



HAL
open science

Procédés de mélangeage et broyage des poudres appliqués aux céramiques pour l'électronique

David Houivet

► **To cite this version:**

David Houivet. Procédés de mélangeage et broyage des poudres appliqués aux céramiques pour l'électronique. Matériaux. Université de Caen Normandie, 2010. tel-04056888

HAL Id: tel-04056888

<https://hal.science/tel-04056888>

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.



Université de Caen Basse-Normandie

Laboratoire LUSAC EA 4253



Habilitation à Diriger des Recherches

Procédés de mélangeage et broyage des poudres appliqués aux céramiques pour l'électronique

Présentée par David Houivet

Soutenue le 13/07/2010

Membres du Jury :

Rapporteurs :

Maître de Recherche HDR Dominique Goeuriot, ENSM, St Etienne

Professeur émérite Jean-Claude Niepce, Université de Bourgogne, Dijon

Directeur de Recherche Thierry Chartier, CNRS, directeur du SPCTS, Limoges

Examineurs :

Professeur Anne Leriche, directrice du LMP, UVHC, Valenciennes

Professeur émérite Bernard Raveau, membre de l'académie des sciences, UCBN, Caen

Professeur Jean-Marie Haussonne, DRRT de Bretagne, UCBN, Cherbourg

Professeur Bertrand Boudart, directeur du LUSAC, UCBN, Cherbourg

Professeur Sylvain Marinel, UCBN, Caen

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches ont été réalisés au laboratoire LUSAC, Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, au sein de l'équipe céramique. Ce laboratoire fut créé par Jean-Marie Haussonne en 1994 avec les débuts de l'Ecole d'Ingénieur de Cherbourg. Puis Jean-Marie en a assuré la direction jusqu'en 2005 avant de rejoindre sa Bretagne pour de hautes fonctions. Il fut mon directeur de thèse, puis mon maître de recherche. Jean-Marie, tu m'as fait découvrir le monde fascinant de la recherche et des céramiques, tu m'as fait confiance en me recrutant et en me donnant des responsabilités au sein de ton équipe. Jean-Marie, je te dois énormément et je t'en serais à jamais reconnaissant.

Je remercie madame Dominique Goeuriot, messieurs Thierry Chartier et Jean-Claude Niepce, d'avoir accepté de rapporter ce mémoire et de participer au jury.

Je remercie tous les autres membres du jury pour leur participation : Madame Anne Leriche, messieurs Bernard Raveau, Sylvain Marinel, Bertrand Boudart et Jean-Marie.

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, le personnel administratif, mes collègues enseignants et tous les membres du LUSAC.

Je tiens tout particulièrement à remercier les membres de mon équipe de recherche, Céline, Jean-Michel, Jaafar, Jérôme, Alexis, Regis, Ahmad, Brahim, et tous les stagiaires qui sont passés par le laboratoire pour leurs contributions à mes travaux.

Je remercie enfin ma famille, ma compagne Flore, mes deux fils Clément et Antoine. Je leur dédie ce mémoire.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE.....	4
INTRODUCTION.....	6
CURRICULUM VITAE.....	7
I ETAT CIVIL :	7
II DIPLOME ET FORMATION :	7
III DEROULEMENT DE CARRIERE	7
IV ACTIVITES D'ENSEIGNEMENTS :	8
V RESPONSABILITE ADMINISTRATIVE :	9
VI ANIMATION SCIENTIFIQUE ET THEMATIQUES DE RECHERCHES :	9
VI.1 <i>Etudes sur la dispersion et le broyage des matériaux pulvérulents en barbotines aqueuses :</i> 10	
VI.2 <i>Résonateurs hyperfréquence céramique:</i>	11
VI.3 <i>Condensateurs multicouches :</i>	11
VI.4 <i>Thermistances à coefficient de température négatif (CTN):</i>	12
VI.5 <i>Développement de capteurs d'humidité céramique :</i>	12
VII ANIMATION ET RESPONSABILITE DE RECHERCHE :	13
VIII ACTIVITES D'ENCADREMENT.....	14
VIII.1 <i>DEA et Master2 recherche :</i>	15
VIII.2 <i>DRT (Diplôme de Recherche Technologique)</i>	16
VIII.3 <i>Thèse</i>	16
IX ACTIVITES RELATIONNELLES AVEC LE MONDE SOCIO-ECONOMIQUE :	18
IX.1 <i>Responsabilités de contrats :</i>	18
IX.2 <i>Activités d'expertise :</i>	19
IX.3 <i>Rayonnement :</i>	20
X PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS :	22
X.1 <i>Ouvrages :</i>	22
X.2 <i>Publications dans journaux avec comité de lecture :</i>	22
X.3 <i>Actes de congrès (sans comité de lecture):</i>	24
X.4 <i>Conférences orales invitees:</i>	25
X.5 <i>Participation à des congrès :</i>	26
PROCEDES DE MELANGEAGE ET BROYAGE DES POUDRES POUR LES CERAMIQUES ELECTRONIQUES.....	31

