d'écoulement $\tau = f(D)$, sont mesurés par le rhéomètre **Rheolab MC10** de la marque **Physica**, voir figure 11 . La cellule de mesure utilisée est du type cylindres coaxiaux. Le cylindre cuve est fixe et l'autre cylindre est un plongeur mobile de même axe vertical dont on peut faire varier la vitesse de rotation. Dans l'espace annulaire, la barbotine est entraînée par le plongeur et retenue par la cuve. Conformément au principe de non-glissement au niveau des parois, la barbotine en contact avec le plongeur possède la même vitesse que ce plongeur, et celle en contact avec la cuve, qui subit un effort angulaire bien défini fonction de la vitesse du plongeur et de la viscosité du fluide, a une vitesse nulle. La barbotine est donc soumise à un gradient de cisaillement qui dépend de la vitesse de rotation du plongeur. La contrainte de cisaillement est

automatiquement calculée à partir de la mesure du couple résistant qu'exerce la barbotine sur le plongeur.

La viscosité η est définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de cisaillement : $\eta = \frac{\tau}{D}$. Elle s'exprime en Pa.s et plus traditionnellement en Poise, 1Pa.s = 10P. Les graphes peuvent être présentés sous les formes $\tau = f(D)$ ou $\eta = f(D)$.

Le volume de barbotine nécessaire à la mesure est de 100 mL. La cellule utilisée couvre la gamme de contraintes de cisaillement 0-195 Pa, et peut imposer un gradient de cisaillement allant de 0 à 1000 s⁻¹, les liquides mesurés devant avoir une viscosité dans la gamme 0.02 – 15 Pa.s.

Des considérations théoriques sur la rhéologie et l'interprétation des rhéogrammes sont développées au paragraphe *La rhéologie : page 62*.

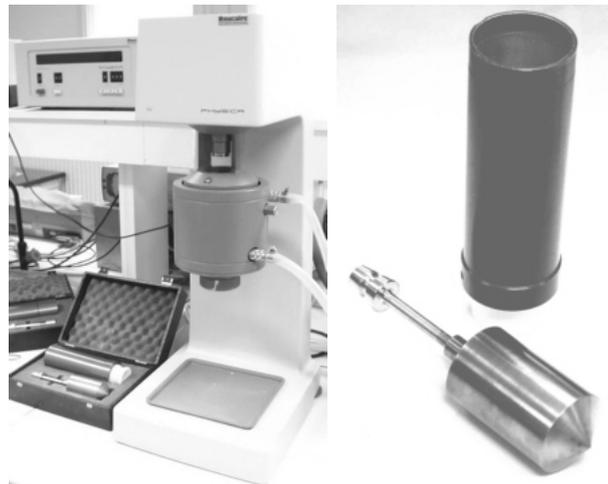


figure 11 : Rhéomètre Physica Rhéolab MC10 avec la cellule de mesure utilisée

II - 2 . c . Zétamétrie électrophorétique :

Pour une particule en suspension dans un milieu liquide, le potentiel zêta ζ est le potentiel vu au niveau de la couche diffuse. C'est donc la différence de potentiel entre la surface de la particule et le plan extérieur d'Helmholtz PEH aussi appelé plan de cisaillement. Les mesures ont été effectuées avec un **Zétasizer 3000 Malvern**, couplé avec un titrateur automatique afin d'étudier la variation de ζ avec le pH du milieu.

Afin de mesurer le potentiel zêta, on soumet les particules, en suspension dans un liquide, à un champ électrique E. Dans ce champ, les particules chargées se déplacent avec

une certaine vitesse v . On en déduit la mobilité électrophorétique u de la particule : $u = \frac{v}{E}$ exprimée en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$. Pratiquement, la vitesse des particules est déterminée par effet Doppler, à l'aide d'un Laser. On remonte ensuite au potentiel zêta par la formule de Henry²⁷:

$$\zeta = \frac{3.u.\eta}{2.\epsilon.f(\kappa.a)}$$

Où η et ϵ sont respectivement la viscosité et la permittivité du milieu, $1/\kappa$ l'épaisseur de la double couche électrochimique et a le rayon de la particule. La fonction $f(\kappa a)$ dépend notamment de la force ionique du milieu. Elle a une valeur comprise entre 1 et 1,5.

Les mesures par électrophorèse de ζ nécessitent d'être dans des conditions diluées. La charge en solide doit être inférieure à 1g/L, ce qui est loin des conditions de travail. Mais il est admis que le potentiel zêta, qui dépend entre autre du pH, de la force ionique, d'éventuels surfactants..., ne dépend pas de la charge en solide. Il existe d'autres techniques de détermination de ζ comme l'acoustophorèse et la mesure du potentiel d'écoulement qui permettent de travailler avec des concentrations solides supérieures. Le potentiel zêta est exprimé en mV, l'incertitude de mesure est de ± 5 mV. Des considérations théoriques sur le potentiel zêta et l'interprétation des mesures sont développés aux paragraphes *La stabilisation par répulsion électrostatique* : page 56 et *Potentiel zêta* : page 65.

II - 3 . Caractérisations thermiques :

II - 3 . a . Dilatométrie :

La dilatométrie permet de suivre la dilatation et le retrait d'un échantillon, le plus souvent une pastille «cruée», en fonction de la température et du temps. On note Δx le retrait selon une dimension de l'échantillon et $d(\Delta x)/dt$ est la vitesse de retrait. La dilatométrie permet de déterminer les températures de début de retrait, de vitesse de retrait maximum, d'apparition éventuelle de porosité secondaire. Elle permet donc d'adapter le cycle de frittage en fonction de la réactivité de la poudre. Il est possible aussi de travailler à vitesse de frittage contrôlée. On regarde alors l'évolution du profil de température afin de garder une vitesse de retrait constante.

Le dilatomètre utilisé est un appareil **Setaram TMA92**, voir figure 12a, permettant de travailler jusqu'à 1750°C, sous atmosphère contrôlée. En pratique, un palpeur vertical (tige en alumine) est maintenu en contact avec l'échantillon posé sur un support également en alumine, voir figure 12b, le tout se trouvant à l'intérieur d'un four. Une petite pression doit être appliquée pour que le palpeur reste en contact avec l'échantillon quel que soit le retrait.

Un capteur de position et un système permettant d'appliquer au cours de l'analyse un poids constant sont couplés au palpeur. En pratique, on travaille avec un poids de 5g. Afin d'éliminer l'effet de la dilatation du palpeur et de la tige alumine qui soutient le support échantillon, il faut soustraire une analyse «blanc», réalisée sans échantillon, et enregistrée dans les mêmes conditions de vitesse de montée en température et d'atmosphère.

Au cours de l'analyse dilatométrique, le frittage est légèrement contraint. Il faudra donc en tenir compte avant de transposer les résultats au frittage naturel. En effet, les phénomènes activés par la température et une légère pression ont des chances de se produire à plus basse température qu'en frittage naturel.

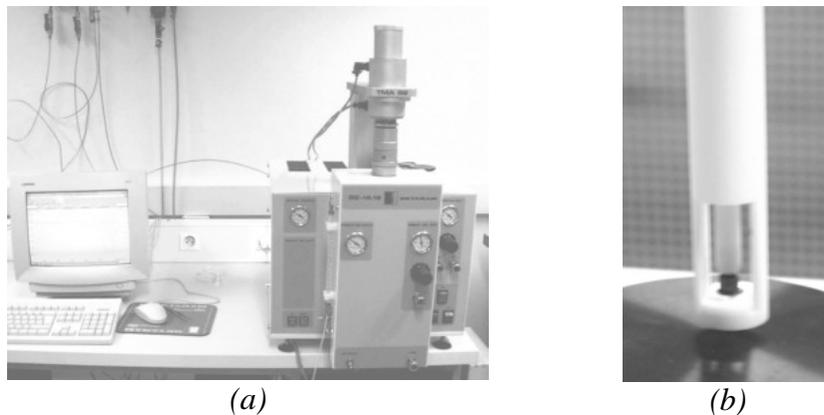


figure 12 : (a) TMA92 Setaram, (b) canne support et palpeur

II - 3 . b . Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle ATG-ATD :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Certaines réactions peuvent ainsi être pistées comme des pertes de H₂O liée, les décarbonatations, les réductions qui entraînent des pertes de masse ou alors des réactions d'oxydations qui entraînent des gains de masse. En principe, l'échantillon est placé dans un creuset à l'intérieur d'un four et ce creuset est relié à une microbalance. L'appareil utilisé possède une microbalance électronique à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts, voir figure 13-b. Le fléau est asservi à une position constante par un système optoélectronique.

L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure les variations de flux thermique entre une référence et un échantillon, en fonction de la température ou du temps. Après calibration de l'appareil, le flux thermique peut être traduit en terme d'enthalpie. Les réactions

endothermiques et exothermiques vont absorber ou libérer de l'énergie, ce qui va changer la température de l'échantillon par rapport à la référence inerte. Cette variation de température est enregistrée avec des thermocouples au niveau du creuset de référence et du creuset échantillon, voir figure 13c.

L'appareil utilisé, le **TG-DTA92** de **Setaram**, couple les analyses ATD et ATG, ce qui permet d'associer les variations de masse et les variations d'enthalpies, et ainsi de pouvoir identifier les réactions. Les analyses sont effectuées en montée et descente de température, ce qui permet de différencier les réactions réversibles et irréversibles. L'appareil permet de travailler jusqu'à 1750°C et sous atmosphère contrôlée.

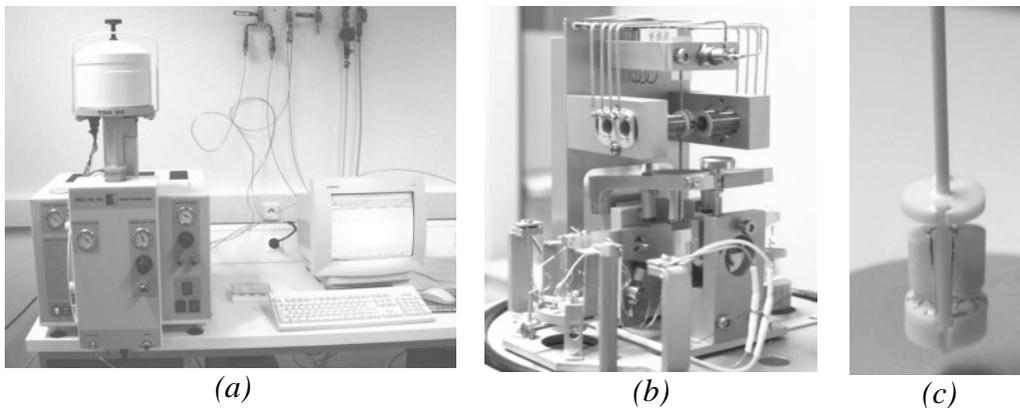


figure 13 : (a) TG-DTA92 Setaram, (b) Balance, (c) Canne ATD-ATG

II - 4 . Caractérisations structurale et microstructurale des céramiques :

II - 4 . a . Densité :

La densité des échantillons solides est déterminée par pesée sur une balance de précision et par mesure du volume à l'aide d'un pycnomètre à hélium **AccuPyc 1330** de la marque **Micromeritics**, voir figure 14. Le volume est déterminé en mesurant la variation de pression d'hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon et la chambre d'expansion. En utilisant l'hélium, on atteint par cette mesure la densité squelettique de la céramique quand celle-ci présente de la porosité ouverte.



figure 14 : pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc 1330

L'appareil peut mesurer un volume V allant jusqu'à 12 cm^3 , avec une précision de $\pm 0.01\%$ du volume de la chambre échantillon soit $\pm 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$, celle de la pesée M est de $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$. On en déduit une précision sur la densité $D = M/V$ de $\pm 8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, dans le cas typique de pastilles de masse environ 4 g et de volume 0.8 cm^3 . Le volume est en fait mesuré selon un cycle de 5 à 10 analyses. Il en résulte une dispersion typique d'écart type $\sigma = 3 \cdot 10^{-3}$, ce qui est en accord avec la précision sur D à $\pm 3\sigma$, donc on a D à ± 0.01 .

II - 4 . b . Porosimétrie à mercure :

La porosité ouverte d'une pièce céramique ou d'une poudre, ainsi que la distribution volumique de la taille des pores peuvent être déterminées par un porosimètre à mercure. En effet, le mercure est un liquide non mouillant pour la plupart des solides, l'angle de contact est d'environ 130° . Il est nécessaire d'exercer une pression pour faire pénétrer du mercure dans les pores d'un solide. La pénétration d'un liquide non mouillant dans des pores cylindriques suit la loi de Washburn²⁸ :

$$D = - \frac{4 \gamma \cos \varphi}{P}$$

Où D est le diamètre des pores, P la pression appliquée, γ la tension superficielle du mercure (0.48 Nm^{-1}) et φ l'angle de contact (130°). Ainsi les pores de taille de $120 \mu\text{m}$ sont envahis à pression atmosphérique et ceux de 3 nm pour une pression de 414 Mpa .

La technique expérimentale consiste à mesurer, en fonction de la pression appliquée, le volume de mercure injecté dans le solide préalablement mis sous vide. En principe le volume V_i injecté à la pression P_i correspond au volume cumulé de tous les pores dont le diamètre est égal ou supérieur au D_i déduit de la formule précédente. Ainsi, on obtient une distribution volumique de la taille des pores. Ce raisonnement implique que les pores les plus larges soient les plus proches de la surface, donc les premiers accessibles, et que les autres se

distribuent en cascade des plus grands aux plus petits. En réalité la situation est souvent plus complexe, ce qui conduit à un hystérésis entre les distributions en injection et évacuation du mercure. Le volume extérieur V_{ext} de l'échantillon est déterminé à partir du volume de mercure introduit sous vide dans le porte-échantillon, le volume poreux V_p de l'échantillon est le volume total de mercure injecté à haute pression, alors la porosité est calculée par la formule :

$$P_{\%} = 100 \frac{V_p}{V_{\text{ext}}}.$$

Le porosimètre utilisé est un **AutoPoreIII 9410** de la marque **Micromeritics**. La pression maximale de travail est 414MPa, ce qui couvre les pores de diamètres allant d'environ 360 μm à 3nm. Le volume de mercure injecté dans l'échantillon est déterminé par mesure de la capacité électrique du porte-échantillon. Dans la configuration d'analyse, avec un porte-échantillon pour solide de 3 cm^3 et pour des échantillons de typiquement 0.8 cm^3 , la porosité minimum détectable est de 0.5%. L'incertitude de mesure dépend du résultat obtenu, elle peut être calculée au maximum à $\pm 0.8\%$.

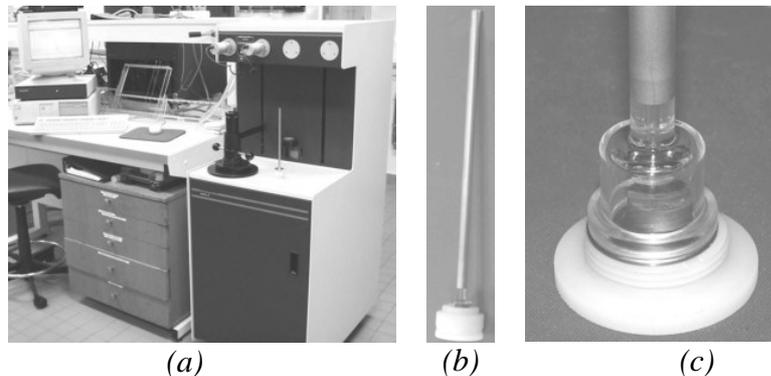


figure 15 : (a) Porosimètre Micromeritics AutoporeIII 9410
(b) et (c) porte-échantillon 3 cm^3 pour solide.

II - 4 . c . Analyse radiocristallographique par diffraction X :

Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est donc caractéristique du matériau, et de sa structure cristalline. Les diagrammes des matériaux existants sont répertoriés dans le fichier JCPDF.

Le diagramme de diffraction, ou diffractogramme, enregistré permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille. Les diagrammes effectués sur des poudres chamottées à différentes températures permettent de suivre les transformations et les formations de nouvelles phases.

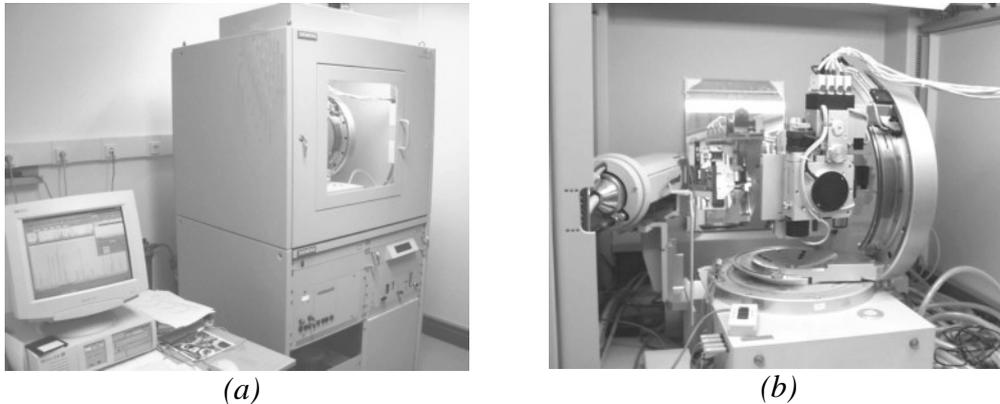


figure 16 : (a) Diffractomètre Siemens D5005, (b) tube RX et goniomètre

Le diffractomètre utilisé est un **Siemens D5005** équipé d'un tube à anode de cuivre, voir figure 16. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV l'anode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet alors des rayonnements K_{α} et K_{β} par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 0.15406$ nm, la raie $K_{\alpha 2}$ peut être supprimée du diagramme par logiciel et la raie K_{β} est absorbée par un filtre nickel. L'intensité des rayons diffractés est mesurée, à l'angle 2θ , par un photomultiplicateur. L'appareil peut-être équipé de deux types de détecteurs : un détecteur à scintillation ou un détecteur à flux gazeux argon-méthane appelé PSD. Ce dernier possède une fenêtre de comptage de 10° . La mesure est effectuée selon une configuration $\theta/2\theta$, au cours de la mesure le goniomètre présente l'échantillon selon un angle θ par rapport au rayons X incidents et le détecteur mesure les photons diffractés à l'angle 2θ .

II - 4 . d . Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse X (EDS) :

Le principe du microscope électronique à balayage, MEB, s'appuie sur les interactions électrons-matière : un canon à électrons bombarde le matériau à observer et celui-ci réagit en réémettant des signaux récapitulés sur la figure 17. Ces signaux sont captés par différents détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou l'analyse chimique.

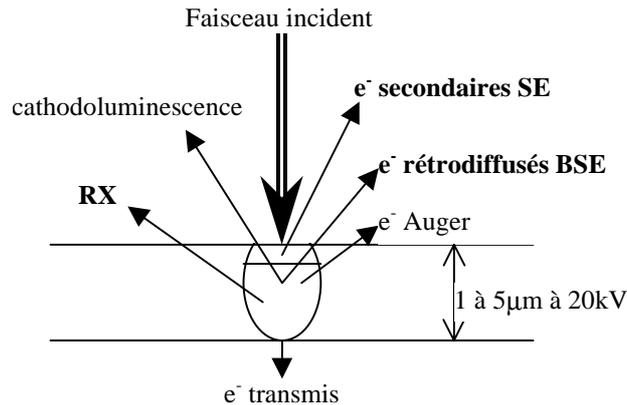


figure 17 : Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et les signaux émis par le matériau

Le MEB utilisé est un Hitachi S 2460-N à filament de tungstène, avec un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés Robinson, un système de micro-analyse des rayons X (EDS) de marque Oxford Instrument. Il est interfacé avec le logiciel Link Isis d'Oxford.

II - 4 . d . i . L'imagerie :

L'image de la surface des échantillons est reconstituée grâce à la détection des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Ils permettent d'obtenir des images différentes et souvent complémentaires de la surface étudiée. Les électrons secondaires sont caractérisés par une faible énergie cinétique. Ils fournissent une image contrastée caractéristique de la topographie de l'échantillon et permettent d'atteindre des régions tels les creux de la surface.

Les électrons rétrodiffusés sont caractérisés par une énergie cinétique élevée. Le contraste topographique est très sensible aux faibles variations d'orientation de la surface et à la composition chimique locale. Cependant pour obtenir une image convenable il est nécessaire de travailler à des courants de sonde plus forts.

II - 4 . d . ii . Analyse chimique EDS :

L'analyse chimique EDS (energy dispersive spectroscopy) utilise les rayons X émis par le matériau lors des transitions électroniques internes de désexcitation. Ces rayons X ont des énergies caractéristiques des éléments en présence dans le matériau, ce qui permet l'analyse qualitative. L'intensité du rayonnement X proportionnel à la quantité d'atomes présents dans le matériau permet après étalonnage l'analyse quantitative.

Le système de micro-analyse des rayons X de marque Oxford Instrument utilise un capteur qui est un cristal de Silicium-Lithium Pentafet+ super ATN, la fenêtre active de détection est de 10 mm². Il est continuellement refroidi par un cryostat à l'azote liquide. Les éléments sont détectables à partir du Béryllium. La distance de travail préconisée pour l'analyse est de 25 mm et la tension d'accélération de 20 kV. L'analyse quantitative est effectuée de façon itérative en utilisant une correction ZAF, et en considérant l'ensemble des pics des éléments sélectionnés. L'incertitude de mesure est difficilement estimable, elle dépend entre autres des éléments à quantifier, des réglages de l'appareil (temps mort, méthode de comptage ...). Elle ne pourra être évaluée qu'à partir de plusieurs analyses.

Grâce au logiciel qui interface le MEB, l'analyse peut être effectuée de façon quantitative :

- Globalement sur toute la surface de l'échantillon observé en mode image ;
- Sur une zone pointée sur l'image ;

Aussi de façon qualitative :

- Selon une ligne de profil déterminée par l'utilisateur sur l'image ;
- Selon une cartographie en éléments. Il faut, dans ce cas, définir une fenêtre d'énergie de largeur 0,25 Kev autour d'une énergie caractéristique de chaque élément. En général on choisit le pic d'énergie le plus intense de l'élément que l'on veut cartographier. Cependant il est possible que certaines fenêtres d'énergie se chevauchent en partie, cas du Ti(raie $K_{\alpha 1}$ à 4,511 Kev) et du La (raie $L_{\alpha 1}$ à 4,651 Kev) par exemple. Il faudra alors choisir d'autres pics moins intenses mais plus isolés. Les pics d'énergie choisis pour la cartographie sont donnés dans le tableau 5.

Elément	Raie	Energie (keV)
Ti	$K_{\alpha 1}$	4,511
Zr	$L_{\alpha 1}$	2,042
Sn	$L_{\alpha 1}$	3,444
Ni	$K_{\alpha 1}$	7,478
La	$L_{\beta 1}$	5,384
Si	$K_{\alpha 1}$	1,74
Mg	$K_{\alpha 1}$	1,254

tableau 5 : Energies prises en compte pour la cartographie en éléments

Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités. C'est le cas par exemple pour le lanthane quand il est en présence de titane et du silicium avec le zirconium.

II - 4 . d . iii . Préparation des échantillons :

Afin d'observer la microstructure de nos échantillons, ils seront polis par étapes successives avec des pâtes diamantées jusqu'à 0,25 μm . Les analyses quantitatives des phases en présence seront réalisées sur échantillons simplement polis, afin de ne pas perturber la composition. Pour l'observation de la microstructure une révélation thermique des joints de grain est réalisée après polissage.

Pour l'observation au MEB, les échantillons de céramiques observés étant isolants, il est nécessaire de les métalliser afin d'évacuer les électrons. Ceci est réalisé par pulvérisation d'or.

II - 5 . Caractérisation des propriétés diélectriques hyperfréquences :

Toutes les caractérisations en hyperfréquences ont été réalisées par la société Tekelec Temex à Pessac. Les méthodes de caractérisation sont reprises dans le catalogue produits²⁹ de la société.

II - 5 . a . Mesure de la permittivité ϵ et de la fréquence de résonance f :

La mesure de ϵ est effectuée selon la méthode classique du « post résonateur » proposée par Hakki et Coleman³⁰ et améliorée plus tard par Courtney³¹. L'échantillon de forme cylindrique est placé entre deux plaques métalliques de grandes dimensions devant l'échantillon, comme le montre la figure 20. Les micro-ondes sont alors émises par un générateur multifréquence et conduites jusqu'aux plaques par des guides d'ondes coaxiaux terminés par une boucle de couplage. La figure 18 présente une vue d'ensemble du système de mesure.

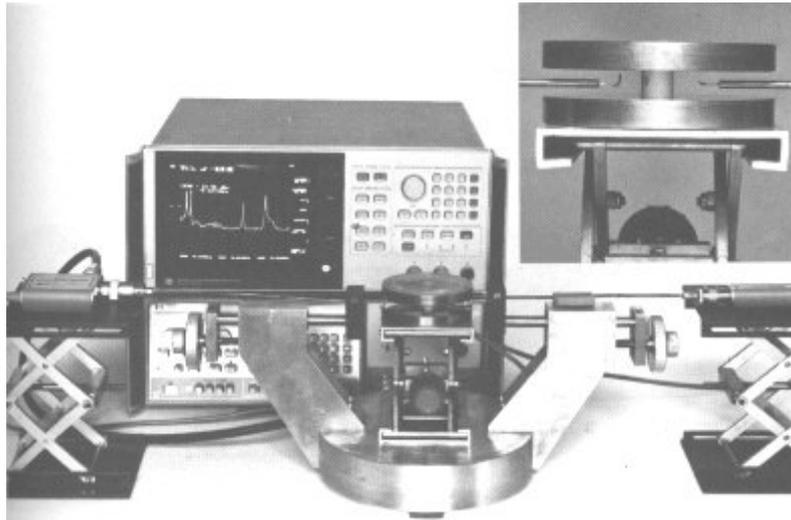


figure 18 : Vue du système de mesure de f et ϵ par la méthode de Hakki et Coleman

Lorsque les plaques sont en contact avec les extrémités du cylindre diélectrique, l'expression des conditions de continuité des champs aux interfaces conduit à une équation transcendante, établie par Kobayashi³² *et al.*, sous forme de fonctions de Bessel qui relie la fréquence de résonance f , la permittivité ϵ et les côtes du résonateur.

Le mode de résonance TE_{011} est adopté pour la mesure, il est repéré à l'aide d'un oscilloscope, voir figure 19. La fréquence de résonance est ainsi mesurée, un ordinateur calcule la fonction de Bessel et en déduit ϵ .

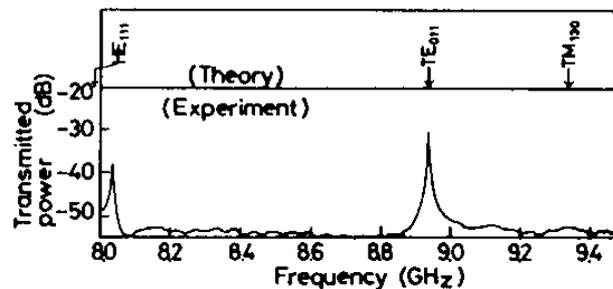


figure 19: Réponse en fréquence pour un résonateur $D= 8.50\text{mm}$, $L=3.57\text{ mm}$, $\epsilon=37.6$

Cette méthode est très précise parce que la configuration réelle des champs est conforme à la configuration théorique. La résolution des équations de Maxwell est alors rigoureuse, il n'y a pas d'effet de bord ou de problème de contact en raison du choix du mode TE_{011} (configuration où le champs E est tangentiel aux plans métalliques). De plus ce mode est facile à identifier car parmi les modes les plus bas en fréquence, c'est le seul dont la fréquence diminue lorsque les plaques métalliques sont éloignées du résonateur.

La précision de la mesure de ϵ est typiquement de 0.1%. Elle est déterminée par la précision sur les cotes de l'échantillon.

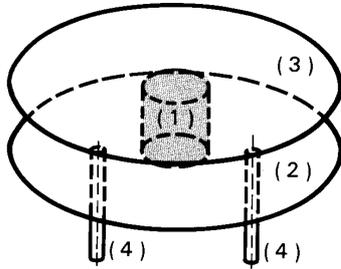


figure 20: Configuration pour la mesure de ϵ selon la méthode de Hakki et Coleman

- 1- résonateur cylindrique
- 2- plan métallique de base
- 3- plan métallique mobile
- 4- guides coaxiaux
- 5- cylindre métallique
- 6- support de permittivité

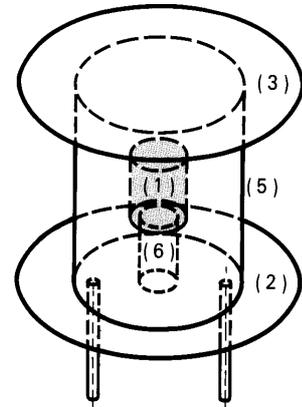


figure 21: Configuration pour la mesure des pertes diélectriques par la méthode de la cavité cylindrique

II - 5 . b . Mesure du facteur de qualité Q :

Le facteur de qualité est déterminé à partir de la largeur à mi-hauteur Δf de la fréquence f du mode de résonance choisi. Dans certaines conditions où les pertes sont limitées au diélectrique, sans pertes par rayonnement ou par conduction en surface, on a la relation :

$$Q = \frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{\tan \delta}$$

La méthode de Hakki et Coleman peut permettre de déterminer Q , mais dans cette configuration, les pertes métalliques ne sont pas négligeables. Selon Mage³³, les courants induits dans les parois métalliques en contact avec le résonateur contribuent à élargir la raie de résonance. L'état de surface des plaques métalliques est alors très important et il faut déterminer avec précision la résistance de surface R_s . Les calculs des champs dans le résonateur et des courants induits dans les armatures métalliques sont alors exacts et

l'équation suivante est vérifiée³⁰:

$$\tan \delta = \frac{A}{Q} - BR_s$$

A et B étant des termes dépendant de la géométrie du système, de la valeur de ϵ et des fonctions de Bessel. Kobayashi³² et al. ont évalué la précision de la mesure : 1,2% pour $\tan \delta = 10^{-4}$ et 12% pour $\tan \delta = 10^{-5}$.

La mesure est réalisée dans une configuration de cavité cylindrique, voir le schéma de principe figure 21 et les vues de la figure 22, dérivant de la méthode de Hakki et Coleman. Le résonateur est entouré d'un blindage métallique surdimensionné, de diamètre 3 à 5 fois supérieur à celui de l'échantillon à mesurer, afin d'annuler le terme de rayonnement. Les plans métalliques sont éloignés du résonateur afin de minimiser les courants induits. Pour ceci, on le pose sur un support de faible permittivité et à très faibles pertes (Téflon ou silice) occupant un volume minimum dans la cavité pour ne pas perturber les champs. Le facteur de qualité mesuré Q_{mes} de la cavité satisfait à la relation :

$$\frac{1}{Q_{mes}} = \frac{1}{Q_{diel}} + \frac{1}{Q_{metal}} + \frac{1}{Q_{sup port}}$$

Les pertes métalliques et celles du support étant très faibles dans cette configuration, on mesure directement les pertes du diélectrique : $Q_{mes} = Q_{diel}$

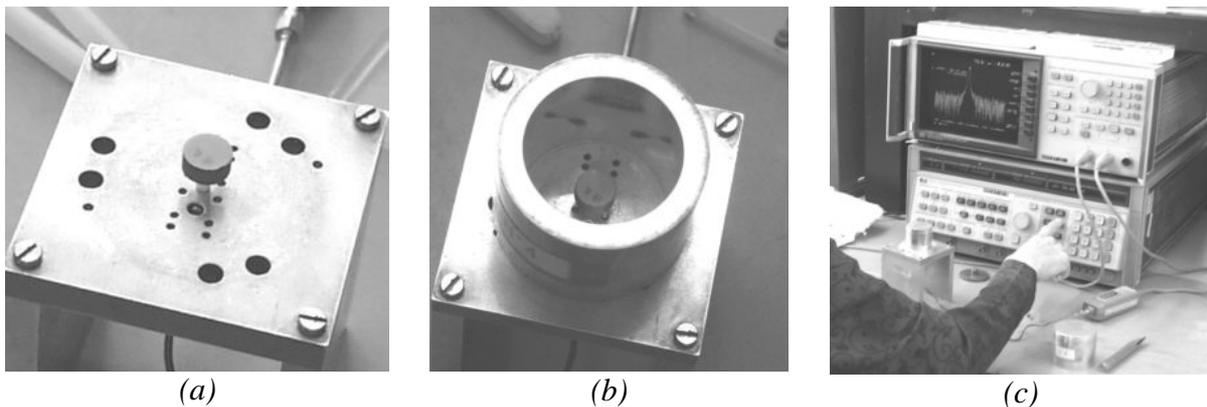


figure 22 : Mesure des pertes avec la méthode de la cavité cylindrique
 (a) résonateur sur téton en Téflon, (b) mise en place du cylindre métallique, (c) mesure

Pratiquement, un synthétiseur de fréquence est relié au blindage par un coaxial fermé par une boucle de couplage, le blindage étant lui-même relié de la même façon à un analyseur de réseau. Le pic du mode TE_{011} est repéré, et sa largeur à mi-hauteur calculé automatiquement pour en déduire Q .

Il existe d'autres méthodes pour mesurer le facteur de qualité utilisant un guide d'onde rectangulaire, avec des montages soit en réflexion ou transmission. Ces différentes méthodes : postrésonateur, cavité cylindrique et guide d'onde rectangulaire ont été décrites et comparées par Dube³⁴ *et al.*

II - 5 . c . Mesure de la stabilité en température :

La mesure du coefficient de stabilité de la fréquence de résonance avec la température τ_f s'effectue dans une configuration de cavité cylindrique proche de la figure 21. Mais le résonateur est directement posé sur le plan métallique de base, afin d'éviter les dilatations thermiques du support. L'ensemble cavité résonateur est alors placé dans une étuve programmable, voir figure 23. Un banc de mesure automatique suit en permanence la fréquence de résonance en fonction de la température de -20°C à $+80^\circ\text{C}$. La mesure est effectuée en descente, après un palier à 100°C pour éviter la condensation.

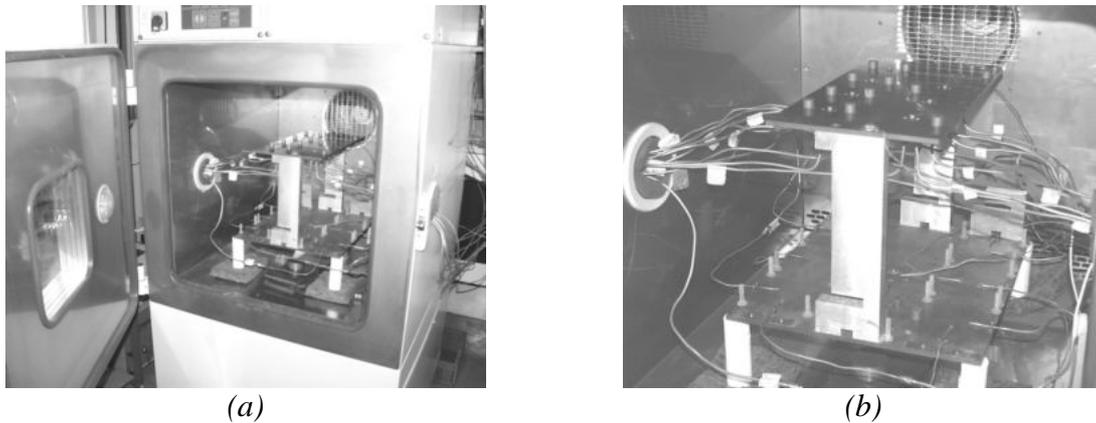


figure 23 : (a) étuve de mesure de τ_f , (b) plots de mesure

La variation de la fréquence f avec la température n'est jamais strictement linéaire, voir figure 24. Il convient de la modéliser par un développement polynomial :

$$\frac{f(T)}{f_0} = 1 + a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 + \dots$$

où f_0 est la fréquence de résonance autour de température ambiante T_0 .

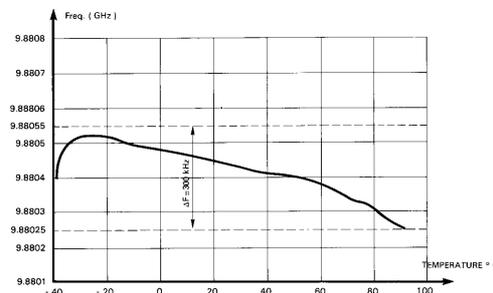


figure 24 : Exemple de variation de la fréquence de résonance avec la température.

On peut calculer $\tau_f = 0.3 \text{ ppm/K}$

Alors on en déduit le coefficient de température τ_f :

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{df}{dT} \approx \frac{1}{f_0} \frac{\partial f}{\partial T} \approx a + 2b(T - T_0) + \dots$$

Le coefficient a est de l'ordre de 10^{-6} K^{-1} et b de l'ordre de 10^{-9} K^{-1} . A température ambiante pour typiquement $T_0 = 20 \text{ °C}$, on a $\tau_f = a$. Le coefficient b, quand il est élevé, traduit la non linéarité de la fréquence de résonance avec la température.

II - 6 . Estimation de l'erreur expérimentale des mesures réalisées sur les résonateurs céramiques :

Pour chaque résonateur réalisé nous mesurons systématiquement le retrait entre la pièce crue et la pièce frittée, ainsi que la densité, la constante diélectrique ϵ , le produit QF et le coefficient τ_f des résonateurs frittés.

Il faut alors pouvoir estimer l'incertitude expérimentale de mesure de ces paramètres, regroupant à la fois l'incertitude liée à l'appareil de mesure et la dispersion due à l'environnement expérimental. Pour ceci, nous avons fabriqué un lot de 15 résonateurs de façon identique. L'incertitude Δy sur la valeur moyenne y des mesures est alors estimée en supposant que les n résultats de mesure se répartissent selon une loi normale, alors $\Delta y = \pm t \sigma$ avec σ écart type de la série des n résultats et t coefficient de Student qui dépend à la fois du nombre n de résultats expérimentaux et de l'intervalle de confiance que l'on veut bien donner à l'incertitude. Pour n=15 résultats de mesures, si l'on se fixe un intervalle de confiance de 95%, alors le coefficient de Student vaut 2,145.

Le tableau 6 regroupe les résultats expérimentaux obtenus pour les 15 résonateurs fabriqués de façon identique. L'incertitude calculée pour chaque paramètre, à partir de cette série de résonateurs, sera une bonne estimation de l'incertitude à considérer par la suite pour les caractéristiques des autres résonateurs.

	Retrait (%)	Densité	ϵ	QF (GHz)	τ_f (ppm)
Moyenne y	19,4	5,27	37,6	49600	-2,3
Ecart type σ	0,37	0,006	0,16	516	0,23
Incertitude Δy	$\pm 0,8$	$\pm 0,013$	$\pm 0,34$	± 1100	$\pm 0,5$

tableau 6 : Résultats et incertitudes de mesure pour une série de 15 résonateurs

CHAPITRE TROISIÈME :
ETUDE DE LA STABILITE DES BARBOTINES

La méthode de préparation de nos céramiques inclut comme première phase un cycle de mélangeage et broyage des poudres. Ces poudres sont différentes, aussi bien sur le plan de leur nature chimique que des caractéristiques physiques. On cherche à mélanger différents constituants sous forme pulvérulente qui sont destinés à réagir par voie solide lors d'un cycle ultérieur. Ils doivent donc être mélangés le plus intimement possible pour limiter les distances de diffusion, ce qui peut avoir pour conséquence de diminuer la température de chamottage, d'éviter la formation de phases intermédiaires parasites ou encore d'obtenir de meilleures propriétés physiques, comme il a pu être montré dans des études sur le mélange de BaCO₃ et TiO₂^{35,36,37}. Il est donc fondamental, avant, pendant et après la phase de broyage, de travailler avec des barbotines stables, défloculées.

Le travail présenté ici consiste à mélanger les matières premières en milieu aqueux. La démarche adoptée se base sur une étude de la stabilisation des barbotines prenant en compte uniquement des considérations sur la défloculation électrostatique. L'effet de dispersant est laissé à des études ultérieures. Les paramètres essentiels sont alors le pH et la charge en solide de la barbotine. L'étude est essentiellement phénoménologique, se basant sur plusieurs techniques capables de caractériser l'état de dispersion des barbotines, et n'a aucune prétention quant à l'explication des mécanismes fondamentaux.

I - RAPPELS SUR LA DISPERSION DES POUDRES DANS LES LIQUIDES :

Le processus de dispersion de particules solides dans un liquide peut se décomposer en opérations élémentaires³⁸, qui sont en pratique intimement liées : la rupture mécanique des agglomérats ou des agrégats, le mouillage, la répartition et la stabilisation de la barbotine obtenue. Après les avoir décrites, nous verrons les facteurs physico-chimiques qui influencent la dispersion, ainsi que l'apport de certaines méthodes d'analyse à la caractérisation de l'état de dispersion des barbotines.

I - 1 . Les divers stades de la dispersion :

I - 1 . a . La rupture mécanique :

La rupture mécanique d'un solide pulvérulent désigne la désintégration ou la réduction des particules de dimensions importantes qui sont généralement des agrégats (amas de grains

dont les liaisons sont fortes, les grains étant souvent associés par les faces) ou des agglomérats (amas de grains dont les liaisons sont faibles, les grains étant souvent associés par les arêtes ou les angles). C'est par l'intervention d'un traitement mécanique de **broyage** que l'on peut obtenir la désagglomération ou la désagrégation. Rumpf³⁹ envisage trois types de contraintes mécaniques :

- Celles que peuvent subir les particules écrasées et cisillées entre deux surfaces. Il faut alors considérer la forme des éléments du broyeur et la vitesse de rotation de ceux-ci ;
- Celles associées aux chocs des particules en mouvement, soit contre une surface, soit contre d'autres particules ;
- Celles qu'impose le milieu ambiant. Dans ce cas, la viscosité du milieu dispersant a une certaine influence sur la réduction des agglomérats comme le présente la figure 25, ainsi que les effets de tension et charges de surface, la pénétration du liquide dans les canaux de l'agglomérat, qui peuvent fournir une pression suffisante pour désintégrer l'amas.

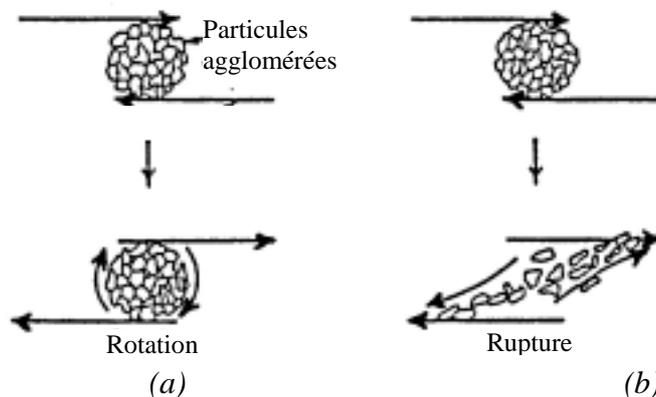


figure 25: Influence de la viscosité du milieu de broyage sur la rupture des agglomérats se trouvant dans des couches de cisaillement laminaires (selon Raacsh).

a - en milieu non visqueux, les agglomérats sont entraînés dans un mouvement de rotation sur eux-mêmes par le déplacement du liquide.

b - en milieu visqueux, un flux laminaire peut s'établir et provoquer la rupture des agglomérats

Dans tous les cas la transmission de l'énergie mécanique aux particules implique un bon mouillage de celles-ci.

I - 1 . b . Le mouillage :

Le mouillage correspond à l'étalement du liquide dispersant à la surface du solide et a pour conséquence de substituer à l'interface solide-air une nouvelle interface solide-liquide. Le mouillage est, par conséquent, un phénomène interfacial qui est influencé par les caractéristiques de la thermodynamique des interfaces des deux phases concernées (énergie libre de surface du solide - tension superficielle du liquide).

Ces paramètres ont été établis à partir du «modèle de la goutte». Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur une interface solide, celle-ci adopte une configuration particulière qui reflète la nature des interactions entre le solide et le liquide. La goutte prend la forme d'équilibre qui minimise l'énergie libre du système.

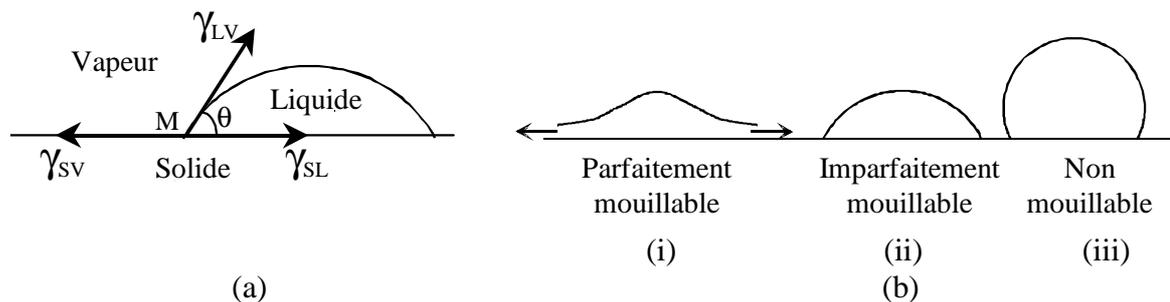


figure 26 : (a) Représentation vectorielle du « modèle de la goutte »
(b) Les caractéristiques du mouillage d'une surface solide.

Young a proposé pour cet état d'équilibre la représentation vectorielle indiquée sur la figure 26(a). Au point M, il y a équilibre des tensions, ce qui se traduit par la relation :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma_{lv} \cos\theta$$

- γ_{sv} : énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide;
- γ_{ls} : énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide;
- γ_{lv} : énergie libre interfaciale du liquide;
- θ : angle de contact du liquide sur le solide, ou angle de mouillage.

L'aptitude du liquide à mouiller le solide se définit de la manière suivante, illustrée par la figure 26(b) :

- (i) $\theta = 0^\circ$, i.e. $\gamma_{sv} = \gamma_{ls}$, le mouillage est spontané ;
- (ii) $0^\circ < \theta < 90^\circ$, i.e. $\gamma_{sv} > \gamma_{ls}$, le liquide mouille le solide mais non parfaitement (cas de l'eau sur le verre) ;

- (iii) $\theta > 90^\circ$, i.e. $\gamma_{sv} < \gamma_{ls}$, le liquide ne mouille pas mais se met en boule à la surface du solide (cas du mercure sur le verre).

Une diminution de γ_{ls} par l'utilisation d'agents tensioactifs de surface, pouvant s'adsorber à la surface, entraînera une diminution de θ , donc une augmentation du mouillage.

I - 1 . c . La répartition :

La répartition désigne l'opération par laquelle les particules solides finement divisées et mouillées occupent d'une façon très homogène l'ensemble du milieu dispersant. Cette répartition est assurée par des processus hydrodynamiques.

I - 1 . d . La stabilisation :

La stabilisation d'une suspension signifie que les particules solides bien divisées, mouillées et réparties au sein du milieu ambiant ne peuvent plus flocculer, c'est à dire s'assembler pour former des amas qui pourraient être soit des agglomérats, soit des floccs (ensemble d'agglomérats rassemblés en une macrostructure). Alors, il n'y a plus de changement au cours du temps, ni dans le nombre total, ni dans la distribution en taille des particules.

Cette étape de limitation du phénomène de flocculation ou coagulation des particules est la plus importante dans la réalisation des suspensions. S'agissant de la dispersion de poudres très fines, il y a création d'une interface liquide-solide extrêmement étendue et formation d'un système présentant un fort excès d'énergie libre, donc thermodynamiquement instable. Ce système tend, a priori, à évoluer vers un état plus stable de sorte que la flocculation doit inévitablement se manifester au sein de toute suspension.

On connaît deux facteurs physiques de déstabilisation des suspensions :

- La **sédimentation** : sous l'effet de la gravité, les particules les plus grosses ne peuvent rester en suspension. Cependant plus le milieu dispersant aura une viscosité élevée plus les forces de sédimentation seront réduites ;
- Le **mouvement brownien**, Van Smoluchowski a développé une théorie de la flocculation selon laquelle une suspension non stabilisée floccule par suite de collisions entre les particules primaires agitées par le mouvement brownien.

I - 2 . Les facteurs physiques favorisant la stabilisation :

Pour éviter la flocculation, il faut limiter les contacts et collisions entre les particules individuelles. Cela peut être réalisé :

- Soit en modifiant les propriétés électriques superficielles des grains de solide de manière à favoriser les **répulsions électrostatiques**.

- Soit en changeant la distance minimale d'approche entre les particules par adsorption à la surface de celles-ci des molécules de polymères, de sorte qu'il y ait **répulsion stérique**.

I - 2 . a . La stabilisation par répulsion électrostatique :

Son principe fait appel aux notions de charges de surface et de double couche électrique dont nous allons rappeler les points essentiels.

I - 2 . a . i . Les caractéristiques électriques des poudres en suspension aqueuse :

La plupart des surfaces solides sont chargées électriquement. A la surface du cristal, toutes les liaisons ne sont pas saturées, ce qui provoque le phénomène de chimisorption. Ce phénomène consiste en la capture superficielle d'entités chimiques étrangères (atomes ou molécules) par des forces ioniques. La charge superficielle de particules dispersées dans l'eau ou dans une solution d'électrolyte peut devenir beaucoup plus importante que dans l'air. Ce développement des charges de surface résulte soit de la dissolution partielle du solide, soit de l'ionisation de groupements superficiels (OH^- notamment), soit encore de la substitution d'ions du réseau cristallin du solide.

Ces charges sont compensées par des charges de signes opposés (principe d'électroneutralité) qui proviennent d'ions de la solution (contre ions). Il se crée ainsi une double couche électrique schématisée sur la figure 27:

- La première couche est constituée d'abord par les ions liés directement à la surface du solide par l'adsorption de contact, puis par des ions adsorbés avec leurs molécules de solvatation. L'ensemble est solidaire du solide et se déplace avec lui d'où le nom de **couche rigide**.
- La seconde couche, dite **couche diffuse**, est formée par le reste des charges qui neutralisent les charges de surface et qui sont réparties au sein de la solution.

Le potentiel associé à cette répartition des charges varie comme l'indique le schéma de la figure 27. Sa valeur au niveau du PEH (Plan Externe d'Helmholtz, passant par le centre des ions solvatés) est assimilée au **potentiel zêta ζ** .

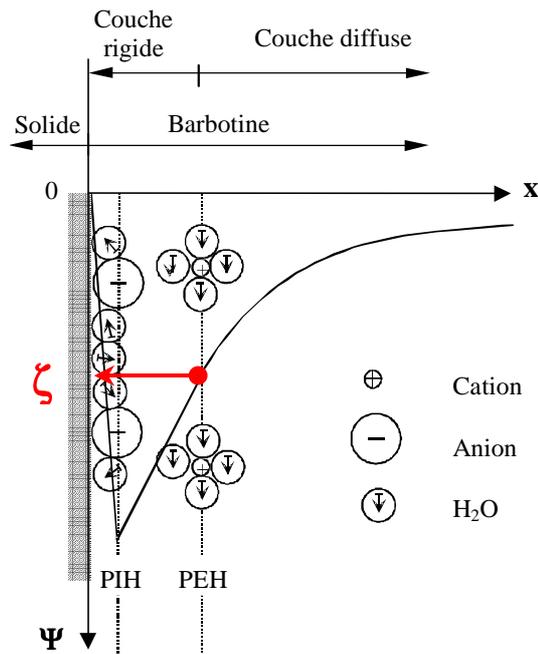


figure 27: Modèle de la double couche selon Bockris⁴⁰, et variation du potentiel associé dans la solution

I - 2 . a . ii . Principe de stabilisation par répulsion électrostatique :

Le principe de stabilisation par répulsion électrostatique a été établi dans le cadre de la théorie DLVO (d'après le nom de ses auteurs Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek). Elle admet que c'est la couche d'ions adsorbés qui porte les charges et que si l'adsorption est uniforme toutes les particules sont identiquement chargées. La stabilisation résulte de la répulsion coulombienne qui se manifeste entre ces particules, et dont la valeur est directement dépendante du potentiel V_R . Ce potentiel de répulsion est associé à la répartition des charges et il décroît exponentiellement avec la distance entre les particules.

Les particules sont d'autre part soumises à des forces d'attraction de London et Van Der Waals, dépendantes en première approximation de leur diamètre, de la nature du matériau et du milieu de dispersion. Un potentiel d'attraction V_A est associé à ces forces, il est inversement proportionnel à la distance séparant les particules.

Ainsi que le montre le diagramme de la figure 28, il ne peut y avoir stabilisation que si les forces de répulsion sont supérieures aux forces d'attraction qui s'exercent entre deux particules voisines. Le maximum de l'énergie potentielle résultante V_{MAX} constitue la barrière énergétique s'opposant à la rencontre entre les particules. Le potentiel V_{MIN} représente l'énergie pour laquelle il y a coagulation. La floculation serait plutôt la conséquence

d'interactions qui se manifestent pour des distances d'approche et une énergie correspondant à un minimum secondaire.

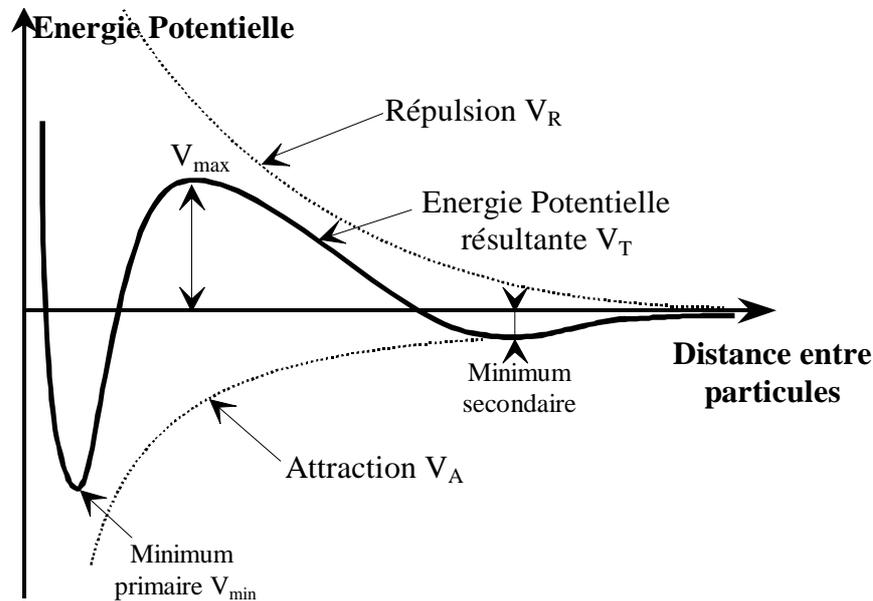


figure 28: Variations des énergies potentielles d'attraction V_A et de répulsion électrostatique V_R en fonction de la distance de séparation entre deux particules sphériques.

I - 2 . a . iii . Les paramètres susceptibles de modifier la stabilisation par répulsion électrostatique :

D'après la théorie DLVO, dans des conditions isothermes et en l'absence d'agitation mécanique, la stabilisation par répulsion électrostatique dépend du rayon r des particules et de leur potentiel de surface ψ_0 . Par conséquent, pour une suspension donnée (r défini), on peut modifier les conditions de stabilité en modifiant ψ_0 . Or, sa valeur dépend directement du phénomène à l'origine des charges de surface. C'est pourquoi le pH du milieu, la concentration des ions adsorbés ou la capacité d'échange sont parmi les facteurs les plus influents.

Les schémas de la figure 29 montrent comment varie ψ et par conséquent le potentiel zêta ζ et la charge de surface σ_0 en fonction de la concentration du milieu en ions déterminant le potentiel. On voit notamment que ζ et σ_0 peuvent s'annuler au point isoélectrique (PIE) ou point de charge nulle (PCN), auquel cas V_R s'annule. Il y a alors floculation. Inversement plus ζ sera élevé, plus V_R sera fort et plus la suspension sera stable.

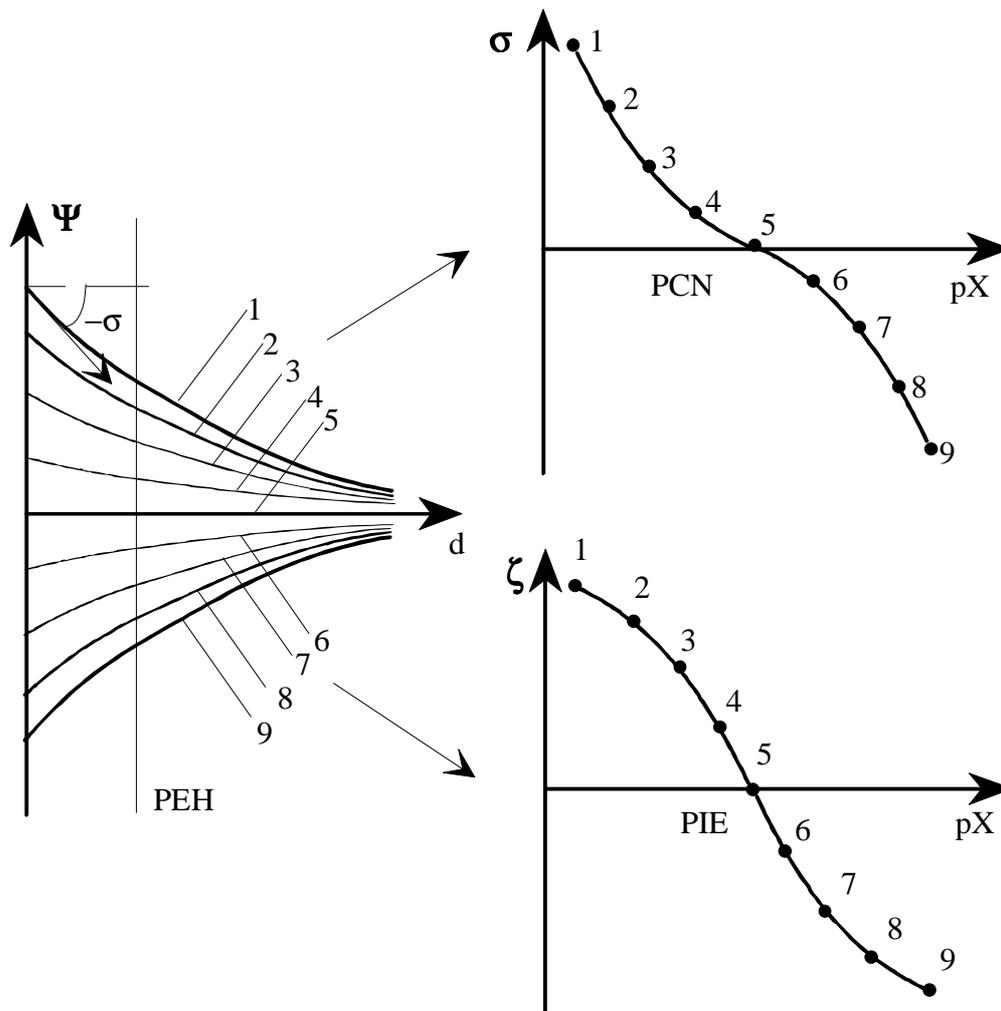
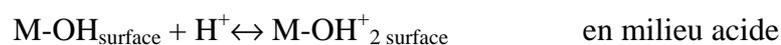


figure 29: Illustration des relations entre potentiel zêta, charges de surface et variation du potentiel dans la double couche, en présence des seuls ions déterminant le potentiel.

Si X est un cation, alors : $[X]_1 > [X]_2 > \dots > [X]_8$

- la charge σ_0 est donnée par la pente à l'origine de $\psi(X)$
- le potentiel zêta ζ est donné par les valeurs $\psi(X)$ au P.E.H

Dans le cas des oxydes en suspension aqueuse⁴¹, après la réaction de surface qui correspond à une très forte chimisorption de l'eau, il existe des groupes hydroxydes amphotères du type M-OH, qui vont pouvoir se dissocier comme des acides ou des bases faibles :



Les concentrations des ions H^+ et OH^- déterminent la charge de surface. Par conséquent, le pH du milieu de suspension influe sur la stabilité de celle-ci.

I - 2 . b . La stabilisation par répulsion stérique :

Un facteur important qui n'est pas pris en compte dans la théorie DLVO est l'adsorption à la surface des particules d'un polymère non ionique. On observe en effet expérimentalement que l'addition d'un tel polymère à une suspension colloïdale peut améliorer sa stabilité ou, au contraire, provoquer sa floculation. L'interprétation de ces comportements est donnée par la théorie de la **stabilisation par répulsion stérique**. Celle-ci prend en compte les interactions qui se manifestent dès lors que les couches de polymère adsorbées à la surface de deux particules entrent en contact (figure 30).

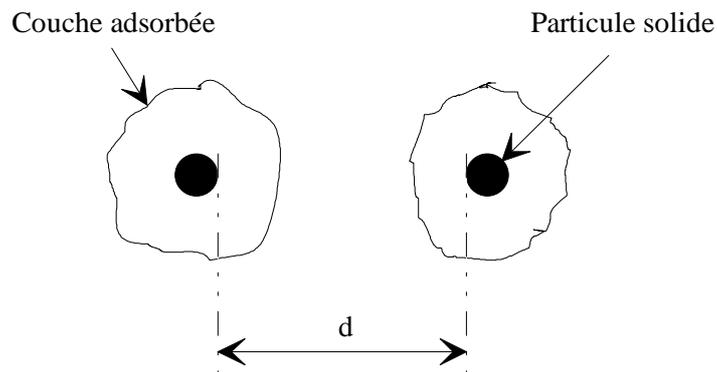


figure 30: Schéma illustrant l'empêchement stérique du contact entre deux particules solides grâce à la couche de polymère adsorbée à la périphérie de celles-ci.

I - 3 . Paramètres permettant de favoriser la stabilisation :

Ces quelques rappels théoriques permettent de comprendre comment, en jouant sur la valeur du **pH** du milieu de suspension qui influe directement sur la concentration du milieu en ions déterminant le potentiel, on peut moduler les forces de répulsion entre particules voisines. Cette propriété est connue des céramistes traditionnels qui maîtrisent la floculation ou la défloculation des barbotines argileuses en jouant sur le pH par des ajouts généralement basiques⁴²⁻⁴³.

On comprend de même que le comportement de la barbotine dépend également de sa **concentration** en matières sèches : l'équilibre électrique final de la suspension et donc le pH de la barbotine dépendent entre autres choses de la surface totale de grains de poudre susceptibles de réagir avec le milieu dispersant.

De la même manière, considérant que la dispersion des poudres est obligatoirement accompagnée d'un effet de broyage, ce dernier influe sur la floculation ou la défloculation d'une part par l'augmentation de la surface ayant pour conséquence une évolution du pH de la

barbotine, et d'autre part, par la diminution du diamètre des grains de poudre avec comme conséquence une évolution des forces de Van der Waals.

I - 4 . Les méthodes d'analyse de l'état de dispersion et de la stabilité des suspensions :

L'utilisation de plusieurs méthodes pour l'analyse de la stabilité d'une suspension s'impose dans la mesure où les unes et les autres s'appliquent à des suspensions de concentrations volumiques très différentes (faibles pour la mesure du potentiel zêta par électrophorèse et pour la granulométrie, moyennes à fortes pour la sédimentation et la rhéologie). Or, on peut observer des écarts importants dans l'évolution de la stabilité, en fonction des paramètres qui la déterminent, entre des suspensions de concentrations faibles et d'autres de concentrations élevées.

I - 4 . a . La granulométrie :

On conçoit aisément la différence qui sépare les dimensions des particules individualisées constituant une suspension stable et celles des agglomérats ou des agrégats qui forment une suspension instable. Or la détermination de la taille de ces particules n'est pas triviale dans les conditions de pH et de concentration de la barbotine, la plupart des granulomètres opérant en milieu dilué.

I - 4 . b . La sédimentation :

La mesure des vitesses et des volumes de sédimentation constitue un moyen à la fois simple et fiable d'analyse du degré de stabilité des suspensions, dans leur concentration propre. Il convient d'en rappeler brièvement le principe. Celui-ci est basé sur la loi de Stokes qui définit la vitesse V de sédimentation par gravitation (g) d'une particule sphérique de diamètre D et de densité ρ , en suspension dans un liquide de densité ρ_0 et de viscosité η_0 :

$$V = \frac{D^2(\rho - \rho_0)g}{18\eta_0}$$

Comme nous l'avons vu précédemment les différentes dimensions D des particules, dans les suspensions stables ou instables, se traduisent par des écarts sensibles entre leurs vitesses de sédimentation. Elles seront lentes dans le premier cas, rapides dans le second. Par ailleurs, l'empilement des particules individuelles dans le sédiment aboutit à un volume sédimentaire final réduit alors que celui des floculats, à structure lâche, conduit à un volume sédimentaire important. En d'autres termes, la vitesse de sédimentation et le volume sédimentaire sont inversement proportionnels au degré de dispersion d'une suspension.

I - 4 . c . La rhéologie :

I - 4 . c . i . Les définitions de la rhéologie :

La rhéologie, science de l'écoulement et de la déformation de la matière, étudie le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de déformation. On peut modéliser l'écoulement du matériau comme un mouvement laminaire, en considérant des couches successives aux contacts les unes des autres et qui se déplacent relativement les unes par rapport aux autres, sous l'action de forces tangentielles de cisaillement comme le montre la figure 31.

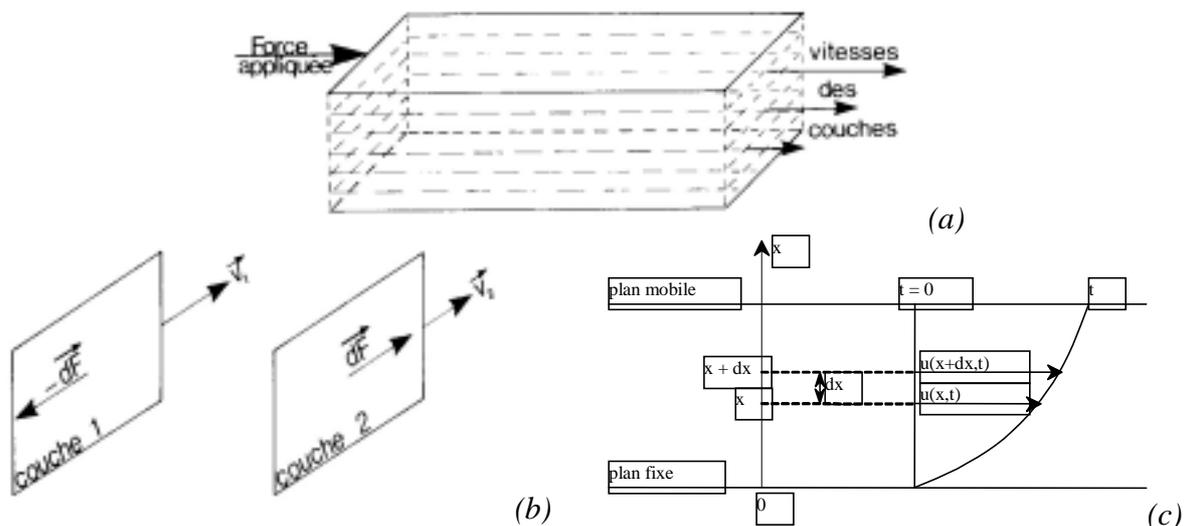


figure 31 : Modèle laminaire de l'écoulement⁴⁴

Si l'on considère au sein du fluide deux éléments de surface infinitésimaux dS adjacents, figure 31(b), se déplaçant respectivement à des vitesses V_1 et V_2 , la couche 1 exerce sur la couche 2 une force de cisaillement dF parallèle au mouvement, et réciproquement la couche 2 exerce la force $-dF$ sur la couche 1. Il est commode de rapporter ces forces de cisaillement à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent, on définit alors la **contrainte de cisaillement** : $\tau = \frac{dF}{dS}$ exprimée en Pa.

Sous l'action de ces forces, les couches se déplacent relativement les unes par rapport aux autres. Par rapport à une couche arbitrairement fixe, une couche en coïncidence au temps $t = 0$ et séparée de la première de la distance infinitésimale dx , aura parcouru au temps t le déplacement $u(x,t)$. On définit alors la **déformation de cisaillement**, dans le cas de la symétrie plane, par la relation : $\varepsilon(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx}$ (grandeur sans dimension).

La dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement ϵ définit la **vitesse de cisaillement**, aussi appelée **gradient de vitesse** : $D = \frac{d\epsilon}{dt}$ exprimé en s^{-1} .

La **viscosité** η est définie par le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse : $\eta = \frac{\tau}{D}$ exprimée en Pa.s ou Poises (1 Pa.s = 10 P). Lorsque que la viscosité n'est pas constante en fonction du cisaillement, on parle de viscosité apparente. Elle caractérise les propriétés de déformation et d'écoulement d'un fluide pour un gradient de vitesse donné. La viscosité d'une barbotine est fonction de sa concentration et peut varier en fonction du pH. En général, les barbotines possédant les dispersions les plus stables avec le moins d'agglomérats ont des valeurs de viscosités les plus basses.

Le **comportement rhéologique** d'un fluide est décrit par l'une des courbes (ou rhéogrammes) : $\tau = f(D)$ ou $\eta = f(D)$.

I - 4 . c . ii . Typologie et interprétation des comportements rhéologiques :

L'allure des rhéogrammes, par exemple $\tau = f(D)$, permet de classifier le comportement rhéologique des fluides.

Le rhéogramme des liquides **newtoniens** est une droite, la viscosité est constante quel que soit le gradient de déformation. Ce comportement idéal se rencontre dans le cas de l'eau, de la plupart des solvants et des huiles.

Les corps dont les rhéogrammes sont des courbes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le bas sont dits **rhéofluidifiants** ou pseudoplastiques. Le coefficient de viscosité apparente n'est pas constant et diminue avec le cisaillement. Ce comportement est le plus fréquent. Il concerne, entre autres, les dispersions de particules asymétriques, les polymères en solution, les pâtes à papier, les colles, les ciments...

Son interprétation microscopique la plus simple, selon Couarraze⁴⁴ consiste à admettre que les unités structurales s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, favorisant ainsi l'écoulement des différentes couches de liquide. Dans le cas de barbotines floculées, il faut envisager une modification de structure, destruction par rupture de liaisons ou défloculation de particules, en fonction de la vitesse de cisaillement favorisant ainsi l'écoulement des couches de liquides, qui à faible cisaillement sont freinées par les floculats.

Les rhéogrammes passant par l'origine et dont la concavité est tournée vers le haut définissent le comportement **rhéoépaississant** ou dilatant. La viscosité apparente augmente alors avec le cisaillement. Ce comportement est moins fréquent que le précédent et est spécifique aux dispersions très concentrées, à certaines huiles polymériques, à des solutions d'amidon...

L'origine microscopique de ce comportement est mal élucidée. Dans le cas de dispersions non floculées et très concentrées, on interprète le comportement épaississant en considérant qu'au repos, le volume libre entre les particules bien imbriquées est minimal et occupé par la phase continue. Chaque particule est ainsi enrobée d'une pellicule de «solvant» qui joue le rôle de lubrifiant. Au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement croît, il y a «gonflement» du liquide, organisation plus lâche des particules qui sont moins bien imbriquées, si bien que la phase continue n'est plus capable de combler les vides interparticulaires et d'assurer une bonne lubrification.

La figure 32 résume les comportements rhéologiques les plus typiques. Ils sont modélisables par la loi empirique de puissance d'Ostwald : $\tau = KD^n$, où n est l'indice d'écoulement et K une constante. Dans ce cas on peut représenter les rhéogrammes en coordonnées log-log, ce qui permet d'écrire : $\text{Ln}\tau = \text{Ln}K + n \text{Ln}D$. Les droites alors obtenues permettent de déterminer n et K .

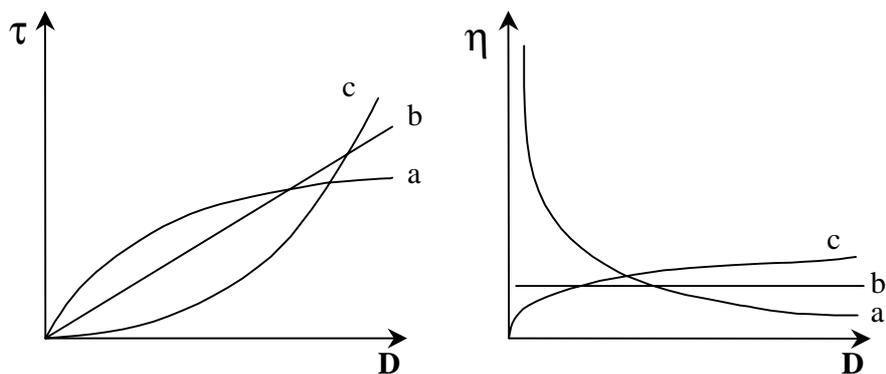


figure 32: Les comportements rhéologiques d'équation types $\tau = Kd^n$
 (a) $n < 1$ comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique
 (b) $n = 1$ comportement idéal newtonien
 (c) $n > 1$ comportement rhéoépaississant ou dilatant

Certains liquides dits **plastiques** ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte. Les rhéogrammes ne passent pas par l'origine et présentent alors un seuil d'écoulement τ_c qui est l'ordonnée à l'origine.

Notons que ces différents types de comportements rhéologiques ne sont pas toujours nettement distincts les uns des autres. Pour un même corps on peut trouver plusieurs comportements différents correspondant chacun à un domaine de contraintes.

Enfin, certains liquides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs. Pour ces liquides dits **thixotropes**, les rhéogrammes enregistrés avec des vitesses de cisaillement croissantes puis décroissantes ne coïncident pas, il y a un hystérésis. Dans le cas des suspensions floculées, selon Parfitt³⁸, l'association des particules est détruite par le cisaillement et ne peut se reconstituer immédiatement, le temps nécessaire à la restructuration des floculats pouvant aller de quelques secondes à quelques heures.

L'analyse rhéologique permet donc de rendre compte du caractère floculé ou défloculé d'une barbotine, dans des conditions de concentrations identiques aux conditions de travail.

I - 4 . d . Potentiel zêta :

Le potentiel zêta a été défini précédemment comme le potentiel de la particule, en suspension dans un liquide, vu au niveau de la couche diffuse, voir figure 27, au PEH. Il caractérise mieux la particule dans son milieu que le potentiel de surface, puisqu'il prend en compte la particule avec sa couche compacte adsorbée.

Plus ce potentiel sera grand et de même signe pour les différentes particules dans la barbotine, et plus la répulsion électrostatique sera grande. Par contre, proche du point isoélectrique ou si des particules ont des potentiels opposés, alors elles floculent. La figure 33 donne les valeurs de potentiel zêta communément admises⁴⁵ pour définir la stabilité d'une barbotine quand aucun dispersant n'est utilisé. Il faut des valeurs absolues de potentiels d'au moins 20mV pour chaque poudre pour avoir une barbotine relativement stable.

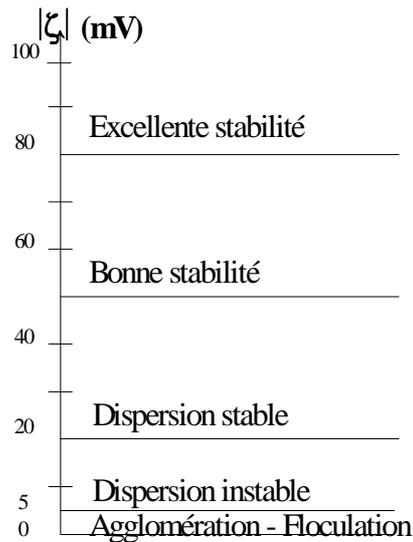


figure 33 : Valeurs de potentiel zêta communément admises pour définir la stabilité d'une barbotine (sans utilisation de dispersant).

Les mesures de potentiel zêta effectuées pour chaque poudre permettent d'avoir une idée du comportement de la barbotine quand les poudres seront mélangées. On peut alors déterminer a priori les conditions, notamment sur le pH, pour lesquelles la barbotine sera stable ou instable. Ces mesures sont effectuées en milieu dilué, et même s'il est admis que le potentiel zêta ne dépend pas de la charge en solide, elles ne permettent pas de définir des conditions de stabilité en fonction de la concentration contrairement à la rhéologie.

I - 4 . e . Conclusions sur les méthodes d'analyses :

Il apparaît donc que ces différentes méthodes d'analyses de l'état de dispersion des barbotines sont complémentaires. Chaque méthode apporte un indice sur la stabilité des barbotines comme le résume le tableau 7. Elles permettent de trouver, quand elles existent, les conditions de stabilité des barbotines, en fonction du pH et de la concentration en solide.

	Granulométrie	Sédimentation	Rhéologie	Zétamétrie
Etat de caractérisation	dilué	concentré	concentré	dilué
Barbotine Stable	Petites particules divisées	Petit volume sédimentaire	Comp. épaississant ; viscosité faible	Potentiels forts de même signe
Barbotine instable	Gros flocculats	Grand volume sédimentaire	Comp. fluidifiant, viscosité forte	Potentiels faibles

tableau 7 : Comparaison des méthodes de caractérisation de la stabilité des barbotines

II - LES MATIERES PREMIERES :

Les matières premières utilisées sont les poudres d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO et La_2O_3 fournies par l'industriel, la société Tekelec Temex. Ces poudres présentent des caractéristiques physiques distinctes que nous avons caractérisées afin de mieux maîtriser par la suite leur dispersion dans le mélange. Elles ont été choisies par l'industriel, après étude, afin d'atteindre le meilleur compromis qualité/coût. C'est pour ceci que deux oxydes de Zirconium avec des surfaces spécifiques très différentes sont présents dans la composition diélectrique. L'un, de plus grande surface spécifique, donne aux résonateurs frittés de meilleures caractéristiques mais pour un coût bien supérieur au second de surface spécifique moins grande.

II - 1 . Caractérisation physique des poudres :

Nous avons rassemblé les résultats des caractérisations physiques des poudres de chaque matière première dans le tableau 8.

Les distributions granulométriques de ces poudres sont très différentes, les diamètres moyens vont de $0,3\mu m$ pour SnO_2 à $86\mu m$ pour La_2O_3 . Les densités sont aussi différentes, ce qui peut amener à une ségrégation par sédimentation des poudres dans la barbotine. Il faudra donc trouver les bonnes conditions de mélangeage et de broyage afin d'obtenir un mélange bien dispersé avec une répartition granulométrique submicronique.

	TiO ₂	ZrO ₂ type1	ZrO ₂ type2	SnO ₂	NiO	La ₂ O ₃
Provenance	Merck	Riedel de Haën	Daiichi	Keeling and Walker Ltd	Sogemet	Rhone Poulenc
Type cristallo	anatase	baddeleyite	baddeleyite	cassiterite	bunsenite	
Pureté (%)	99	99.5	99.5	99.9	95	98
Perte au feu	0.08	0.5	0.4	0.04	0.1	4.2
BET (m ² /g)	9.3	6.8	21.9	3.1	0.9	0.6
Diamètre. moyen (µm)	0.5	11.3	1.1	0.3	9.3	86.6
Densité	3.89	5.82	5.82	6.99	6.81	6.57

tableau 8 : Caractéristiques des matières premières

II - 2 . Caractérisation des barbotines de matières premières :

Des mesures de pH, de viscosité à 100s⁻¹ et de comportements rhéologiques ont été réalisées sur des barbotines de charge solide 40% préparées à partir de deux milieux suspensifs respectivement acide et basique de pH 4,5 et 11. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 9

		TiO ₂	ZrO ₂ type1	ZrO ₂ type2	SnO ₂
pH milieu suspensif 4.5	pH barbotine	7.3	4.4	6.1	5.6
	Viscosité (cP)	2	80	830	200
	Comportement rhéologique	RE	RF	RF	RF
pH milieu suspensif 11	pH barbotine	10.4	9.7	10.1	10.5
	Viscosité (cP)	2	90	40	2
	Comportement rhéologique	RE	RF	RF/RE	RE

tableau 9 : pH et comportements rhéologiques des barbotines de charges 40% préparées dans deux milieux suspensifs de pH 4,5 et 11

(RE : comportement rhéoépaississant, RF : comportement rhéofluidifiant)

L'oxyde de titane présente dans tous les cas un comportement rhéoépaississant caractéristique de barbotines défloculées, ainsi que des viscosités très faibles. Par contre, on peut constater un effet amphotère sensible vis à vis du liquide suspensif.

Les deux poudres de zirconne conduisent à des barbotines nettement plus visqueuses, avec un comportement spécifique pour chacune d'entre elles. La poudre « type 1 », de surface spécifique 6,8 m²/g, ne modifie que peu le pH du liquide suspensif lorsqu'il est acide, sensiblement plus lorsqu'il est basique. Dans les deux cas, les comportements rhéologiques

sont caractéristiques de barbotines floculées. Pour la poudre « type 2 » de surface spécifique $21,9 \text{ m}^2/\text{g}$, la viscosité est très élevée dans le cas du liquide suspensif acide où le pH de la barbotine monte à 6,1. La barbotine très visqueuse présente un comportement rhéofluidifiant caractéristique d'un état floculé. Dans le cas du liquide suspensif basique, le comportement est rhéofluidifiant au plus faible cisaillement puis devient rhéoépaississant à partir d'un gradient de vitesse de 500 s^{-1} . Corrélativement, la viscosité de la barbotine est très nettement plus faible que dans le cas de la barbotine acide, ce qui confirme que dans ces conditions de charge solide, elle tend à un état défloculé pour les pH plus basiques.

La barbotine d'oxyde d'étain réalisée en milieu acide est très visqueuse et montre un caractère rhéofluidifiant. Par contre la barbotine réalisée en milieu basique est particulièrement fluide et son rhéogramme est caractéristique d'un comportement rhéoépaississant, ce qui montre que la poudre d'oxyde d'étain est défloculée dans ces conditions.

On constate donc que trois des quatre matières premières utilisées sont à l'état floculé dans des conditions de suspensions en milieu faiblement acide, les barbotines possédant une forte viscosité. Par contre, à l'exception d'un des deux oxydes de zirconium, elles sont à l'état défloculé dans des conditions de suspensions basiques. Il semble, à l'analyse de ces éléments, que l'on doive utiliser des milieux suspensifs basiques pour tendre vers des barbotines défloculées pour les compositions réalisées par mélange de ces divers constituants.

Les deux ajouts NiO et La_2O_3 , bien qu'en très faibles proportions dans la barbotine, présentent un très fort effet basique. Respectivement dans des proportions en masse de 0,4 et 0,8 % en masse dans une eau de pH 4,5, ils mènent à des pH de 9 et 10,7. L'oxyde de lanthane, quand à lui, se dissout dans les milieux acides jusqu'au pH 6.

L'analyse des états de dispersion des barbotines des matières premières bien que succinct puisqu'il n'est effectué que sur deux pH de milieu suspensif met en évidence la difficulté de trouver de bonnes conditions de mélangeage pour toutes les poudres. Il est préférable de faire un travail plus complet sur le mélangeage de ces poudres puisqu'il est difficile de prédire le comportement propre du mélangeage à partir de celui de ces composantes individuelles.

III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ETAT DISPERSION DU MELANGE :

Les barbotines dont nous étudions le comportement sont un mélange des poudres d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO et La_2O_3 dans un milieu suspensif aqueux. Les matières premières utilisées, ainsi que la composition du mélange, ont été définies précédemment.

Les principaux paramètres expérimentaux étudiés ont été :

- La charge en solide de la barbotine exprimée comme le pourcentage en masse de matière sèche mise en suspension dans l'eau. Les valeurs étudiées varient de 20 à 60% ;
- Le pH de la barbotine. L'eau utilisée est désionisée, le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique pour les milieux acides et de l'ammoniaque pour les milieux basiques.

III - 1 . Mesure de zêtamétrie :

III - 1 . a . Potentiel zêta de chaque poudre :

La figure 34 présente pour chaque poudre les mesures de potentiel zêta effectuées en fonction du pH. Ces courbes présentent des potentiels positifs pour les pH les plus acides et des potentiels négatifs pour les pH basiques, ce qui correspond bien au modèle d'adsorption en surface de groupes hydroxydes. Pour l'ensemble des poudres les points isoélectriques sont bien différents, on va du pH 3 pour le NiO au pH 9 pour le La_2O_3 . Cet intervalle de pH, entre 3 et 9 ne permettra certainement pas d'obtenir aisément des dispersions stables.

Pour les pH compris entre 2 et 3, les potentiels sont positifs pour toutes les poudres mais les valeurs de ces potentiels restent faibles, inférieures à 20 mV, pour quatre poudres sur les six du mélange. Cet intervalle de pH est donc peu favorable à l'obtention de barbotines stables. De plus l'oxyde de lanthane se dissout pour les pH inférieurs à 6, ce qui rend les pH acides inaptes pour la suite de notre travail.

Pour les pH supérieurs à 9, les potentiels sont négatifs pour chaque poudre, de plus ces potentiels ont une valeur absolue d'au moins 20mV, sauf pour le La_2O_3 ou il faut un pH d'au

moins 11 pour obtenir une telle valeur de potentiel. Les pH basiques apparaissent donc les plus favorables pour obtenir des barbotines stables et défloculées.

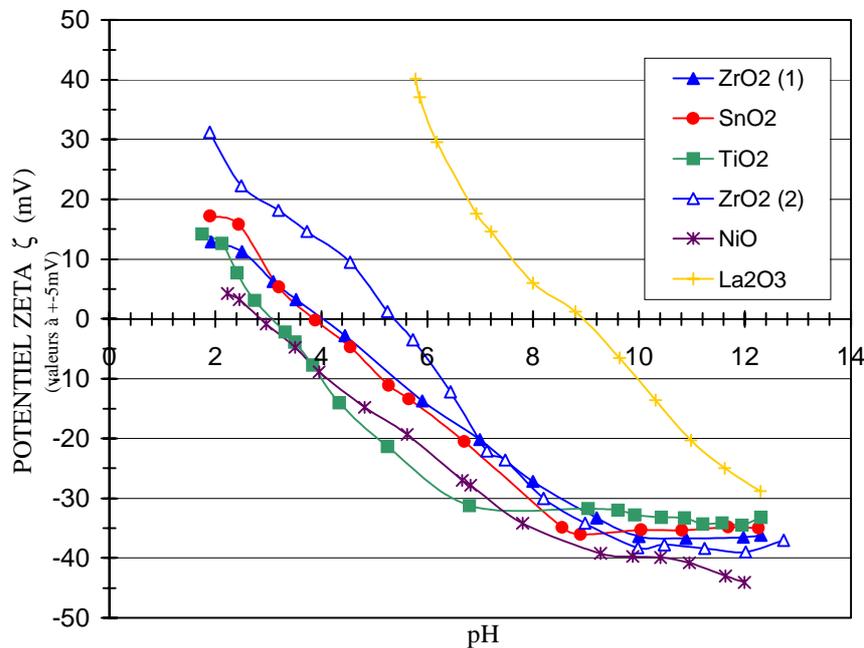


figure 34 : Mesure du potentiel zêta en fonction du pH, pour chaque poudre

III - 1 . b . Potentiel zêta de la barbotine :

Le potentiel zêta d'un mélange de poudres est une notion qui n'existe pas. Dans le mélange chaque particule des différentes poudres garde un potentiel zêta qui lui est propre. Réaliser alors la mesure du potentiel zêta d'un mélange de poudre revient à observer un potentiel moyen pondéré à la fois de la quantité relative de chaque poudre et de leur valeur propre de potentiel. Une telle mesure ne pourra que conforter les conclusions obtenues à partir des mesures de potentiel de chaque poudre, mais ne pourra pas être interprétée seule.

La figure 35 présente l'évolution du potentiel zêta moyen de la barbotine de mélange de poudres d'oxydes en fonction du pH. Les zones de pH où l'on observe les plus forts potentiels, en valeur absolue, sont les pH inférieurs à 3 et supérieurs à 10. Pour le pH 10, on observe un saut de potentiel zêta, celui-ci passant de -10mV à -30mV . Le pH du point isoélectrique PIE se situe autour de 7. C'est à ce pH que l'on obtiendra les barbotines les plus flocculées.

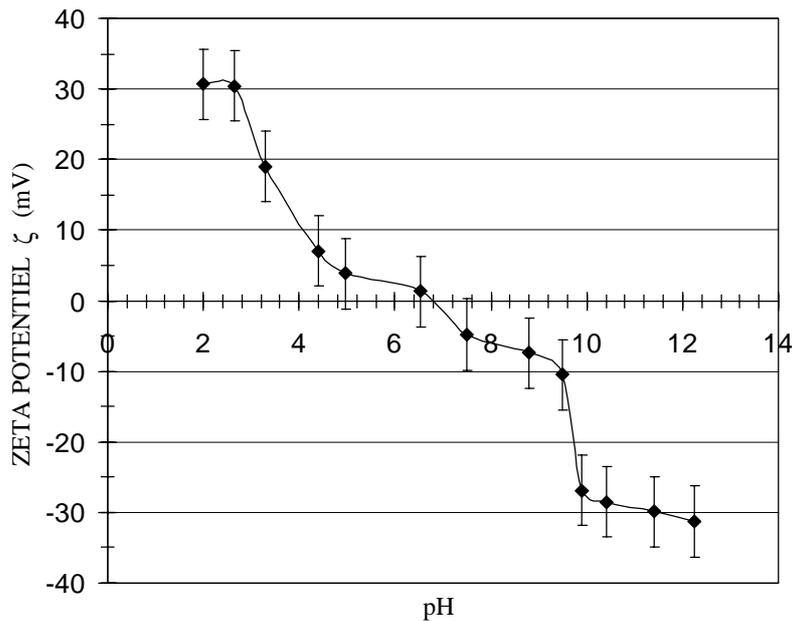


figure 35 : Mesure du potentiel zêta du mélange de poudres d'oxydes

Aux vues des diverses mesures de zétamétrie, il apparaît que les pH basiques, supérieurs à 10, sont les plus favorables pour obtenir des barbotines stables et défloculées.

III - 2 . Effet du milieu suspensif :

La figure 36 présente le pH mesuré sur les barbotines de charge solide 40%, en fonction du pH initial du milieu suspensif, après 30 mn de mélangeage par attrition (attritor de laboratoire).

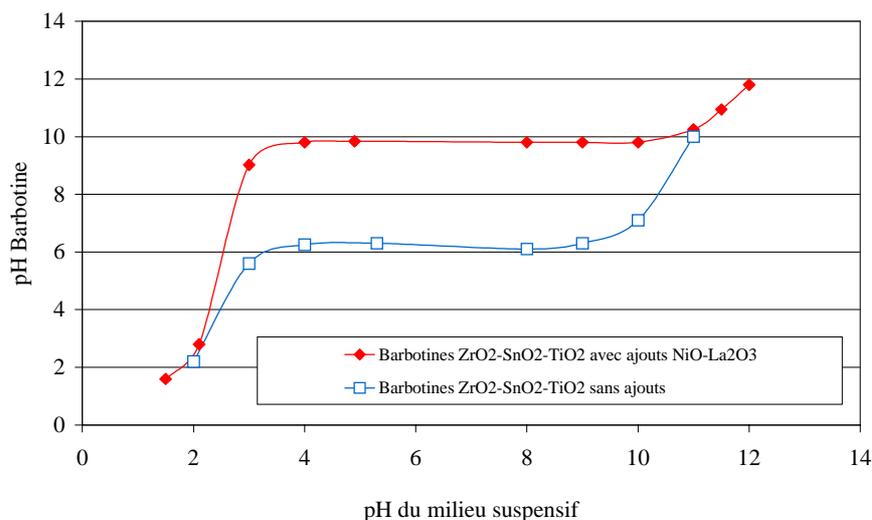


figure 36: Evolution du pH des barbotines en fonction du pH du milieu suspensif pour des barbotines de charge solide 40%, avec et sans ajouts

Le mélange de poudres d'oxydes se comporte, comme prévu, de façon amphotère vis à vis du milieu suspensif. Ce mélange a un large pouvoir tampon. En effet, pour les pH de milieu suspensif allant de 3 à 10, le pH de la barbotine obtenue sera ramené à 6,4 pour les mélanges sans ajouts et 9,7 pour les mélanges avec ajouts. Ceci est identique quelle que soit la charge de la barbotine entre 20 et 60% en masse. Notons la grande influence sur le pH des barbotines des ajouts de NiO et La₂O₃ pourtant en très légère quantité (1 et 2% en masse). Ces deux oxydes sont tous les deux très basiques.

Il est donc très important pour la suite de réfléchir sur l'état de dispersion des barbotines en considérant bien le pH de la barbotine et non pas le pH du milieu suspensif initial.

III - 3 . Rhéologie des barbotines :

III - 3 . a . Détermination du temps d'application du gradient de vitesse :

Avant d'enregistrer le comportement rhéologique d'une barbotine, il est nécessaire de déterminer le temps d'application du gradient de vitesse afin d'être dans le domaine de stabilité de la contrainte de cisaillement.

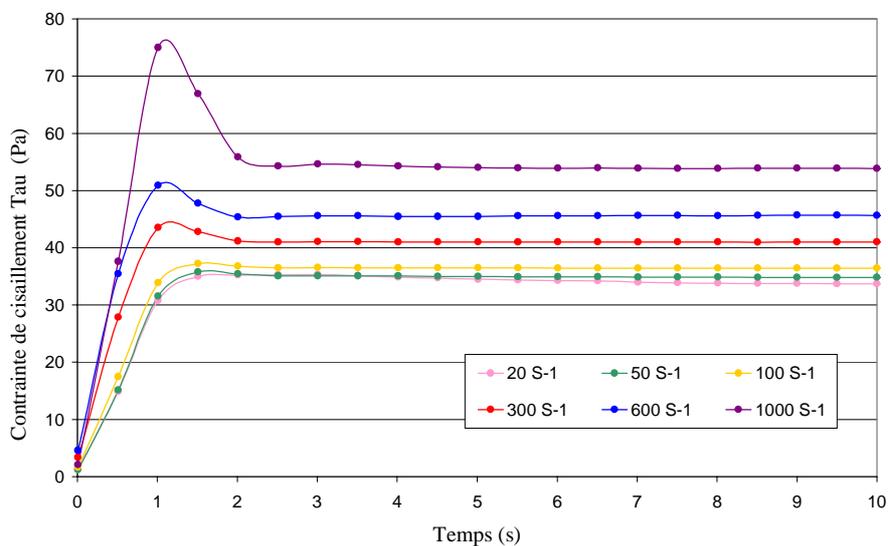


figure 37 : Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps d'application du gradient de vitesse, pour différentes valeurs de gradient

La figure 37 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps d'application du gradient de vitesse, pour des gradients de 20 à 1000 s⁻¹, pour une barbotine de charge solide 50% et de pH 8,5. On observe bien alors que la contrainte n'est pas stable au

début de l'application du gradient. Cette contrainte passe alors par un maximum avant de se stabiliser. Plus le gradient de vitesse imposé est fort, plus la différence entre la contrainte maximum et la contrainte stable est grande. En revanche le temps nécessaire à la stabilisation de la contrainte semble indépendant de la valeur gradient de vitesse. Il est dans notre cas de 2 secondes.