I	INTRODUCTION.....	31
II	ETAT DE L'ART :.....	33
II.1	<i>Propriétés des barbotines et des pâtes.....</i>	33
II.2	<i>Les facteurs physiques favorisant la stabilisation.....</i>	38
II.3	<i>Les méthodes d'analyse de l'état de dispersion des suspensions.....</i>	44
II.4	<i>Paramètres influençant l'état de dispersion</i>	54
II.5	<i>Les différents broyeurs.....</i>	60
III	UNE PREMIERE ETUDE APPLIQUEE AUX RESONATEURS HYPERFREQUENCE :.....	64
III.1	<i>Partie expérimentale</i>	65
III.2	<i>Détermination de l'état de dispersion des barbotines.....</i>	65
III.3	<i>Application au broyage au dyno-mill.....</i>	67
III.4	<i>Effet du broyage sur la densification et les propriétés diélectriques :.....</i>	71
III.5	<i>Conclusions :</i>	73
IV	LE BROYAGE A VISCOSITE CONTROLE APPLIQUE A TiO_2 ET Al_2O_3 :	73
IV.1	<i>Procédures expérimentales:.....</i>	73
IV.2	<i>Broyage de l'oxyde de titane TiO_2.....</i>	74
IV.3	<i>Broyage de l'alumine Al_2O_3.....</i>	78
IV.4	<i>Conclusions.....</i>	79
V	APPLICATION A LA SYNTHESE DE $MgTiO_3$ POUR CONDENSATEURS MULTICOUCHES	80
V.1	<i>Essais de stabilisation par répulsion électrostatique de barbotine MgO/TiO_2.....</i>	80
V.2	<i>Essais de stabilisation par répulsion stérique.....</i>	82
V.3	<i>Influence de la rhéologie sur la synthèse de $MgTiO_3$</i>	84
V.4	<i>Conclusions.....</i>	85
VI	APPLICATIONS AUX CTN CERAMIQUES :.....	86
VI.1	<i>Synthèse de la phase et de CTN céramique $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$:</i>	86
VI.2	<i>Broyage de chamottes de compositions $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$.....</i>	95
VII	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :	99
	BIBLIOGRAPHIE.....	100
	SYNTHESE DES AUTRES TRAVAUX DE RECHERCHE :	104
I	RESONATEURS HYPERFREQUENCE CERAMIQUES :	104
II	THERMISTANCES CTN :	115
III	CONDENSATEURS MULTICOUCHES :	125
IV	DEVELOPPEMENT DE CAPTEURS D'HUMIDITE CERAMIQUE :	142
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	158

Introduction

Contrairement aux thèses, toutes sur le même format, le recueil d'une Habilitation à Diriger des Recherches peut en prendre une étonnante diversité. Dans sa version « lourde », la HDR s'apparente (pour ceux qui s'en souviennent) à l'ancienne thèse d'état. Dans sa version « légère », c'est une simple collection d'articles. Entre ces deux extrêmes, tout est possible. Il nous faut donc faire des choix.