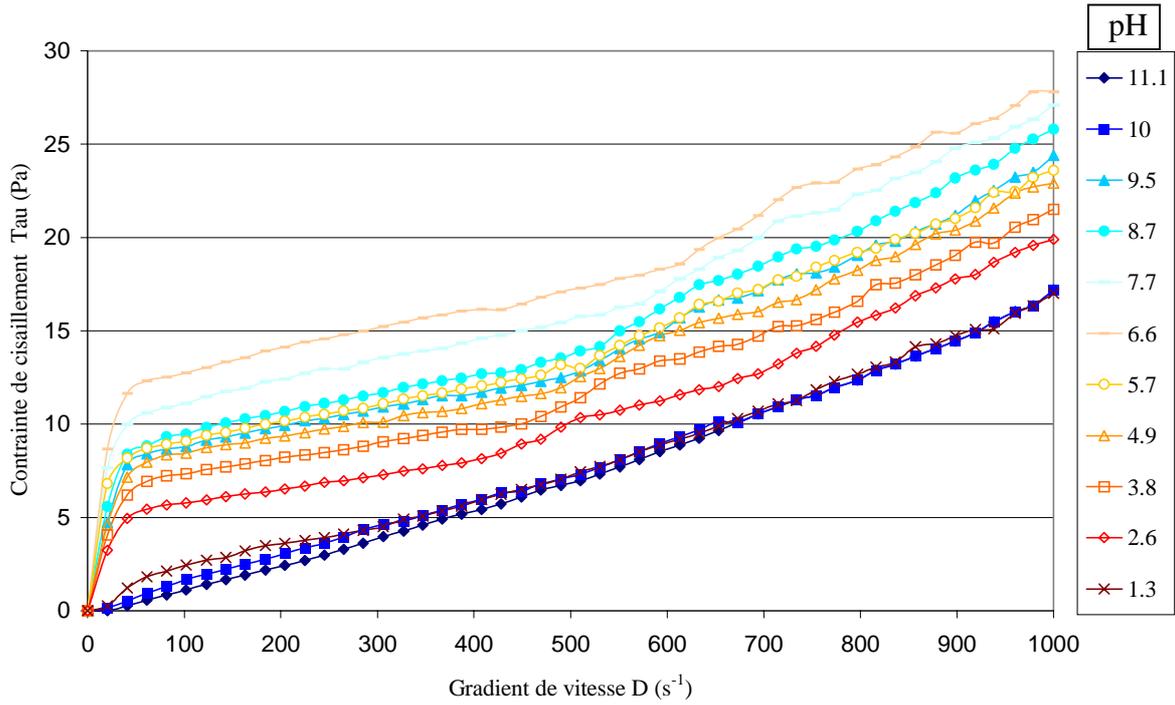
Ainsi, nous avons défini le profil d'application du gradient de vitesse pour l'enregistrement du comportement rhéologique complet des barbotines. Nous avons choisi de faire varier le gradient de vitesse linéairement de 0 à 1000 s^{-1} , en 50 points de mesure pour une durée d'analyse de 200 s, soit 4 s par point de mesure, ce qui laisse le temps à la contrainte de cisaillement de se stabiliser. La descente du gradient de 1000 à 0 s^{-1} a été enregistrée dans les mêmes conditions.

III - 3 . b . Comportement rhéologique :

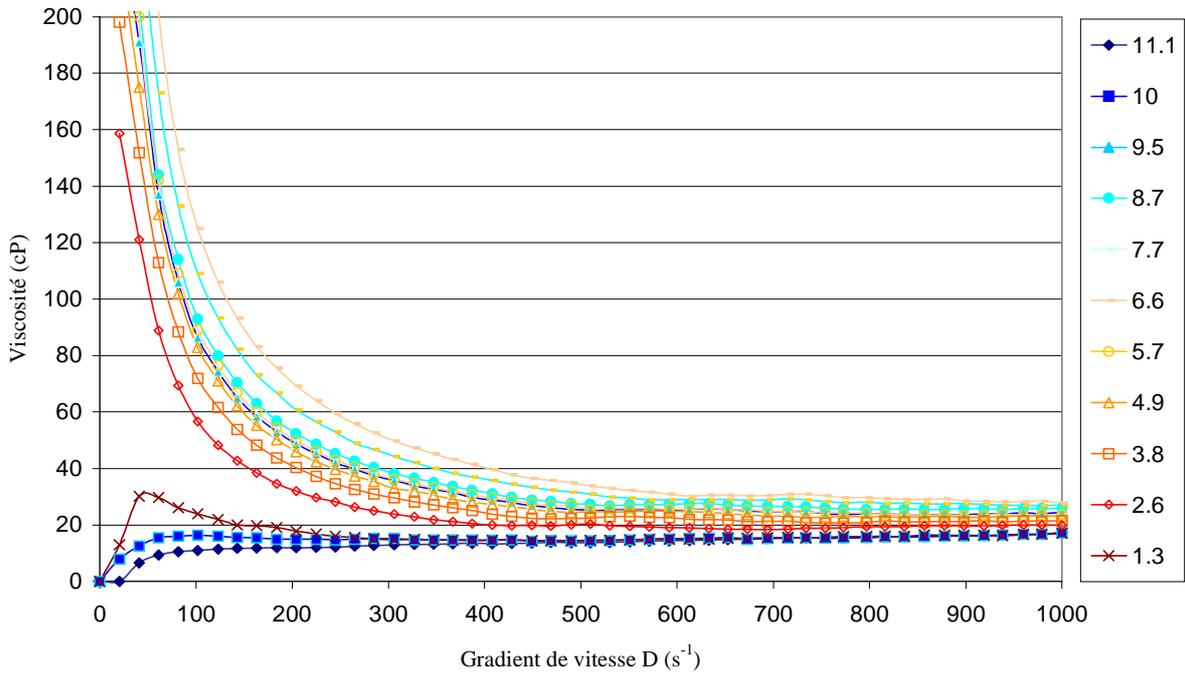
Les comportements rhéologiques des barbotines ont été enregistrés, selon le profil défini précédemment, à partir d'un mélange de poudres préalablement effectué par attrition, pour des charges solides de barbotines de 40, 50 et 60% en masse et pour des pH de barbotines ajustés entre 1,5 et 11,5.

Les comportements rhéologiques des barbotines de charges solides 40% sont représentés à différents pH sur la figure 38, et ceux des barbotines à 50 et 60% sur figure 39.

Toutes les barbotines de charge 60%, quel que soit le pH, ainsi que les barbotines à 50% de pH inférieur à 10,5 et celles à 40% de pH inférieur à 10, présentent des comportements rhéologiques globalement rhéofluidifiants signe de barbotines floculées. En revanche, les comportements des barbotines à 40% de pH supérieur ou égal à 10 et à 10,5 pour celles à 50%, sont rhéoépaississants, signe de barbotines stabilisées.



(a) : rhéogrammes $\tau = f(D)$



(b) : rhéogrammes viscosité = $f(D)$

figure 38 (a) et (b): Comportements rhéologiques des barbotines de charge solide 40% pour différents pH de 1,3 à 11,1

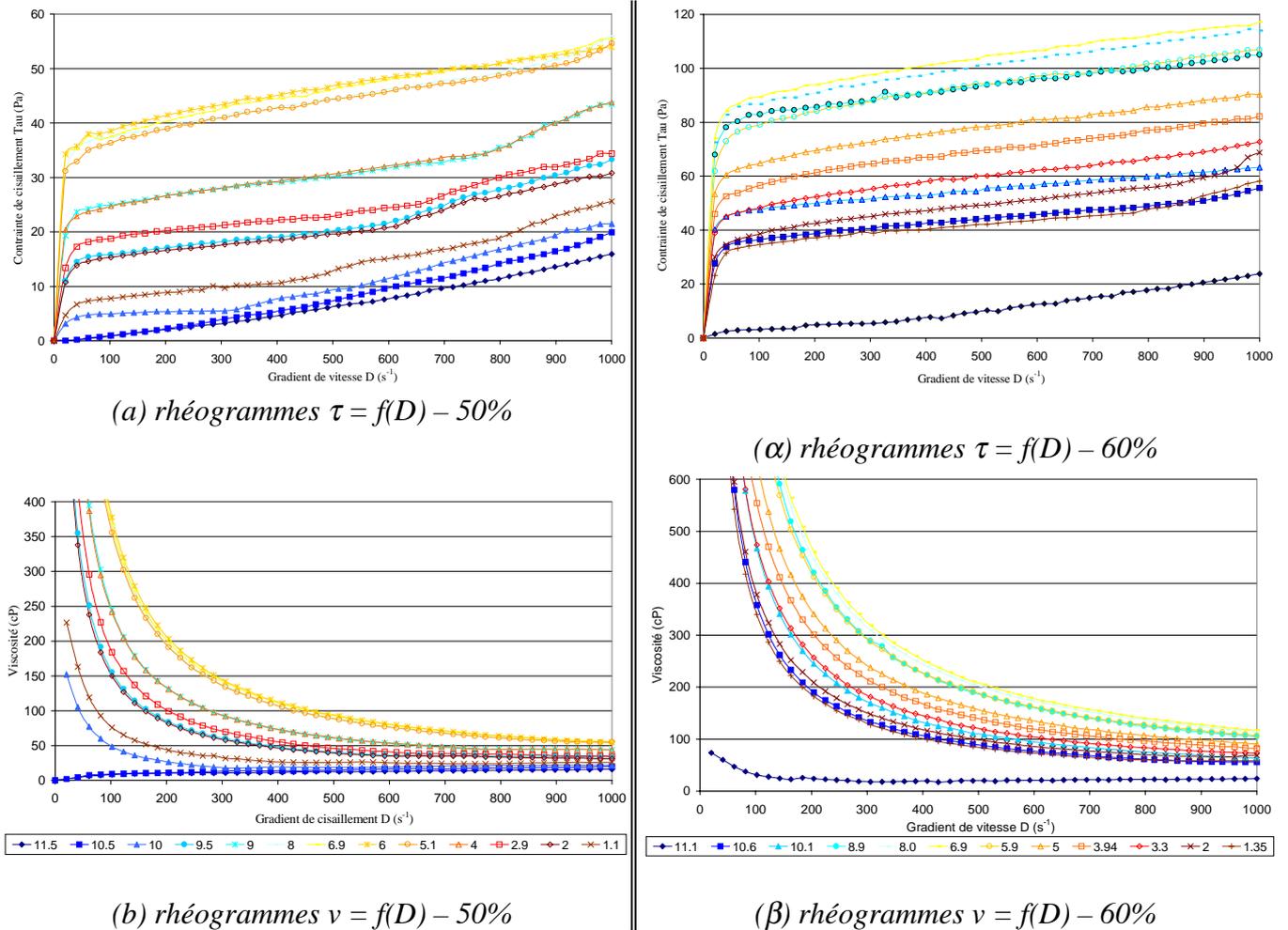


figure 39: Comportements rhéologiques des barbotines à 50 et 60% pour différents pH

III - 3 . c . Loi d'écoulement d'Ostwald :

En fait, les comportements rhéologiques présentés par les barbotines ne sont pas toujours simples. Ils peuvent être décrits selon plusieurs domaines de contrainte. Pour montrer la complexité de ces comportements, nous transformons les rhéogrammes en coordonnées logarithmiques, figure 40 et figure 41, ce qui permet de déterminer l'indice d'écoulement n de la loi de puissance d'Ostwald $\tau=D^n$, figure 42 et tableau 10.

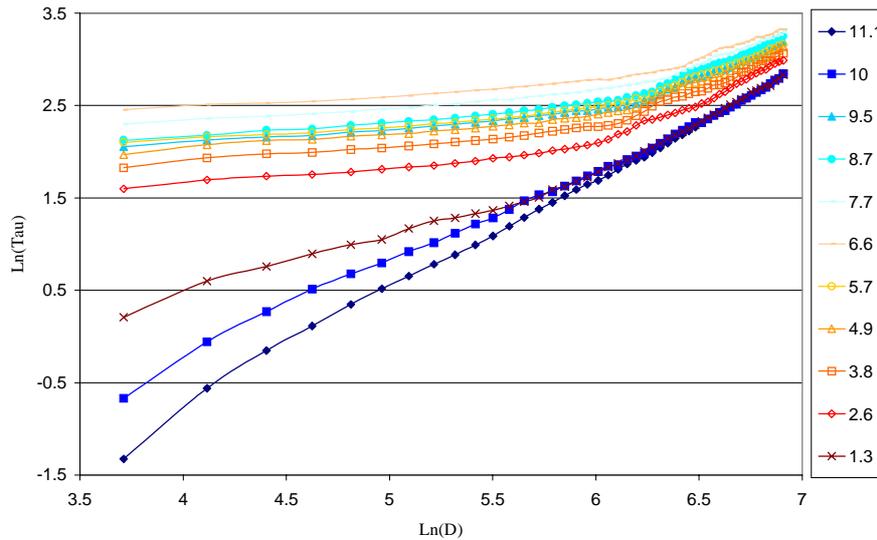
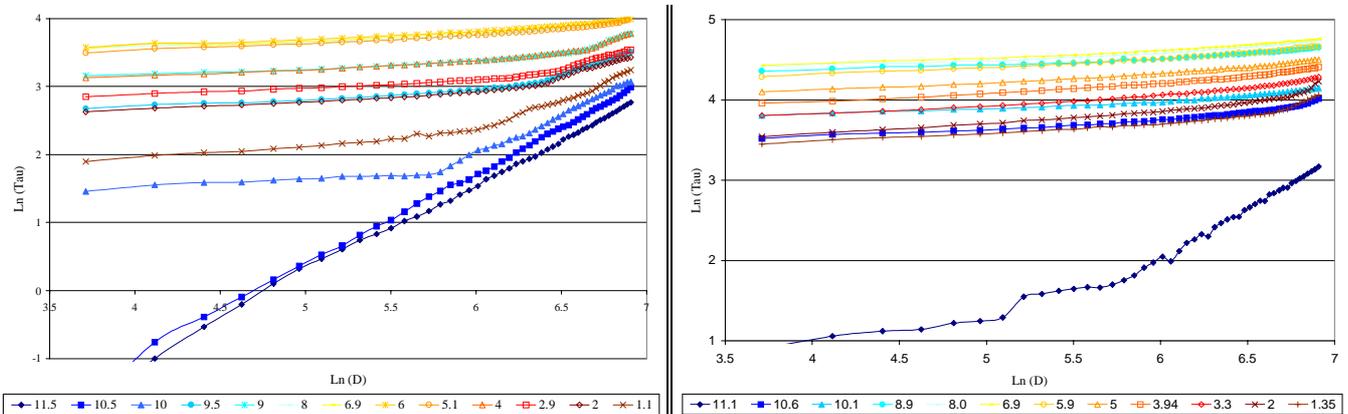


figure 40 : Graphes $\text{Ln}(\tau) = \text{Ln}(D)$ pour les barbotines à 40% à différents pH



(a) barbotines 50%

(b) barbotines 60%

figure 41 : Graphes $\text{Ln}(\tau) = \text{Ln}(D)$ pour les barbotines à 50 et 60% à différents pH

Nous pouvons classer les barbotines en trois groupes selon les comportements présentées et les indices d'écoulement calculés dans le tableau 10:

- 1^{er} groupe : les barbotines de charge solide 50% et de pH compris entre 6 et 7, ainsi que celles à 60% de pH compris entre 3 et 10. Elles présentent un comportement unique quel que soit le cisaillement imposé, avec un indice d'écoulement de 0,1. Ce comportement est donc très rhéofluidifiant. Ces barbotines sont très flocculées, avec des floccs très solides.
- 2^{ème} groupe : les autres barbotines à 50 et 60%, ainsi que celles à 40% de pH strictement inférieur à 10. Celles-ci présentent alors un comportement rhéologique mixte selon deux domaines de gradient de vitesse. Nous appellerons D_r la limite de gradient de vitesse entre les deux domaines. Le

comportement de ces barbotines est d'abord, pour les plus faibles vitesses de cisaillement, rhéofluidifiant avec de faibles indices d'écoulement n_1 de l'ordre de 0,1-0,2. Ensuite après le gradient limite D_r et pour les plus fortes vitesses de cisaillement, le comportement devient faiblement rhéofluidifiant à rhéoépaississant. En effet, les indices d'écoulement n_2 sont de l'ordre de 0,7 à 1,2. Ceci implique que ces barbotines, qui aux plus faibles vitesses de cisaillement sont floculées, peuvent devenir partiellement ou totalement défloculées grâce à l'action de rupture mécanique de cisaillement. Ce comportement est totalement réversible pour ces barbotines : elles floculent de nouveau quand la vitesse de cisaillement diminue. Les barbotines de ce groupe ne sont donc pas stabilisées.

- 3^{ème} groupe : les barbotines de charge solide 40% et de pH supérieur à 10, ainsi que celles à 50% de pH supérieur à 10,5. Elles ont un comportement unique, rhéoépaississant, avec un indice d'écoulement de l'ordre de 1,1 à 1,3. Ces barbotines sont défloculées, stables. De telles conditions de pH et charge solide permettent donc la stabilisation de la barbotine.

On peut remarquer figure 43 que l'évolution du gradient de vitesse de changement de comportement D_r n'est pas monotone avec le pH. Celui-ci passe par un maximum pour un pH compris entre 6 et 7. Plus la valeur de D_r est grande, plus l'énergie mécanique de cisaillement qu'il faut apporter à la barbotine pour casser les floccs est grande. Cela signifie que le maximum de D_r correspond au maximum de solidité des floccs, donc au minimum de répulsion électrostatique entre les grains de poudre. Il se trouve donc au pH du PCN (point de charge nulle). Le PCN de nos barbotines se situe donc entre 6 et 7. Ceci est en plein accord avec le pH du PIE (point isoélectrique) que l'on a déterminé par zétamétrie.

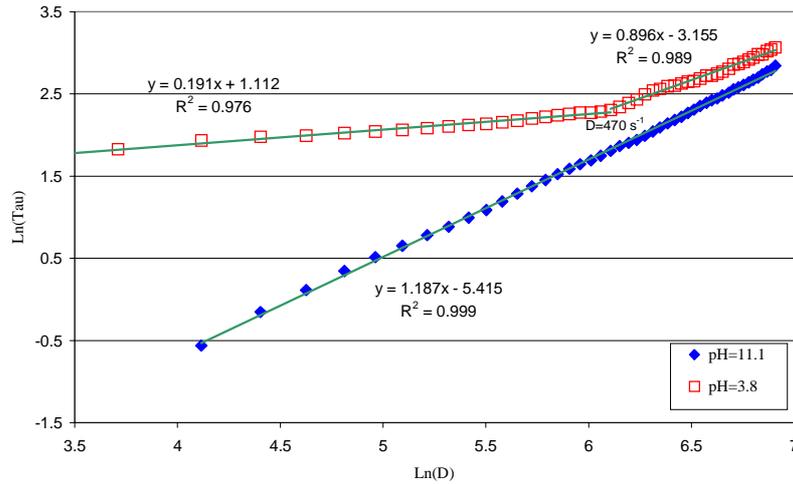


figure 42 : exemple de détermination des indices d'écoulement, barbotines à 40%

		pH	11,1	10,5	10	9,5	9	8	7	6	5	4	3	2	1,3
Barbotines à 40%	n ₁				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		0,5
	n ₂	1,2		1,1	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	1		1,1
	D _r (s ⁻¹)	-	-	-	490	570	610	650	550	510	470	430			300
Barbotines à 50%	n ₁			0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
	n ₂	1,3	1,3	1,2	0,8	0,9	0,8	0,1	0,1		0,7	0,8	0,7	0,7	1,0
	D _r (s ⁻¹)	-	-	330	630	800	900	-	-	900	810	690	630	440	
Barbotines à 60%	n ₁	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	n ₂	1,3	0,6											0,9	0,9
	D _r (s ⁻¹)	410	840	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	840	750
3 ^{ème}	Barbotines toujours défloclées			2 ^{ème}	Barbotines floclées puis défloclées à partir de D _r						1 ^{er}	Barbotines toujours floclées			

tableau 10 : Les trois groupes de barbotines avec les indices d'écoulement et les D_r

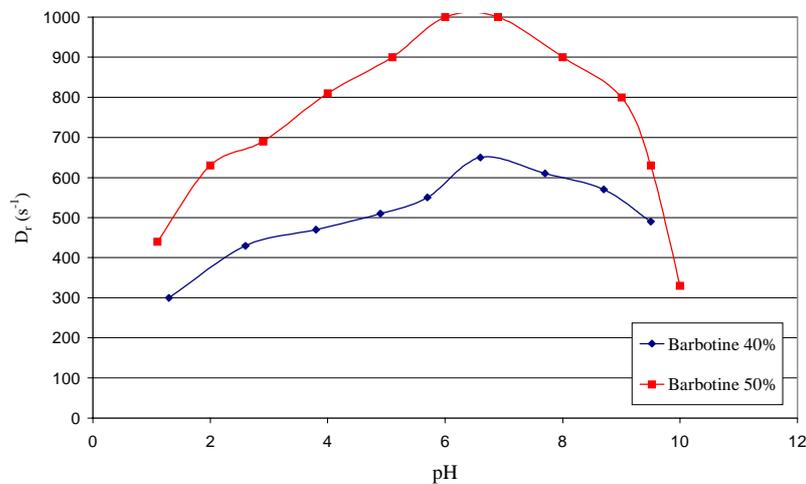


figure 43 : Evolution du gradient de vitesse de changement de comportement D_r en fonction du pH pour les barbotines du deuxième groupe

III - 3 . d . Viscosité :

La viscosité des barbotines est un paramètre à prendre en compte pour la réalisation du broyage par des méthodes d'attrition. En effet, la viscosité doit être faible si l'on veut pouvoir séparer la barbotine des agents de broyage qui sont en général de petites billes, sinon on s'expose à une «prise en masse» de la barbotine et des billes. De plus, un état floculé de la barbotine est souvent lié à de fortes valeurs de viscosité.

La figure 44 présente, en fonction du pH et des charges en solide des barbotines, les valeurs de viscosité des barbotines pour un faible gradient de cisaillement de 60 s^{-1} . On remarque d'abord que la viscosité est liée à la charge en solide des barbotines : pour un pH donné, plus la barbotine est chargée et plus les valeurs de viscosité sont importantes. Ensuite, la variation de ces valeurs de viscosité est, encore une fois, non monotone avec le pH. Le maximum de viscosité, pour toutes les charges, se situe entre le pH 6 et 7, c'est à dire au pH du PCN. On vérifie bien ainsi que plus la barbotine est floculée et plus la viscosité est importante.

Pour les barbotines défloculées ($\text{pH} > 10$ à 40% et $\text{pH} > 10,5$ à 50%), les valeurs de viscosité sont très faibles malgré les fortes charges en solides, de l'ordre de 6 à 7 cP à 60 s^{-1} . La viscosité des barbotines défloculées reste du même ordre de grandeur que celui du milieu suspensif l'eau (viscosité 1 cP). De plus elle est plus faible de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux viscosités des barbotines floculées. De telles valeurs de viscosité permettront le travail de broyage par attrition, alors que des valeurs supérieures à 400 cP, le rendent très difficile, voir impossible.

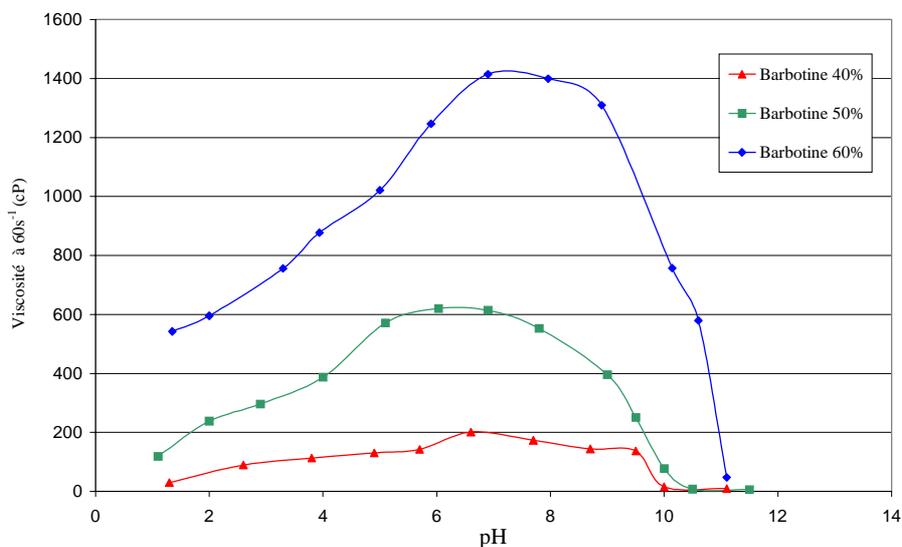


figure 44 : Viscosité des barbotines en fonction du pH, pour un cisaillement de 60 s^{-1}

III - 4 . Vérification de l'état de dispersion des barbotines :

L'analyse des comportements rhéologiques et les mesures de potentiel zêta ont permis de déterminer l'état de dispersion des barbotines. Il est possible de confirmer ces résultats par la détermination du volume sédimentaire des barbotines et de la taille des grains des particules individualisées ou des floculats.

III - 4 . a . Tests de sédimentation :

Les tests de sédimentation dont les résultats sont présentés figure 45 ont été réalisés, à différents pH, sur les barbotines de charge solide 40%.

Les barbotines de pH inférieur à 10 présentent des fractions volumiques très importantes, toutes supérieures à 86% et jusqu'à 93%. Ces barbotines sédimentent donc très peu parce qu'elles sont constituées de floculats à structure lâche.

En revanche, les barbotines de pH supérieur à 10 ont un volume sédimentaire plus petit, leur fraction volumique sédimentaire est de l'ordre de 61%. On peut dire qu'elles « sédimentent » plus. Ces barbotines défloculées sont constituées de particules individuelles dont l'empilement dans le sédiment aboutit à un volume sédimentaire final réduit.

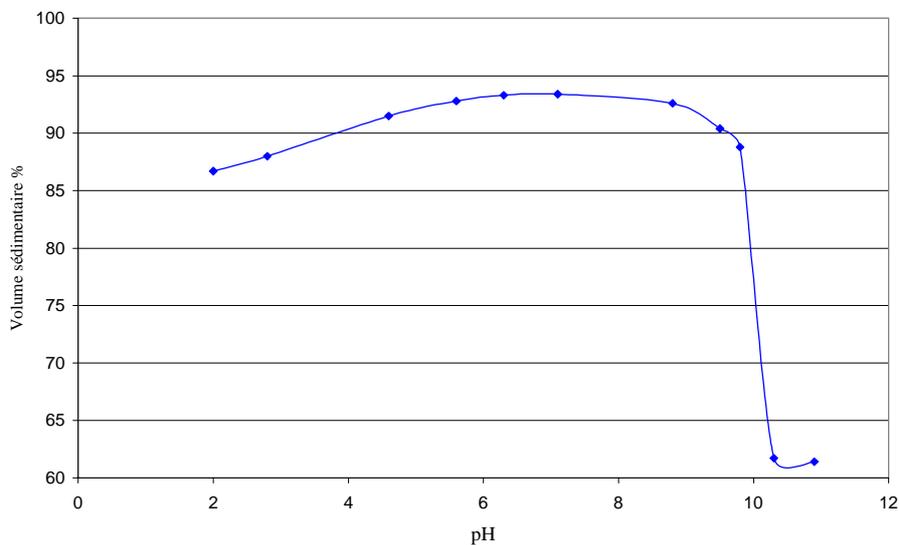


figure 45 : Volume sédimentaire des barbotines à 40%

III - 4 . b . Analyses granulométriques :

Les mesures granulométriques ont été effectuées en ajustant au préalable le pH du milieu de mesure du granulomètre à celui de la barbotine à caractériser, afin de ne pas détruire la structure des éventuels floculats. Néanmoins la dilution obligatoire doit avoir une influence certaine sur la structure de la barbotine.

La figure 46 donne la répartition volumique de la taille des grains présents dans les barbotines à différents pH, et sur la figure 47, nous pouvons suivre l'évolution de la taille moyenne de ces grains en fonction du pH.

Pour un pH supérieur à 10, les grains sont bien divisés, de diamètres moyens de 1 à 2 μm , alors que pour les pH inférieurs à 10, on observe des floculats de plus de 100 μm .

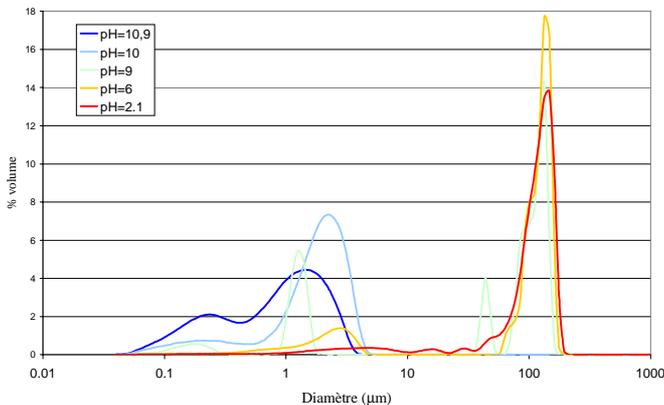


figure 46 : répartitions granulométriques de la barbotine à différents pH

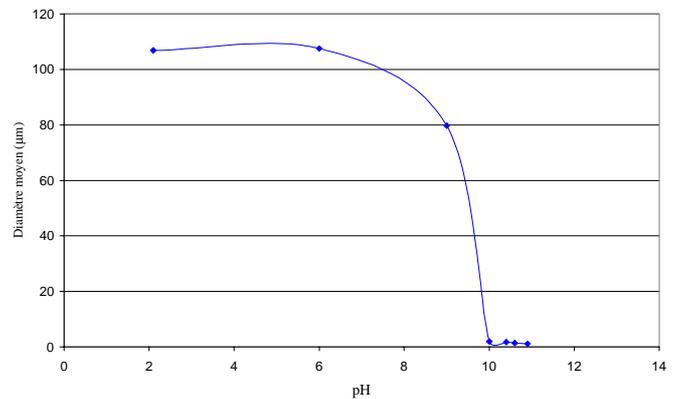


figure 47 : Evolution du diamètre moyen des grains de la barbotine avec le pH

III - 4 . c . Images des poudres au MEB :

Les grains de poudres ont pu être observés au MEB, après avoir fait sécher sur un porte échantillon une goutte de barbotine diluée, ceci pour deux pH différents de 5 et 11.

Pour la barbotine de pH 5, on observe figure 48 de gros grains anguleux d'environ 80 μm , alors que pour la barbotine de pH 11, de très petits grains sont observables. Ces grains, quoiqu'en partie réagglomérés lors du séchage de la poudre semblent, figure 49, être bien répartis et divisés.

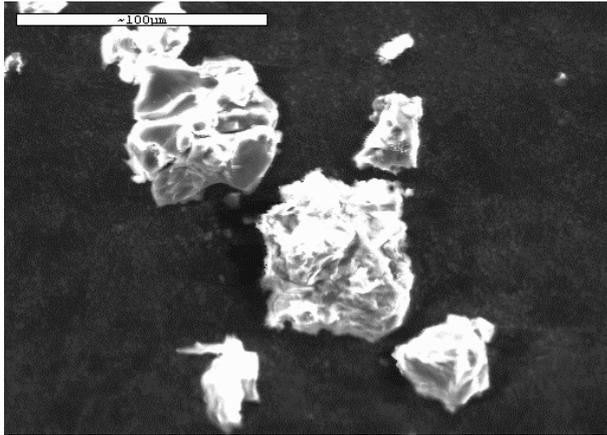


figure 48 : Image du mélange de poudre issu d'une barbotine de pH 5

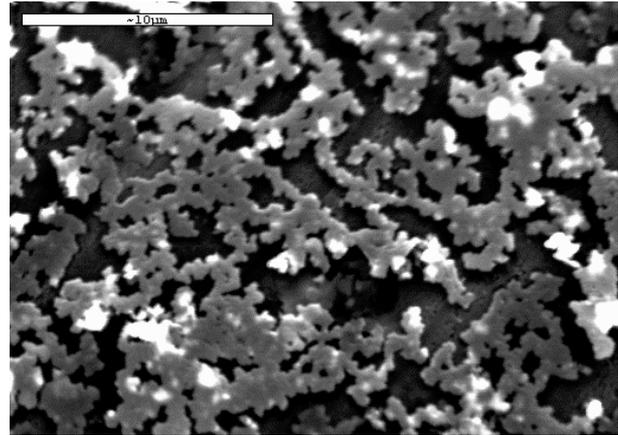


figure 49 : Image du mélange de poudre issu d'une barbotine de pH 11

IV - CONCLUSIONS :

Les mesures du potentiel zêta et des comportements rhéologiques des barbotines sont deux méthodes complémentaires qui nous ont permis de définir l'état de dispersion de nos barbotines de mélange de poudres d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO et La_2O_3 , dans un milieu suspensif aqueux. Cet état de dispersion des barbotines dépend à la fois du pH et de la charge en solide des barbotines.

Seules les barbotines de pH supérieur à 10 et de charge 40% ainsi que celles de charge 50% et de pH supérieur à 10,5 présentent un état de dispersion stable, défloculé. Cet état est caractérisé par un comportement rhéoépaississant associé à de très faibles valeurs de viscosité. Le potentiel zêta de chaque poudre est, dans ces conditions de pH, négatif et de valeur absolue supérieure à 30mV, ce qui permet d'être dans des conditions de bonne répulsion électrostatique. Ces barbotines sont constituées de fines particules bien dispersées, de diamètre moyen 1 μm .

Les autres barbotines analysées, de charges en solide 40 et 50% ainsi que toutes celles à 60% présentent un état de dispersion floculé. Cet état est caractérisé par un comportement rhéologique rhéofluidifiant associé à de fortes valeurs de viscosité. Ces barbotines sont composées d'un réseau lâche de gros floculats qui ont pu être mesurés par granulométrie Laser autour de 100 μm .

Il est donc possible d'obtenir un état de dispersion stable pour ces barbotines en jouant uniquement sur la répulsion électrostatique, en contrôlant le pH et ceci pour une forte concentration en solide de 50%. L'adjonction de dispersant de type stérique peut être ainsi évitée. Le mélangeage-broyage de ces barbotines pourra être envisagé avec des moyens performants comme l'attritor horizontal Dyno-mill, vu les faibles valeurs de viscosité des barbotines.

Cependant, lors du séchage de la barbotine, on peut s'attendre inévitablement à une floculation de la barbotine. Il faudrait pouvoir figer l'état de défloculation obtenue par un séchage rapide comme l'atomisation que nous étudierons au *chapitre le séchage de la barbotine : page 104*.

CHAPITRE QUATRIÈME :
APPLICATION AU BROYAGE PAR ATTRITION

Dans ce chapitre nous allons exploiter l'étude sur l'état de dispersion des barbotines afin de réaliser le mélangeage et le broyage des poudres d'oxydes par des méthodes d'attrition : premièrement en utilisant un attritor de laboratoire, puis avec un broyeur semi-industriel : le Dyno-mill. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution des caractéristiques des barbotines et poudres après le broyage et à l'impact sur les propriétés diélectriques des composants céramiques réalisés à partir de ces poudres.

I - BROYAGE DE FAIBLE ENERGIE :

Quelques essais préliminaires ont été réalisés avec un attritor de laboratoire, pour des barbotines de charge en solide allant de 20% à 60% et un pH de la barbotine de 9.7 qui est le pH «tampon» de la barbotine quand on la prépare simplement dans l'eau sans ajuster le pH, ainsi que pour deux autres pH de 10.9, condition où la barbotine est défloculée, et 2.8, pour des barbotines de charge 50%.

I - 1 . Effet du broyage sur les poudres :

L'effet du broyage est caractérisé par une augmentation de la surface spécifique de la poudre. Le mélangeage de poudres effectué sommairement au turbula présente une surface spécifique de $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$. Après broyage à l'attritor de laboratoire, pour un temps de 90 mn, la surface augmente sensiblement, pouvant atteindre $12 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est remarquable, comme le montre la figure 50, que plus on diminue la viscosité, que ce soit en diminuant la charge des barbotines ou en travaillant avec des pH basiques dans des conditions déflocuées, plus la surface spécifique du mélange de poudres broyées est importante. Ceci nous montre que le broyage sera plus efficace dans des conditions où les barbotines sont déflocuées.

Des essais réalisés à des temps de broyage différents montrent un gain de surface spécifique de 0,7 à $1 \text{ m}^2/\text{g}$, entre un broyage de 30 mn et de 90 mn, quelles que soient les conditions.

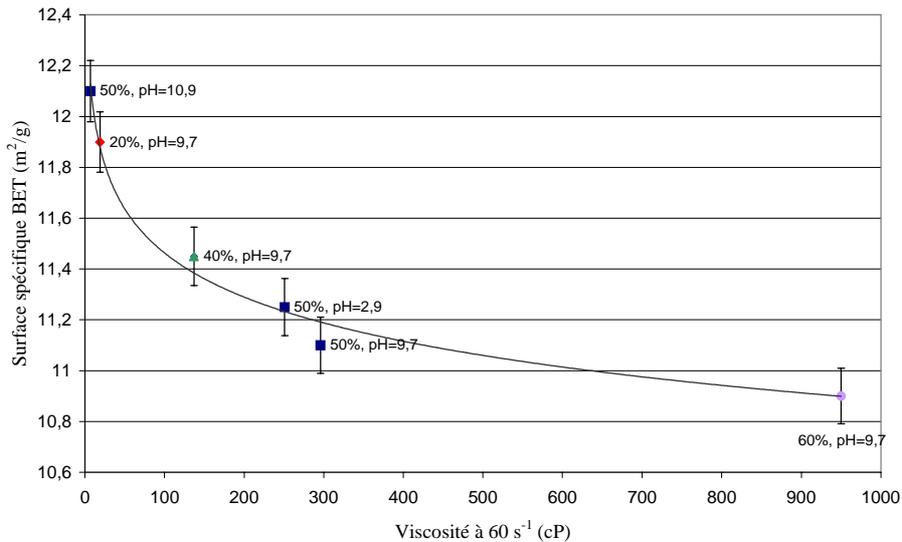


figure 50 : Evolution de la surface spécifique BET en fonction de la viscosité des barbotines après un broyage par attrition de 90mn

I - 2 . Effet du broyage sur la densité et les propriétés diélectriques :

Des résonateurs céramiques ont été réalisés à partir des poudres issues des barbotines de charge solide 50% de pH 2.8, 9.7 et 10.9 broyées à l'attritor de laboratoire. Les poudres ont été séchées sous lampes IR. On y a incorporé 1% en masse de liant organique. Elles ont été pressées dans un moule de diamètre 20 mm à 2T/cm² et frittées sous oxygène à 1450°C pendant 30 mn puis 1250°C, 20H.

Les résonateurs issus de poudres broyées au pH 2.8 et 9.7 présentent des densités et des valeurs de constante diélectrique plus faibles que celles des composants issus des poudres broyées au pH 10.9. La constante diélectrique est de 36,1 pour les trois résonateurs. Le produit QF des céramiques issues des barbotines de pH 9.7, simplement réalisés dans l'eau, est nettement inférieur aux produits QF des autres résonateurs réalisés avec des barbotines de pH contrôlé.

pH barbotine	Densité	ϵ	QF (GHz)	τ_f (ppm/°C)
2.8	5.15	36.1	45635	-6.5
9.7	5.12	36.1	37939	-1.4
10.9	5.20	37.2	44755	1.8

tableau 11 : Densité et propriétés diélectriques hyperfréquences, mesurées à 3 GHz, des résonateurs issus de mélange à l'attritor de laboratoire

Nous pouvons donc observer ici une influence directe de l'état de dispersion des barbotines sur le facteur de qualité des résonateurs diélectriques. En effet, tous les autres paramètres de mise en forme et de frittage étant égaux, les résonateurs réalisés à partir des barbotines défloculées présentent les meilleurs résultats de densité, constante diélectrique et facteur de mérite.

II - BROYAGE DE FORTE ENERGIE AVEC LE BROYEUR INDUSTRIEL DYNO-MILL :

Pour la partie de l'étude consacrée à l'utilisation du broyeur industriel Dyno-mill, nous avons mis en œuvre des barbotines basiques, dans des conditions défloculées, selon les conclusions de la première partie de l'étude. Afin d'être dans des conditions expérimentales applicables industriellement, nous nous sommes limités aux barbotines de charges en solide maximum restant à l'état défloculées, c'est à dire celles de charge 40 et 50%.

Les différents essais réalisés que nous analyserons ici sont résumés dans le tableau 12. Le pH des barbotines des expériences dyno1 et 3 a été laissé libre d'évoluer. Pour l'expérience dyno1 un réajustement de pH a été effectué après plus de 50 mn de broyage. Les pH des expériences dyno5 et 8 ont été maintenus, par ajout de base, supérieurs à la valeur de 10.5 qui est la limite de floculation pour les barbotines de 50%.

Nom expérience	Dyno1	Dyno3	Dyno5	Dyno8
Charge en solide (%)	40	50	50	50
Quantité broyée (kg)	1,5	2	3	0,5
PH initial barbotine	10,5	11,2	10,8	11
Configuration Dyno-mill	Tekelec	Tekelec	Tekelec	Labo
Type de bille	Zircone (jaune)	Zircone (jaune)	Zircon labo (blanc)	Zircon SEPR (blanc)

tableau 12 : Différents lots de poudres broyés au Dyno-mill

Afin d'étudier l'évolution de la barbotine au cours du broyage, des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers, et l'on analyse le comportement rhéologique de la barbotine et son pH ainsi que la surface spécifique des poudres broyées.

II - 1 . Effet du broyage sur les barbotines :

II - 1 . a . PH des barbotines :

Pour les expériences dyno1 et dyno3, les pH des barbotines a pu évoluer librement, comme le montre la figure 51. Il est remarquable que le pH des barbotines diminue au cours

du broyage et tend vers la valeur du pH tampon 9,7. Cette variation de pH et en corrélation avec l'augmentation de surface au cours du broyage, figure 55. En effet, la nouvelle surface créée réagit avec le milieu basique selon une réaction du type : $M-OH_{surf} \leftrightarrow M-O^-_{surf} + H^+$, ce qui a pour conséquence de faire baisser le pH.

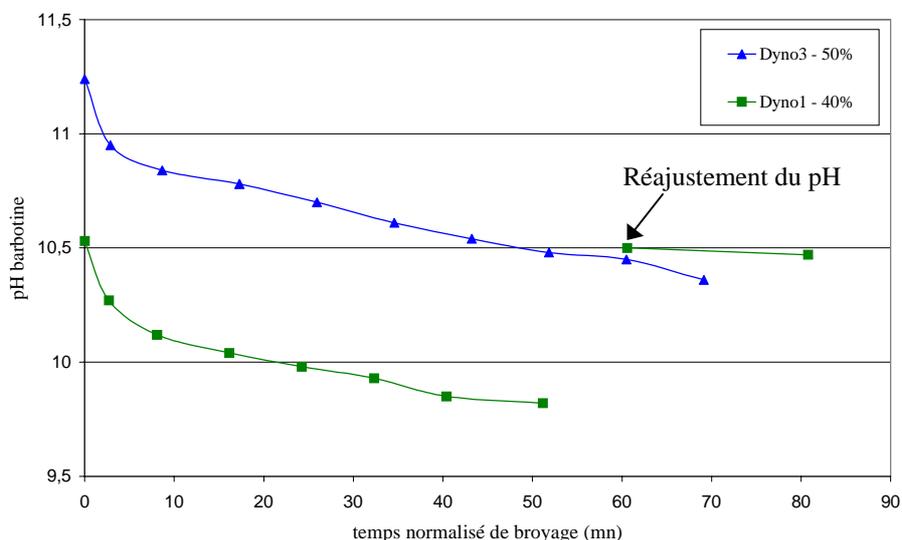


figure 51 : Evolution du pH des barbotines au cours du broyage avec le Dyno-mill

II - 1 . b . Rhéologie des barbotines :

La diminution du pH au cours du broyage entraîne l'évolution conjointe de la viscosité de la barbotine, figure 52. En début de broyage, la viscosité des barbotines, dont la valeur du pH permet d'affirmer qu'elles sont défloculées, est très faible et reste stable jusqu'à un certain temps de broyage ou elle se met à augmenter rapidement. La figure 53 montre l'évolution en fonction du pH de la viscosité de la barbotine. Il apparaît que la viscosité augmente quand la valeur du pH de la barbotine passe en dessous des valeurs limites que nous avons définies précédemment c'est à dire en dessous de 10 pour les barbotines de charge 40% et 10,5 pour celle à 50%. Cette viscosité peut alors prendre une valeur supérieure de deux à trois ordres de grandeur, ceci se traduisant, dans la pratique, par la prise en masse de la barbotine dans le broyeur.

Cette augmentation de viscosité est à associer à l'évolution attendue des comportements rhéologiques. En effet, en début d'attrition les barbotines ont un comportement rhéoépaississant caractéristique d'un état de dispersion défloculé. Puis conjointement à l'augmentation de la viscosité, c'est à dire après 24 mn de broyage pour dyno1 et 35 mn pour dyno2, le comportement devient rhéofluidifiant.

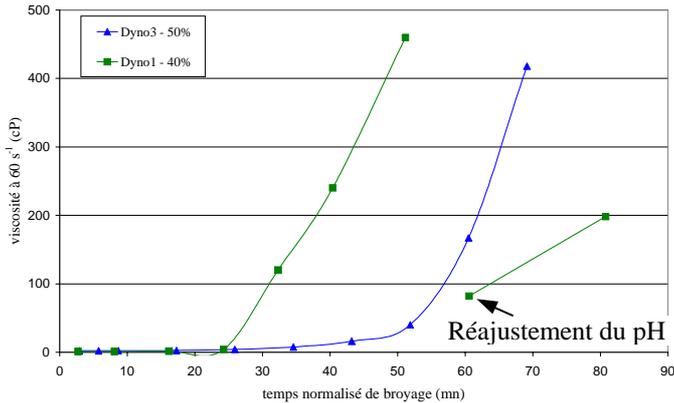


figure 52 : Evolution de la viscosité au cours du broyage au Dyno-mill

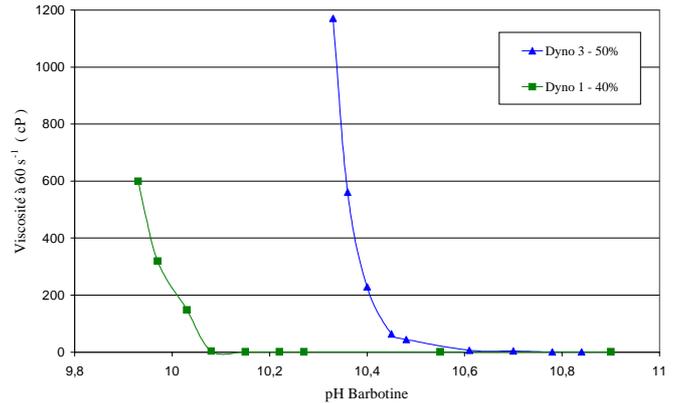


figure 53 : Evolution de la viscosité des barbotines en fonction de leur pH au cours du broyage

Les rhéogrammes présentés figure 54 sont caractéristiques de cette transition. Il s'agit de deux enregistrements réalisés successivement sur la même barbotine. Lors du premier cycle de mesure, la barbotine présente un comportement rhéologique largement thixotrope. Il est rhéoépaississant lors de la mesure à gradient de vitesse croissant. Lorsque le gradient de vitesse décroît, il reste rhéoépaississant au plus fort gradient, puis devient rhéofluidifiant, à partir d'un gradient de vitesse de 250 s^{-1} . La barbotine, initialement défloculée, a floculé lors de l'application de la contrainte de cisaillement. Il est notable que le pH de la barbotine initialement à 9,98 est passé après le cycle de mesure à 9,96. La seconde mesure effectuée sur cette barbotine montre qu'elle garde, aussi bien à gradient de vitesse croissant ou décroissant ce même comportement mixte : rhéofluidifiant aux faibles gradients, puis rhéoépaississant aux plus forts cisaillements, avec un changement autour de 250 s^{-1} . Elle reste donc floculée après la mesure du comportement rhéologique.

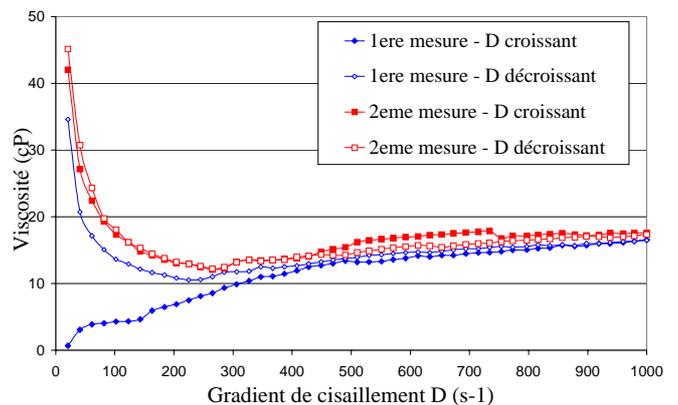
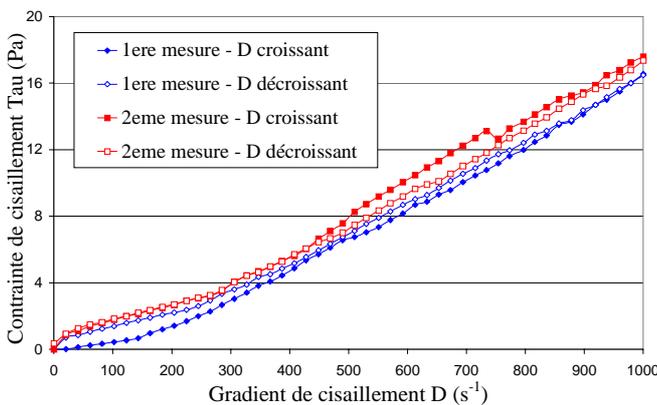


figure 54 : Rhéogrammes de deux mesures consécutives pour une barbotine de charge 40%, après 24 mn de broyage au cours de l'expérience dyno1

Il est important de noter que le réajustement du pH effectué dans l'expérience dyno1, voir figure 51, sur une barbotine après le passage à un état floculé après plus de 50 mn de

broyage, consistant à ramener le pH de 9,8 à 10,5, permet de rendre la barbotine plus fluide. La viscosité passe alors de 460cP à 80 cP à 60s⁻¹. Mais le comportement reste rhéofluidifiant. Il apparaît donc qu'il est difficile de défloculer la barbotine une fois que la «barrière de floculation» a été franchie.

En revanche, pour les expériences dyno5 et dyno8, le pH a été maintenu en permanence au-dessus de cette barrière de floculation, c'est à dire 10,5 pour ces barbotines de charge en solide 50%. Il apparaît alors que la barbotine reste très fluide tout le temps du broyage avec une valeur de viscosité constante de l'ordre de 2 cP à 60s⁻¹, le comportement restant lui aussi toujours rhéoépaississant.

II - 2 . Effet du broyage sur les poudres :

II - 2 . a . Surface spécifique des poudres :

Les mesures des surfaces spécifiques BET, figure 55, mettent dans tous les cas en évidence un broyage plus efficace avec le Dyno-mill que dans le cas de l'attritor de laboratoire. La surface spécifique atteint des valeurs de 14 à 16 m²/g dans des temps relativement courts grâce au Dyno-mill, alors qu'elle ne dépassait pas 12 m²/g avec l'attritor de laboratoire pour un temps d'attrition de 90 mn.

Il est remarquable que pour les expériences dyno1 et 3 la surface augmente dans les premiers temps du broyage, jusqu'à 24 mn de broyage pour dyno1 et 35 mn pour dyno3 puis n'augmente que plus légèrement ou tend vers une valeur limite, alors que pour les expériences dyno5 et 8 la surface tend toujours à augmenter. Ceci est en étroite corrélation avec l'évolution de la viscosité au cours du broyage et rejoint les observations établies avec le broyage par attritor de laboratoire. En fait l'efficacité du broyage semble très liée à la viscosité et donc à l'état de dispersion de la barbotine. Le broyage est efficace quand les barbotines sont défloculées avec des viscosités très faibles de quelques centipoises, c'est le cas pour dyno5 et 8 tout au long du broyage et pour dyno1 et 3 jusqu'au temps correspondant au changement de comportement. Ensuite, quand la barbotine est floculée avec des viscosités fortes, l'effet de broyage est largement réduit, voir nul. La légère augmentation de surface après 50 mn de broyage pour dyno1 s'explique alors par la correction de pH effectuée à ce moment précis et qui a rendu la barbotine plus fluide.

On peut remarquer également une différence d'efficacité de broyage entre les expériences. En effet, à charge en solide égale et pour des temps de broyage correspondant uniquement aux barbotines défloculées, donc de même viscosité, on peut remarquer que le broyage dyno8 semble plus efficace que dyno3 puis dyno5. Ceci est en corrélation avec les diamètres des billes employées pour réaliser ces essais : 0,8-1,25mm pour dyno8, 1,2-1,6 mm pour dyno3 et 1,5-2,5 mm pour dyno5. L'efficacité du broyage paraît donc inversement proportionnelle à la taille des agents de broyage employés, ceci vérifie les résultats établis par Niepce⁴⁶ *et al.* avec un système d'attrition de laboratoire. De même, quand on utilise les mêmes billes, cas de dyno1 et 3, le broyage semble plus efficace quand la charge en solide est moindre lorsque l'on reste évidemment dans le domaine de dispersion stable.

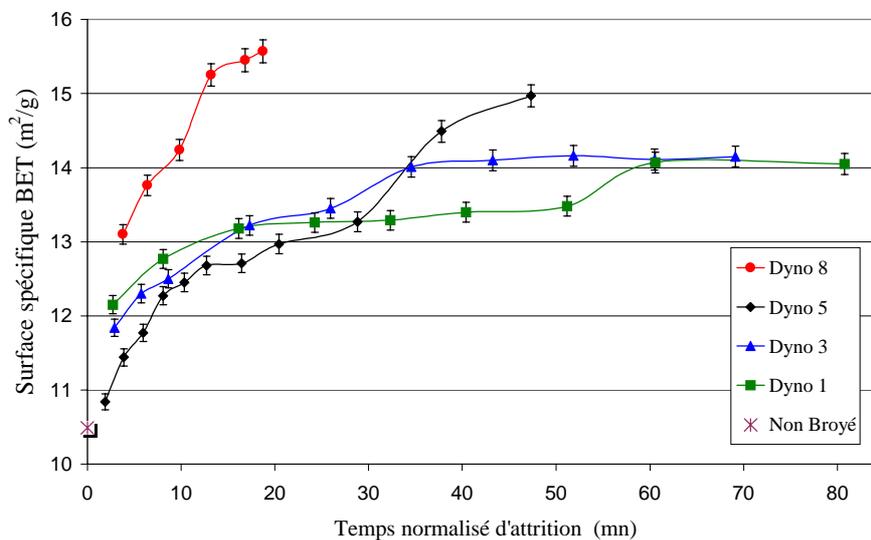


figure 55 : Evolution de la surface spécifique BET au cours du broyage avec le Dyno-mill

II - 2 . b . Granularité des poudres :

Des mesures granulométriques Laser ont été réalisées avec le zétasizer Malvern sur les poudres broyées des séries dyno 3, 5 et 8. Ces mesures ont été effectuées en dispersant les poudres dans l'eau à un pH contrôlé de 11,5 et après quelques minutes d'ultrasons. La figure 56 présente le diamètre moyen des grains de la distribution volumique. Chaque mesure ayant été répétée de trois à cinq fois, l'incertitude de mesure pour chaque diamètre a été donnée à plus ou moins deux fois l'écart type.

On remarque pour les séries de broyage que le diamètre moyen des grains diminue dans les premiers temps du broyage, le broyage est alors efficace. Puis après une vingtaine de minutes de broyage la valeur du diamètre moyen des grains se stabilise, montrant alors que

l'efficacité du broyage devient nulle. Ceci est en accord avec l'évolution de la surface spécifique des poudres pour la série dyno3. Pour la série dyno5, on pouvait s'attendre à voir les diamètres des grains continuer à diminuer, conjointement à l'augmentation continue de la surface spécifique. Ceci peut être masqué par l'incertitude assez grande sur la valeur du diamètre moyen qui est due certainement à des disparités dans la prise d'essai pour réaliser la mesure, celle-ci s'effectuant en milieu très dilué. Quant à la série dyno8, le broyage n'a pas été mené suffisamment loin pour statuer sur la stabilisation du diamètre des grains.

Il est de nouveau remarquable de vérifier que l'efficacité du broyage est inversement proportionnelle à la taille des billes d'attrition employées. En effet, les diamètres moyens des grains de poudres de la série dyno8, utilisant les plus petites billes d'attrition, sont inférieurs à ceux de la série dyno3 puis dyno5 où les billes sont les plus grosses.

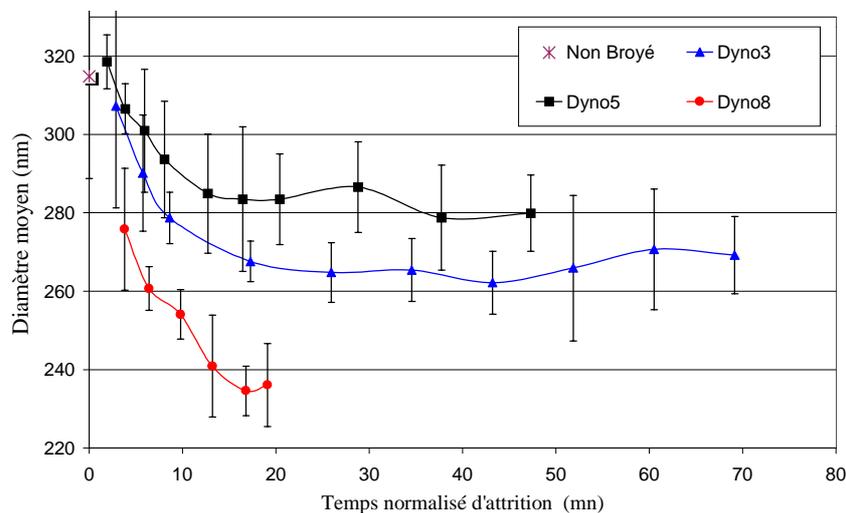


figure 56 : Evolution du diamètre moyen, de la distribution volumique Laser, des grains de poudre au cours du broyage au Dyno-mill

II - 3 . Pollution engendrée par le broyage :

Un effet indésirable est la pollution engendrée par l'usure des billes d'attrition au cours du broyage. Cet effet est directement constaté par la mesure de la perte de masse effectuée par pesée des billes avant et après le broyage. Les pertes de masse mesurées sur les billes d'attrition, pour une heure réelle de broyage, sont reportées dans le tableau 13. De plus, toutes les billes d'attrition étant à base de zirconium, il est possible de mesurer l'évolution du pourcentage atomique de zirconium dans la composition du mélange de poudres par analyse chimique EDS, comme le montre la figure 57.

Type de billes	Zircone-Mg dyno 1 et 3	Zircon labo dyno 5	Zircon SEPR dyno 8
Perte de masse (g/h)	110	25	11

tableau 13 : perte de masse mesurée sur les billes d'attrition pour une heure de broyage avec le Dyno-mill

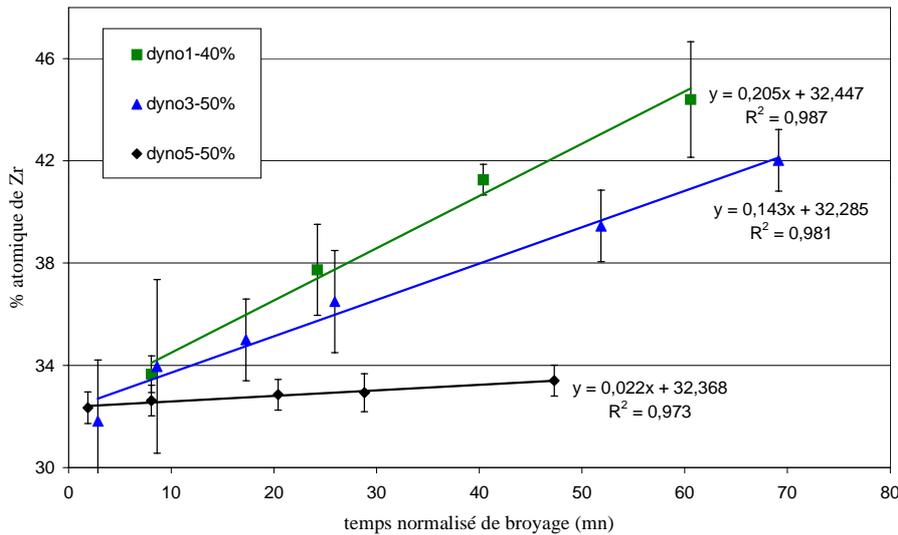


figure 57 : Evolution, au cours du broyage, du pourcentage atomique du Zr, par rapport à Ti et Sn, mesuré par EDS sur les poudres broyées au Dyno-mill

L'évolution du pourcentage de zirconium semble linéaire, dans les trois cas de figure, en fonction du temps normalisé d'attrition. Ceci montre que l'usure des billes semble constante pendant le broyage.

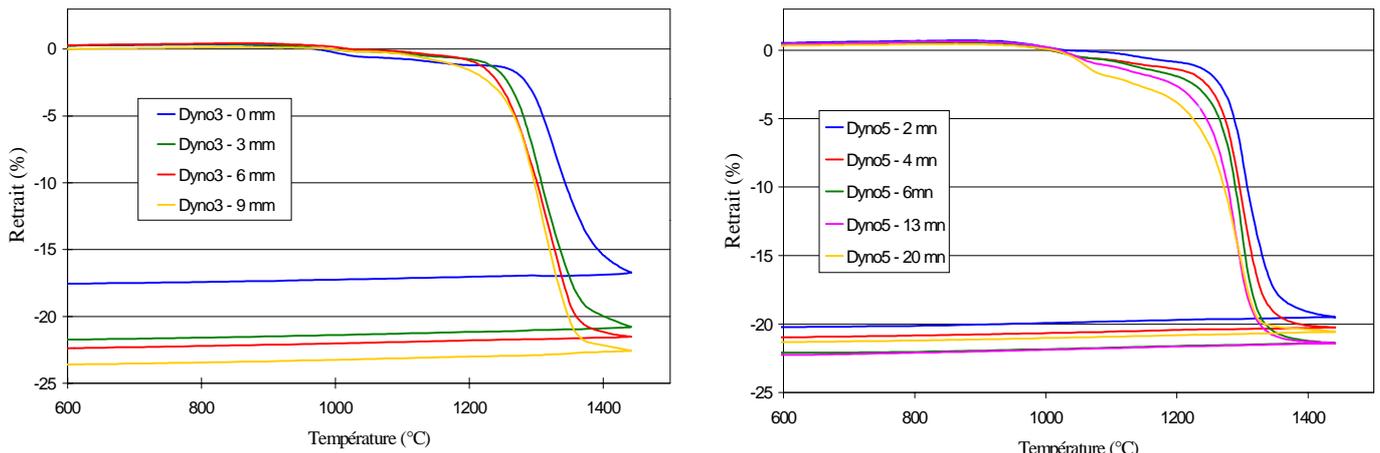
Il est possible alors de calculer le dopage en zirconium engendré par unité de temps de broyage, d'une part à l'aide des pertes de masse des billes et d'autre part avec les analyses EDS, ce sera la pente des droites : pourcentage de zirconium - temps de broyage. Le tableau 14 montre qu'il y a une bonne concordance entre ce qui peut être calculé et analysé. Ainsi toute la matière issue de l'abrasion des billes se retrouve bien au final dans le mélange de poudres. Nous obtenons alors, non seulement un dopage en zirconium, mais aussi une pollution par les autres éléments constituant les billes d'attrition comme, selon le type de billes utilisées, du magnésium ou du silicium.

	dyno 1	dyno 3	dyno 5	dyno 8
Analyse EDS	0,20	0,14	0,02	
Perte de masse	0,24	0,17	0,02	0,04

tableau 14 : Dopage en zirconium exprimé en %/(mn normalisées de broyage), déduit des analyses EDS et calculé à partir des pertes de masse des billes

II - 4 . Effet du broyage sur le frittage :

Afin d'étudier l'influence du broyage sur le frittage des céramiques, une étude dilatométrique, présentée figure 58, a été réalisée à partir des poudres des séries dyno3 et 5 pour des temps de broyage différents. Ces expériences dilatométriques ont été réalisées à partir de petites pastilles de poudres non chamottées, pressées à 1T/cm^2 , et selon une montée en température de $5^\circ/\text{mn}$ jusqu'à 1450°C , sous un flux d'oxygène.



(a) Série Dyno3

(b) Série Dyno5

figure 58 : Courbes dilatométriques de pastilles réalisées à partir des poudres broyées selon des temps différents pour les séries Dyno3 et 5

Les courbes dilatométriques montrent que le broyage permet d'activer les phénomènes de frittage. En effet, plus le temps de broyage augmente, du moins en début de broyage, et plus les courbes de retrait sont décalées vers des températures plus faibles. Ceci s'explique par la diminution de la taille des grains de poudre que l'on a pu observer avec le broyage et aussi par une meilleure homogénéité dans la répartition des diamètres des grains, Herring⁴⁷ ayant montré que le temps nécessaire pour obtenir un certain stade de retrait est plus court, plus la poudre est fine. Ce sont alors les mécanismes de diffusion²⁵ superficielle qui sont favorisés aux faibles granularités. Nous verrons au paragraphe suivant la conséquence de

cette influence de la granularité des poudres sur le frittage par la mesure de la densité des céramiques frittées.

Il est aussi remarquable que le retrait final augmente pour les temps de broyage les plus faibles, puis ensuite diminue. On peut retrouver ce phénomène, figure 59, sur le retrait mesuré, entre les pièces crues et frittées, sur les résonateurs frittés à 1370°C-20H, les densités des pastilles crues étant par ailleurs toutes sensiblement équivalentes autour de 3.

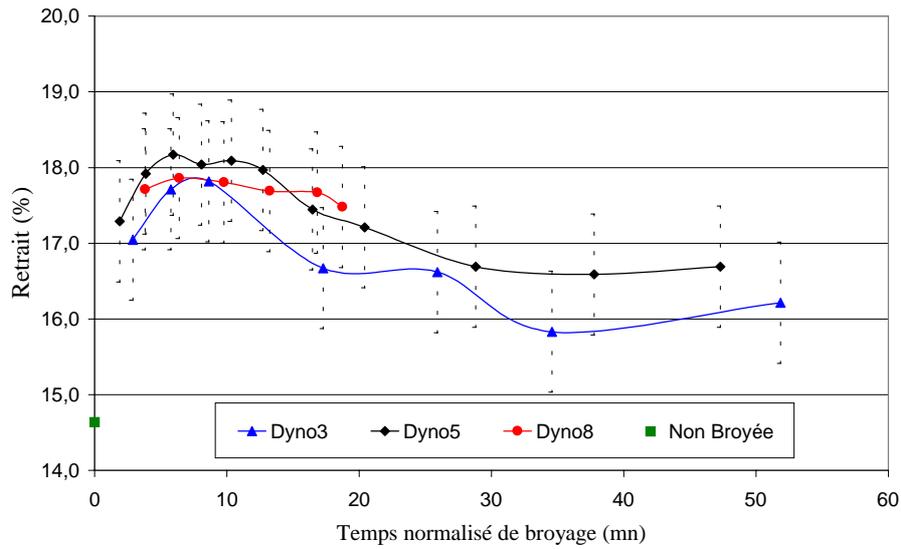


figure 59 : Evolution du retrait linéaire mesuré entre les pastilles crues et les céramiques frittées en fonction du temps de broyage au Dyno-mill

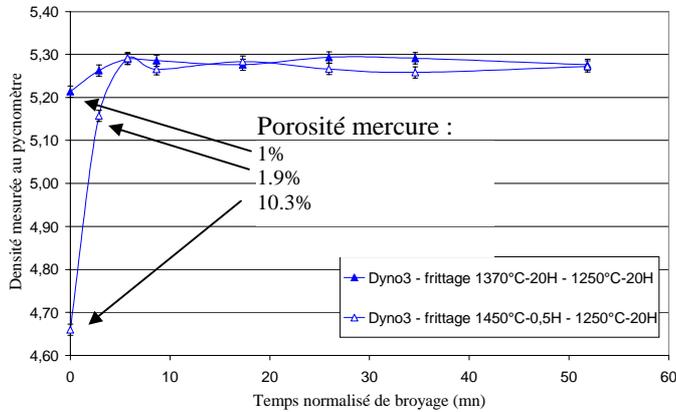
II - 5 . Effet du broyage sur les propriétés physiques :

Nous allons analyser dans ce chapitre l'influence du broyage sur les propriétés diélectriques des résonateurs céramiques réalisés au travers de l'évolution de ces propriétés avec le temps de broyage. Dans un premier temps, avec la série Dyno3 ou deux cycles thermiques de frittage ont été employés. Puis dans un second temps, nous comparerons les résultats obtenus sur les séries Dyno3, 5 et 8 frittés dans les mêmes conditions.

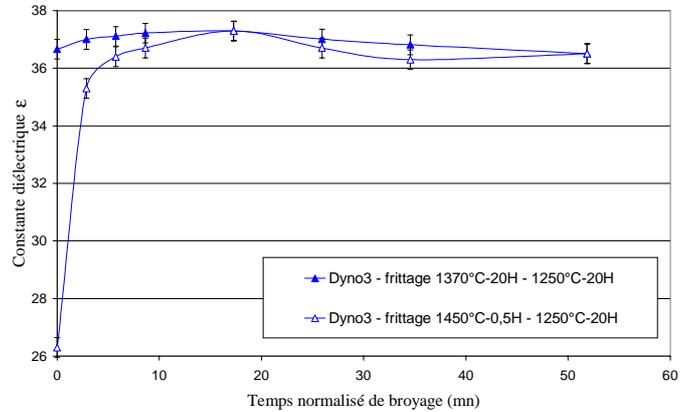
II - 5 . a . La série «dyno3» selon deux cycles de frittage différents :

Les résonateurs céramiques, dont l'évolution de la densité et des propriétés diélectriques avec le temps de broyage est présentée figure 60, sont réalisés à partir des poudres broyées au dyno-mill lors de la série dyno3. On y a incorporé 1% en masse de liant organique, puis les poudres ont été pressées à 2T/cm² dans un moule de diamètre 15 mm (pour les résonateurs frittés selon un cycle «long») ou 20 mm (pour ceux frittés selon un cycle de

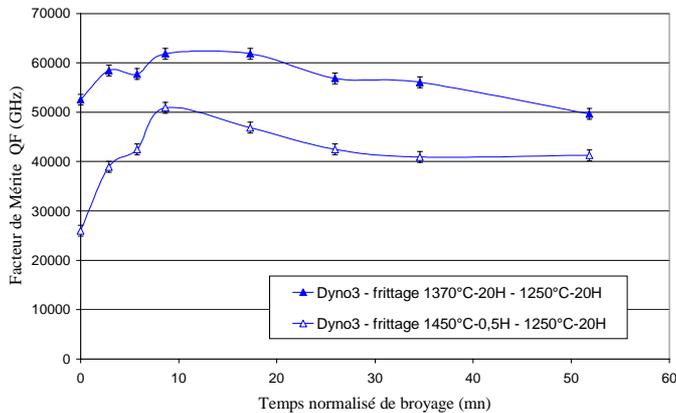
frittage «court»). Ces résonateurs ont été frittés sous oxygène soit selon un cycle «long» à haute température (1370°C-20H-1250°C-20H) ou pendant un cycle dit «court» à haute température (1450°C-0.5H-1250°C-20H).



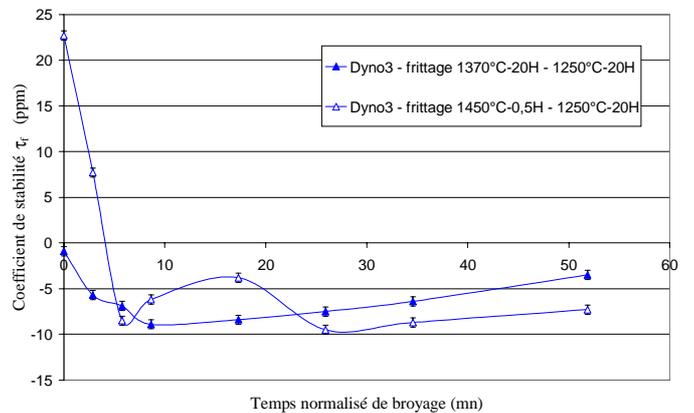
(a) : Evolution de la densité



(b) : Evolution de la constante diélectrique ε



(c) : Evolution du facteur de mérite QF



(d) : Evolution du coefficient τf

figure 60 : Evolution de la densité et des propriétés diélectriques hyperfréquences avec le temps de broyage pour la série Dyno3 selon deux cycles de frittage

La densité des céramiques frittées augmente sensiblement jusqu'à 9 mn de broyage puis se stabilise ou diminue très légèrement. Comme nous l'avons vu précédemment, la taille des grains a une grande influence sur le phénomène de frittage des céramiques. Les résonateurs réalisés avec les poudres pas ou peu broyées n'ont pas eu le temps de terminer leur densification et présentent une certaine porosité qui est d'autant plus grande que le temps de frittage à haute température est court. Cependant, un temps de broyage court de l'ordre de 9 mn permet d'obtenir la densité théorique de 5.29, ceci même avec le cycle de frittage court.

Les valeurs de constante diélectrique sont très liées à la densité des résonateurs, il est donc tout à fait logique de trouver un profil équivalent à celui de la densité pour l'évolution de ε avec le temps de broyage.

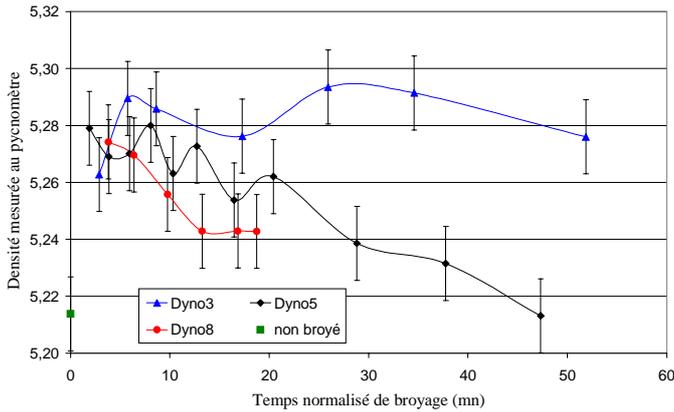
Le facteur de mérite QF semble lui aussi être amélioré au début du broyage, puis passé un temps de broyage de 10 mn les valeurs du produit QF diminuent. Le facteur de qualité Q est lié à la composition de la phase ZST, sa valeur change dans tout le domaine de solution solide du diagramme de phase, alors qu'il est beaucoup moins influencé par la porosité des résonateurs. En effet Iddles⁴⁸ *et al.* ont montrés expérimentalement que pour des résonateurs ZST de densité supérieure à 90% de la densité théorique, le facteur de qualité Q semblait indépendant de la porosité. Nous voyons donc certainement ici une conséquence de la pollution engendrée par le broyage qui modifie légèrement la composition initiale voulue. Il en est de même pour le coefficient τ_f .

II - 5 . b . Comparaison de l'évolution des propriétés des résonateurs selon les différentes séries de broyage réalisées :

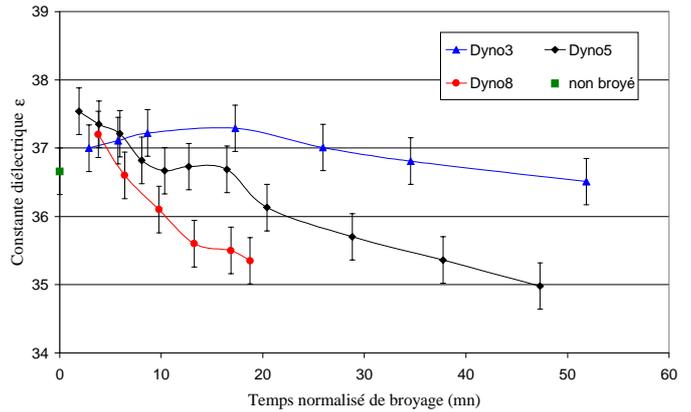
La figure 61 présente l'évolution de la densité et des propriétés diélectriques hyperfréquences, mesurées à 4 GHz, en fonction du temps de broyage pour les résonateurs fabriqués à partir des poudres broyées au dyno-mill des séries dyno3, 5 et 8. Ces résonateurs ont tous été mis en forme avec 1% de liant dans le moule de 15mm de diamètre, pressés à 2T/cm² et frittés selon le cycle « long » 1370°C-20H-1250°C-20H.

D'une façon générale, quelles que soient les caractéristiques des résonateurs : densité, ϵ , ou QF, leurs valeurs sont supérieures ou égales à celles des résonateurs réalisés avec la poudre simplement mélangée mais non broyée au Dyno-mill. Ensuite, les valeurs des trois caractéristiques chutent. Nous pouvons imputer ces phénomènes à la pollution croissante engendrée par le broyage.

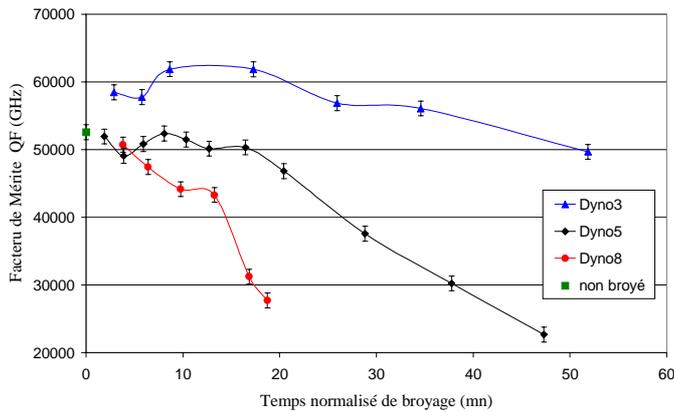
Néanmoins pour des temps de broyage ne dépassant pas les 10 mn et quelle que soit la série de broyage, nous obtenons d'excellentes caractéristiques pour nos résonateurs, correspondant au cahier des charges imposé : une constante diélectrique autour de 37 ± 0.5 et un facteur de mérite QF dépassant de 50000 GHz à 4 GHz.



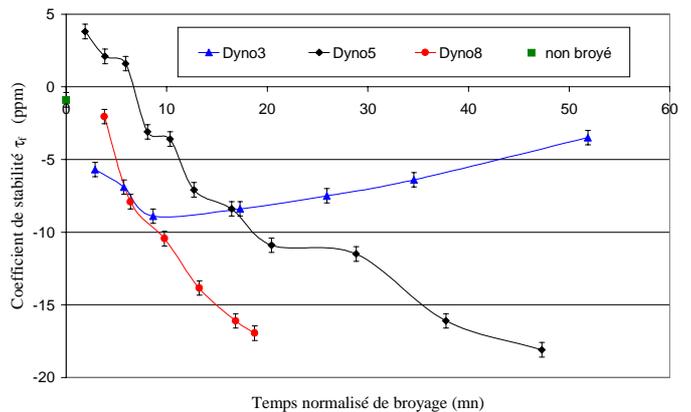
(a) Evolution de la densité



(b) : Evolution de la constante diélectrique ϵ



(c) : Evolution du facteur de mérite QF



(d) : Evolution du coefficient τ_f

figure 61 : Evolution de la densité et des propriétés diélectriques hyperfréquences, mesurées à 4 GHz, avec le temps de broyage au Dyno-mill pour les différentes séries

III - CONCLUSIONS SUR LES EFFETS DU BROYAGE :

Les essais réalisés avec un attritor de laboratoire ont pu montrer l'importance de la viscosité comme facteur influençant l'efficacité du broyage. Plus la viscosité de la barbotine est faible, plus le broyage de celle-ci est efficace et ceci quelle que soit la charge en solide. Le broyage doit donc être réalisé dans des conditions de pH et de charge en solide où la barbotine est défloculée, i.e. conditions où sa viscosité sera la plus faible comme nous l'avons montré au chapitre précédent. Le mélangeage-broyage dans les conditions de barbotine défloculée permet alors d'augmenter le facteur de mérite QF des résonateurs réalisés.

Le broyage utilisant le broyeur industriel Dyno-mill est alors réalisable avec une barbotine défloculée de faible viscosité. Pour les barbotines de charge solide 50%, il faut maintenir pendant toute la durée du broyage le pH de la barbotine à une valeur supérieure à 10,5, soit par ajout de base, soit en partant d'un pH suffisamment élevé. Dans ces conditions

la barbotine reste défloculée et sa viscosité basse. Si on ne maintient pas le pH au dessus de la valeur limite 10,5, l'effet de broyage crée de la surface nouvelle qui par réaction avec le milieu dispersant fait chuter le pH de la barbotine. Il s'ensuit, dès que le pH passe en dessous de la barre des 10,5 pour les barbotines de charge 50%, une augmentation de la viscosité par floculation de la barbotine. Cette réaction de floculation de la barbotine dans le broyeur pourra être ressentie par l'utilisateur comme une « prise en masse » bloquant le broyeur et pouvant l'endommager.

Le Dyno-mill s'est avéré être un broyeur bien plus efficace que les attriteurs traditionnels de laboratoire. Les poudres obtenues sont plus fines et les temps de broyage sont beaucoup moins importants. En effet, en quelque minutes de broyage au Dyno-mill nous pouvons obtenir pour notre mélange de poudre une surface spécifique supérieure à $12 \text{ m}^2/\text{g}$, surface atteinte en 90 mn de broyage avec un attritor traditionnel.

Les billes utilisées comme agent de broyage sont importantes à double titre. Premièrement, le diamètre des billes s'avère être un facteur important. Plus le diamètre des billes est petit et plus le broyage paraît efficace. Deuxièmement, la composition des billes est importante puisqu'il y a une usure plus ou moins importante de celle-ci qui amène une pollution à la composition réalisée. Une étude des différents type de billes de broyage proposées sur le marché, au niveau de la taille et de l'usure, pourra donc être réalisée dans un autre contexte.

Les poudres broyées au Dyno-mill pendant 4 à 8 mn normalisées dans les bonnes conditions de dispersion, à un pH supérieur à 10,5 pour les barbotines de charge solide 50%, permettent d'obtenir des résonateurs céramiques hyperfréquences avec de bonnes propriétés diélectriques, constante diélectrique autour de 37 ± 0.5 , un facteur de mérite QF dépassant 50000 GHz à 4 GHz.

Pour la suite de l'étude nous avons utilisé trois lots de poudres broyées au Dyno-mill, que nous nommerons lots D3, D5, et D8 par analogie aux séries de broyage dyno3, 5 et 8 qui ont eu lieu dans des conditions similaires. Le tableau 15 récapitule les paramètres de broyage des trois lots de poudres réalisés.

Nom du lot	D3	D5	D8
Charge en solide (%)	50	50	50
Temps normalisé de broyage (mn)	8	6	4
PH barbotine	10,6	11,8	11,3
Configuration Dyno-mill	Tekelec	Tekelec	Labo
Type de bille	Zircone (jaune)	Zircon labo (blanc)	Zircon (SEPR)
Surface BET (m ² /g)	12,5	11,5	13,1

tableau 15 : Lots de broyage réalisés avec le Dyno-mill

CHAPITRE CINQUIÈME :
INFLUENCE D'AUTRES PARAMETRES
D'ELABORATION

Après l'étude consacrée à la maîtrise de la stabilité des barbotines afin d'optimiser le mélangeage et le broyage des poudres d'oxydes, nous nous intéressons dans ce chapitre à l'influence potentielle, sur les propriétés diélectriques, des autres étapes d'élaboration des résonateurs céramiques avant frittage, à savoir : le séchage de la barbotine, le chamottage, la mise en forme par pressage.

I - LE SECHAGE DE LA BARBOTINE :

Habituellement le séchage des barbotines en laboratoire est fait sous lampes infrarouges (épi radiateurs) ou en étuve. Pendant le séchage la barbotine sédimente et le mélange de poudre s'agglomère. Une partie des efforts réalisés afin de maintenir les poudres le plus intimement dispersées dans la barbotine peuvent alors paraître vains.

Une autre solution est l'atomisation séchage des barbotines, de plus en plus employée dans l'industrie⁴⁹. La barbotine, à laquelle on mélange un liant organique, est alors séchée en un temps très court permettant de figer l'état de dispersion des poudres en un granulé. Des essais ont pu être effectués avec un mini sécheur de laboratoire, le mini spray dryer Buchi. Nous allons ainsi pouvoir comparer les deux méthodes de séchage.

I - 1 . Le séchage au Buchi :

Avant le séchage, nous avons incorporé à la barbotine, de charge solide 50% et stabilisée à un pH de 11,2, un alcool polyvinylique, l'optapix, qui est un liant organique soluble dans l'eau. Il est ajouté en faibles proportions à raison de 1% en masse de liant par rapport à la masse de poudre sèche. Ce polymère sera ensuite dégradé par pyrolyse au cours du frittage.

Les paramètres réglables sur le sécheur sont peu nombreux :

- le débit de la pompe d'aspiration de la barbotine, exprimé en % ;
- la température de la buse de séchage, au maximum 220°C ;
- le flux d'air de pulvérisation, exprimé en L/h.

Quelques essais de séchage de barbotine ont pu être réalisés. Il apparaît alors très vite que la configuration du sécheur Buchi semble mal adaptée au séchage des barbotines. Le débit de la pompe ne peut excéder 10%, soit environ 5 mL/mn, sinon celle-ci se bouche. La température semble trop basse, ne permettant pas un séchage complet de la poudre, celle-ci

légèrement humide colle alors à la verrerie du système. Néanmoins, après quelques essais réalisés à partir des barbotines de la série dyno8, nous avons réussi à sécher un lot de 500g de poudre préalablement broyée au dyno-mill, le lot D8, avec le résultat espéré, c'est à dire l'obtention de granulés de poudres de formes sphériques.

Les granulés de poudres séchées obtenus ont été observés au MEB, figure 62. On remarque que les petits grains de poudres sont agglomérés et forment des sphères. La distribution granulométrique des poudres séchées au Buchi a été mesurée au granulomètre laser, figure 63. Le diamètre moyen des granules est de 14,4 μm .

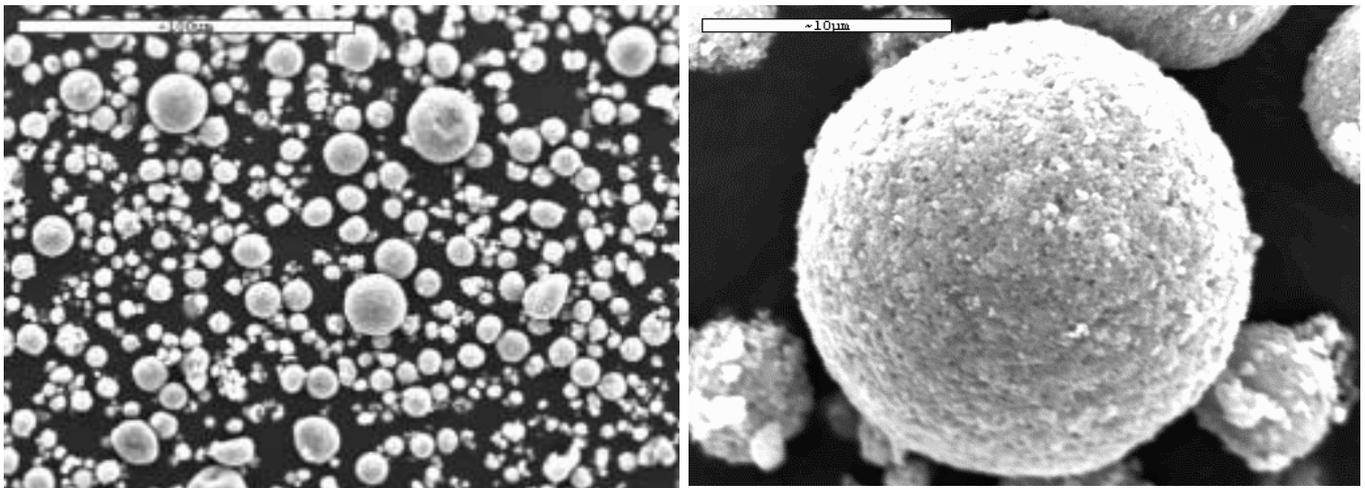


figure 62 : Observation au MEB des poudres atomisées au Buchi

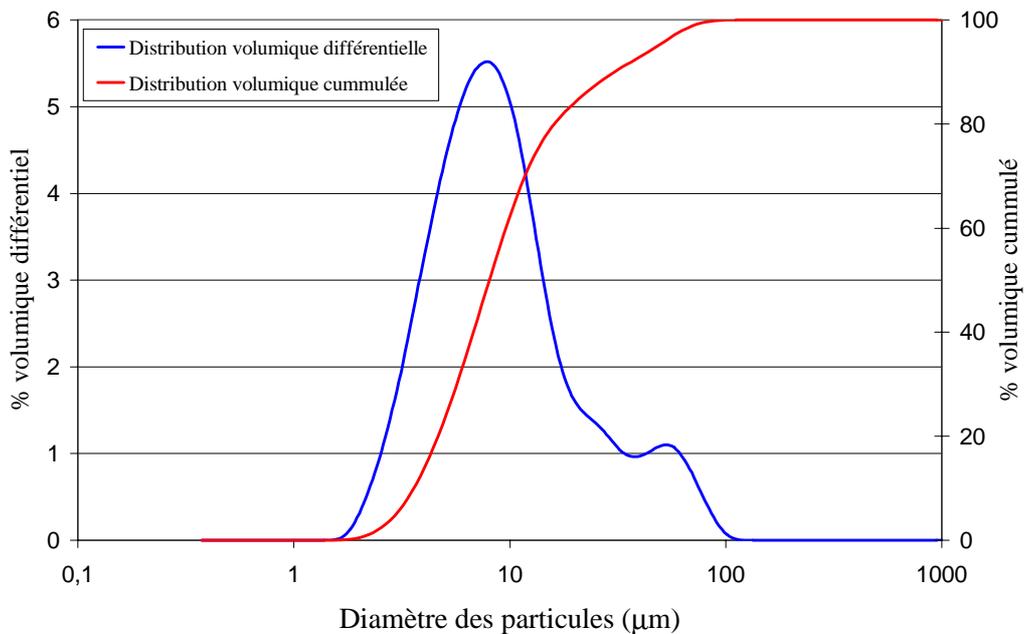


figure 63 : Distribution granulométrique laser des poudres séchées au Buchi

I - 2 . Influence du séchage sur les propriétés des céramiques :

Des résonateurs ont été élaborés à partir de barbotines de la série dyno8 séchées soit sous épiradiateur, soit grâce au mini spray-dryer Buchi. Les poudres ont été mises en forme dans des moules de diamètre 15mm, pressées à $2T/cm^2$ et frittées sous oxygène à $1370^{\circ}C-20H$ puis recuit à $1250^{\circ}C-20H$. Nous pouvons comparer les résultats des propriétés physiques mesurées dans le tableau 16.

Temps de broyage	séchage	retrait (%)	densité	ϵ	Q*F (GHz)	a (ppm)
19 mn	lampe IR	18,3	5,2	35,4	27698	-17,0
	Buchi - pump 5%	19,2	5,2	35,5	29183	-16,2
	Buchi - pump 10%	19,3	5,2	35,6	28661	-16,4
4 mn	lampe IR	17,1	5,3	37,3	48972	0,7
	Buchi - pump 10%	18,1	5,2	37,2	49825	-0,1

tableau 16 : Propriétés des résonateurs réalisés à partir de poudres de la série Dyno8 séchées classiquement sous lampes ou avec le mini spray-dryer Buchi

Toutes les caractéristiques mesurées sont très proches quel que soit le mode de séchage, pour des résonateurs issus de poudres broyées pendant le même temps. Le mode de séchage semble n'avoir aucun effet sur la densité, le coefficient a et la constante diélectrique. On note juste un léger retrait supplémentaire de 1% pour les pastilles issues d'un séchage au Buchi, et une amélioration du produit QF d'environ 1000 GHz, mais on est alors dans l'incertitude de mesure.

I - 3 . Conclusions sur le séchage :

Le séchage au mini spray-drier Buchi permet de sécher la poudre sous forme de petites granules sphériques. Il permet d'obtenir un lot de poudre séchée bien homogène puisque au cours du séchage la barbotine reste en agitation, ce qui exclut tout phénomène de sédimentation. A l'usage la poudre séchée au Buchi, c'est à dire le lot de poudres D8, s'avère beaucoup plus pratique d'utilisation. La poudre sous forme de granules semble s'écouler comme un fluide et emplit bien les moules de mise en forme. Il est cependant souhaitable d'obtenir des granules de plus gros diamètre de 50 à 100 μm pour l'utilisation industrielle⁴⁹. L'utilisation des poudres séchées au Buchi évite aussi les étapes de désagglomération et de mélangeage avec le liant de la poudre séchée classiquement.

Le séchage par atomisation, même s'il ne permet pas d'obtenir une amélioration franche des propriétés diélectriques, est à recommander pour la facilité d'usage de la poudre par la suite aussi bien au laboratoire qu'en industrie. Il assure, en outre, une homogénéité plus grande du lot de poudre mélangée.

II - LE CHAMOTTAGE :

Des mélanges de poudres d'oxydes ont été chamottés entre 900°C et 1400°C afin d'étudier la formation de la phase ZST et l'influence du chamottage sur les propriétés diélectriques.

Pour réaliser les essais de chamottage, les poudres ont été placées dans des barquettes en alumine, à l'intérieur du four statique Pyrox. Les cycles thermiques de chamottage sont composés d'une montée et une descente à 150°C/H et d'un plateau à la température choisie d'une ou cinq heures. Ces essais ont été réalisés sur des poudres broyées au Dyno-mill.

II - 1 . Caractérisation cristallographique des chamottes :

Les clichés de diffraction des rayons X des chamottes sont présentés figure 65. Ces diffractogrammes permettent d'identifier les phases en présence et leurs évolutions en fonction de la température.

A 900°C, nous pouvons identifier les matières premières principales de notre composition : les oxydes d'étain, de zirconium et de titane qui n'ont pas encore réagi.

Entre 900°C et 1050°C l'oxyde de titane anatase se transforme en rutile. On observe ensuite, à partir de 1050°C, l'apparition de la phase ZST conjointement à la disparition progressive des matières premières. Ce phénomène est mis en évidence par la figure 65 qui représente l'intensité relative du pic de diffraction le plus intense de chaque phase en présence dans la chamotte par rapport à l'intensité totale des pics retenus.

Pour les températures supérieures à 1150°C, les oxydes d'étain et zirconium ont totalement disparu, alors qu'il reste des traces d'oxyde de titane même à 1250°C.

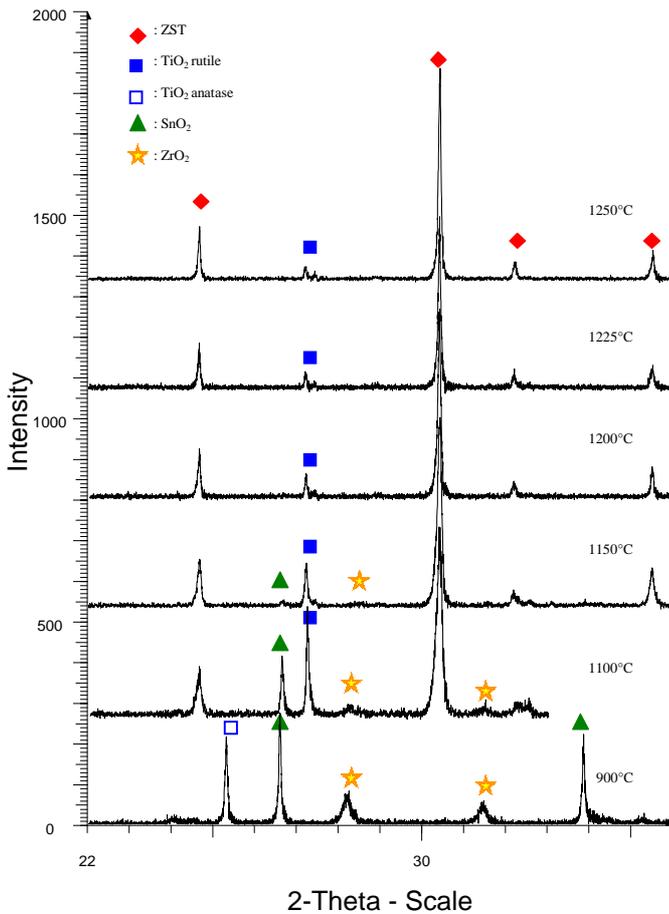


figure 64 : Clichés de diffraction des RX de poudres chamottées 5 heures entre 900°C et 1250°C

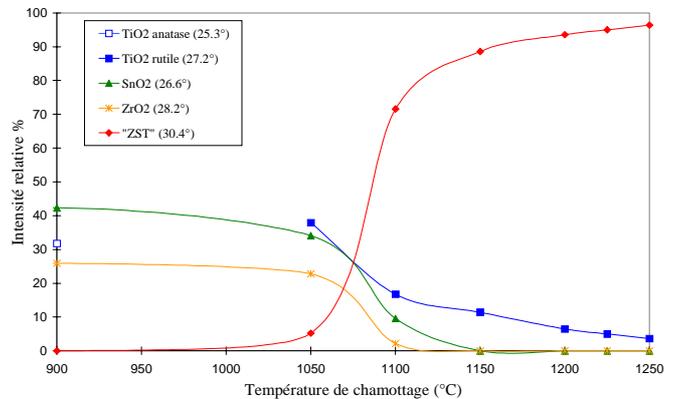


figure 65 : Evolution de l'intensité relative des pics de diffraction des différentes phases en présence dans les chamottes en fonction de la température de chamottage

La présence d'une phase du type TiO_2 rutile «modifié» a été observée par Wolgram et Goëbel⁵⁰ en présence de phase ZST lors de leurs travaux d'exploration du diagramme de phase ternaire $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$. Cette phase a alors été identifiée par McHale⁵¹ *et al.* comme une solution solide de TiO_2 avec du Sn et du Zr. Elle est alors appelée $\text{TiO}_{2\text{ss}}$.

Yoon⁵² *et al.* et Han⁵³ *et al.* ont noté la présence de cette phase dans les poudres chamottées de composition $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ pour des températures de chamottage inférieures à 1150°C et ils ont obtenu une phase ZST pure à partir de cette température. En revanche, Andronesco⁵⁴ *et al.* ont observé une phase $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ rémanente jusqu'à 1450°C dans la composition $\text{Zr}_{0.45}\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_4$.

II - 2 . Caractérisation morphologique des chamottes :

Les chamottes ont été caractérisées par la mesure de leur surface spécifique BET, figure 66, et par leur distribution granulométrique Laser dont on donne le diamètre moyen de la distribution volumique, figure 67.

Avec les températures de chamottage qui augmentent, la surface spécifique des chamottes diminue puisqu'elle passe de $12 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le mélange de poudres non chamottées à moins de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ dès la température de chamottage de 1200°C . Cette diminution de surface spécifique s'explique par les réactions d'interdiffusion entre les grains de poudres qui, d'une part, permettent la formation de la phase ZST et, d'autre part, entraînent un début de frittage entre les grains. Il y a alors formation de gros grains de plus de $200 \mu\text{m}$ à partir des températures de chamottage de 1150°C . Une observation microscopique au MEB des grains de chamottes, figure 68, montre qu'ils sont constitués d'agglomérat de plus petits grains reliés entre eux par des «cous».

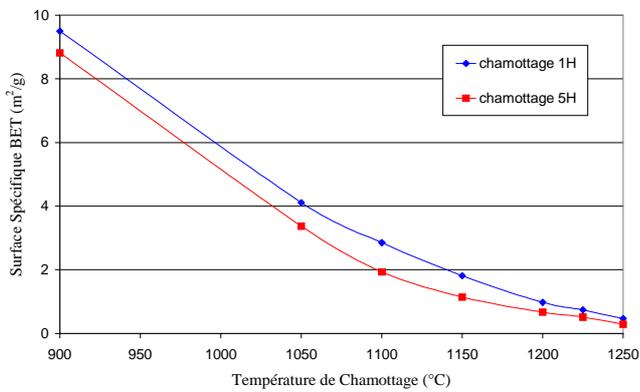


figure 66 : Surface spécifique BET des poudres chamottées 1 et 5 H à différentes températures

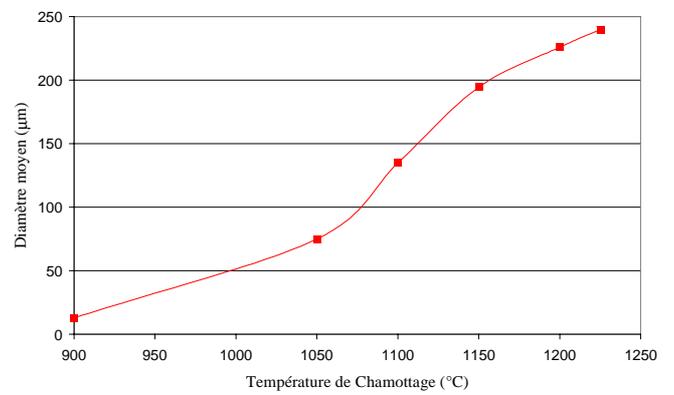


figure 67 : Diamètres moyens des distributions granulométriques en volume pour les poudres chamottées 5H à différentes températures

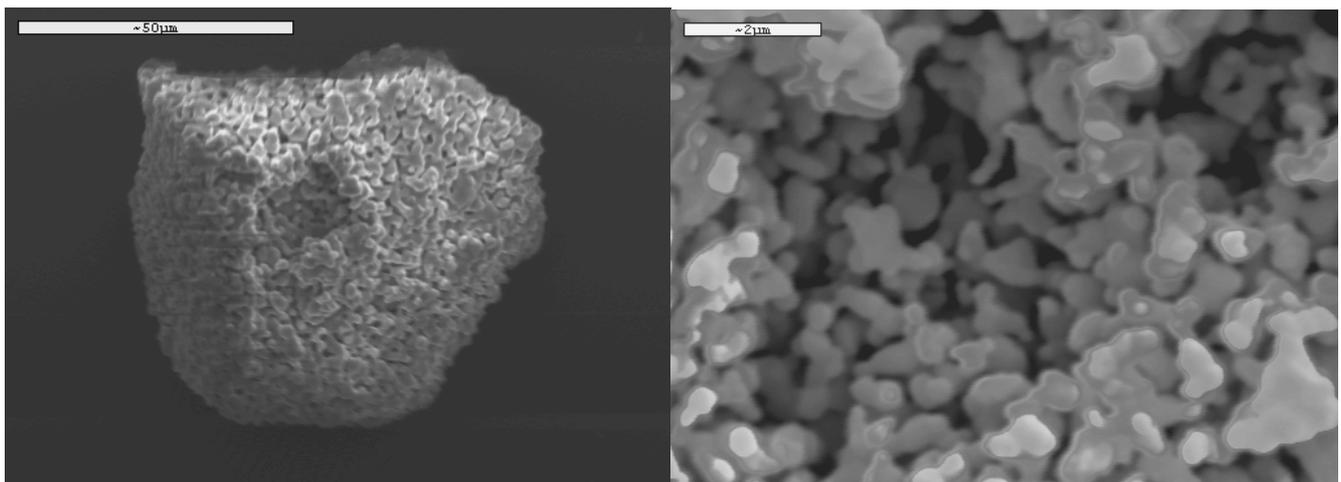


figure 68 : Observation au MEB des grains de poudres chamottées 5 heures à 1200°C

II - 3 . Influence du chamottage sur les propriétés des résonateurs :

Des résonateurs ont été réalisés à partir des poudres chamottées entre 900°C et 1250°C, pour des temps de chamottage de 1 et 5H. Ces poudres ont été désagglomérées au mortier avant la mise en forme avec 1% en masse de liant, pressées à 2T/cm² et frittées sous oxygène à 1370°C-20H-1250°C-20H. Notons ici que des essais de rebroyage de chamottes par attrition ont donné de mauvaises propriétés diélectriques, certainement à cause d'une pollution supplémentaire apportée lors de ce second broyage. Le retrait, la densité et les propriétés diélectriques des résonateurs frittés issus des différentes chamottes sont présentés dans la figure 69.

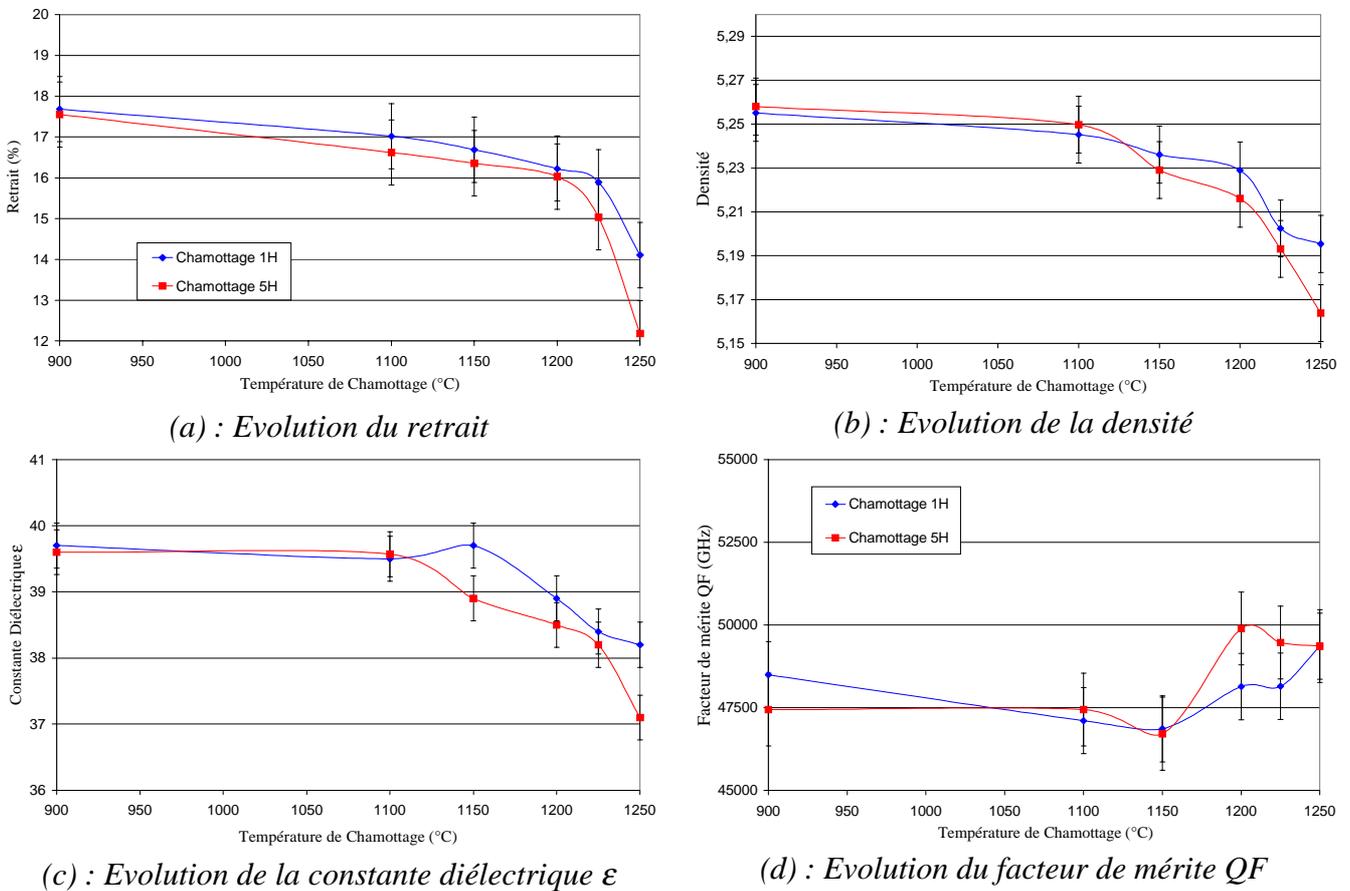


figure 69: Evolutions de propriétés physiques et hyperfréquences, mesurées à 4 GHz, de résonateurs issus de poudres chamottées à différentes températures et temps

Retrait (%)	Densité	ϵ	QF (GHz)	τ_f (ppm/°C)
17,8	5,26	39,6	50100	23

tableau 17 : Résultats obtenus sur des résonateurs issus des mêmes poudres non chamottées

Les résultats exposés figure 69 sont à comparer à ceux obtenus, tableau 17, pour des résonateurs réalisés dans les mêmes conditions mais à partir de la poudre non chamottée. On peut de suite noter que toutes les caractéristiques mesurées, pour les résonateurs issus de poudres chamottées, sont inférieures ou égales à celles des résonateurs fabriqués à partir des poudres non chamottées.

Il apparaît que plus la température de chamottage est importante, plus le retrait, entre la pièce crue et la pièce frittée, est faible, ce qui conduit à des résonateurs moins denses. Ceci s'explique facilement puisque la granularité des chamottes est plus importante avec des températures de chamottage croissantes, ce qui est néfaste à une bonne densification. Il est donc logique de voir la valeur de la constante diélectrique diminuer avec la température de chamottage puisque constante diélectrique et densité sont intimement liées.

Il n'y a pas d'évolution franche pour le facteur de mérite, même s'il semble dans un premier temps diminuer avec la température de chamottage, puis augmenter à partir de 1150°C. Les valeurs obtenues ne se démarquent pas franchement les unes des autres puisque l'incertitude sur QF est de ± 1100 GHz. Le meilleur résultat, pour le facteur de mérite, est obtenu avec la poudre chamottée à 1200°C-5H. Il est identique à celui obtenu avec la poudre non chamottée.

II - 4 . Conclusions sur le chamottage :

Le chamottage préalable du mélange de poudres d'oxydes permet de synthétiser la phase ZST pratiquement pure à partir d'une température de 1200°C. Il subsiste quand même une trace de la phase TiO_{2ss} que l'on retrouvera plus tard même après frittage. En effet notre composition $Zr_{0,648}Sn_{0,332}Ti_{1,02}O_4$ est à la limite du domaine de solution solide déterminé par Wolgram⁵⁰ *et. al.*

Par la suite, en utilisant des poudres chamottées, le frittage se fera dans des conditions non réactives du point de vue chimique, alors que le frittage sera réactif en partant de poudres non chamottées. Néanmoins ceci n'apparaît pas être un handicap pour la fabrication des résonateurs comme dans les cas où des précurseurs carbonatés sont utilisés. En effet, l'aspect macroscopique des pièces céramiques réalisées à partir de poudres non chamottées est tout à fait correct, pas de trace de fissures ou autres défauts visuels.

Les propriétés diélectriques des résonateurs fabriqués à partir de poudres non chamottées sont en tout point supérieures ou égales à celles d'autres résonateurs utilisant des poudres chamottées.

Il apparaît donc que la phase de chamottage, à la fois coûteuse en manipulation et en énergie, est non nécessaire à l'obtention de résonateurs diélectriques ZST ayant de bonnes propriétés en hyperfréquence.

III - MISE EN FORME PAR PRESSAGE :

Afin de déterminer d'éventuelle influence de la phase de mise en forme sur les propriétés des céramiques, des essais ont été réalisés pour des pressions variant de 0,6 à 10 T/cm² et deux quantités de liant incorporé à la poudre différentes de 0,75 et 1,5 % de liant en masse. Ces essais ont été effectués avec le mélange de poudres du lot de broyage D2. Des pastilles de diamètres 15mm et de hauteur environ 7,5mm ont été préparées.

La densité crue de ces pastilles a été calculée par le rapport de la masse sur le volume après pressage. La figure 70 montre que la densité crue des pastilles augmente avec la pression appliquée, jusqu'à une limite d'environ 5 T/cm² qui doit correspondre à la limite de compressibilité de la poudre. Quoiqu'il en soit cette différence de densité crue avant frittage n'a pas d'influence sur la densité des pastilles frittées. En effet, on peut constater que les pastilles frittées présentent des valeurs de densité uniforme autour de 5,27.

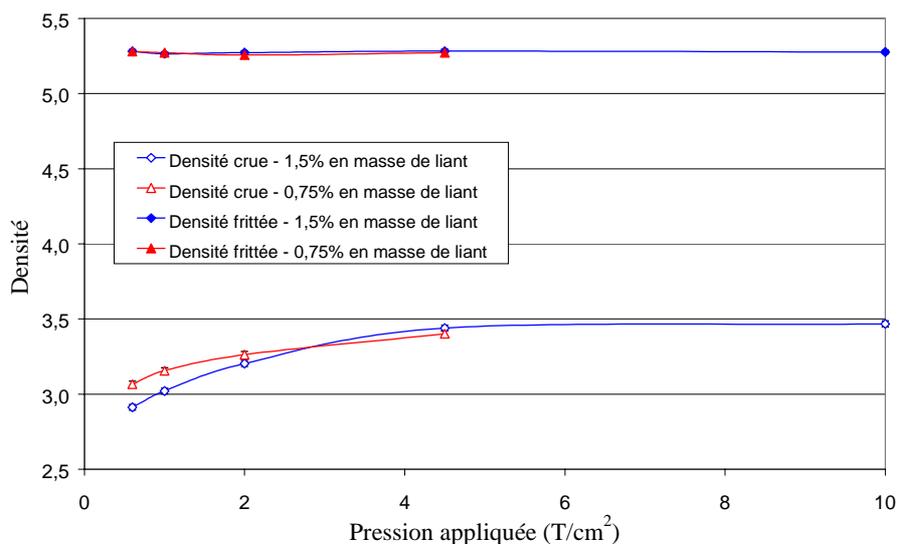


figure 70 : Densité des pastilles crues et frittées en fonction de la pression appliquée lors de la mise en forme, pour deux quantités de liant

La pression appliquée et la quantité de liant incorporé à la poudre, ce révèlent être deux paramètres importants quant à l'aspect des pastilles. Le tableau 18 récapitule l'aspect des pastilles réalisées en fonction de la quantité de liant et de la pression. Des pressions appliquées trop fortes feront apparaître des fissures dans les pastilles. Ces fissures se présentent selon des lignes horizontales sur le pourtour des pastilles. Elles sont plus ou moins visibles sur les pastilles crues, mais pourront être mise en évidence lors d'un tronçonnage après frittage. Pour les pressions extrêmes de l'ordre de 10T/cm^2 , les pastilles contenant le moins de liant sont laminées après pressage. Elles se sont cisillées horizontalement en deux ou trois morceaux. La pression limite à laquelle apparaissent ces fissures dépend de la quantité de liant. Elle se situe entre 1 et 2 T/cm^2 pour une quantité de liant de 0,75% en masse et entre 2 et 5 T/cm^2 pour 1,5% de liant.

	Pression (T/cm^2)	0,5	1	2	5	10
Quantité de liant (%)	0,75	B	B	F	F	L
	1,5	B	B	B	F	F

tableau 18 : Aspect des pastilles après pressage à différentes valeurs
B : bon aspect ; F : présence de fissures ; L : pastille laminée, cassée

Cependant les deux paramètres, pression et quantité de liant, ne semblent pas influencer significativement les propriétés diélectriques hyperfréquences des pastilles après frittage. Seule la constante diélectrique des résonateurs présentant des fissures trop importantes peut alors chuter. Elle peut passer de la valeur moyenne de 37 pour les résonateurs présentant un bon aspect à 34,7 pour les résonateurs très fissurés pressés à 10T/cm^2 . Le facteur de mérite QF varie très peu, même pour les résonateurs fissurés.

La phase de mise en forme semble donc être une étape technologique de moindre importance pour l'obtention de bonnes propriétés diélectriques. Dans les conditions ou nous avons réalisé la plupart de nos résonateurs, pressage à 2T/cm^2 et une quantité de liant de 1% en masse, l'aspect extérieur était bon, très peu ont présenté des fissures.

IV - CONCLUSIONS :

Ces différentes étapes intermédiaires, entre le mélangeage des poudres et la phase de densification par frittage, de la technologie céramique semblent peu influencer les propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs.

Le séchage par atomisation permet cependant une facilité d'usage des poudres et semble plus satisfaisant pour figer l'état de dispersion des barbotines. Le chamottage paraît être une étape dont nous pouvons nous dispenser pour la réalisation des résonateurs de compositions ZST. Par la suite nous réaliserons notre étude sur le frittage à partir de poudres non chamottées et avec des conditions de mises en forme définies ci-dessus.

CHAPITRE SIXIÈME :
LES PHASES SECONDAIRES DANS LES
RESONATEURS CERAMIQUES (Zr,Sn)TiO₄

Les résonateurs céramiques réalisés et issus des trois différents lots de broyage D2, D5 et D8 ont été caractérisés par observation au microscope électronique à balayage et diffraction des rayons X. Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence la présence de phases secondaires⁵⁵ constituées des éléments principaux de notre composition, Ti, Sn et Zr, des ajouts, La et Ni, mais aussi des éléments apparus par pollution lors du broyage comme Mg ou Si. Un travail de quantification de ces phases secondaires par analyses d'images à aussi été entrepris. Ce chapitre synthétise les observations réalisées sur les résonateurs frittés à 1370°C-20H et recuit à 1250°C-20H.

I - IDENTIFICATION DES PHASES SECONDAIRES :

I - 1 . Observations MEB :

Les observations ont été réalisées au microscope électronique à balayage, sur des résonateurs tronçonnés en leur milieu, afin de caractériser le volume de la céramique, puis polis. Les images, figure 71 et figure 72, obtenues en électron secondaire présentent des taches, bien contrastées, de différents niveaux de gris. Les cartographies en éléments effectuées, figure 71, ainsi que les analyses EDS pointées sur des zones précises de l'image, prouvent que les céramiques sont multiphasées.

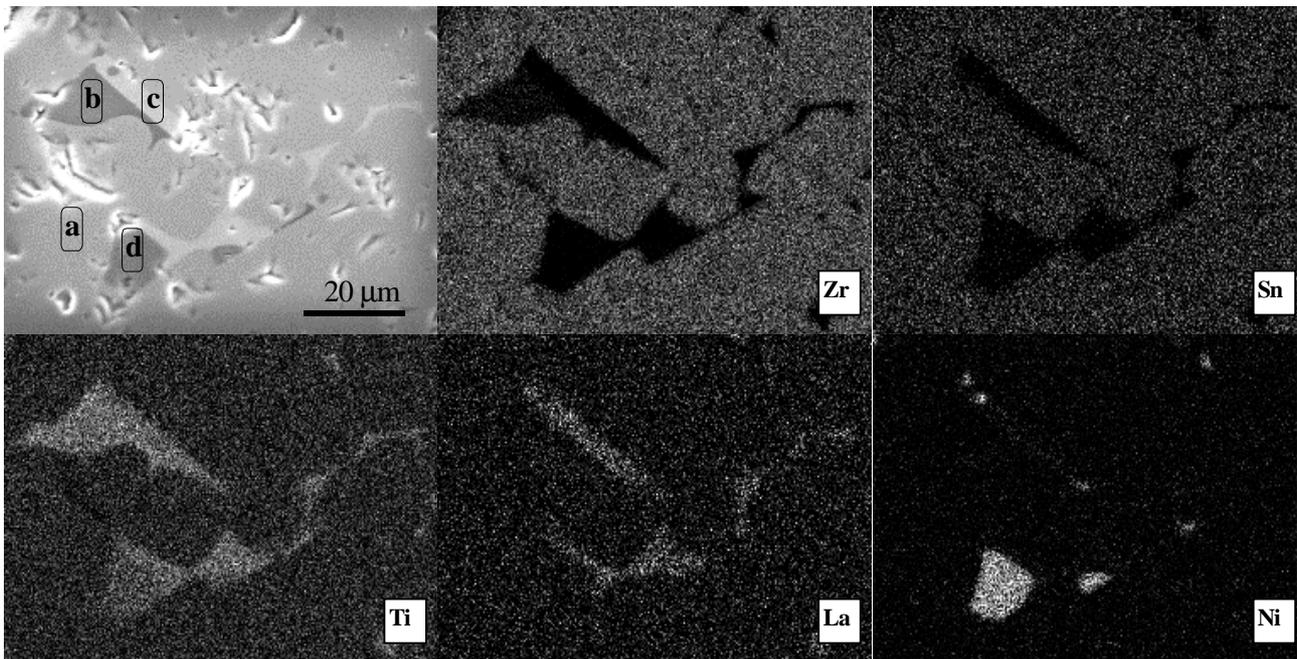


figure 71: Image MEB en électron secondaire et cartographie en éléments, typiques des céramiques issues des lots de broyage D5 ou D8

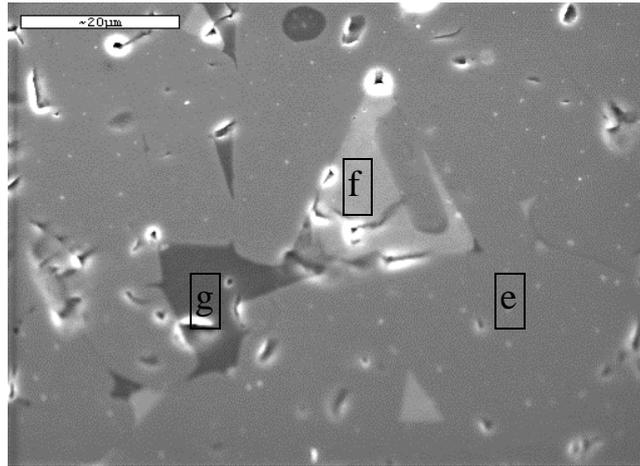


figure 72 : Image MEB en électron secondaire typique des céramiques issues du lot D2

Sur ces images, nous observons un fond de niveau de gris moyen qui représente, comme le montrera les analyses EDS, la phase ZST. Les zones de teinte plus claire indiquent la présence d'une phase secondaire riche en Ti et La, alors que les zones de teintes plus sombres peuvent être soit une phase riche en Ti et Ni, soit des phases riches en Ti et autres éléments. Les analyses pointées sur ces zones des rayons X émis permettent de connaître la composition atomique de chacune de ces phases secondaires. Notons que nous avons réalisé toutes les analyses sur les céramiques polies avant révélation des joints de grains, afin de perturber au minimum la composition des phases observées. Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats moyens des nombreuses analyses réalisées sur les différentes zones, avec l'écart type pour chaque pourcentage atomique.

		Ti	Zr	Sn	Ni	La	Mg	phase
zone gris moyen e	%	46,1	36,4	17,1	0,4	-	-	ZST
	σ	0,5	0,5	0,5	0,3			
zone gris clair f	%	57,5	-	-	3,2	39,3	-	La _{2/3} TiO ₃
	σ	0,9			0,3	0,9		
zone gris foncé g	%	62,7	6,0	3,5	17,8	4,6	5,4	"TiNiMg..O" ?
	σ	1,3	1,4	0,9	1,1	0,6	0,7	

tableau 19 : Analyses EDS moyennes des phases secondaires pour les céramiques issues du lot D2

		Ti	Zr	Sn	Ni	La	Si	phase
zone gris moyen a	%	46,9	34,6	18,0	0,5	-	-	ZST
	σ	0,5	0,5	0,4	0,2			
zone gris clair c	%	57,4	-	-	3,5	39,1	-	La _{2/3} TiO ₃
	σ	1,4			0,5	1,4		
zone gris foncé b	%	77,5	10,7	11,4	-	-	0,5	TiO _{2ss}
	σ	3,0	0,9	2,7			0,3	
zone gris foncé d	%	47,9	2,2	2,7	47,2	-	-	TiNiO ₃
	σ	0,5	0,4	0,3	0,4			

tableau 20 : Analyses EDS moyennes des phases secondaires pour les céramiques issues du lot D5

		Ti	Zr	Sn	Ni	La	Si	phase
zone gris moyen a	%	46,9	35,3	17,4	0,4	-	-	ZST
	σ	0,6	0,5	0,4	0,2			
zone gris clair c	%	58,4	-	-	3,0	38,6		La _{2/3} TiO ₃
	σ	0,7			0,7	1,0		
zone gris foncé b	%	78,1	10,8	10,5	-	-	0,6	TiO _{2ss}
	σ	2,6	0,8	2,1			0,4	
zone gris foncé d	%	48,1	2,5	2,9	46,5	-	-	TiNiO ₃
	σ	0,6	0,3	0,5	0,8			

tableau 21: Analyses EDS moyennes des phases secondaires pour les céramiques issues du lot D8

Les céramiques issues des lots D5 et D8, dont les poudres ont été broyées avec des billes en zircon, présentent quatre phases distinctes :

- La phase principale ZST, dans laquelle quelques traces de Ni semblent présentes;
- Une phase riche en Ti et La, proche de la composition Ti₃La₂O₉, avec un léger taux de Ni (entre 3 et 3.5%) ;
- Une phase riche en Ti et Ni, proche de la composition TiNiO₃, dans laquelle on trouve des légers taux, 2 à 3%, de Sn et de Zr. Une telle phase secondaire a été observée par Lee *et al.*⁵⁶, avec également de faible taux de Sn et Zr, dans les compositions (Zr_{0,8}Sn_{0,2})TiO₄ dopées avec du Ni ;

- Une phase riche en Ti avec 10 à 11% à la fois de Sn et de Zr. Nous noterons cette phase TiO_{2ss} par identification à la phase rutile modifié décrite par Wolfram⁵⁷ et Mc Hale⁵¹.

Nous n'avons pas, au cœur des céramiques, détecté de phase secondaire combinant le silicium. Celui-ci semble s'intégrer dans la phase TiO_{2ss}.

Dans les céramiques issues du lot D2, dont les poudres ont été broyées avec des billes en zircone magnésium, nous noterons la présence de seulement trois phases distinctes :

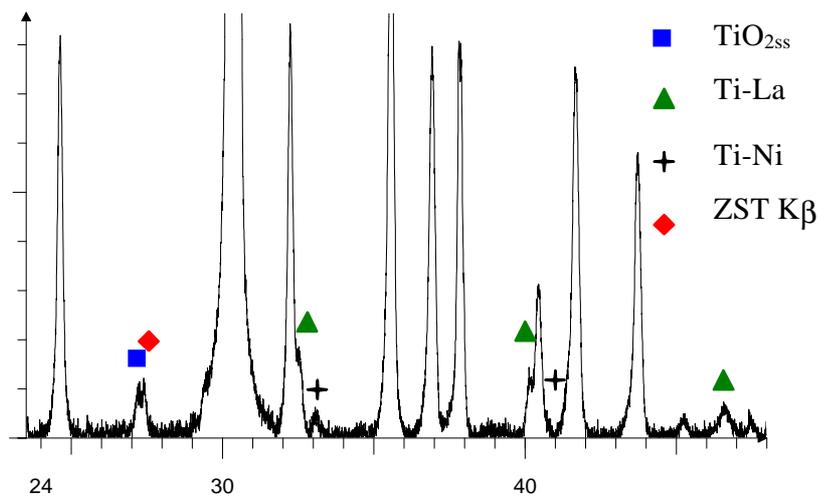
- La phase principale ZST ;
- La même phase riche en Ti et La et contenant du Ni ;
- Une phase majoritaire en Ti et contenant tous les autres éléments présents Ni, Mg, La, Zr, Sn en plus ou moins grandes quantités.

Dans ces céramiques contenant un peu de magnésium, nous n'avons pas observé les autres phases secondaires TiNiO₃ et TiO_{2ss}.

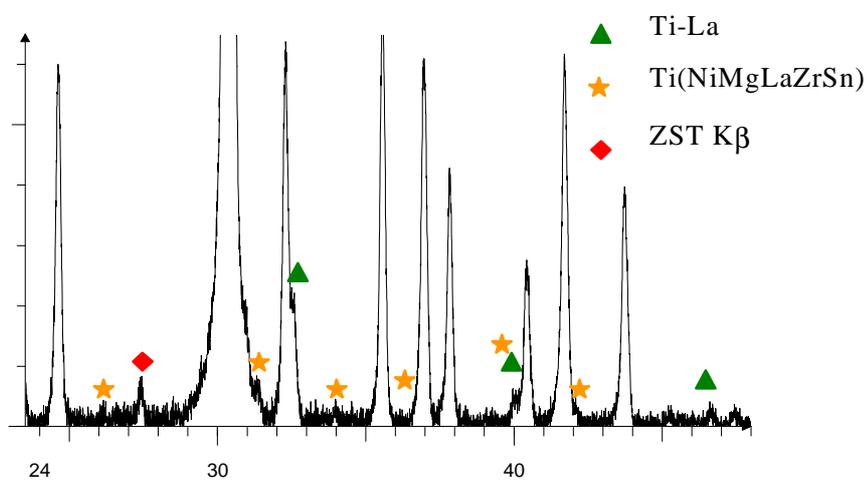
La phase principale ZST a été systématiquement observée avec un léger taux d'environ 0,5% de nickel. Ceci est en contradiction avec les observations de Lee⁵⁶ *et al.* qui n'a jamais détecté de nickel dans les grains de la phase principale ZST. Il est vrai que pour l'analyse du nickel, on est proche des limites de détection et de quantification du système d'analyse. En revanche, le lanthane n'est pas détecté dans la phase ZST. Cependant, il est très difficilement détectable en faible quantité puisque ses raies les plus intenses dans le domaine des énergies observées sont recouvertes par les pics du titane. Il est donc très difficile de statuer sur la présence ou non du lanthane dans la phase ZST.

I - 2 . Diffraction des RX :

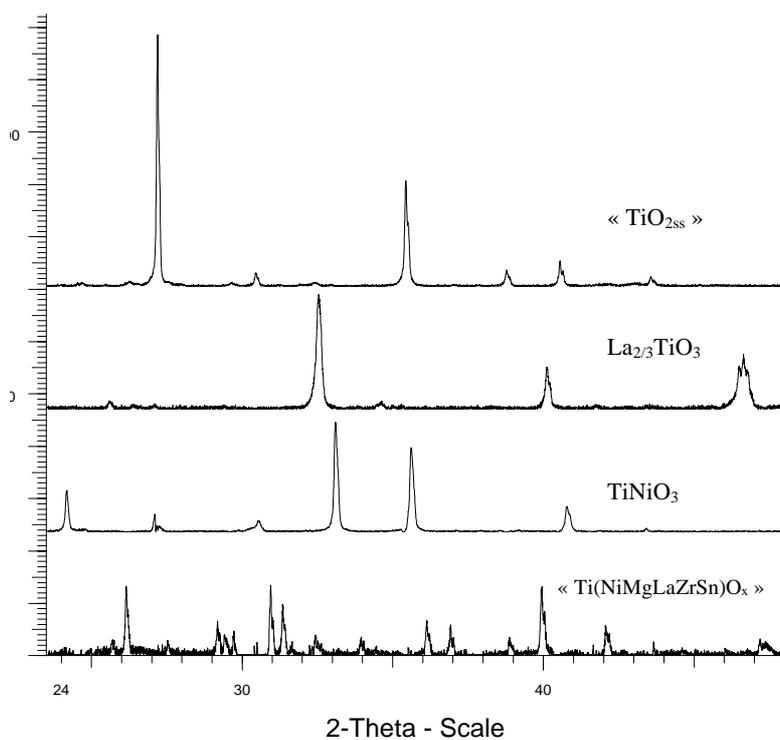
Les diffractogrammes présentés figure 73 (a) et (b) ont également été enregistrés sur des résonateurs coupés en leur milieu. Ils permettent d'identifier la phase ZST comme une phase orthorhombique se rapprochant de la fiche JCPDF 34-0033. Nous pouvons aussi noter la présence de petits pics sortant légèrement du bruit de fond ne correspondant pas à la phase ZST. Afin de pouvoir identifier ces pics de diffraction et faire une corrélation avec les phases secondaires observées au MEB, nous avons préparé chacune de ces phases, voir chapitre suivant, selon les compositions déterminées par les analyses EDS.



(a) : diffractogramme typique des céramiques issues des lots de broyage D5 ou D8



(b) : diffractogramme typique des céramiques issues du lot de broyage D2



(c) : diffractogrammes des différentes compositions réalisées relatives aux phases secondaires observées dans les résonateurs ZST

figure 73 : (a) et (b) diffractogrammes des résonateurs ZST, (c) diffractogrammes des compositions relatives aux phases secondaires

Les diffractogrammes de chacune de ces phases secondaires ont alors pu être enregistrés, figure 73 (c). Ils confirment alors la présence dans les résonateurs des phases secondaires observées au MEB.

Les phases secondaires TiO_{2ss}, TiNiO₃ et La_{2/3}TiO₃ sont bien présentes uniquement dans les résonateurs issus de lot de broyage avec des billes en zircon. La phase TiO_{2ss} garde la structure rutile, mais ses pics sont légèrement décalés, par rapport aux données de la fiche, de part la présence d'étain et de zirconium en solution solide.

La phase «Ti_{0,6}(Ni,Mg,La,Zr,Sn)_{0,4}O_x» présente dans les résonateurs contenant du magnésium, n'a pas pu être identifiée par rapport à un composé connu.

II - PROPRIETES DIELECTRIQUES DES PHASES SECONDAIRES :

Afin de déterminer les propriétés diélectriques en hyperfréquence des phases secondaires, nous les avons préparées selon les compositions déterminées par les analyses EDS, tableau 19 et tableau 20. Les matières premières sont les poudres d'oxydes utilisées pour l'élaboration des résonateurs ZST. Les barbotines ont été mélangées par attrition en milieu aqueux à pH contrôlé entre 11 et 11,5 pendant une heure, par lot de 50 g dans un attritor de laboratoire. Les poudres séchées ont été pressées, avec 1% en masse de liant, à 1 T/cm², sous forme de pastilles de 15 mm de diamètre et environ 7,5 mm de haut. Ces pastilles crues mises sous forme de résonateurs ont été frittées à 1370°C pendant 20 heures. Les propriétés diélectriques hyperfréquences mesurées sur les résonateurs ainsi élaborés sont présentées dans le tableau 22.

	Constante diel. ε	Facteur qualité Q	Fréquence (GHz)	Produit QF (GHz)	τ _f (ppm/°C)	Densité
TiO _{2ss}	26,3	1440	4,3	6200	15,6	4,48
NiTiO ₃	19,2	1200	5,6	6700	-24,4	5,02
La _{2/3} TiO ₃	64,6	4770	3,3	15700	19	5,40
Ti _{0,6} (NiMgLaZrSn) _{0,4} O _x	42,4	900	5,7	5100	-	4,58

tableau 22 : propriétés diélectriques hyperfréquences des phases secondaires

Ces phases secondaires présentent toutes des facteurs de qualité beaucoup plus faibles que ceux des résonateurs ZST (supérieurs à 12000 pour une fréquence de 4 GHz). Ces phases secondaires sont donc néfastes, elles tendent à augmenter les pertes des résonateurs ZST.

Cependant la phase La_{2/3}TiO₃ présente des valeurs remarquables, avec une constante diélectrique de 64,6 et un facteur de mérite QF de 15700 GHz mesuré à 3,3 GHz. Ces résultats nous ont engagés à poursuivre l'étude de cette phase, voir le *Chapitre Huitième: ETUDE DES RESONATEURS La2/3TiO3 STABILISES AU NICKEL* page 155. En effet, il n'existe pas encore sur le marché de matériau céramique pour résonateur hyperfréquence dans la gamme des constantes diélectriques 50-80.

III - ESSAIS DE QUANTIFICATION DES PHASES PAR ANALYSE

D'IMAGES :

L'analyse d'image peut être employée dans le domaine des céramiques⁵⁸⁻⁵⁹⁻⁶⁰ pour déterminer quantitativement les phases constituant un produit, calculer la granulométrie des grains ou encore pour donner des facteurs de forme. Des essais de quantification volumique des phases secondaires et de la phase ZST ont été entrepris, en collaboration avec l'équipe d'analyse d'image du LUSAC, par analyse des images obtenues au MEB, grâce au logiciel Visilog. Le but ultime est de mettre en place, dans l'avenir, une procédure automatique de quantification des phases. Pour mettre en place cette procédure, les images des résonateurs issus du lot de broyage D8 ont été analysées. Les résultats ont le mérite d'avoir mis à plat plusieurs problèmes qui restent à résoudre.

III - 1 . Choix des images et objets reconnus:

Les images, issues de l'acquisition au MEB, ont un format de 512x368 pixels codés sur 8 bits, en 256 niveaux de gris. Nous choisirons des images obtenues à un grossissement de 500. Cela permet une bonne précision et suffisamment de représentativité par rapport à une image à fort grossissement qui peut s'éloigner de la bonne composition, étant donné la petite surface traitée. Par ailleurs, lors de l'acquisition, un réglage préalable du contraste doit permettre de centrer le niveau de gris de la phase principale (ZST) autour du niveau de gris moyen correspondant à la valeur 128.

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la présence de quatre phases, la phase principale ZST et trois phases secondaires, dans ces céramiques. Sur le plan de l'analyse d'images, cinq objets peuvent être discriminés comme le montre la figure 74 :

- (1) : des trous apparaissant en noir ;

- (2) : les zones gris foncés correspondant aux phases TiO₂ss et TiNiO₃ ;
- (3) : la phase ZST d'un niveau de gris moyen ;
- (4) : la phase La_{2/3}TiO₃ d'un niveau de gris plus clair ;
- (5) : une partie claire en surbrillance correspondant à un effet de charge sur les bords des trous.

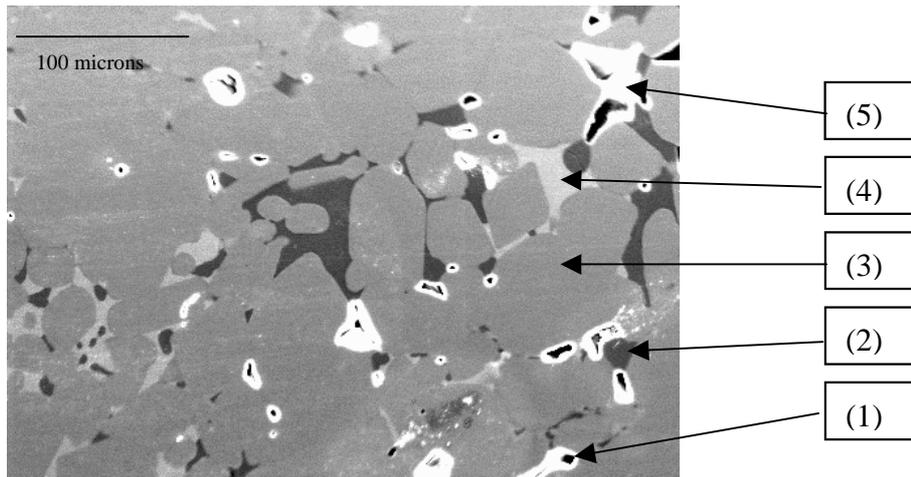


figure 74 : Image MEB avec ses objets caractéristiques

L'analyse d'image consiste à séparer ces différents objets afin de déterminer la proportion surfacique de chacune des phases en présence.

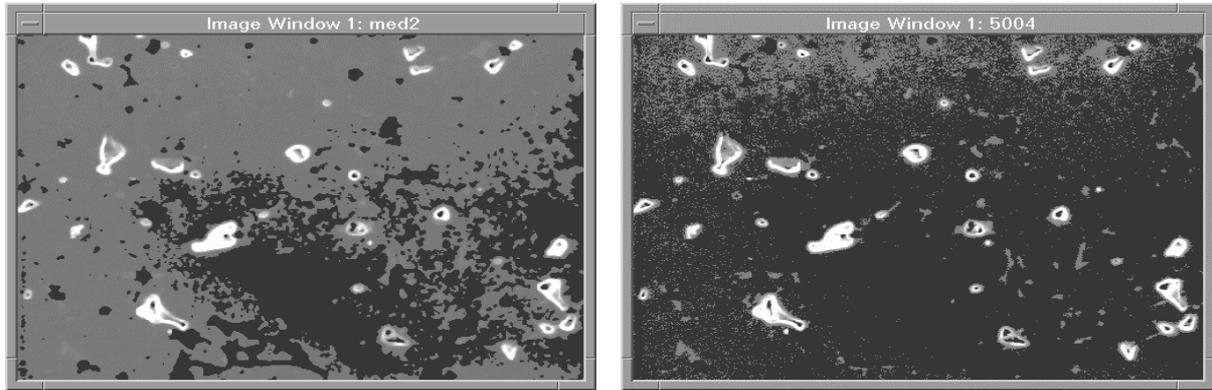
III - 2 . Problèmes rencontrés :

Deux problèmes se sont posés, l'un lié à la nature des images MEB qui présente une dérive des niveaux de gris entre le haut et le bas de l'image, l'autre dans la séparation de certaines phases présentant des niveaux de gris trop voisins.

III - 2 . a . Dérive du niveau de gris des images :

Lors de la visualisation des images et de leur seuillage, nous avons mis en évidence une dérive du niveau de gris entre le haut et le bas de l'image. Les images semblent plus claire vers le haut. Ceci apparaît nettement si l'on réalise, comme le montre la figure 75, deux seuillages pour deux niveaux de gris différents. La partie basse de l'image présente les niveaux de gris les plus sombres compris entre 0 et 119 alors que la partie haute de l'image a des niveaux de gris compris entre 119 et 125 ce qui paraît alors plus clair à l'œil.

Ce phénomène est indépendant de l'échantillon étudié et des phases considérées. La rotation de l'échantillon entre deux acquisitions n'engendre pas de différence dans le sens de dérive des niveaux de gris. Il apparaît donc que cette dérive est propre au système d'acquisition d'image du MEB. Ceci a déjà été remarqué dans un travail de thèse⁶¹ sur un autre appareil et semble provenir d'une légère défocalisation.



(a) : seuillage entre les niveaux de gris 0 et 119

(b) : : seuillage entre les niveaux de gris 0 et 125

figure 75 : mise en évidence de la dérive des niveaux de gris par deux seuillages

Le logiciel Visilog permet de quantifier cette dérive par une étude du profil des niveaux de gris selon une ligne s'inscrivant dans toute la hauteur de l'image, figure 76. Entre le haut et le bas de l'image la dérive moyenne semble linéaire et la différence est de 15 niveaux de gris, pour toutes les images analysées.

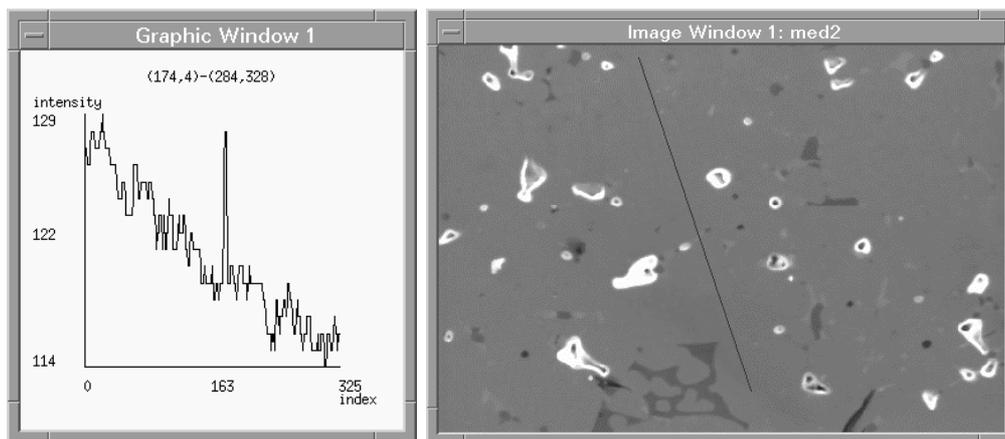


figure 76 : profil des niveaux de gris selon une ligne

Cette dérive pose problème puisque les zones représentatives de la phase La_{2/3}TiO₃ se situant au bas des images ont le même niveau de gris que la phase ZST du haut de l'image. Deux solutions sont alors envisageables. La première consiste à soustraire à l'image originale, une image de fond constituée uniquement de la phase ZST, mais une telle image n'a pas pu être trouvée.

La seconde solution est de traiter par informatique l'image en utilisant la relation:

$$x(i,j) = x(i,j) - (15/368)*i + 15$$

avec $x(i,j)$ niveau de gris du pixel de coordonnées i,j , $i \in [0,368]$ (lignes), $j \in [0,512]$ (colonnes). Ce traitement permet de rétablir un niveau de gris constant du haut en bas de l'image, au niveau de gris du bas de l'image.

III - 2 . b . Séparation des phases :

Les images peuvent être traduites en histogrammes de niveaux de gris, voir figure 77, qui sont la représentation du nombre de pixels ayant un niveau de gris donné en fonction du niveau de gris allant de 0 à 255.

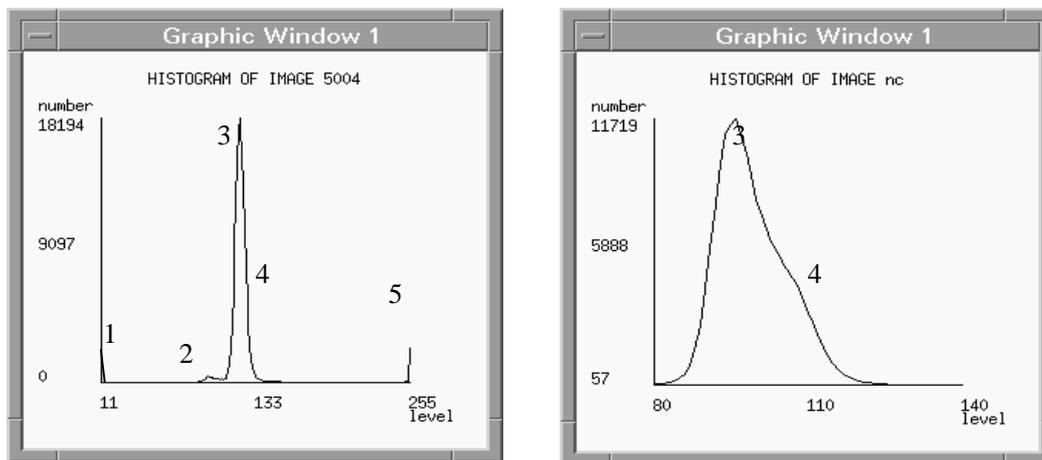


figure 77 : Histogrammes des niveaux de gris d'une image

La visualisation des histogrammes des niveaux de gris permet de comprendre la difficulté de séparation de certaines phases et d'adapter les méthodes de traitement à employer.

Les objets (1) et (5), les trous et bords de trous, ont des niveaux de gris très différenciés des autres. Ils seront facilement extraits par seuillage. L'objet (2), les phases TiO₂ss et TiNiO₃, est lui aussi différencié de la matrice principale (3) par une vallée. Il pourra donc être extrait par seuillage. En revanche l'analyse d'image ne permettra pas de différencier ces deux phases qui présentent exactement les mêmes niveaux de gris. Les objets (3), la matrice ZST, et (4), la phase La_{2/3}TiO₃, sont très imbriqués. Leurs pics de niveaux de gris sont assimilables à deux gaussiennes convoluées. Le simple seuillage ne permet pas de séparer ces phases. Il faut faire appel alors à des techniques de traitement par croissance de régions.

III - 3 . Résultats :

L'analyse va consister à faire subir à l'image les traitements successifs que nous avons définis précédemment, de façon à extraire chaque phase et de calculer leur fraction surfacique. Bien que la procédure automatique ne soit pas encore mise en place, des images ont pu être traitées de façon manuelle. Les résultats obtenus pour nos résonateurs issus du lot D8 et frittés à 1370°C-20H-1250°C-20H, pour 40 images traitées, sont donnés dans le tableau 23.

Phases	ZST	TiO ₂ ss + TiNiO ₃	La _{2/3} TiO ₃
fraction volumique (%)	95,6	2,9	1,4
Ecart type (%)	2,1	1,1	0,7

tableau 23 : Pourcentage des phases obtenues par analyse d'image

Par la suite nous utiliserons l'analyse d'images pour pister des différences entre des images prises au centre des échantillons et d'autres plus près de la surface.

IV - CONCLUSIONS SUR LES PHASES SECONDAIRES:

Les analyses effectuées par diffraction des RX et au MEB ont permis d'identifier plusieurs phases secondaires dans les résonateurs céramiques ZST. Ces phases dépendent du lot de broyage dont sont issus les résonateurs.

Pour les résonateurs issus du lot de broyage D3, utilisant des billes de zircone stabilisée au magnésium, deux phases secondaires ont été observées :

- Une phase orthorhombique proche de La_{2/3}TiO₃ (JCPDF 26-0827) contenant un léger taux de Ni (entre 3 et 3.5%) ;
- Une phase du type «Ti_{0.6}(Ni,Mg,La,Zr,Sn)_{0.4}O_x» qui n'a pas pu être identifiée à un composé connu .

Pour les résonateurs issus des lots de broyage D5 et D8, utilisant des billes en zircon, trois phases secondaires ont été observées :

- La même phase La_{2/3}TiO₃ ;
- Une phase quadratique proche de NiTiO₃ (JCPDF 33-0960) dans laquelle on trouve des légers taux, 2 à 3%, de Sn et de Zr;

- Une phase quadratique du type rutile notée TiO_{2ss} (JCPDF 21-1276) avec 10 à 11% à la fois de Sn et de Zr.

L'analyse d'image appliquée aux images MEB des résonateurs issus du lot D8 a permis de quantifier les fractions volumiques des phases en présence. La phase principale ZST représente environ 95,6 %, la phase La_{2/3}TiO₃ environ 1,4 %, et l'ensemble des phases TiO_{2ss} et TiNiO₃ 2,9 %.

Nous allons voir dans le chapitre suivant comment certains traitements thermiques peuvent modifier ces phases secondaires.

CHAPITRE SEPTIÈME :
INFLUENCE DES CYCLES THERMIQUES DE
FRITTAGE ET DE RECUIT

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'influence, sur les propriétés diélectriques, du cycle thermique de frittage, notamment la température, le temps de palier, ainsi que les cinétiques de montée en température. Nous verrons également qu'un recuit à plus basse température permet d'augmenter le facteur de qualité des résonateurs.

I - INFLUENCE DU CYCLE THERMIQUE DE FRITTAGE :

Le frittage des résonateurs céramiques est effectué dans un four tubulaire, sous un flux d'oxygène de 1L/mn. Les pièces crues sont posées sur une plaque d'alumine et séparées de celle-ci par un lit de poudre de nature identique, ceci pour éviter la diffusion de certains éléments dans l'alumine qui devient alors bleue. Des essais de frittage sur des plaques de matériau ZST n'ont pas été concluants puisque que les pièces adhéraient fortement au support après le frittage.

Les essais du plan d'expérience défini ci-dessous ont été réalisés à partir du mélange de poudres issues du lot de broyage D5. Tous les autres essais ont été réalisés à partir du mélange de poudres issues du lot de broyage D8. La mise sous forme de cylindre de 15 mm de diamètre et d'environ 7,5 mm de hauteur est réalisée par pressage à 2T/cm².

I - 1 . Plan d'expérience température, temps :

L'influence combinée de la température de frittage, du temps de palier à cette température a été étudiée sous forme d'un plan d'expérience⁶² à deux niveaux du type 2². Le mélange de poudres utilisé pour ces expériences est issu du lot de broyage D5.

I - 1 . a . Choix des niveaux :

Pour chaque paramètre température et temps de palier, il faut définir deux niveaux, un niveau dit – et l'autre +.

Les niveaux choisis, pour la température de frittage, sont de 1320°C pour le niveau – et 1370°C pour le niveau +. La courbe dilatométrique, figure 78, permet de montrer que pour la température de 1370°C, la phase de retrait est terminée et le palier de densification est atteint. Pour la température de 1320°C on se situe sur le point d'inflexion de la courbe dilatométrique à la limite entre la fin du retrait et le palier. On peut aussi remarquer que la température où la vitesse de retrait est la plus importante est 1280°C.

Les niveaux pour le temps de frittage sont de 1H pour le niveau - et 20H pour le niveau +, qui est le temps de frittage employé industriellement pour cette composition. Le tableau 24 regroupe les valeurs des niveaux choisis.

Paramètres	Niveau -	Niveau +
Température (°C)	1320	1370
Temps de palier (H)	1	20

tableau 24 : Niveaux choisis, pour le plan d'expérience temps-température

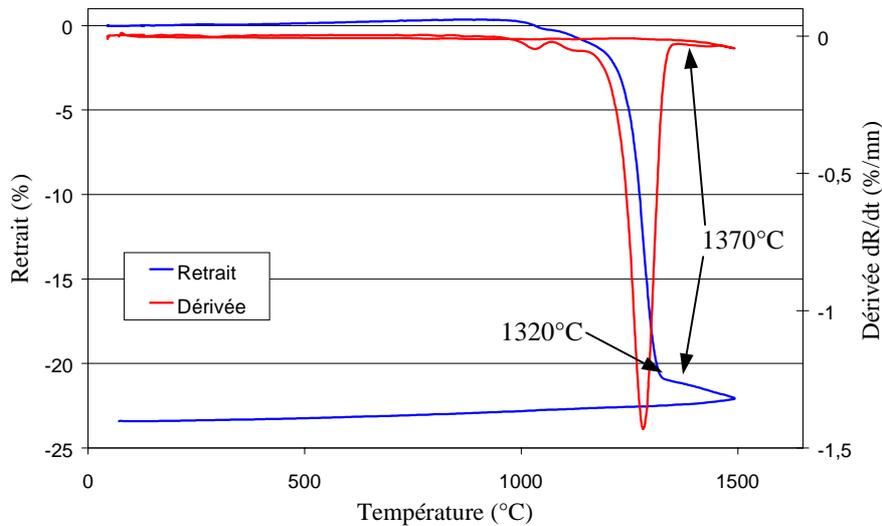


figure 78 : Courbes dilatométriques, retrait et dérivée du retrait, pour la poudre D5

I - 1 . b . Résultats :

Le tableau 25 présente les résultats obtenus, sur la densité et les propriétés hyperfréquences pour chaque expérience et le tableau 26 présente les calculs des effets ou contrastes du plan d'expérience avec le bruit de fond pour chaque propriété.

Température	Temps de frittage	Densité	Const. diél. ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
-	-	5,295	37,2	42693	-4,1
+	-	5,276	36,9	42312	-4,9
-	+	5,298	37,0	40922	-4,25
+	+	5,299	37,1	43911	-0,6

tableau 25 : Résultats obtenus sur les propriétés physiques pour le plan 2^2 température-temps de palier

	Moyenne	Effet température	Effet temps	Interaction	Bruit de fond
Densité	5,292	-0,005	0,007	0,005	± 0,007
Const. diél. ϵ	37,07	-0,06	0,03	0,11	± 0,17
QF (GHz) à 4GHz	42459	652	-43	843	± 550
Coefficient τ_f (ppm/°C)	-3,5	0,7	1,0	1,1	± 0,5

tableau 26 : Contrastes du plan d'expérience température-temps et bruit de fond

On constate que, pour la densité et la constante diélectrique, les paramètres température de frittage et temps de palier ne sont pas influents. Même un temps de frittage relativement court de 1 H à la température la plus basse est suffisant pour obtenir une bonne densité autour de 5,29 et une valeur de constante diélectrique autour de 37.

Pour le facteur de mérite, l'interaction temps-température sort du bruit de fond. On s'aperçoit que l'on a tout intérêt à fritter à la température la plus haute pendant le temps le plus long. On obtient ainsi la meilleure valeur pour QF, autour de 44000 GHz.

Enfin, pour le coefficient de stabilité τ_f , les contrastes temps et l'interaction temps-température semblent également être influents. C'est encore une fois la combinaison 1370°C-20H qui permet d'obtenir une valeur de τ_f autour de 0.

Il apparaît donc que la température de 1370°C pendant un temps assez long soit une bonne combinaison pour obtenir de bonnes propriétés diélectriques. Nous allons dans le paragraphe suivant étudier plus en détail ce paramètre temps de palier.

I - 2 . Influence du temps de palier :

Les essais sur le temps de palier de frittage ont été réalisés avec la poudre issue du lot de broyage D8, à la température de 1370°C. Les résultats des différentes expériences sont donnés dans le tableau 27 et sont illustrés par la figure 81.

Nous pouvons constater, comme l'avait indiqué le plan d'expérience précédent, que le temps de frittage n'a d'influence ni sur la densité ni sur les valeurs des constantes diélectriques.

Temps de frittage (H)	Densité	Const. diél. ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
0,1	5,26	37,5	37328	-6,5
1	5,26	37,3	41263	-4,6
10	5,27	37,6	43610	-1,0
20	5,27	37,0	41655	1,0
100	5,26	37,1	42434	0,5

tableau 27 : Propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs frittés à 1370°C selon différents temps

En ce qui concerne le facteur de mérite QF, un temps de palier très court de 6 minutes semble défavorable puisqu'on obtient une valeur de 37000 GHz, alors que tous les autres QF ont des valeurs supérieures à 41000 GHz. On peut noter que la valeur maximale pour le produit QF est atteinte pour un temps de palier de 10 heures. Cependant, ce maximum n'est pas significatif compte tenu de l'incertitude de mesure qui a été estimée à ± 1100 GHz. On peut donc penser que, passé un temps de frittage d'une heure à 1370°C, le temps de palier a une moindre influence sur la valeur de QF et qu'un temps d'une heure est suffisant.

Le coefficient de stabilité τ_f semble être le paramètre le plus influencé par le temps de palier de frittage. En effet, les valeurs de τ_f sont négatives pour les temps de palier les plus courts, avec $-6,5$ ppm/°C pour un temps de 6 mn, puis elles augmentent jusqu'au temps de 20 heures de palier pour atteindre 1 ppm/°C. L'objectif d'obtenir une valeur du coefficient τ_f de 0 ± 2 ppm/°C est atteint pour les temps de palier de frittage à 1370°C compris entre 10 et 100 heures.

I - 3 . Cinétique de montée et descente en température :

Les essais sur la vitesse de montée et descente en température ont été réalisés avec la poudre issue du lot de broyage D8, jusqu'à la température de frittage 1370°C.

I - 3 . a . Cinétique « normale » :

Les essais dits « cinétique normale » ont été réalisés dans le four tubulaire, les montées et descentes en température étant contrôlées par programmation. Les vitesses varient de 30 à 400°C/H, cette dernière valeur étant le maximum réalisable avec notre four compte tenue de

son inertie thermique. Le temps de frittage à 1370°C est de 10 heures. Les résultats des différentes expériences sont donnés dans le tableau 28 et sont illustrés par la figure 82.

Cinétique de frittage (°C/H)	Densité	Const. diél. ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
30	5,26	37,6	41863	-0,5
150	5,27	37,6	43610	-1,0
300	5,27	37,4	43466	-1,4
400	5,25	37,4	43668	-1,4

tableau 28 : Propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs frittés à 1370°C pendant 10H selon différentes vitesses de montée et descente en température

On peut remarquer que la vitesse de montée et descente en température n'influence que très peu les valeurs de densité et les propriétés diélectriques hyperfréquences.

I - 3 . b . Cinétique et frittage « rapide » :

Les essais dits de cinétique « rapide » ont pu être réalisés par introduction lente et progressive des échantillons dans le four tubulaire déjà à la température de 1370°C, de façon à suivre des cinétiques de montée et descente en température très rapide. La température a été suivie en permanence avec un thermocouple situé au plus près des échantillons. Deux essais ont été effectués pour une cinétique de 1250°C/H et 2500°C/H, le temps de palier à 1370°C étant de 6 mn. Ces frittages ont duré respectivement environ 1 heure et ½ heure. Les résultats de ces deux expériences qui peuvent être comparés avec ceux de l'essai de cinétique 150°C/H et 6 mn de palier, sont donnés dans le tableau 29 et sont illustrés par la figure 82.

Cinétique de frittage (°C/H)	Densité	Const. diél. ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
150	5,26	37,5	37328	-6,6
1250	5,27	37,7	32475	-8,7
2500	5,25	37,3	32294	-9,0

tableau 29 : Propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs frittés à 1370°C pendant 6mn selon différentes vitesses de montée et descente en température

Il est remarquable, que pour ces frittages très rapides, les résonateurs présentent des densités et des valeurs de constantes diélectriques comparables à celles de composants issus de frittages plus lents et plus longs. C'est certainement le mélange de poudres initiales dont le

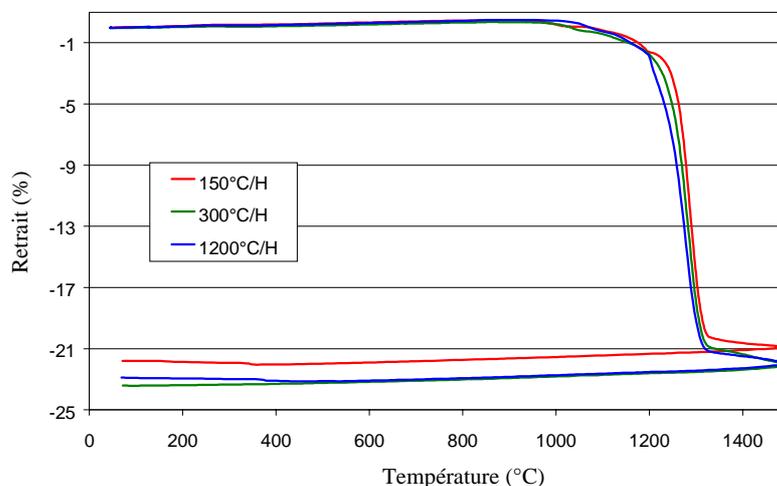
mélangeage et le broyage a été optimisé qui permet de réaliser ainsi des résonateurs denses. Des mesures réalisées avec le porosimètre à mercure n’ont pas révélé de porosité ouverte pour ces résonateurs issus du frittage rapide. En effet, dans notre cas de frittage réactif, les distances de diffusion à parcourir sont diminuées du fait que les grains sont plus fins et homogènement répartis, ce qui permet d’effectuer des frittages très courts.

Le facteur de mérite QF et le coefficient de stabilité τ_f semblent affectés par un frittage trop rapide. En effet, les valeurs de QF chutent aux environs de 32000 GHz et les valeurs de τ_f sont encore plus négatives et atteignent -9 ppm/°C.

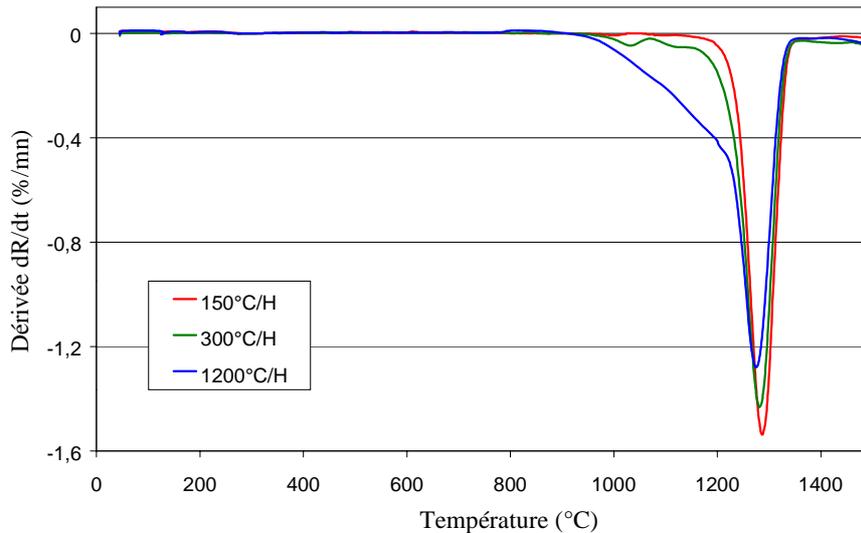
I - 3 . c . Effet de la cinétique sur le frittage :

Des essais de dilatométrie ont été effectués sur les poudres du lot D9, pour des vitesses de montée en température de 150, 300 et 1200°C/H. Les courbes dilatométriques du retrait et de la dérivée par rapport au temps du retrait, ou vitesse de frittage, sont présentées sur la figure 79.

On constate, surtout en regardant la courbe dérivée du retrait, que pour les vitesses faibles de montée en température, 150 et 300 °C/H, le phénomène principal de retrait commence vers 1200°C. A cette température la phase cristallographique ZST est formée, comme nous l’avons vu dans le paragraphe *Le chamottage : page 107*. En revanche, quand la cinétique de montée en température est grande, 1200°C/H, le phénomène de retrait commence dès la température de 950°C. A cette température la phase ZST n’est pas formée. Il y aura alors compétition entre le phénomène de densification par frittage et la formation de la phase ZST.



(a) : courbes de retrait



(b) courbes de vitesse de frittage (dérivées des courbes de retrait)

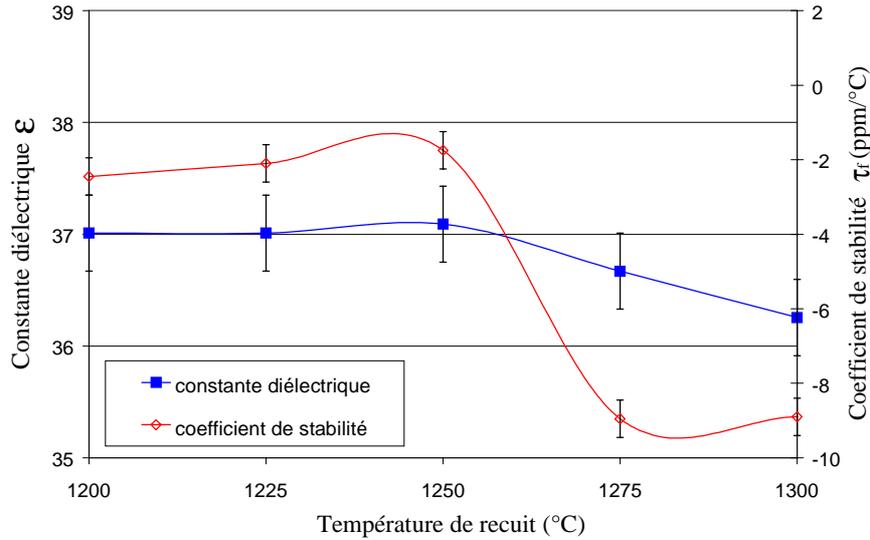
figure 79 (a) et (b): courbes de dilatométries des poudres du lot D9 effectuées pour des cinétiques de montée en température différentes

II - INFLUENCE D'UN CYCLE THERMIQUE DE RECUIT :

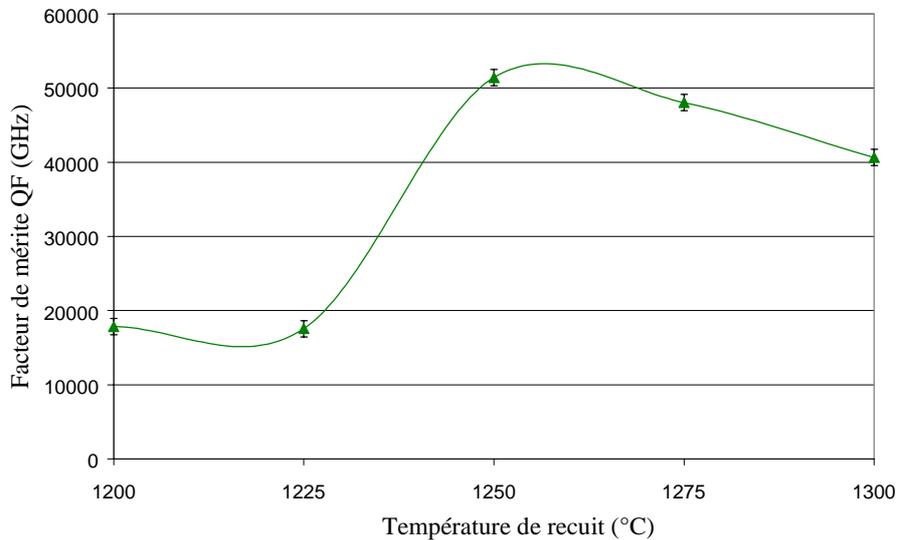
II - 1 . Température de recuit :

Des essais de recuit de 20 heures pour des températures comprises entre 1200 et 1300°C ont été effectués, dans un four statique sous air, sur des résonateurs préalablement frittés à 1370°C pendant 20 heures. Après frittage ces résonateurs présentaient des valeurs de constante diélectrique ϵ de 37, des facteurs de mérite de 41500 GHz mesuré à 4 GHz et des coefficients de stabilité τ_f autour de 0 ppm/°C. Nous pouvons constater l'effet d'un cycle de recuit sur les propriétés diélectriques des résonateurs sur la figure 80.

Notons tout d'abord que nous n'avons observé aucune variation de densité sur les résonateurs avant ou après recuit quelles que soient les températures. On constate que des recuits effectués à des températures comprises entre 1200 à 1250°C n'ont aucune influence sur les valeurs des constantes diélectriques et très peu sur les coefficients de stabilité τ_f . Cependant des recuits à plus hautes températures entre 1275 et 1300°C font chuter ces deux paramètres. Les constantes diélectriques diminuent très légèrement, l'effet sur les coefficients τ_f est plus sensible puisque l'on atteint des valeurs de l'ordre de -9 ppm/°C.



(a) : Evolution de la constante diélectrique et du coefficient de stabilité τ_f



(b) : Evolution du facteur de mérite QF mesuré à 4 GHz

figure 80 (a) et (b) : Evolution des propriétés diélectriques hyperfréquences en fonction de la température pour un recuit de 20 H

L'effet du recuit est plus spectaculaire sur les valeurs des facteurs de mérites QF. En effet, des recuits à des températures de 1200 à 1225°C font chuter les facteurs de mérite à moins de 20000 GHz, soit une diminution de plus de 50%. Des recuits à des températures comprises entre 1250 et 1275°C ont un effet bénéfique sur les produits QF, des valeurs supérieures à 50000 GHz étant atteintes, ce qui représente un gain d'environ 20%. A plus hautes températures, le recuit ne modifie pas la valeur du facteur de mérite.

Il est intéressant également de noter quelques observations réalisées sur l'aspect des résonateurs après recuit. Après frittage, les résonateurs ZST présentent une couleur marron

clair. Cette couleur est modifiée après les recuits entre 1250 et 1275°C, les résonateurs apparaissant alors nettement vert foncé, à la fois en surface et en coupe. De plus, l'aspect en surface paraît légèrement granuleux et brillant. Ceci n'est pas observé pour les autres températures de recuit. Ce changement d'aspect après recuit nous indique déjà que des phases secondaires sont susceptibles de diffuser jusqu'à la surface des céramiques.

Il est donc remarquable qu'un recuit de 20 heures à 1250°C **augmente** le facteur de mérite des résonateurs, sans modifier les valeurs de la constante diélectrique et du coefficient de stabilité. Au contraire, un recuit effectué à des températures inférieures à 1250°C **diminue** de façon catastrophique le facteur de mérite. Il y a là un véritable seuil pour la température de recuit.

II - 2 . Procédure de recuit :

Nous nous sommes intéressés à l'aspect technique de faisabilité du recuit sur les résonateurs. En effet, pour le frittage, les pièces crues sont obligatoirement bien séparées les unes des autres sur des supports de matériaux alumineux. Doit-on alors réaliser ce recuit dans le même four en imposant le plateau de recuit juste après celui de frittage ? Une telle procédure peut mobiliser inutilement un four d'une technologie différente au besoin du recuit. Peut-on au contraire réaliser ce recuit après retour à l'ambiante, voir longtemps après le frittage ? Nous essaierons de répondre à ces questions techniques dans ce chapitre.

II - 2 . a . Recuit en continuité du cycle thermique de frittage ou lors d'un cycle ultérieur ?

Nous avons réalisé deux procédures pour effectuer un recuit de 20 heures à 1250°C. Le premier essai dit recuit dans la « foulée » du frittage a été réalisé dans un four tubulaire, sous flux d'oxygène, selon le cycle thermique suivant : frittage 1370°C-palier 20H-descente jusqu'à 1250°C-palier 20H. Le second essai de recuit est réalisé dans un four statique, sous air, quelque temps après le frittage classique de résonateurs à 1370°C pendant 20 heures. Les résultats des propriétés diélectriques de ces deux essais sont reportés dans le tableau 30. On remarque que ces propriétés sont en tous points équivalentes quelle que soit la procédure de recuit utilisée.

Recuit	Atmosphère de recuit	Constante ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
« Après »	air	37,1	49822	0
« Foulée »	O ₂	37,5	49658	0

tableau 30 : Propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs frittés à 1370°C pendant 20H avec un recuit à 1250°C de 20H effectué dans la foulée du frittage ou après retour à l'ambiante

II - 2 . b . Recuit « en vrac » :

Un essai de recuit « en vrac » sur un lot de 15 résonateurs a été réalisé dans le four statique, sous air, sur des résonateurs préalablement frittés à 1370°C pendant 20 heures. La disposition des résonateurs était aléatoire, certains empilés les uns sur les autres, d'autres posés sur la tranche ou à plat, certains isolés et d'autres en paquet. Les résultats moyens des propriétés diélectriques sont exposés dans le tableau 31.

	Constante ϵ	Facteur de mérite QF (GHz) à 4GHz	Coefficient τ_f (ppm/°C)
Moyenne	37,6	49600	-2,3
Ecart type σ	0,16	516	0,23

tableau 31 : propriétés diélectriques d'un lot de 15 résonateurs recuit « en vrac » à 1250°C pendant 20 heures

Les valeurs des propriétés diélectriques de tous les résonateurs du lot sont très peu dispersées, montrant ainsi la faisabilité du recuit « en vrac ». Notons de plus que les résonateurs n'adhèrent pas les uns aux autres après recuit, même pas ceux qui étaient empilés. On n'observe pas ou peu de traces de pollution par diffusion dans le support de recuit en matériau alumineux.

La possibilité de procéder au recuit « en vrac », après le retour à l'ambiante du cycle de frittage, réalisé dans un four statique sans nécessairement contrôler l'atmosphère du recuit est un avantage technique certain du point de vue industriel.

II - 3 . Effets bénéfiques du recuit à 1250°C-20H :

Nous avons recuit à 1250°C pendant 20 heures les résonateurs réalisés pour les études précédentes concernant le frittage, à savoir, ceux ayant subit différents temps de palier de frittage à 1370°C et ceux ayant subit différentes cinétiques de montée et descente en température.

II - 3 . a . Recuit après différents temps de palier de frittage :

La figure 81 représente l'évolution des propriétés diélectriques avant et après recuit, pour les résonateurs frittés selon différents temps de palier à 1370°C.

On constate alors que le temps de palier n'influe pas plus sur les valeurs des constantes diélectriques avant ou après recuit. Toutes les valeurs de ϵ sont comprises entre 37 et 37,5.

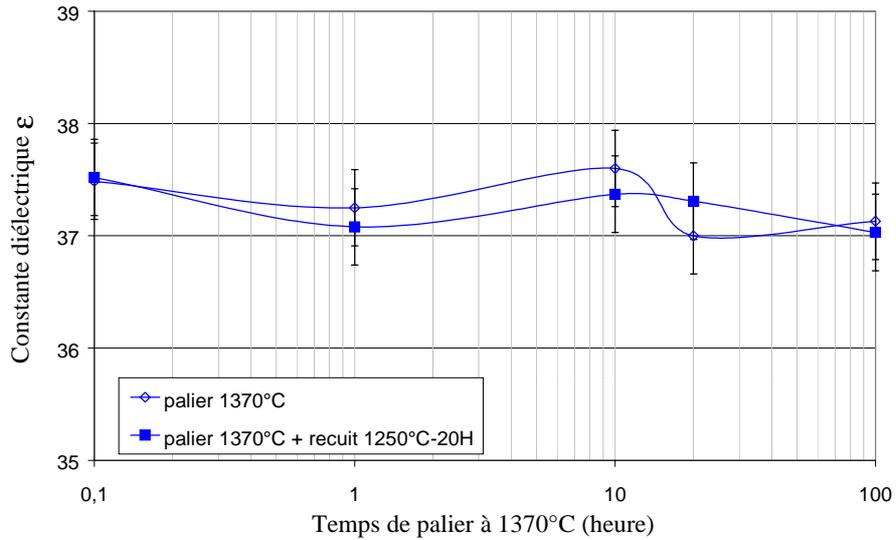
Le recuit induit une augmentation des valeurs des facteurs de mérite QF quel que soit le temps de palier de frittage. En effet, toutes les valeurs de QF sont comprises entre 48000 et 51000 GHz après le recuit, même pour la valeur de QF correspondant au résonateur ayant subi 6 mm de palier de frittage qui se démarquaient des autres juste après frittage. On peut également remarquer que le maximum obtenu pour QF après recuit est obtenu pour un temps de frittage de 10 heures.

En ce qui concerne le coefficient de stabilité τ_f , le recuit semble avoir un effet modérateur. Avant recuit ces coefficients variaient entre les valeurs -7 et 1 ppm/°C, après recuit la gamme est réduite entre -4 et 0 . Les coefficients inférieurs à -2 ppm/°C augmentent, alors que ceux qui sont supérieurs à -2 ppm/°C diminuent légèrement. Cependant l'allure générale de variation de la courbe de τ_f en fonction du temps de palier de frittage est conservée.

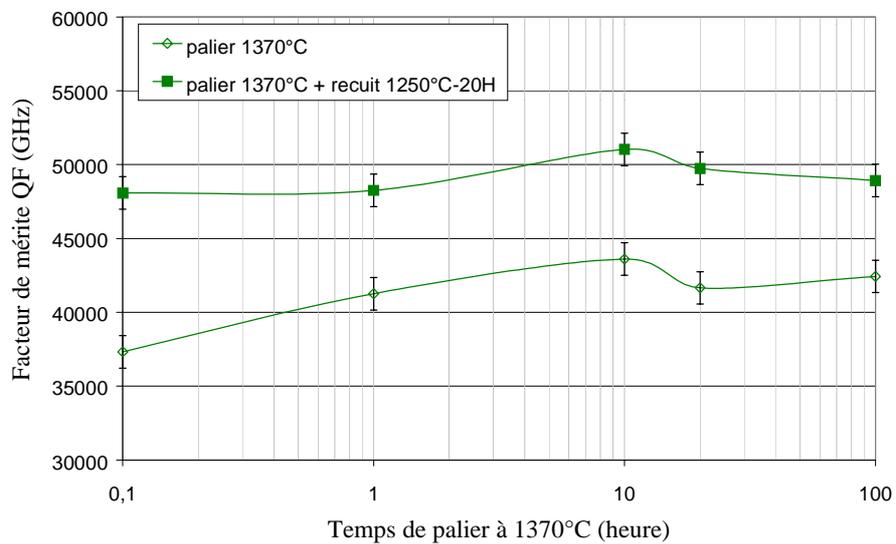
II - 3 . b . Recuit après différentes cinétiques de frittage :

Nous pouvons évaluer les évolutions des propriétés diélectriques avant et après recuit, pour les résonateurs frittés selon différents temps de palier à 1370°C, dans la figure 82.

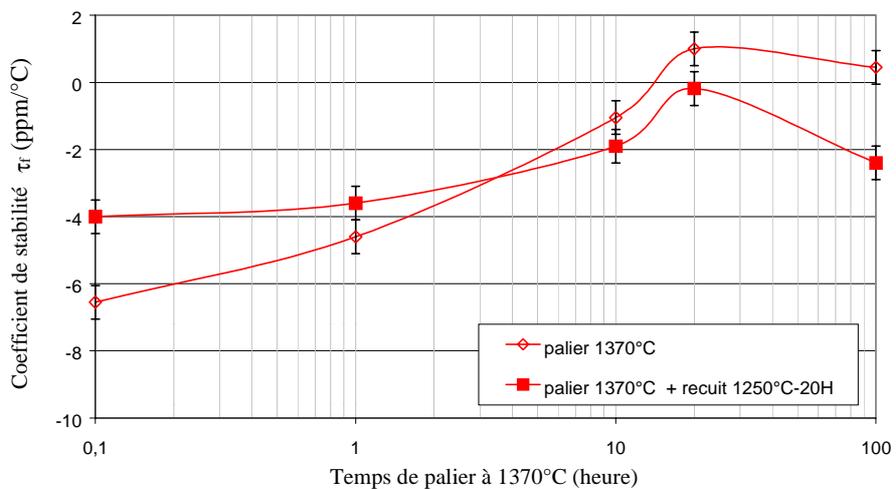
Les remarques à apporter sont similaires aux précédentes. Il n'y a aucune influence ni de la cinétique de température, ni du recuit sur les valeurs des constantes diélectriques. Le recuit permet d'augmenter les facteurs de mérite de tous les résonateurs, même ceux qui présentaient de mauvaises valeurs autour de 32000 GHz, dans une gamme comprise entre 48000 et 53000 GHz. Et il y a un effet modérateur sur les valeurs des coefficients τ_f , diminuant légèrement les valeurs de ceux supérieurs à -2 ppm/°C et augmentant les valeurs de ceux inférieurs à -2 ppm/°C.



(a) : Evolution de la constante diélectrique

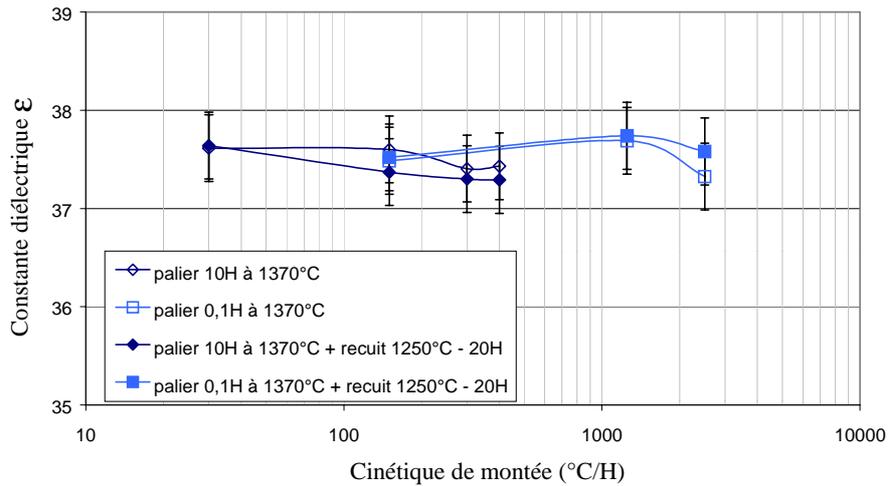


(b) : Evolution du facteur de mérite QF à 4 GHz

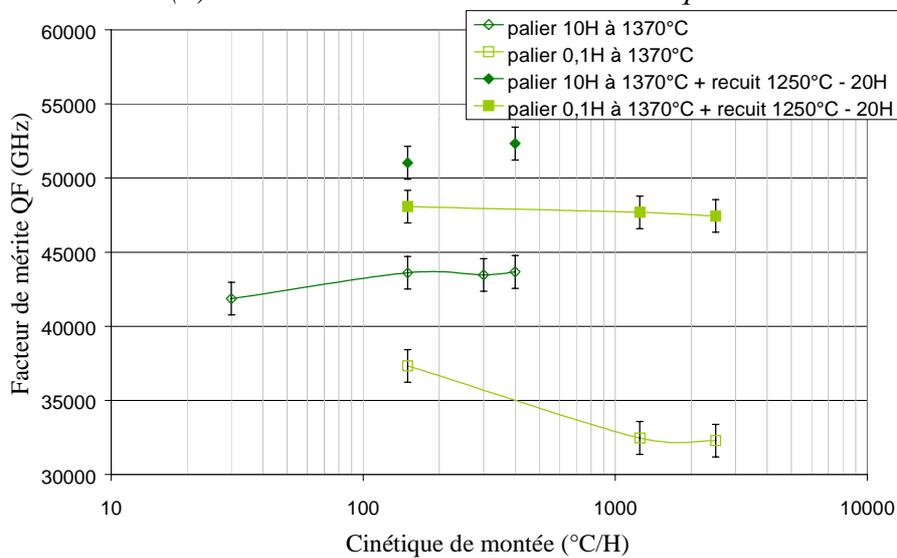


(c) : Evolution du coefficient de stabilité τ_r

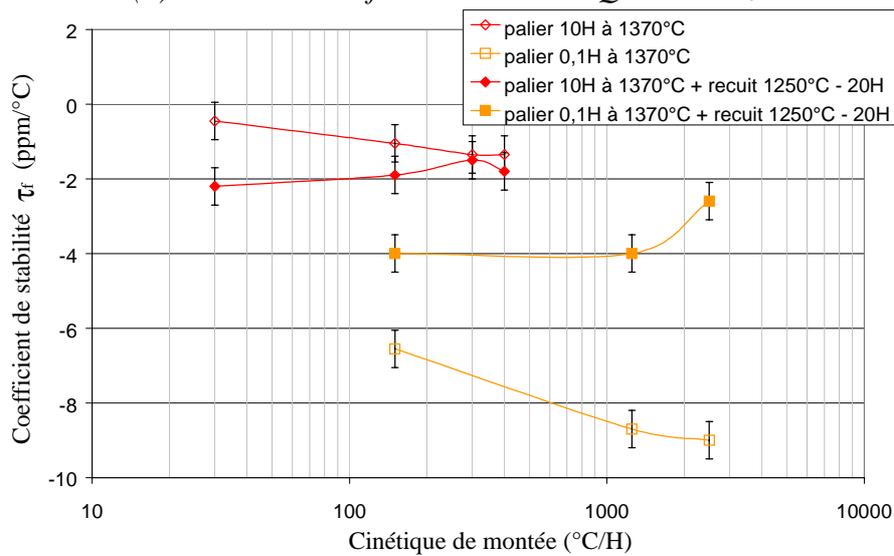
figure 81 : Evolution des propriétés diélectriques hyperfréquences en fonction du temps de frittage à 1370°C, sans et avec recuit à 1250°C



(a) : Evolution de la constante diélectrique



(b) : Evolution du facteur de mérite QF à 4 GHz



(c) : Evolution du coefficient de stabilité τ_f

figure 82 : Evolution des propriétés diélectriques hyperfréquences en fonction de la cinétique de frittage

III - STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES CERAMIQUES :

Les résonateurs réalisés dont nous avons présenté les caractéristiques diélectriques précédemment ont été analysés par observations MEB couplées à des analyses EDS et par diffraction des rayons X. Nous nous attarderons sur les résultats obtenus pour les résonateurs frittés pendant des temps différents et surtout sur les différences de microstructure constatées avant et après recuit.

III - 1 . Après des temps de frittage différents :

III - 1 . a . Observations et analyses « à cœur » :

Les analyses et observations des résonateurs frittés pendant des temps différents ont été menées en surface et à cœur, après tronçonnage et polissage des échantillons.

Les observations réalisées à cœur sont présentées figure 83. On constate que quel que soit le temps de frittage, d'après le contraste des différentes phases et les analyses EDS pointées sur chaque zone, que l'on retrouve bien, en présence de la phase ZST, les différentes phases secondaires identifiées au *Chapitre Sixième*, à savoir les phases $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, TiNiO_3 et $\text{TiO}_{2\text{ss}}$. Ces phases secondaires semblent toujours bien réparties dans tout le volume de la céramique.

On peut observer une évolution logique de la taille de ces phases secondaires qui augmente avec le temps de frittage. Il en est de même pour la taille des grains de la phase ZST que l'on peut observer après révélation thermique des joints de grains, comme le montre la figure 84. On peut évaluer très grossièrement le diamètre de ces grains, en attendant une mesure précise par analyse d'images. Ils passent de 1 à 2 μm pour le temps de 6 mn de frittage à 3 à 5 μm pour 1H, 30 à 50 μm pour 10 à 20 H et de 50 à 100 μm pour 100 H de frittage. Les tailles des diamètres des grains de la phase ZST que nous venons d'évaluer sont comparables à celles obtenues par Iddles⁴⁸ *et al.* pour des résonateurs ZST de composition $\text{Zr}_{0,875}\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,875}\text{O}_4$ dopés avec ZnO , La_2O_3 ou Nb_2O_5 . Les grains de phases secondaires sont quand à eux de taille toujours nettement inférieure à celle des grains de la phase ZST.

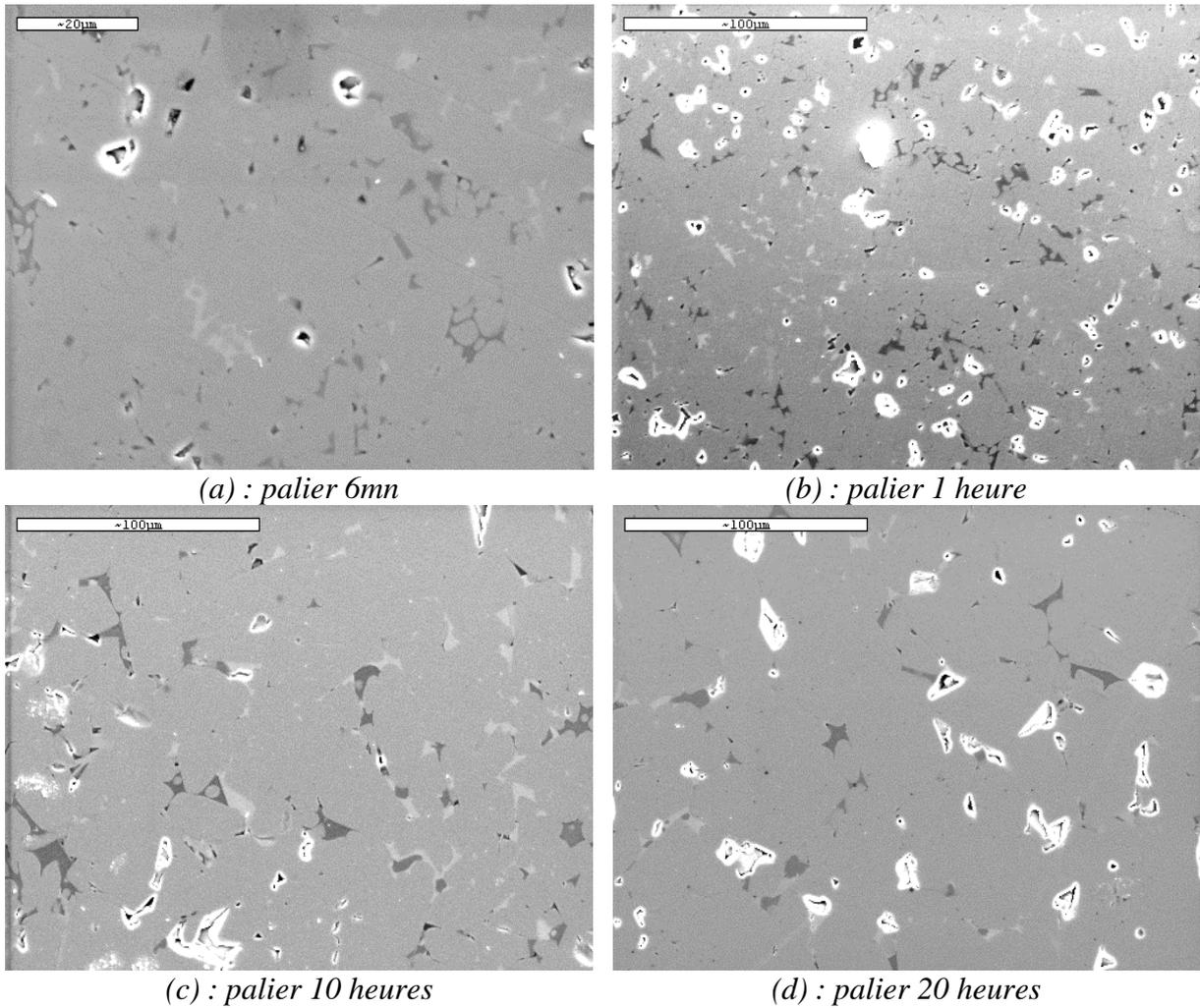
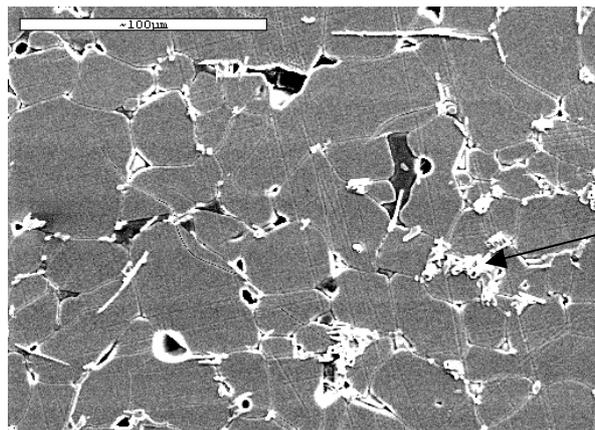


figure 83 : Images MEB à cœur des résonateurs frittés pendant des temps différents



Phase riche en titane,
silicium, lanthane...

figure 84 : Image MEB après révélation thermique des joints de grains (15mn à 1250°C)
pour les résonateurs frittés à 1370°C- 20H

Les différentes analyses EDS globales réalisées à cœur, en fonction du temps de frittage, sont présentées figure 86. On ne constate aucune évolution de composition globale des céramiques en fonction du temps de frittage. Cette composition globale à cœur est relativement proche de la composition attendue présentée dans le tableau 33, aux incertitudes

de mesures près. On rappelle que l'on ne peut pas quantifier le lanthane, ou très mal, quand il est en faible quantité du fait du recouvrement de ses pics d'énergie avec ceux du titane.

III - 1 . b . Observations et analyses en surface :

Les images MEB des surfaces sont présentées figure 85. En surface, on observe deux types de grains. La céramique est essentiellement constituée de gros grains dont la taille augmente avec le temps de frittage et qui semble égale à celle que l'on a pu observer à cœur. Ces plus gros grains seront identifiés par des analyses EDS pointées comme étant des grains soit de la phase ZST, soit de la phase TiO_{2ss} , cette dernière phase, bien que difficilement quantifiable semble apparaître en grande proportion en surface. La quantité importante de cette phase TiO_{2ss} en surface des céramiques est mise en évidence par diffraction des rayons X, comme par exemple dans le diagramme réalisé sur la surface d'un résonateur fritté 20H à 1370°C présenté figure 88.

Entre ces gros grains, une ou des phases secondaires se présentent sous forme de plus petits grains de compositions bien différentes à toutes les phases secondaires que l'on a pu observer à cœur. Ils sont riches surtout en titane, silicium et lanthane. La composition moyenne des différentes analyses EDS pointées sur ses zones, est donnée dans le tableau 32. On peut remarquer, du fait des écarts-type importants sur les mesures, des variations de compositions entre les différentes zones analysées. Il y a pourtant une constante dans les analyses réalisées, c'est le rapport entre les pourcentages atomiques du silicium et celui du lanthane qui est toujours proche de un, alors que ce pourcentage peut varier entre 10 et 30 % selon les analyses réalisées. Le pourcentage de titane peut quant à lui varier de 30 à 50 % selon les analyses, mais il est toujours le composé majoritaire.

Il est notable que les deux autres phases secondaires $TiNiO_3$ et $La_{2/3}TiO_3$ que l'on rencontre à cœur n'ont pas été retrouvées en surface au cours des investigations au MEB.

Les analyses globales, présentées figure 86, réalisées en surface sont donc, du fait des considérations précédentes, différentes de celles réalisées à cœur. En effet, globalement en surface les taux d'étain et de zirconium sont inférieurs, alors que celui du titane est supérieur à ceux analysés à cœur. Il apparaît également des taux non négligeables de nickel, lanthane et silicium. Ceci confirme qu'en surface la phase ZST est moins présente qu'à cœur et qu'il y a des proportions de phases secondaires plus importantes.

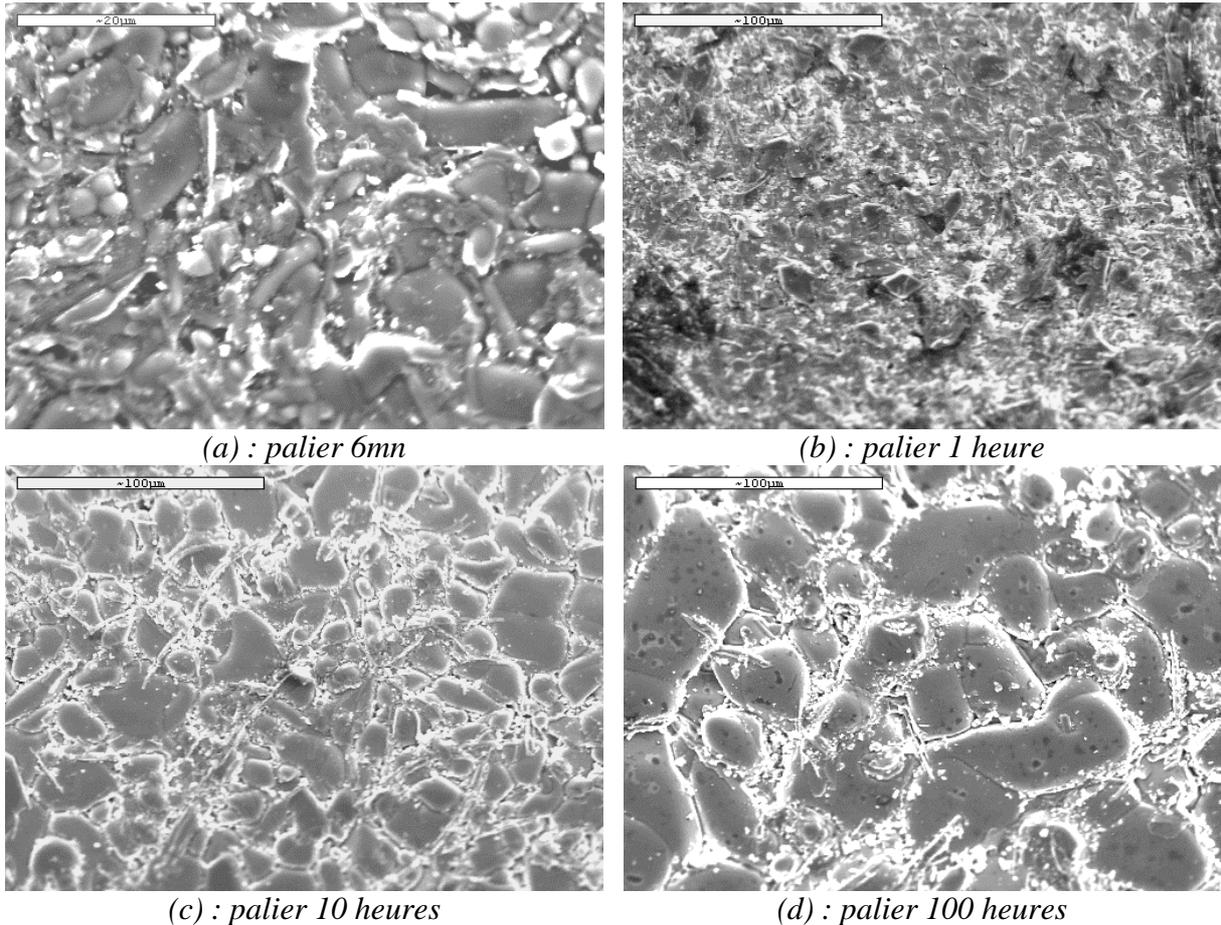
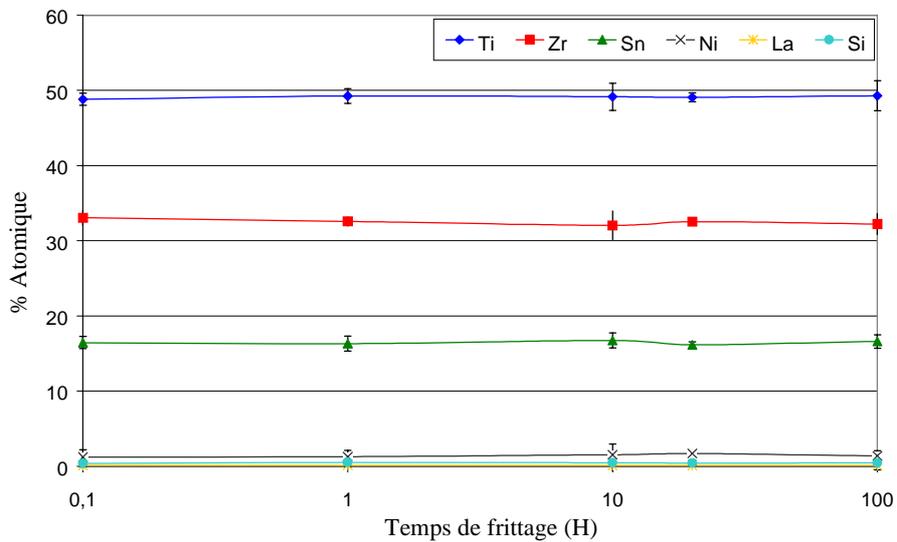
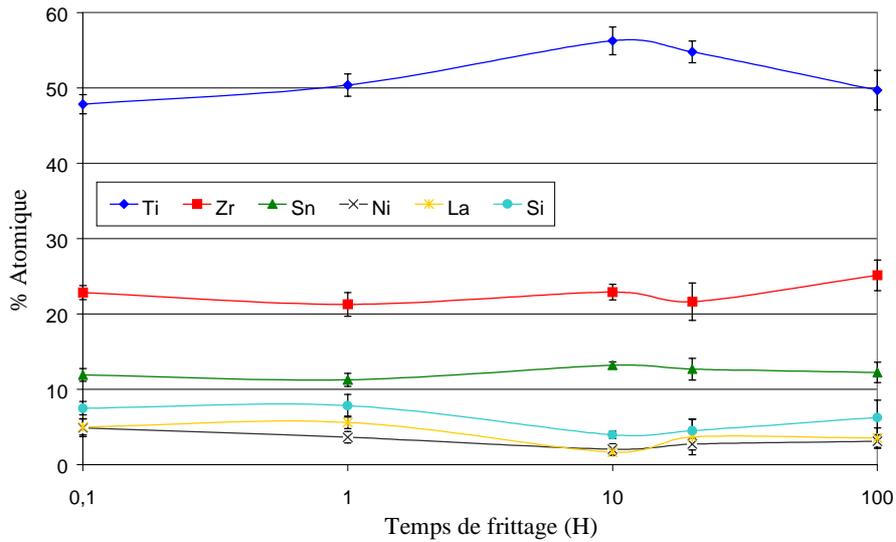


figure 85 : Images MEB des surfaces des résonateurs frittés pendant des temps différents



(a) analyses EDS globale à cœur



(b) analyses EDS en surface

figure 86 : Analyses EDS à cœur et en surface des céramiques frittées à 1370°C pendant différents temps de palier

	Ti	Zr	Sn	Ni	La	Si
Phase observée en surface	37	10	5	9	19	20
σ	8	5	3	3	6	6

tableau 32: Analyse EDS moyenne de la phase riche en titane, lanthane et silicium observée uniquement en surface des céramiques.

III - 2 . Avant et après recuit :

Afin d'essayer d'expliquer l'effet bénéfique d'un recuit, nous avons observé et analysés des résonateurs simplement frittés à 1370°C pendant 20 heures et après recuit de 20 Heures à 1250°C.

III - 2 . a . Observations et analyses en surface :

Les observations au MEB des surfaces des résonateurs avant et après recuits sont présentées figure 87. Ces images font apparaître des différences de microstructure en surface. Avant recuit, on peut reconnaître une structure de grains et joints de grains, alors qu'après le recuit les grains en surface sont à peine discernable, comme « noyés » sous les phases secondaires diffusant en surface par les joints de grains.

Les analyses globales de la surface après recuit, tableau 33, font apparaître des taux de

silicium, lanthane et nickel plus que doublés par rapport à ceux obtenus sur les surfaces juste après frittage. Les analyses pointées confirment la présence d'une phase de composition riche en titane, lanthane, et silicium semblable à celle observée précédemment sur les surfaces non recuites, mais elle semble alors beaucoup plus présente.

Le phénomène de diffusion en surface par les joints de grains de cette phase est constatable lors des essais de révélations thermiques des joints de grains que l'on réalise à la même température que le recuit. Sur la figure 84, on peut constater la présence de petits grains, aux joints de grains de la phase ZST. L'analyse de ces petits grains est semblable à la composition du tableau 32.

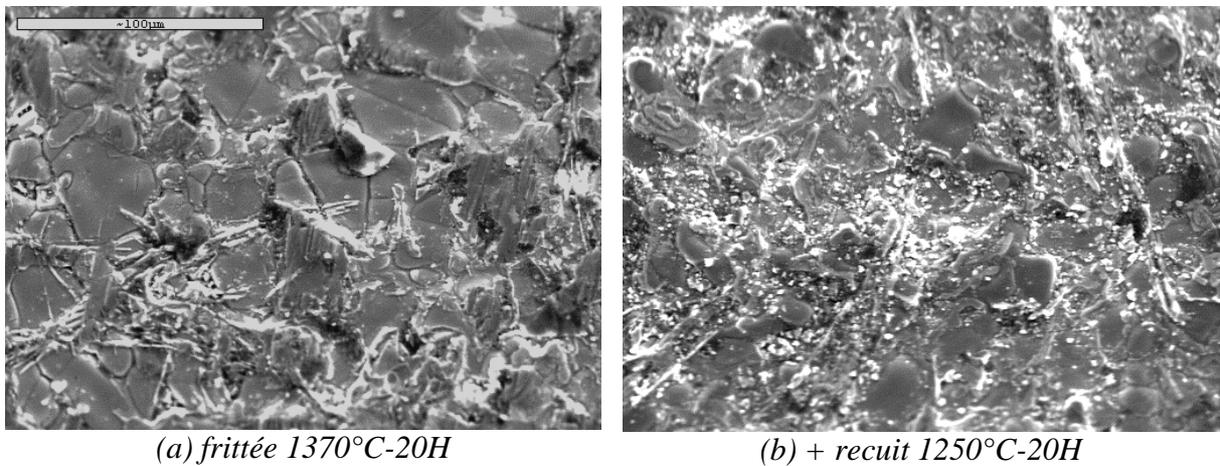


figure 87 : Image MEB des surfaces des céramiques frittées à 1370°C-20H sans et avec recuit

		Ti	Zr	Sn	Ni	La	Si
Analyse attendue	%	49,4	31,6	16,0	1,4	1,3	0,3
Fritté 1370°C-20H analyse à cœur	%	49,1	32,5	16,2	1,7	0,1	0,4
	σ	0,6	0,5	0,4	0,4	0,1	0,3
+ Recuit 1250°C-20H analyse à cœur	%	47,7	33,9	16,4	1,5	0,1	0,3
	σ	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
Fritté 1370°C-20H analyse en surface	%	54,8	21,6	12,7	2,7	3,7	4,5
	σ	1,4	2,5	1,4	0,7	2,4	1,5
+ Recuit 1250°C-20H analyse en surface	%	48,9	15,8	8,4	6,3	10,0	10,6
	σ	1,2	2,5	1,4	1,0	1,8	2,0

tableau 33 : Analyses EDS globales réalisées à cœur et en surface sur les céramiques frittées à 1370°C sans et avec recuit

Les diffractogrammes réalisés sur les résonateurs recuits, figure 88, montrent qu'en surface, il y a à la fois une quantité plus importante de la phase TiO_{2ss} après recuit et l'apparition d'une nouvelle phase. Cette nouvelle phase observée en diffraction des RX est certainement la phase riche en titane, lanthane et silicium. Cependant une telle phase n'est pas répertoriée dans le fichier JCPDF.

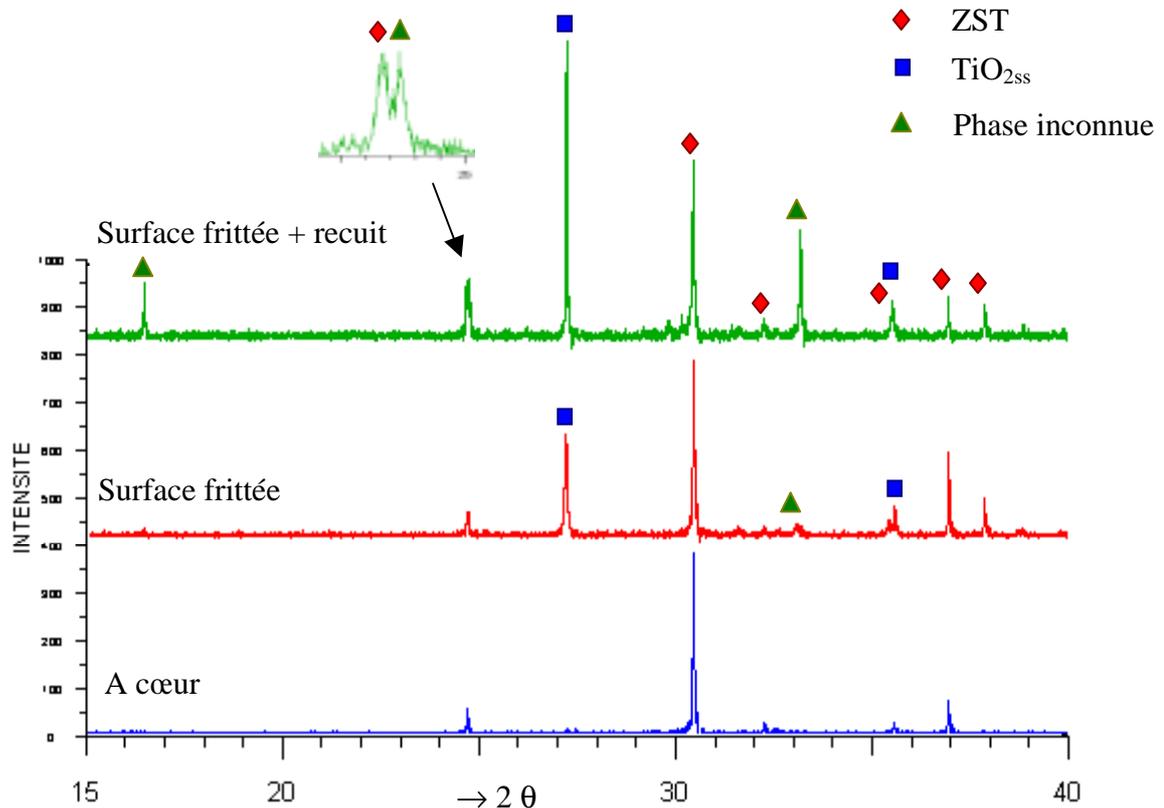


figure 88 : Diffractogrammes des céramiques frittées à 1370°C pendant 20H, à cœur et en surface, et en surface après recuit à 1250°C pendant 20H

Le recuit permet donc une diffusion accrue en surface de la phase secondaire TiO_{2ss} , ainsi que l'apparition en surface d'une, ou de plusieurs phases riches en titane, lanthane, silicium de composition moyenne $Ti_{0,37}Si_{0,2}La_{0,19}Ni_{0,09}Zr_{0,1}Sn_{0,05}O_{1,8}$. Ces modifications en surface ne peuvent être que conséquences de modifications à cœur, soit par une modification de la composition des phases, soit par modification des proportions des phases.

III - 2 . b . Observations et analyses « à cœur » :

Les analyses globales effectuées à cœur sur les céramiques avant et après recuit, tableau 33, montrent une différence sensible du taux de titane qui passe de 49,1% pour les échantillons frittés à 47,7% après recuit, alors qu'au contraire les taux de zirconium et d'étain

sont très légèrement supérieures après recuit. Ceci nous amène à penser que la phase $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ pourrait être moins présente à cœur après recuit.

Les analyses des compositions de chaque phase secondaire et de la phase ZST à cœur avant et après recuit sont données dans le tableau 34. On constate que les phases secondaires ne changent pas de compositions après le recuit. La composition de la phase ZST semble très légèrement modifiée, le taux de titane dans la phase passant en moyenne de 47,3% à 46,7% après recuit. Cependant cet écart n'est pas très significatif compte tenu de l'incertitude de la mesure. Néanmoins une petite variation de composition de la phase ZST pourrait expliquer les légères variations du coefficient τ_f après recuit, celui-ci étant très lié à la composition de la phase ZST.

		Ti	Zr	Sn	Ni	La	Si	Phase
Avant recuit	%	47,3	35,0	17,3	0,4	-	-	ZST
	σ	0,6	0,5	0,4	0,2			
Après recuit	%	46,7	35,5	17,4	0,4	-	-	
	σ	0,6	0,5	0,4	0,3			
Avant recuit	%	78,4	10,8	10,1	-	-	0,7	$\text{TiO}_{2\text{ss}}$
	σ	4,1	0,9	3,6			0,4	
Après recuit	%	77,9	10,8	10,7	-	-	0,6	
	σ	1,9	0,8	1,0			0,4	
Avant recuit	%	48,1	2,3	2,3	47,3	-	-	TiNiO_3
	σ	1,0	0,3	0,3	1,0			
Après recuit	%	48,0	2,7	3,1	48,0	-	-	
	σ	0,4	0,3	0,3	0,5			
Avant recuit	%	58,3	-	-	2,9	38,8	-	$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$
	σ	0,6			0,5	1,3	-	
Après recuit	%	58,4	-	-	3,1	38,5	-	
	σ	0,5			0,8	1,0		

tableau 34 : Compositions moyennes, déterminées par analyses EDS, des phases secondaires rencontrées à cœur dans les résonateurs frittés à 1370°C sans et avec recuit

De nombreuses images MEB ont été traitées de façon à quantifier les phases en présence à cœur des résonateurs, avant et après recuit. Afin de pister une éventuelle migration vers la surface de certaines phases nous avons séparé les images prises à la proche périphérie de la surface, soit une zone de 500 μm sous la surface, et celles prises plus proches du centre. Les résultats de l'analyse d'image sont donnés dans le tableau 35.

Phases	ZST	TiO ₂ ss + TiNiO ₃	La _{2/3} TiO ₃	ZST	TiO ₂ ss + TiNiO ₃	La _{2/3} TiO ₃	
Fraction volumique (%)	96,0	3,2	0,8	98,2	1,5	0,3	Avant recuit
Ecart type σ (%)	1,3	1,4	0,3	3,1	0,9	0,3	
Fraction volumique (%)	96,0	2,8	1,2	94,4	3,4	2,1	Après recuit
Ecart type σ (%)	2,6	1,1	0,5	2,1	0,8	0,9	
	centre			périphérie			

tableau 35 : Quantification par analyse d'images des phases présentes à cœur dans les résonateurs frittés à 1370°C avant et après recuit, au centre et en périphérie

Les quantités de phases secondaires et de la phase principale ZST plus au centre des résonateurs semblent sensiblement égales avant et après recuit. En revanche, après recuit il apparaît que les quantités de phases secondaires par rapport à la phase ZST sont plus importantes en périphérie après recuit. Ceci conforte l'idée que le recuit favorise la migration de certaines phases secondaires à la surface des résonateurs.

On peut donc penser que les changements de microstructure, surtout en surface, produits par le recuit à 1250°C sont corrélés à l'amélioration du facteur de qualité des résonateurs. En effet, la phase TiO₂ss qui « parasite » les résonateurs peut avoir moins d'influence en surface que répartie en plus grande quantité dans tout le volume des résonateurs.

De plus on peut faire une analogie avec les résonateurs ZST dopé avec du fer. Il est admis que des ajouts de Fe₂O₃ supérieurs à 0,5% en masse détériorent le facteur de qualité des résonateurs ZST quand le fer est réparti dans toute la phase ZST. Cependant Wakino⁶³ a montré que des ajouts complémentaires de nickel permettent de former aux joints de grains des phases secondaires de type spinelle avec le nickel et le fer permettant ainsi de retirer les Fe³⁺ des grains de ZST et de restituer de bonnes propriétés diélectriques. On peut donc penser, par exemple dans le cas de matières premières broyées avec des billes zircon, que le silicium,

que l'on ne peut quantifier par analyses EDS à cœur des résonateurs, est réparti en très faible quantité dans tous les grains de la phase ZST. Après recuit il se retrouve combiné dans une phase riche en titane, silicium et lanthane et diffuse en surface des céramiques, étant alors éliminé des grains de la phase ZST, ce qui pourrait avoir pour conséquence d'améliorer le facteur de qualité des résonateurs. Ces phases diffusant en surface pendant le recuit à 1250°C sont certainement le résultat de phénomène de démixtions. Elles sont « solubles » à 1370°C et moins à 1250°C.

IV - CONCLUSIONS SUR LE FRITTAGE :

Nous avons mis en évidence que l'influence des conditions de frittage sur les propriétés diélectriques était de moindre importance vis à vis de celle d'un recuit à 1250°C.

Les valeurs des densités et des constantes diélectriques des résonateurs ne sont pas influencées par les conditions de frittage à 1370°C, ni de recuit. Nous avons obtenu pour tous les résonateurs issus du mélange de poudres du lot D8, des densités de $5,26 \pm 0,01$ et des valeurs de constante diélectrique autour de $37,4 \pm 0,3$ quels que soient les essais de frittage réalisés, même pour les frittages les plus courts et les plus rapides.

Les facteurs de mérite et les coefficients de stabilité τ_f semblent légèrement influencés par les conditions de frittage. Plus le frittage est court ou rapide et plus le facteur de mérite diminue pouvant atteindre des valeurs autour de 32000 GHz, alors qu'un maximum autour de 43600 GHz peut être obtenu avec un temps de palier de 10 heures à 1370°C. Le coefficient τ_f a lui aussi tendance à diminuer avec des frittages courts ou rapides pouvant atteindre -9 ppm/°C, alors que pour des temps de palier supérieurs à 10 heures les valeurs sont autour de 0 ± 2 ppm/°C.

Quoi qu'il en soit, un recuit à 1250°C de 20 heures aura un effet très bénéfique sur les facteurs de mérite QF et les coefficients de stabilité τ_f . En effet, après recuit, les facteurs de mérite sont compris autour de 50000 ± 2000 GHz quel que soit le cycle de frittage initial et les valeurs initiales de ces facteurs après frittage. Le recuit a un effet modérateur sur les coefficients de stabilité τ_f , augmentant les plus négatifs et diminuant légèrement les plus grands. On obtient des valeurs de τ_f comprises entre 0 et -4 ppm/°C pour tous les essais réalisés après recuit quel que soit le cycle initial de frittage.

Les recuits à des températures comprises entre 1250 et 1275 °C auront donc cet effet bénéfique de réduire les pertes diélectriques, alors que des recuits à des températures supérieures ou des temps de frittage très longs ne modifient pas ces pertes. En revanche un recuit à une température inférieure aura un effet catastrophique en augmentant considérablement les pertes.

L'effet du recuit peut s'expliquer par des modifications de microstructure observées avant et après recuit. Le recuit permet en effet à deux phases secondaires de diffuser en surface des échantillons. La phase $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ qui est présente aussi à cœur se retrouve après recuit en quantité beaucoup plus importante en surface. Une phase riche en titane, silicium, lanthane de composition proche de $\text{Ti}_{0,37}\text{Si}_{0,2}\text{La}_{0,19}\text{Ni}_{0,09}\text{Zr}_{0,1}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_{1,8}$ qui est présente seulement en surface des résonateurs se retrouve, elle aussi, en quantité beaucoup plus importante en surface après recuit.

Il est possible que cette phase puisse se former pendant le recuit à 1250°C si la solubilité de certains cations, dont la présence dans la phase principale ZST est néfaste du point de vue des pertes diélectriques, est moins grande à 1250°C qu'à 1370°C. Les hypothèses communément admises et supposant que pendant le recuit des phénomènes de relaxation de contraintes internes et de défauts permettraient de diminuer les pertes diélectriques, ne peuvent suffire alors à expliquer l'effet incriminé puisque des recuits à 1250°C permettent d'améliorer le facteur de qualité, mais pas des recuits à plus hautes températures ou des temps plus long de frittage à 1370°C. En revanche, la détérioration du facteur de qualité par des recuits à plus basses températures est plus difficilement explicable. Il se pourrait que des phases secondaires précipitent mais ne puissent diffuser en surface et être ainsi éliminées de la céramique massive, car la température est trop faible. Elles participeraient alors aux propriétés de volume des résonateurs en augmentant les pertes diélectriques. Une étude de la compréhension de tels phénomènes pourra être menée par la suite.

CHAPITRE HUITIÈME :
ETUDE DES RESONATEURS $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$
STABILISES AU NICKEL

Dans un futur proche, l'intérêt du marché des matériaux céramiques pour résonateurs hyperfréquences portera sur de nouveaux matériaux de constante diélectrique ϵ supérieure à 50, caractérisés par un bon facteur de qualité Q, des facteurs de mérite de l'ordre de 30000 à 40000 GHz à 10 GHz seraient souhaités, et un coefficient de stabilité en température τ_f proche de 0 ppm/°C ou ajustable.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques hyperfréquences de la phase $La_{2/3}TiO_3$ stabilisée par du nickel. Cette phase a été observée lors de l'investigation des phases secondaires dans le matériau ZST. Elle nous a paru être une piste à ne pas négliger au vu des résultats des propriétés diélectriques de la composition particulière réalisée, voir le paragraphe *Propriétés diélectriques des phases secondaires* : page 121.

I - ETAT DE L'ART :

$La_{2/3}TiO_3$ pure est une phase pérovskite «instable» à cause du taux important de lacunes présentes sur le sous réseau cationique A. Cette composition n'apparaît pas dans le diagramme de phase binaire $TiO_2-La_2O_3$, figure 89, proposé par MacChesney et Sauer⁶⁴. Abe *et al*⁶⁵ ont pour la première fois mis en évidence des phases $La_{2/3}TiO_{3-\delta}$ avec $0,007 < \delta < 0,079$, par frittage sous pression d'oxygène réduite. C'est travaux ont permis d'établir la fiche JCPDF 26-0827 qui nous servira de référence et de montrer qu'il existe une mise en ordre sur le sous réseau A de la pérovskite entre les cations La^{3+} et les lacunes entraînant une surstructure de la maille pérovskite qui est doublée selon l'axe c. Cependant, la présence d'ions Ti^{3+} dans la structure a pour conséquence l'existence de propriétés conductrices. Belous *et al*⁶⁶ ont réussi à stabiliser la structure avec du du sodium et lithium. Les céramiques ainsi préparées sont alors de bons conducteurs ioniques⁶⁷.

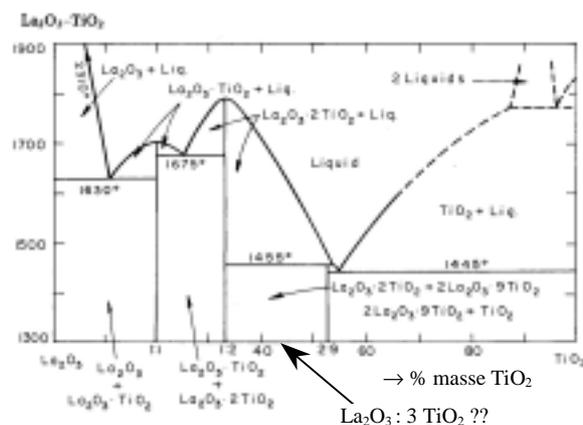


figure 89 : diagramme de phases⁶⁴ $TiO_2 - La_2O_3$

D'autres éléments permettant de stabiliser la phase $La_{2/3}TiO_3$ avec de bonnes caractéristiques diélectriques ont été mis en évidence, tels Ca, Sr, Pb^{68} , ou Sc, Cr, Al^{69} ou encore Nb^{70} . Le système $(1-x)La_{2/3}TiO_3 : xLaAlO_3$ qui a été le plus étudié pour ses propriétés diélectriques en hyperfréquence ^{71, 72, 73}.

La stabilisation de $La_{2/3}TiO_3$ par du nickel ne semble pas avoir déjà été étudiée. Nous avons donc recherché le taux de nickel optimum pour stabiliser cette phase et obtenir les meilleures propriétés diélectriques hyperfréquences.

II - PREPARATION DU MELANGE, BROUAGE :

Les précurseurs, les poudres d'oxydes TiO_2 , La_2O_3 , et NiO , ont été pesés selon les proportions stœchiométriques des compositions $(1-x)La_{2/3}TiO_3 : xTiNiO_3$ (avec $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1$ et 0.15). L'oxyde de lanthane ayant tendance à se transformer en hydroxyde en présence de l'humidité ambiante, cette poudre a été traitée à $850^\circ C$ pendant une heure, puis gardée en dessiccateur. La pureté cristallographique de cet oxyde est vérifiée avant chaque pesée. Pour chaque composition 50g de mélange de poudres ont été préparés.

La procédure de mélangeage et de broyage n'a pas encore été optimisée, mais nous nous sommes basés sur nos acquis pour la définir. En effet, au vu des courbes de zêtamétrie, rappelées figure 90, le mélange de chaque poudre ne semble pouvoir être réalisé qu'en milieu basique à un pH supérieur à 11.

Le mélangeage et le broyage ont donc été réalisés grâce à un attritor de laboratoire et des billes en zircon, en milieu aqueux à un pH de barbotine contrôlé entre 11 et 11,5 avec une solution d'ammoniaque. La charge en solide des barbotines préparées est d'environ 30%. Des temps de broyage de une heure ont été adoptés pour chaque composition. Les détails de la configuration des attritions sont rappelés dans le tableau 36.

Attritor de laboratoire	Bol téflon de 450 mL
Billes de broyage	zircon SEPR ER120S, 0,8-1,25mm, ~ 750g
Poudres	50g
Liquide dispersant	~ 120 mL, solution aqueuse d'ammoniaque $11,5 < pH < 12$

tableau 36 : Configuration du broyage par attrition des compositions $La_{2/3}TiO_3$

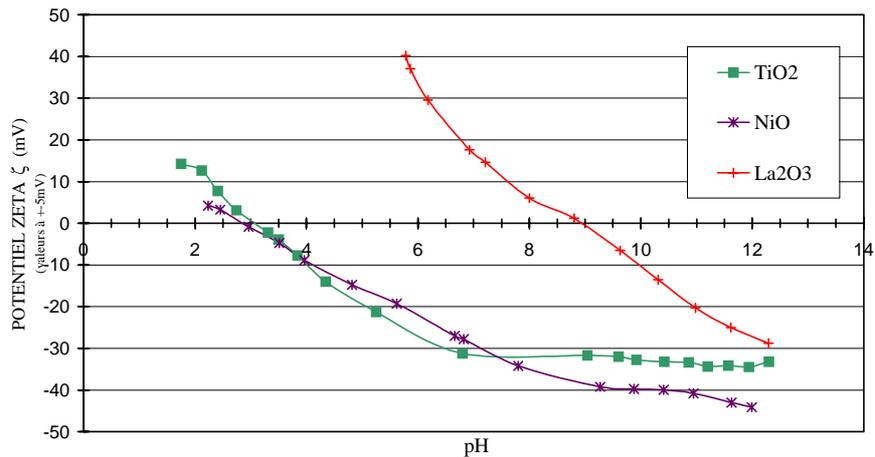


figure 90 : Courbes de zétamétrie en fonction du pH pour les trois oxydes utilisés

La barbotine récupérée est séchée sous épi radiateurs dans des plats en porcelaine, puis désagglomérée au mortier.

III - CHAMOTTAGE :

Le chamottage est absolument nécessaire pour ces compositions. Quelques essais de réalisation de résonateurs avec des poudres non chamottées ont conduit à des pièces céramiques présentant de larges fissures.

Ceci vient du fait qu'au cours du processus de mélangeage-broyage en milieu basique l'oxyde de lanthane La_2O_3 se transforme totalement en hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$, comme le prouve le diffractogramme du mélange de poudres non chamottée figure 93. Il s'en suivra alors une perte de masse de 8,5%, que l'on mesure par ATG, figure 91. Cette perte de masse correspond à la perte de masse théorique de la transformation de l'hydroxyde de lanthane en oxyde de lanthane pour la composition $x = 0,03$. On peut alors supposer qu'il s'agit d'une perte d'eau : $La(OH)_3 \rightarrow 1/2 La_2O_3 + 3/2 H_2O$. C'est l'évacuation de cette eau qui provoquera des fissures dans la céramique. La courbe d'ATG-ATD, montre que cette perte d'eau se fait en trois étapes. Elle est complètement achevée à $850^\circ C$.

Un chamottage à une température d'au moins $850^\circ C$ sera alors absolument nécessaire à la réalisation des pièces frittées. A partir de cette température il n'y a plus de perte de masse.

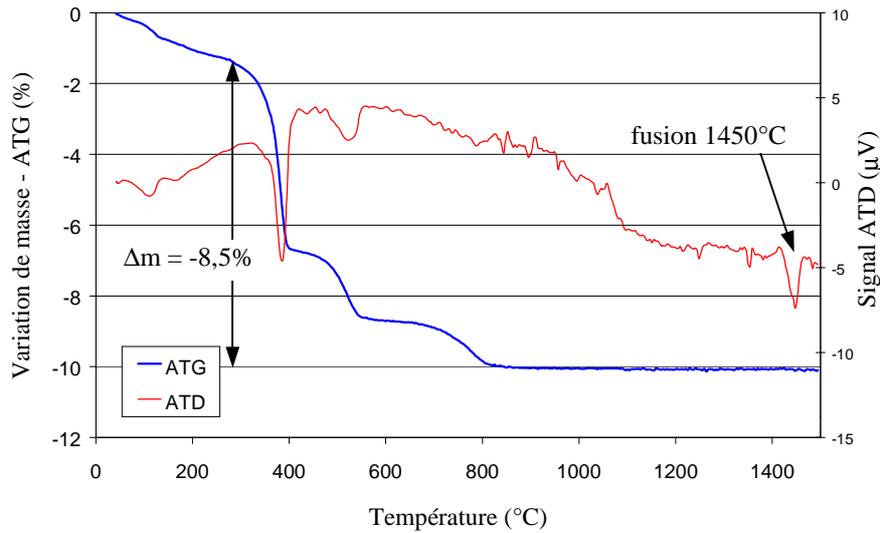


figure 91 : Courbe ATG-ATD pour le mélange de poudre de composition $x = 0,03$

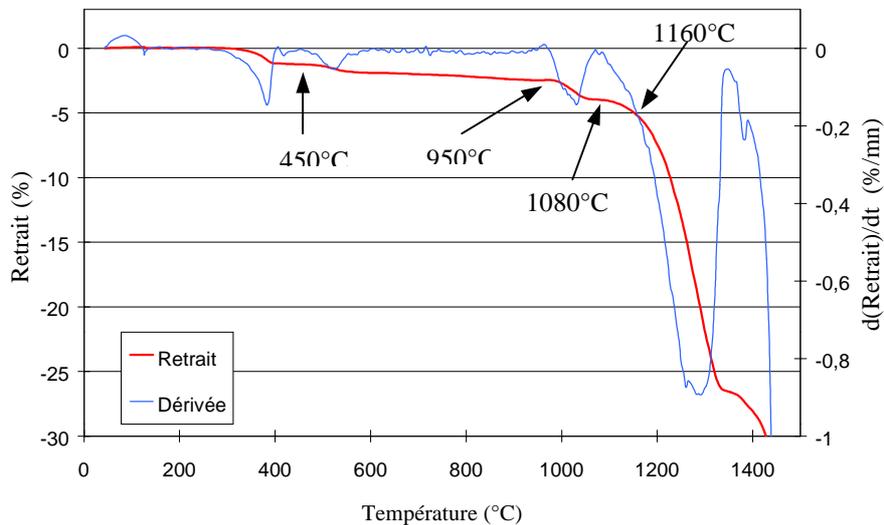


figure 92 : Courbe dilatométrique pour la composition $x=0,03$ non chamottée

La courbe dilatométrique, figure 92, enregistrée à partir du mélange de poudres non chamotté pour la composition $x = 0,03$, présente plusieurs phénomènes de légers retraits avant de début de la densification. Ils sont des indices de réactions en voie solide. Afin d'identifier ces réactions, nous avons préparé plusieurs chamottages, à différentes températures pendant une heure. Les chamottes ont été analysées par diffraction des RX. Les diagrammes sont présentés figure 96 :

- Le mélange de poudres non chamotté est constitué d'oxyde de titane anatase TiO_2 et d'hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$. L'oxyde de nickel NiO est en trop faible proportion pour être détecté.

- Après chamottage à 450°C, l'oxyde de titane TiO_2 est le seul composé identifiable, quelques pics de faible intensité et larges doivent correspondre à la phase de lanthane LaOOH (fiche 19-656) plus ou moins amorphe. Ceci correspond avec les observations ATG-ATD, puisqu'à cette température a eu lieu une première perte de masse qui peut correspondre à la réaction : $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$
- Après chamottage à 950°C, la phase $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ s'est formée. Il reste encore un peu d'oxyde de titane TiO_2 , toujours sous la forme anatase, qui est en excès dans la composition réalisée par rapport à cette phase $\text{La}_2\text{O}_3 : 2\text{TiO}_2$.
- Après chamottage à 1080°C, l'oxyde de titane a totalement réagi avec $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour donner un mélange des deux phases $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.
- Ce n'est qu'après chamottage à 1160°C, que la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ apparaît. A ce stade on a un mélange des trois phases $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ et $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

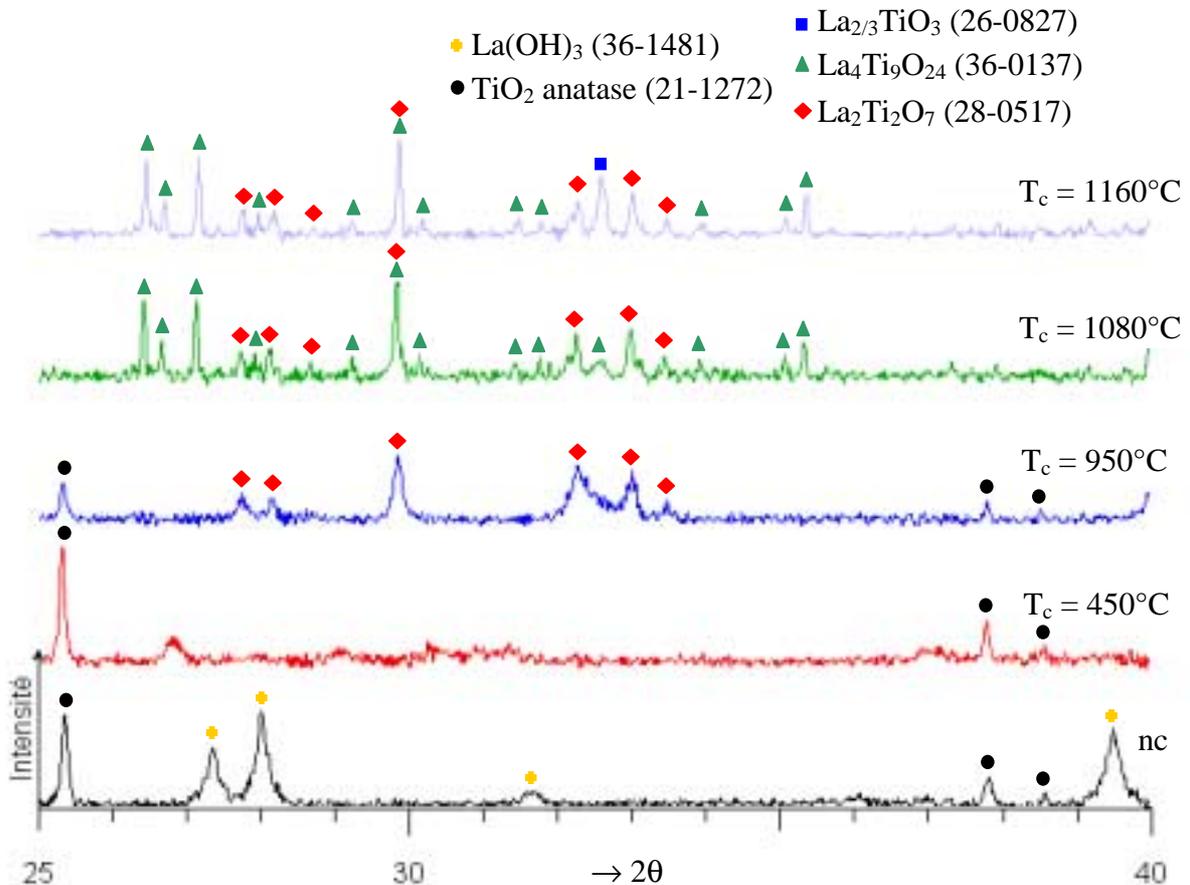


figure 93 : Diffractogrammes de la composition $x=0,03$, du mélange de poudre non chamottée et des chamottes à différentes températures

Nous avons donc décidé, dans un premier temps, de chamotter nos différentes compositions 5 heures à 1160°C. Après chamottage les poudres sont désagglomérées au mortier. Une étude de l'influence de la température de chamottage sur les propriétés diélectriques sera nécessaire.

IV - FRITTAGE :

Les courbes dilatométriques des différentes compositions réalisées ont été enregistrées afin de déterminer les températures de frittage. Quelques-unes sont présentées figure 94.

Quelles que soient les compositions, les courbes atteignent un palier aux alentours de 20% de retrait, après une phase initiale de densification. Ces paliers sont assez courts, environ 50°C pour la composition $x = 0,01$ et 30°C pour $x = 0,1$. Ensuite le retrait semble reprendre. Il s'agit en fait de l'écrasement des pastilles par le palpeur du dilatomètre, que l'on peut attribuer à l'apparition d'une phase liquide. La température où apparaît la fusion est fonction du taux de nickel. Elle diminue quand x augmente. Pour la composition $x = 0,01$ la fusion commence pour une température de 1450°C. Ceci correspond bien aux températures de fusion données dans le diagramme de phase, figure 89, de 1455°C pour la phase $La_2Ti_2O_7$ et de 1445°C pour $La_4Ti_9O_{24}$.

Nous avons donc décidé de choisir comme température de frittage la température où le début du palier de densification est atteint. Cette température, elle aussi, diminue quand le taux de nickel ajouté x augmente. Ces températures, ainsi définies, sont données dans le tableau 37.

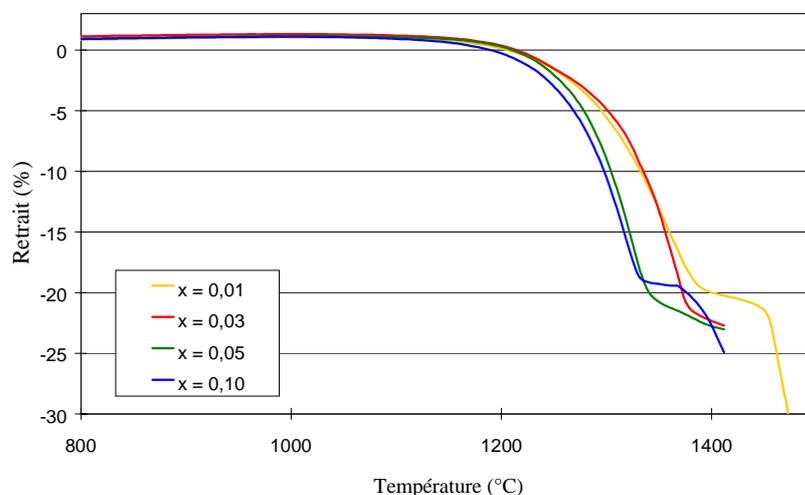


figure 94 : Courbes dilatométriques réalisées pour différentes compositions chamottées à 1160°C-5H

V - PROPRIETES DIELECTRIQUES HYPERFREQUENCES :

Les propriétés diélectriques hyperfréquences des différentes compositions réalisées sont données dans le tableau 36.

x	Température de frittage (°C)	Densité	Constante diélectrique ϵ_r	Facteur de qualité Q	Fréquence de résonance F (GHz)	Facteur de mérite QF (GHz)	Coefficient de stabilité τ_f (ppm/°C)
0,01	1380	5,31	51,4	440	3,55	1563	24,7
0,02	1377	5,30	63,3	1884	3,30	6212	21,8
0,03	1375	5,30	69,4	5503	3,08	16966	18,4
0,05	1360	5,28	59,6	4574	3,25	14866	21,5
0,075	1350	5,28	58,0	4479	3,36	15049	22,6
0,15	1340	5,26	53,3	3762	3,44	12956	21,3

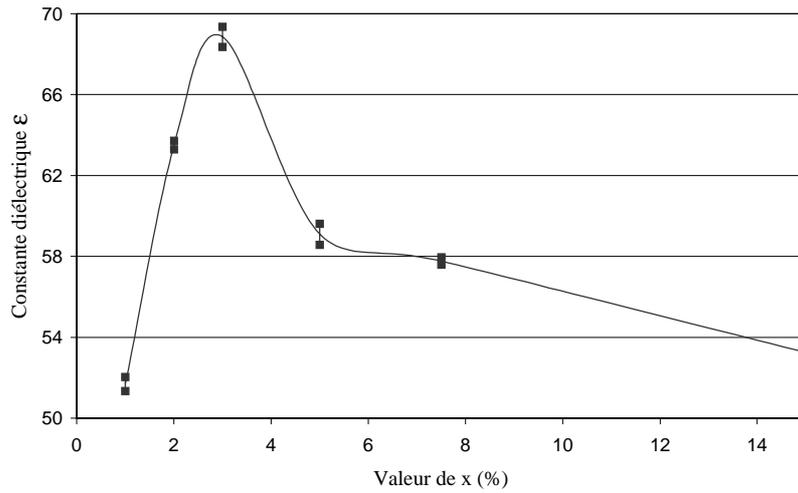
tableau 37 : Propriétés des résonateurs réalisés

Les valeurs des constantes diélectriques, figure 95a, sont comprises entre 50 et 70. Elles augmentent dans un premier temps, passent par un maximum très marqué pour la composition $x = 0,03$ avec une valeur $\epsilon = 70$, puis elles diminuent.

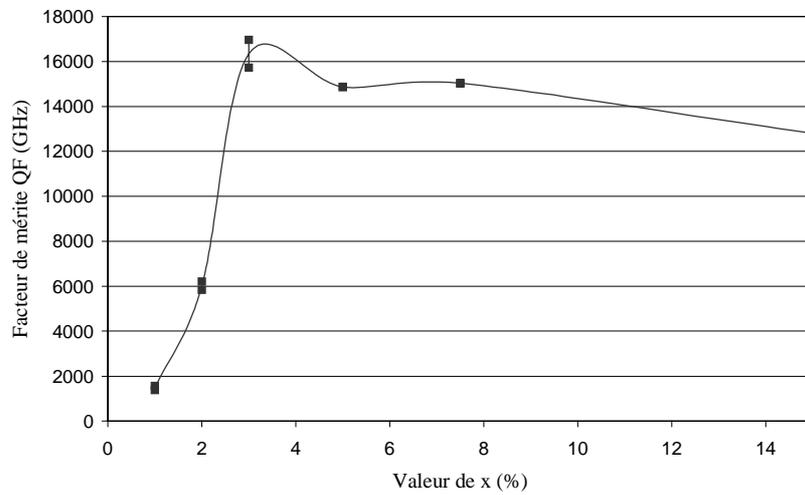
Le comportement du facteur de mérite QF, figure 95b, est sensiblement équivalent. Les valeurs de QF augmentent brusquement jusqu'à un maximum de 17000 GHz pour la composition $x = 0,03$. Ensuite elles diminuent moins sensiblement.

Le coefficient τ_f , figure 95c, semble moins sensible vis à vis de la composition. Les valeurs en sont toutes comprises entre 18 et 25 ppm/°C. Elles diminuent légèrement pour les taux x les plus faibles, avec un minimum pour la composition $x = 0,03$. Ensuite, pour les plus grands x , le coefficient τ_f semble stable autour de la valeur 22 ppm/°C.

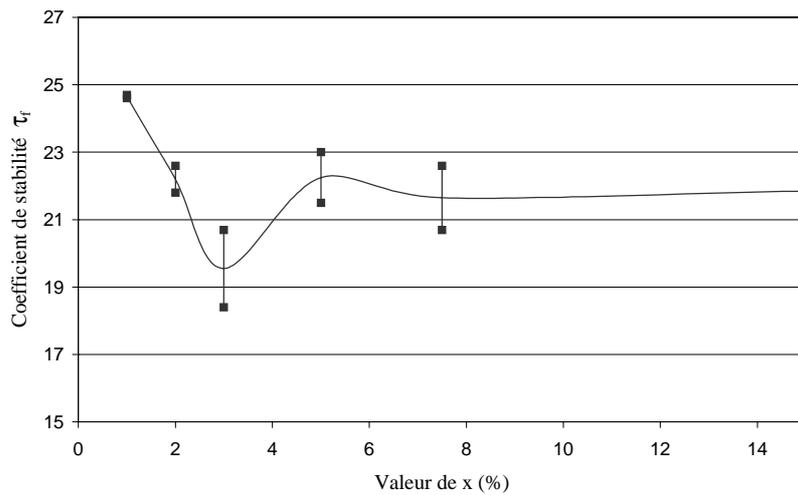
Il est remarquable que la composition $x = 0,03$ présente à la fois un maximum pour ϵ et QF et un minimum pour τ_f . Cette composition $\langle La_{0,647}Ni_{0,03}TiO_3 \rangle$ possède des propriétés diélectriques intéressantes avec $\epsilon = 69,4$, $Q = 5500$ à 3,1 GHz et $\tau_f = 18$ ppm/°C, observées sans qu'aucun paramètre technologique n'ait encore été complètement optimisé.



(a) : Evolution des constantes diélectriques,



(b) : Evolution des facteurs de mérite QF mesuré à 3 GHz



(c) : Evolution des coefficients τ_f

figure 95 : Evolution des propriétés diélectriques hyperfréquences des compositions $La_{2/3(1-x)}Ni_xTiO_3$ en fonction de x

VI - OBSERVATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES :

VI - 1 . Diffraction des RX:

Les diffractogrammes réalisés sur les résonateurs frittés sont présentés figure 96. Ils permettent de mettre en évidence la formation d'une phase isomorphe de $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, par rapprochement avec la fiche JCPDF 26-0827, dès la composition $x = 0,01$. Pour cette composition les phases La_2TiO_7 (fiche 28-0517) et $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (fiche 36-0137) sont également présentes. Ensuite, pour la composition $x = 0,02$, on remarque que la phase La_2TiO_7 a pratiquement disparu. Elle n'est plus présente pour les compositions plus riches en nickel, alors qu'il y a toujours coexistence de la phase $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ avec $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

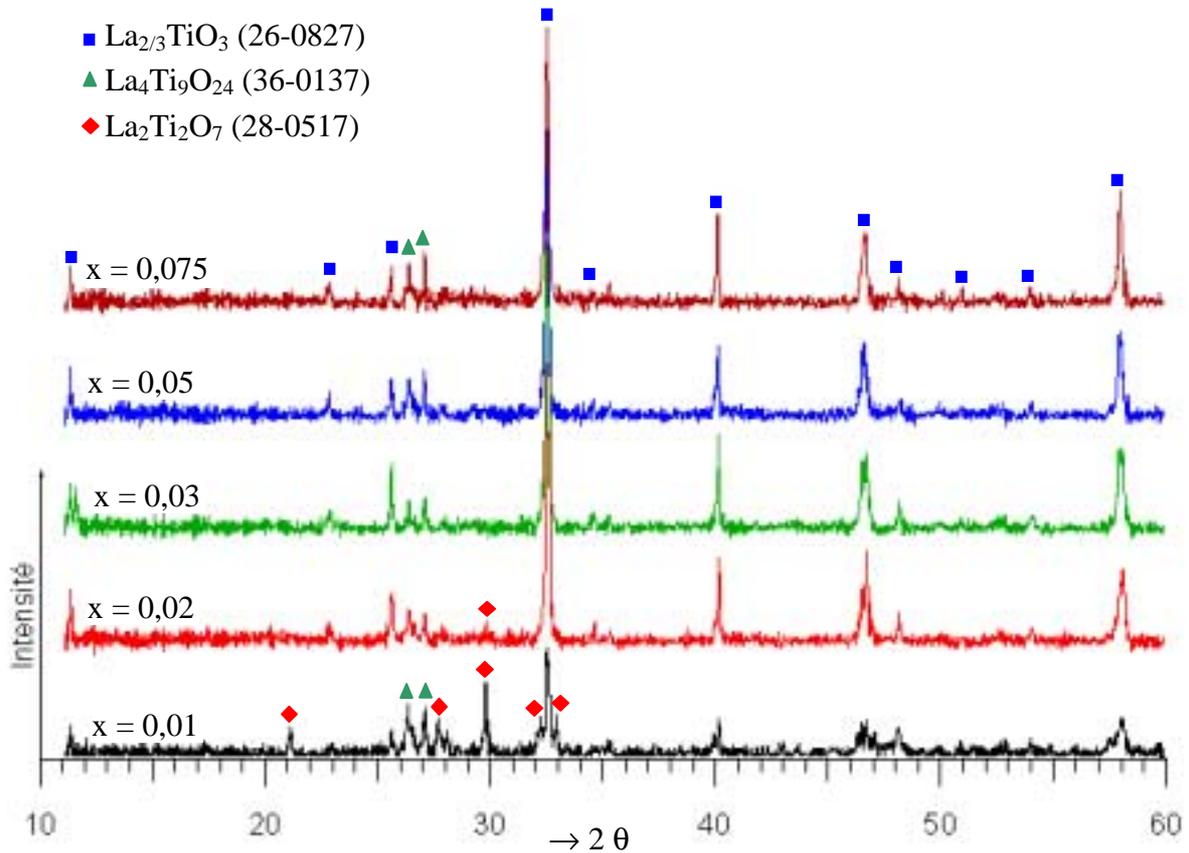


figure 96 : Diffractogrammes de rayons X réalisés sur les résonateurs frittés

Nous pouvons remarquer, de par la présence de la raie de surstructure à $11,4^\circ$, qu'il y a effectivement une mise en ordre entre les lacunes et les atomes de La sur le sous réseau A de la pérovskite.

VI - 2 . Observations MEB et analyses :

Les observations au microscope électronique à balayage réalisées sur la composition $x = 0,03$, figure 97, ainsi que les analyses EDX présentés dans le tableau 38 montrent bien la coexistence de ces deux phases. En effet, la phase $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ apparaît sur les images avec un niveau de gris plus sombre que la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$. On peut alors remarquer que les grains des deux phases sont bien répartis dans toute la céramique et sont de tailles similaires entre 2 et 5 μm .

Les analyses EDX globales sont conformes à la composition réalisée. Les différentes étapes technologiques n'ont donc pas influé sur la composition de départ. Les analyses pointées réalisées respectivement sur les deux phases montrent que le nickel semble n'être que très peu présent dans la phase $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, le pourcentage atomique moyen mesuré de 0,5% est vraiment à la limite de détection. En revanche, il est nettement détectable dans la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, avec un taux d'environ 2,2%. C'est donc bien le nickel qui permet la stabilisation de cette phase.

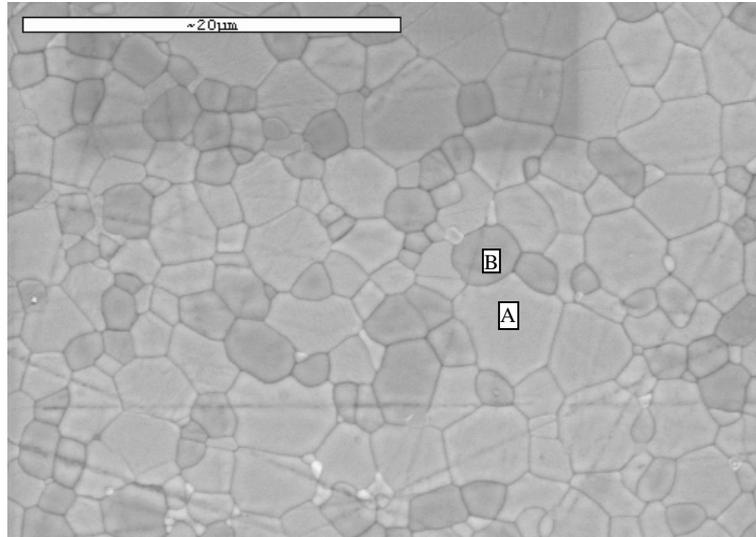


figure 97 : Image MEB, réalisée en électrons secondaires, pour la composition $x=0,03$ révélée thermiquement
[A] : phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, [B] : phase $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$

		Ti	La	Ni	Ti/La	Phase
Composition réalisée	%	59,64	38,57	1,79	1,55	
Analyses globales	%	59,40	38,62	1,98	1,54	
	σ	0,55	0,35	0,42	0,02	
Zone sombre [B]	%	67,41	32,05	0,54	2,10	$La_4Ti_9O_{24}$
	σ	0,94	0,69	0,32	0,07	
Zone claire [A]	%	57,01	40,76	2,23	1,40	$La_{2/3}TiO_3$
	σ	0,62	0,35	0,39	0,03	

tableau 38 : Analyses EDX globales et pointées réalisées sur les zones [A] et [B] de l'image MEB, pour la composition $x = 0.03$, moyennes en % atomique et écart type

VII - DISCUSSION :

Nous avons réalisé des compositions du type $(1-x)La_{2/3}TiO_3 : xTiNiO_3$, espérant que le nombre de lacunes sur le sous réseau A diminuerait avec x croissant, ce qui pourrait stabiliser la structure. Les analyses EDX réalisées sur la phase $La_{2/3}TiO_3$ ont tendance à nous faire croire que le nickel se substitue au titane. En effet, la composition de cette phase est, dans le cas de la composition $x = 0,03$, $La_{0.689}Ni_{0.038}Ti_{0.964}O_3$. Le nickel et le titane ne peuvent prendre que la coordinence 6. Comme nous avons $Ni + Ti = 1.002 \pm 0.017$, cela induit qu'ils occupent l'ensemble des sites du sous réseau cationique B de la pérovskite. Le nombre de lacunes sur le sous réseau cationique A diminue bien, passant de $1/3$ à $0,311$. Nous pouvons également remarquer que l'équilibre des charges est parfait avec tous les ions titane possédant la valence 4 et l'ensemble des sites oxygène occupés.

Le titane est alors en excès dans la composition initiale réalisée, par rapport à la phase $La_{2/3}TiO_3$, favorisant la formation de la phase $La_4Ti_9O_{24}$ plus riche en titane. En effet, on a un rapport Ti/La de 1,5 pour $La_{2/3}TiO_3$ et de 2,25 pour $La_4Ti_9O_{24}$. Il nous faudra donc, lors de la poursuite de cette étude, revoir nos compositions de départ selon un schéma de compositions du type $La_{2/3(1+x)}Ti_{1-x}Ni_xO_3$ et plus particulièrement une formulation telle $La_{0.69}Ni_{0.04}Ti_{0.96}O_3$ de façon à essayer d'éliminer la phase $La_4Ti_9O_{24}$ afin d'obtenir des propriétés diélectriques encore meilleures.

En effet, la phase $La_4Ti_9O_{24}$ possède une permittivité relative de $\epsilon_r = 37$, voir le tableau 39, inférieure à celle obtenue pour la composition $x = 0,03$. On peut alors expliquer l'évolution de la constante diélectrique avec x , figure 95a. Dans un premier temps, l'ajout croissant de nickel favorise l'apparition de la phase $La_{2/3}TiO_3$, jusqu'à une valeur de $x = 0,03$. En conséquence, ϵ augmente puisque les deux autres phases présentent des valeurs

de ϵ inférieures. Ensuite, plus x augmente, plus le titane se trouve en excès, favorisant alors une proportion plus grande de la phase $La_4Ti_9O_{24}$ par rapport à $La_{2/3}TiO_3$, avec pour conséquence une diminution de la valeur de la constante diélectrique de la céramique.

	ϵ_r	Q	F (GHz)	QF (GHz)	τ_f (ppm/°C)
$La_2Ti_2O_7$	47	1090	7,8	8500	-10
$La_4Ti_9O_{24}$	37	3060	8,1	24800	15

tableau 39 : Propriétés diélectriques hyperfréquences des céramiques $La_2Ti_2O_7$ et $La_4Ti_9O_{24}$ d'après Takashi et al.⁷⁴

VIII - CONCLUSIONS SUR LES RESONATEURS « $La_{2/3}TiO_3$ » :

Les travaux présentés ici ne sont que des préliminaires à l'étude de la phase $La_{2/3}TiO_3$ stabilisée par le nickel et de ses propriétés diélectriques.

Les observations structurales et microstructurales ont permis de mettre en évidence la stabilisation d'une phase isomorphe de $La_{2/3}TiO_3$ par le nickel qui semble se substituer au titane dans la structure pérovskite. Néanmoins cette phase n'a pu être synthétisée seule : pour $0,01 < x < 0,02$ les deux autres phases La_2TiO_7 et $La_4Ti_9O_{24}$ sont présentes et pour $x > 0,03$ la phase $La_4Ti_9O_{24}$ reste toujours associée à la phase $La_{2/3}TiO_3$.

Les propriétés diélectriques hyperfréquences sont cependant très encourageantes, avec pour la composition $x=0,03$, $\epsilon = 69,4$, $Q = 5500$ à $3,1$ GHz et $\tau_f = 18$ ppm/°C. Ce système de compositions paraît donc être un bon potentiel pour l'avenir des matériaux céramiques pour résonateurs hyperfréquences.

Les perspectives de travail sont alors grandes afin d'optimiser les propriétés diélectriques de ce matériau :

- Réaliser de nouvelles compositions selon le schéma $La_{2/3(1+x)}Ti_{1-x}Ni_xO_3$ afin d'obtenir une seule phase ;
- Etudier les effets des paramètres technologiques, en particulier le mélangeage-broyage et le chamottage ;
- Optimiser le cycle de frittage, et les effets éventuels de cycle de recuit ;
- Etudier les corrélations possibles entre la mise en ordre de la phase pérovskite et les propriétés diélectriques.

Conclusion générale

Cette étude a permis de répondre à certains problèmes technologiques et industriels tels la mise en œuvre d'un broyeur industriel ou l'amélioration des cycles thermiques de frittage. Elle a également permis la compréhension de certains phénomènes comme la stabilisation des barbotines de poudres d'oxydes ou les relations entre microstructures et propriétés diélectriques des résonateurs. Elle ouvre enfin une voie vers un nouveau matériau pour résonateurs hyperfréquences pouvant répondre aux exigences futures du marché.

L'étude de la dispersion des barbotines a été menée par des mesures du potentiel zêta et des comportements rhéologiques des barbotines. Nous avons pu ainsi définir l'état de dispersion de nos barbotines de mélange de poudres d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO et La_2O_3 , dans un milieu suspensif aqueux. Cet état de dispersion des barbotines dépend à la fois du pH et de la charge en solide des barbotines. Seules les barbotines de pH supérieur à 10 et de charge 40% ainsi que celles de charge 50% et de pH supérieur à 10,5 présentent un état de dispersion stable, défloculé. Cet état est caractérisé par un comportement rhéoépaississant associé à de très faibles valeurs de viscosité. Le potentiel zêta de chaque poudre est, dans ces conditions de pH, négatif et de valeur absolue supérieure à 30mV, ce qui permet d'être dans des conditions de bonne répulsion électrostatique. Ces barbotines sont constituées de fines particules bien dispersées. Les autres barbotines, de charges en solide 40 et 50% ainsi que toutes celles à 60% présentent un état de dispersion floculé. Cet état est caractérisé par un comportement rhéologique rhéofluidifiant associé à de fortes valeurs de viscosité. Ces barbotines sont composées d'un réseau lâche des gros floculats qui ont pu être mesurés par granulométrie Laser autour de 100 μm . Il est donc possible d'obtenir un état de dispersion stable pour ces barbotines en jouant uniquement sur la répulsion électrostatique, en contrôlant le pH et ceci pour une forte concentration en solide de 50% en masse. L'adjonction de dispersant de type stérique peut être ainsi évité.

La connaissance des conditions de stabilité des barbotines s'avère primordiale pour les applications de broyage. En effet, les essais réalisés avec un attritor de laboratoire ont pu montrer l'importance de la viscosité comme facteur influençant l'efficacité du broyage. Plus la viscosité de la barbotine est faible, plus le broyage de celle-ci est efficace et ceci quelle que soit la charge en solide. Le broyage doit donc être réalisé dans des conditions de pH et de charge en solide où la barbotine est défloculée, i.e. conditions où sa viscosité sera la plus

faible. Le mélangeage-broyage dans les conditions de barbotine défloculée permet alors d'augmenter le facteur de mérite QF des résonateurs réalisés. Le broyage par attrition utilisant le broyeur industriel Dyno-mill[®] a pu alors être mis en oeuvre avec une barbotine défloculée de faible viscosité. Pour les barbotines de charge solide 50%, il faut maintenir pendant toute la durée le broyage le pH de la barbotine à une valeur supérieure à 10,5, soit par ajout de base, soit en partant d'un pH suffisamment élevé. Dans ces conditions la barbotine reste défloculée et sa viscosité basse. Si on ne maintient pas le pH au dessus de la valeur limite 10,5, l'effet de broyage crée de la surface nouvelle qui par réaction avec le milieu dispersant fait chuter le pH de la barbotine. Il s'ensuit, dès que le pH passe en dessous de la barre des 10,5 pour les barbotines de charge 50%, une augmentation de la viscosité par floculation de la barbotine. Cette réaction de floculation de la barbotine dans le broyeur pourra être ressentie par l'utilisateur comme une « prise en masse » bloquant le broyeur et pouvant l'endommager. Le Dyno-mill[®] s'est avéré être un broyeur bien plus efficace que les attriteurs traditionnels de laboratoire. Les poudres obtenues sont plus fines et les temps de broyage sont beaucoup moins importants. En effet, en quelques minutes de broyage, nous pouvons obtenir pour notre mélange de poudres une surface spécifique supérieure à 12 m²/g, surface atteinte en 90 mn de broyage avec un attriteur traditionnel. Les billes utilisées comme agent de broyage sont importantes à double titre. Premièrement, le diamètre des billes s'avère être un facteur important. Plus le diamètre des billes est petit et plus le broyage paraît efficace. Deuxièmement, la composition des billes est importante puisqu'il y a une usure plus ou moins importante de celle-ci qui amène une pollution à la composition réalisée. Les poudres broyées au Dyno-mill pendant 4 à 8 mn normalisées dans les bonnes conditions de dispersion, à un pH supérieur à 10,5 pour les barbotines de charge solide 50%, permettent d'obtenir des résonateurs céramiques hyperfréquences avec de bonnes propriétés diélectriques, une constante diélectrique autour de 37 ±0.5, et un facteur de mérite QF dépassant 50000 GHz à 4 GHz.

Les étapes intermédiaires de séchage, chamottage et mise en forme semblent peu influencer les propriétés diélectriques hyperfréquences des résonateurs. Le séchage par atomisation, par lequel on obtient des poudres séchées sous formes de petits granules sphériques, permet cependant une facilité d'usage des poudres et semble plus satisfaisant pour figer l'état de dispersion des barbotines. Le chamottage, quant à lui, paraît être une étape dont nous pouvons nous dispenser pour la réalisation des résonateurs de compositions ZST.

L'étude de la microstructure des résonateurs par diffraction des RX, observations au MEB et analyses EDS a permis d'identifier plusieurs phases secondaires dans les résonateurs céramiques ZST. Ces phases dépendent du lot de broyage dont sont issus les résonateurs. Pour les résonateurs issus du lot de broyage utilisant des billes de zircone stabilisée au magnésium, deux phases secondaires ont été observées : une phase orthorhombique proche de $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ contenant un léger taux de Ni (entre 3 et 3.5%); et une phase du type « $\text{Ti}_{0.6}(\text{Ni},\text{Mg},\text{La},\text{Zr},\text{Sn})_{0.4}\text{O}_x$ » qui n'a pas pu être identifiée strictement. Pour les résonateurs issus des lots de broyage utilisant des billes en zircon, trois phases secondaires ont été observées : la même phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$; une phase quadratique proche de NiTiO_3 dans laquelle on trouve des légers taux, 2 à 3%, de Sn et de Zr; une phase quadratique du type rutile notée $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ avec 10 à 11% à la fois de Sn et de Zr. L'analyse d'image appliquée a permis de quantifier les fractions volumiques des phases en présence. La phase principale ZST représente environ 95,6 %, la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ environ 1,4 %, et l'ensemble des phases $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ et TiNiO_3 2,9 %.

L'étude portant sur les cycles de frittage et de recuit a mis en évidence que l'influence des conditions de frittage sur les propriétés diélectriques était de moindre importance comparativement à celle d'un recuit à 1250°C. Les valeurs des densités et des constantes diélectriques des résonateurs ne sont pas influencées par les conditions de frittage à 1370°C, ni de recuit. Nous avons obtenu pour tous les résonateurs réalisés des densités de $5,26 \pm 0,01$ et des valeurs de constante diélectrique voisines de $37,4 \pm 0,3$ quels que soient les essais de frittage réalisés, même pour les frittages les plus courts et les plus rapides. Les facteurs de mérite et les coefficients de stabilité τ_f semblent légèrement influencés par les conditions de frittage. Plus le frittage est court ou rapide et plus le facteur de mérite diminue pouvant atteindre des valeurs autour de 32000 GHz, alors qu'un maximum autour de 43600 GHz peut être obtenu avec un temps de palier de 10 heures à 1370°C. Le coefficient τ_f a lui aussi tendance à diminuer avec des frittages courts ou rapides pouvant atteindre $-9 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, alors que pour des temps de palier supérieurs à 10 heures les valeurs sont autour de $0 \pm 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Quoi qu'il en soit, un recuit à 1250°C de 20 heures aura un effet très bénéfique sur les facteurs de mérite QF et les coefficients de stabilité τ_f . En effet, après recuit, les facteurs de mérite sont compris autour de $50000 \pm 2000 \text{ GHz}$ quels que soient le cycle de frittage initial et les valeurs initiales de ces facteurs après frittage. Le recuit a un effet modérateur sur les coefficients de stabilité τ_f , augmentant les plus négatifs et diminuant légèrement les plus

grands. On obtient des valeurs de τ_f comprises entre 0 et -4 ppm/°C pour tous les essais réalisés après recuit quel que soit le cycle initial de frittage. Les recuits réalisés à des températures comprises entre 1250 et 1275 °C auront cet effet bénéfique de réduire les pertes diélectriques, alors que des recuits réalisés à des températures supérieures ou des temps de frittage très longs ne modifient pas ces pertes. En revanche, un recuit à une température inférieure aura un effet catastrophique en augmentant considérablement les pertes.

L'effet bénéfique du recuit à 1250°C peut s'expliquer par des modifications de microstructure observées avant et après recuit. Le recuit permet en effet à deux phases secondaires de diffuser vers la surface des échantillons. La phase $\text{TiO}_{2\text{ss}}$ qui est présente aussi à cœur se retrouve après recuit en quantité beaucoup plus importante en surface. Une phase riche en titane, silicium, lanthane de composition proche de $\text{Ti}_{0,37}\text{Si}_{0,2}\text{La}_{0,19}\text{Ni}_{0,09}\text{Zr}_{0,1}\text{Sn}_{0,05}\text{O}_{1,8}$ qui est présente seulement en surface des résonateurs se retrouve, elle aussi, en quantité beaucoup plus importante en surface après recuit. Il est possible que cette phase puisse se former pendant le recuit à 1250°C si la solubilité de certains cations, dont la présence dans la phase principale ZST est néfaste du point de vue des pertes diélectriques, est moins grande à 1250°C qu'à 1370°C.

Enfin, une nouvelle voie pour l'avenir des matériaux pour résonateurs hyperfréquences est ouverte avec la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilisée par le nickel. Nous avons obtenu des propriétés diélectriques hyperfréquences très encourageantes, $\epsilon = 69,4$, $Q = 5500$ à 3,1 GHz et $\tau_f = 18$ ppm/°C. Ce système de compositions paraît présenter un bon potentiel pour les matériaux céramiques pour résonateurs hyperfréquences.

PERSPECTIVES :

Les applications du broyage au dyno-mill sont prometteuses, aussi bien au niveau industriel qu'en recherche. On peut espérer pouvoir obtenir des poudres nanométriques par broyage afin soit d'améliorer les propriétés d'usage des céramiques ou encore de diminuer les températures de frittage. Ce créneau des nanotechnologies est effectivement très porteur actuellement. Il faudra alors résoudre certains problèmes comme la pollution engendrée par les agents de broyage. Le marché propose différents type de billes de broyage, il faut alors trouver les billes qui correspondent le mieux aux compositions de poudres à broyer. L'effet de la taille des billes sur l'efficacité du broyage, sera intéressant à maîtriser pour pouvoir obtenir des poudres nanométriques. Enfin, une telle étude est liée à une bonne maîtrise des conditions

de dispersion des barbotines à broyer, le broyage étant efficace seulement si la viscosité de la barbotine est faible.

Nous avons proposé des explications pour comprendre l'effet bénéfique d'un recuit à 1250°C pour les résonateurs ZST. En complément, une étude permettant d'expliquer les effets catastrophiques des recuits à plus basses températures sera nécessaire.

La poursuite du développement d'une procédure d'analyse d'image automatique, en collaboration avec le groupe imagerie du LUSAC, est nécessaire. En effet, les premières applications de l'analyse d'image à l'étude des résonateurs présentées dans ce mémoire sont prometteuses. Une telle procédure automatique permettrait peut être de vérifier qu'il existe un gradient dans la proportions des phases secondaires entre le centre des céramiques et la surface.

Les perspectives de travail afin d'optimiser les propriétés diélectriques du matériau $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ sont grandes : réaliser de nouvelles compositions selon le schéma $\text{La}_{2/3(1+x)}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ afin d'obtenir une seule phase ; étudier les effets des paramètres technologiques, en particulier le mélangeage-broyage et le chamottage ; optimiser le cycle de frittage et les effets éventuels d'un cycle de recuit ; étudier les corrélations possibles entre la mise en ordre de la phase pérovskite et les propriétés diélectriques...

Il faudra également essayer de trouver d'autres matériaux pouvant répondre aux exigences futures du marché des résonateurs hyperfréquences à savoir, une constante diélectrique ϵ supérieure à 50, des facteurs de mérite de l'ordre de 30000 à 40000 GHz à 10 GHz seraient souhaités, et un coefficient de stabilité en température τ_f proche de 0 ppm/°C ou ajustable.

ABSTRACT

(Zr,Sn)TiO₄ microwave dielectric ceramics: optimization of grinding by attrition, reduction of dielectric losses

(Zr,Sn)TiO₄ dielectric ceramics are employed as microwave resonators for electronics. For this application, very poor dielectric losses are required. However making of QF values higher than 50000 GHz at frequencies lower than 5 GHz and grinding of the oxide powders TiO₂, ZrO₂, SnO₂, La₂O₃ and NiO with an industrial attrition mill (Dyno-mill[®]) are both badly controlled. Slurries dispersion state, grinding, QF values optimization and relationship between microstructure and dielectric properties were then investigated. Prompted by the search of materials with higher dielectric constants, La_{2/3}TiO₃ based ceramics stabilized with nickel were also studied in the present work.

Rheology and zeta potential measurements allowed us to characterize the dispersion state of oxide powders aqueous slurries in function of solid load and pH. Slurries with 50-wt% solid load were then proved to be stabilized, deflocculated, for pH higher than 10,5. In these conditions, slurries viscosity is enough low to permit grinding using the industrial mill. Short times of grinding were finally shown to be sufficient to obtain homogeneous and fine powders.

The influence of the other technologic stages, and more particularly sintering, on dielectric properties was also studied. Annealing at 1250°C after firing allowed to increase QF values of about 20%. Microstructural investigation by X-ray diffraction, SEM observations, EDS and image analyses proved that our ceramics were polyphased and that some phases or elements were diffusing toward surface during annealing.

Very satisfactory and reproducible dielectric properties could finally be obtained: $\epsilon=37,5$, QF=50000 GHz at 4 GHz, τ_f close to 0 ppm/°C, for ZST resonators synthesized at pH controlled on the Dyno-mill, sintered at 1370°C and annealed at 1250°C. La_{2/3}TiO₃ resonators dielectric properties were also proved to be promising with $\epsilon=69$ et QF=17000 GHz at 3GHz.

RESUME

Le matériau $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ est utilisé pour la réalisation de résonateurs hyperfréquences. L'obtention de facteurs de mérite QF supérieurs ou égaux à 50000 GHz pour des fréquences de résonance inférieures à 5 GHz, ainsi que le broyage des matières premières, poudres d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , La_2O_3 et NiO , par un procédé d'attrition utilisant un broyeur industriel Dyno-mill[®] sont mal maîtrisés. L'étude menée focalise alors sur la connaissance de l'état de dispersion des barbotines, l'optimisation du broyage et des facteurs de mérite des résonateurs et la compréhension des relations entre microstructures et propriétés diélectriques. Enfin le marché évoluant vers des matériaux avec des constantes diélectriques plus grandes, une étude sur des compositions $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilisé au nickel a été menée.

L'état de dispersion des barbotines aqueuses de poudres d'oxydes, en fonction de la charge en solide et du pH, a été caractérisé par rhéologie et mesure du potentiel zêta. Il en résulte que les barbotines de charge en solide de 50% en masse sont stables, défloculées pour des pH supérieurs à 10,5. Dans ces conditions les barbotines présentent des valeurs de viscosité suffisamment faibles pour permettre le broyage par attrition avec le Dyno-mill.

L'influence des autres étapes technologiques, et notamment le frittage, sur les propriétés diélectriques a été étudiée. Des recuits réalisés à 1250°C après frittage permettent d'améliorer les facteurs de qualité des résonateurs d'environ 20%. Les observations microstructurales réalisées par diffraction des RX, MEB, EDS et analyses d'images ont permis de montrer que les céramiques sont polyphasées et que certaines phases diffusent vers la surface lors du recuit.

Les résonateurs ZST synthétisés présentent alors de très bonnes et reproductibles caractéristiques diélectriques : $\epsilon=37,5$, $\text{QF}=50000$ GHz mesuré à 4 GHz, τ_f proche 0 ppm/°C. Les résonateurs $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ présentent des caractéristiques prometteuses avec $\epsilon=69$ et $\text{QF}=17000$ GHz mesuré à 3GHz.

Mots clés :

Matériaux céramiques, diélectriques, céramiques électroniques, cavités résonnantes (microondes), potentiel zêta, rhéologie

Discipline :

Science des matériaux, Céramique

Laboratoire :

LUSAC – Laboratoire Universitaire des Sciences appliquées de Cherbourg
Site universitaire de Cherbourg – BP 48 – 50120 Octeville - France



Bibliographie

- ¹ Mage, J.C. et Marcihac, B., «Matériau diélectrique à grande stabilité en température», Brevet Thomson-CSF n° 86 04857, avril 1986
- ² Kajfez, D. et Guillon, P., « dielectric resonators », editeurs Kajfez et Guillon, première édition 1986, seconde édition 1998
- ³ Mage, J.C ; et Labeyrie M., « Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences », l'onde électrique, 70,5, 1990, pp 6-13
- ⁴ Wersing, W., « High frequency ceramic dielectrics and their application for microwave component », dans Electronic ceramics, editeur Steele B.C.H., Elsevier applied science, London, 1991, pp 67-119
- ⁵ Richtmyer, R.D., « Dielectric resonators », J. Appl. Phys., 10, 1939, pp 391-398
- ⁶ Freer, R., «Microwave dielectric ceramics – An overview», Silic. Indus., 58, 9-10, pp191-197, 1993
- ⁷ Alford, N., Peen, S.J., Templeton, A., Peng, X., Webb, S., «Materials and processing developments in microwave ceramics», in Proceedings 9th CIMTEC, 14-19 juin, Florence, 1998
- ⁸ Newnham, R.E., « Crystal structure of ZrTiO₄ », J.Am. Ceram. Soc., 1963, 50,4, pp 216
- ⁹ Christoffersen, R., Davies, P.K., Wei, X., Negas, T., « Effect of Sn substitution on cation ordering in (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₄ microwave dielectric ceramics », J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77, 6, pp 1441-1450
- ¹⁰ Park, y., Kim, Y., « Order-disorder transition of tin-modified zirconium titanate », Mater. Res. Bull., 1996, 31, 1, pp 7-15
- ¹¹ Renoult, O., Boilot, J.P., Chaput, F., Papiernik, R., Hubert-Pfalzgraf, G., et Lejeune, M., « Sol-gel powders for microwave dielectric resonators », Ceram. Today - Tomorrow's Ceram., 1991, pp 1991-1997
- ¹² Hirano, S., Hayashi, T., Hattori, A., « Chemical processing and microwave characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ microwave dielectrics, J. Am. Ceram. Soc. », 1991, 74, 6, pp1320-1324

- ¹³ Han, K.R., Jang, J.W., Cho, S.Y., Jeong, D.Y., Hong, K.S., « Preparation and dielectric properties of low-temperature-sinterable $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ powder », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 5, pp 1209-1214
- ¹⁴ Cho, S.Y., Lee, J.H., Park, S.J., « Preparation of spherical $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ powder by ultrasonic spray pyrolysis », *J. Mater. Sci.*, 1995, 30, 12, pp 3274-3278
- ¹⁵ Mage, J.C., « Les résonateurs diélectriques », *Revue Tech. Thomson-CSF*, 1982, 14, 1, pp 19-26
- ¹⁶ Kudesia, R., McHale, A.E., Snyder, R.L., « Effects of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ additives on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77, 12, pp 3215-3220
- ¹⁷ Tabassum, M., Azough, F., Freer, R., « Microwave ceramics in the system $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ sintered with CuO », proceeding de Euro-ceramics II, editeur Ziegler et Hausner, pp 2037-2041
- ¹⁸ Yoon, K.H., Kim, Y.S., Kim, E.S., « Microwave dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics with pentavalent additives », *J. Mater. Res.*, 1995, 10, 8, pp 2085-2090
- ¹⁹ Takahiro, T., Wang, S.F., Yoshikawa, S., Jang, S.J., Newnham R.E., « Effects of glass additions on $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ for microwave applications », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77, 9, pp 2485-2488
- ²⁰ Vasiliu, F., Moisa, S., Grozea, D., Bunescu, C., « Investigation of the phase composition in sintered lanthana-doped $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ ceramics », *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, pp 3337-3341
- ²¹ Lee, D.W., Nahm, S., Kim, M.H., Byun, J.D., « Microstructure and microwave dielectric properties of Ni-doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics », *Kor. J. Ceram.*, 1996, 2, 3, pp 162-166
- ²² Kerr, M.C. & Reed, J.S., « Comparative grinding kinetics and grinding energy during ball milling and attrition milling », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, 71, 12, pp 1809-1816
- ²³ Padden, S.A. & Redd, J.S., « Grinding kinetics and media wear during attrition milling », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1993, 72, 3, pp 101-112
- ²⁴ Cizeron, G., « Le frittage sous son aspect physico-chimique », *L'industrie Céramique*, 1968, 611, pp 713-729

- ²⁵ Bernache-Assollant, D., «Chimie-physique du frittage», ed Hermes, Paris, 1993
- ²⁶ Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309A
- ²⁷ Hunter, R.J., «Zeta potential in colloid science, principles and applications », Academic Press, London, 1981
- ²⁸ Washburn, E.W., «Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material », Proc. Nat., Acad. Sci., 1921, 7, pp 115-116
- ²⁹ « Microwave ceramic materials » catalogue produits---- TEKELEC TEMEX
- ³⁰ Hakki, B.W. & Coleman, P.D., « A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range », IRE Trans. Microwave Theory Tech., 1960, MTT-8, 7, pp 402-410
- ³¹ Courtney, W.E., « Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators », IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 1970, MTT-18, pp 476-485
- ³² Kobayashi, Y. & Katoh, M., « Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method », IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 1985, MTT-33, 7, pp 586-592
- ³³ Mage, J.C., « Les matériaux diélectriques pour hyperfréquences », L'onde Electrique, 1984, 64, 6, pp 41-48
- ³⁴ Dube, D.C., Zurmuhlen, R., Bell, A. & Setter, N., « Dielectric measurements on high-Q ceramics in the microwave region », J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80, 5, pp 1095-1100
- ³⁵ Niepce, J.C. & Haussonne, J.M., «BaTiO₃ : matériau de base pour le condensateur céramique», Septima, 1994.
- ³⁶ Bouteloup, E., Michel, C., Haussonne, J.M., Bourdois, P. & Regreny, O., «Mixing of powders: main parameter of synthesis of a material by calcining», Proceedings Sciences of Ceramics 14, ed. Taylor D., Canterbury, 1987, pp 163-168
- ³⁷ Eddajibi, A.H., Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1987.
- ³⁸ Parfitt, G.D., «Dispersion of powders in liquids with special reference to pigments», Applied Science Publishers, London, 1981

- ³⁹ Rumpf, H., "The strength of granules and agglomerates In Agglomeration", W. A. Knepper (ed.) John Wiley Interscience, New York, 1962
- ⁴⁰ Bockris, J.O'M., Devanathan, M.A.V. & Müller, K., Proc. Roy. Soc. (London), 1963, A274, 55
- ⁴¹ Barbery, G., « Flottation, mécanismes et réactifs », Techniques de l'ingénieur, A 5350-7.
- ⁴² Haussonne, M., « Technologie céramique générale », Bailliere et fils, 1954
- ⁴³ Jouenne, C.A., « Traité de céramiques et matériaux minéraux », seconde édition, Septima, Paris, 1980
- ⁴⁴ Couarraze, G., & Grossiord, J.L., « Initiation à la rhéologie », Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1991.
- ⁴⁵ Chiavazza, « Interprétation des résultats de mobilité électrophorétique et des valeurs de potentiel zêta », communication orale au congrès national de granulométrie appliquée, 26-27 mai 1998, Lyon
- ⁴⁶ Perrot-Sipple, F., Aymes, D. & Niepce, J.C., « Poudres nanométriques obtenues pour applications électrocéramiques », communication orale aux journées annuelles du GFC, 27-28 avril 1999, Limoges
- ⁴⁷ Herring, C., «Effect of change of scale on sintering phenomena», J.Appl.Phys., 21, 4, 1950, pp 301-303
- ⁴⁸ Iddles, D.M., Bell, A.J. & Moulson, A.J., «Relationships between dopants, microstructure and the microwave dielectric properties of ZrO₂-TiO₂-SnO₂ ceramics », J. Mater. Sci., 27, 23, 1992, pp 6303-6310
- ⁴⁹ Filhol, P., Gaquere G., Desgardin, G., Laffez, P. & Deljurie, C., «Resonateurs dielectriques pour reception TV par satellite», Proceeding de la 3e journée d'études SEE : technologie des céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique, Lannion, 1990, A7/1-A7/8
- ⁵⁰ Wolfram, G. & Göbel, H.E., « Existence range, structural and dielectric properties of Zr_xTi_ySn_zO₄ ceramics (x+y+z=2) », Mater. Res. Bull., 1981, 16, 11, pp1455-1463
- ⁵¹ Mc Hale, A.E., Roth, R.S., "Investigation of the phase transition in ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ solid solutions", J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66, 2, pp C18-20

- ⁵² Yoon, K.H., Kim, Y.S., Kim, E.S., "Microwave dielectric properties of $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics with pentavalent additives", *J. Mater. Res.*, 1995, 10, 8, pp2085-2090
- ⁵³ Han, K.R., Jang, J.W., Cho, S.Y., Jeong, D.Y., Hong, K.S., « Preparation and dielectric properties of low-temperature-sinterable $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ powder », *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 5, pp1209-1214
- ⁵⁴ Andronescu, E., Folea, A., Badila G., "Dielectric ceramics in the system $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ", proceeding of *Electroceramics IV 4th Int. Conf. on Electronic Ceramics & Applications*, Aachen, ed. R. Waser, 1994, 1, pp 59-63
- ⁵⁵ Houivet, D., El Fallah, J., Haussonne, J.M., « Phases in La_2O_3 and NiO doped $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, pp 1095-1099
- ⁵⁶ Lee, D.W., Nahm, S., Kim, M.H., Byun J.D., « Microstructure and microwave dielectric properties of Ni-doped $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$ ceramics », *Kor. J. Ceram.*, 2, 3, 1996, pp162-166
- ⁵⁷ Wolfram, G., Göbel, H.E., « Existence range, structural and dielectric properties of $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4$ ceramics ($x+y+z=2$) », *Mater. Res. Bull.*, 1981, 16, 11, pp1455-1463
- ⁵⁸ Coster, M., Chermant, J.L., *Précis d'analyse d'images*, Presse du CNRS, 1989
- ⁵⁹ Miran, S., Dedenis, P., « Premiers résultats de caractérisation de réfractaires à base SiC par analyse d'images », *Industrie céramique et verrerie*, 1997, 925, pp 295-297
- ⁶⁰ Miran, S., Dubuis, D., « Intérêt de l'analyse d'images pour l'étude des réfractaires », *Industrie céramique et verrerie*, 1998, 933, pp 46-50
- ⁶¹ Charollais, F., « Analyse d'images : un outil pour caractériser et modéliser la microstructure du combustible MOX », thèse de doctorat de l'université de Caen, 1997
- ⁶² Demonsant, J., « comprendre et mener des plans d'expériences », AFNOR, Paris, 1996
- ⁶³ Wakino, K., Minai, K., Tamura, H., « Microwave characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ and $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dielectric resonators », *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 4, pp 278-281, 1984
- ⁶⁴ MacChesney, J.B. & Saueur, H.A., « The system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; phase equilibrium and electrical properties », *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 9, pp 419, 1962
- ⁶⁵ Abe, M. & Uchino, K., « X-ray study of the deficient perovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ », *Mater. Res. Bull.*, 9, pp 147-156, 1974

- ⁶⁶ Belous, A.G., Gavrilova, L.G., Polianetchkaia, S.V., JaMakarova, Z. & Chalyi, V.P., «Stabilisation of perovskite lanthanum titanate structure», Ukr. Khim. Zh., 50, pp 460-461, 1984
- ⁶⁷ Inaguma, Y., Liqun, C., Itoh, M., Nakumura, T., Uchida, T., Ikuta, H. & Wakihara, M., «High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate», Solid. State Commun., 86, 10, pp 689-693, 1993
- ⁶⁸ Nenasheva, E.A., Rotenberg, B.A., Gindin, E.I. & Prokhvatilov, V.G., «High frequency capacitor dielectrics based on lanthanum and bivalent metal titanates», Izy. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 15, pp 1489-1491, 1980
- ⁶⁹ Kirsanov, N.A., Bazuev, G.V., Zh. Neorg. Khim, 35, pp 551, 1990
- ⁷⁰ Zhong, Y.J., Azough, F. & Freer, R., «The effect of $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ second phase on the microstructure and dielectric properties of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics», J. Eur. Ceram. Soc., 15, pp 255-263, 1995
- ⁷¹ Yoshioka, H., «Unusual dielectric behavior of La-Ti-Al-O ceramics with perovskite structure», Jpn. J. Appl. Phys., 33, pp 945-948, 1994
- ⁷² Moon, J.H., Park, H.S., Lee, K.T., Choi, J.H., Yeo, D.H., Yoon, S.J., & Kim, H.J., «Microwave dielectric properties of the $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ system», Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp 6814-6817, 1997
- ⁷³ Suvorov, D., Valant, M., Skapin, S. & Kolar, D., «Microwave dielectric properties of ceramics with compositions along the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3(\text{stab})}$ - LaAlO_3 tie line», J. Mater. Sci., 33, pp 85-89, 1998
- ⁷⁴ Takashi J., Kageyama k., Kodaira K., «Microwave dielectric properties of lanthanide titanate ceramics», Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp 4327-4331, 1993