Dans la vie du chercheur et d'une équipe, les sujets abordés sont amenés à ce succéder au gré des contrats industriels ou des thématiques politiques en vogue. La rédaction de l'HDR est également là pour faire un bilan. Encore une fois il faut faire des choix, une synthèse ou alors trouver un fil rouge.

Bien que tous mes travaux de recherche s'inscrivent dans une grande thématique : les électro-céramiques, les applications étudiées sont multiples et diversifiées. En effet, certaines applications concernent des matériaux isolants : les résonateurs hyperfréquence, les condensateurs céramiques et d'autres des matériaux plus conducteurs : thermistors, capteurs d'humidité. L'autre spécificité thématique des mes recherches et de mon équipe Céramique Capteurs Composants et Procédés du LUSAC est l'aspect procédé de mélangeage et broyage des précurseurs céramiques. L'optimisation des propriétés d'usage des composants électroniques céramiques par ces procédés, voilà le fil rouge aux diverses études menées depuis quelques années. C'est pourquoi j'ai fait le choix de développer cet aspect dans ce recueil. Les autres activités ne seront que résumées. Mais en premier lieu, comme une figure imposée, vous trouverez dans ce recueil le traditionnel CV du candidat à l'HDR.

Curriculum vitae

La partie CV de ce document a été découpé en sous chapitres, tels ceux demandés dans les dossiers de PES.

I Etat Civil :

HOUIVET DAVID

Né le 17 Août 1970 à Caen

2 enfants, service militaire effectué de 10/95 au 8/96

Adresse domicile : 26 le bourg– 50690 St Martin le Greard

Téléphone : 09 51 65 17 08 Courriel : david.[houivet@unicaen.fr](mailto:david.houivet@unicaen.fr)

Adresse professionnelle : ESIX – BP 78 – 50130 Cherbourg Octeville

Téléphone : 02 33 01 42 33 Fax : 02 33 01 41 35

Courriel : david.houivet@unicaen.fr

II Diplôme et formation :

2000 DOCTORAT de l'université de Caen Basse Normandie, chimie des matériaux, mention très honorable

1994-95 DEA Science des matériaux, université de Caen Basse Normandie, mention Bien

1993-95 Ingénieur ENSI Caen, ISMRA, option matériaux

1992-93 Maîtrise de Chimie, université de Caen Basse Normandie, mention Très Bien

1991- 92 Licence de Chimie, université de Caen Basse Normandie, mention Bien

1989-91 DEUG A, université de Caen Basse Normandie, mentions Bien et AB

III Déroulement de Carrière

03/2005 – en cours : Responsable de l'équipe Céramique, Composants, Capteurs et Procédés du LUSAC

09/2003- en cours : Maître de conférences 33^{ème} section à l'Ecole d'Ingénieurs de Cherbourg, titularisation en septembre 2004, recherche effectuée au LUSAC.

09/2001 – 08/03 Post-doctorant sous contrats industriels (Vishay et Valéo) au LUSAC et vacataire d'enseignement

09/1999 – 08/2001 ATER 31^{ème} section à l'université de Caen Basse Normandie, recherche effectuée au LUSAC

09/1996 – 08/99 Doctorant (allocation ministère) au LUSAC et vacataire d'enseignement

IV Activités d'enseignements :

J'effectue mon enseignement à l'Ecole Supérieure d'ingénieur de Basse Normandie (ESIX) dans le département production industriel de Cherbourg (ce département constitué jusqu'à début 2010 l'Ecole d'Ingénieur de Cherbourg EIC) sur les trois années de la formation et sur le site délocalisé de l'UFR sciences à Cherbourg essentiellement en Licence sciences et technologies « sciences de la matière » 2^{ème} année. Je présente ici une liste des enseignements dont je suis responsable sur les entités concernées et dont j'effectue les cours magistraux, TD et TP :

L2 chimie inorganique (1^{er} et 2^{ème} semestre)

L2 approfondissement chimie inorganique

ESIX S1 diagrammes de phases

ESIX S2 polymères

ESIX S3 corrosion

ESIX S3 opération sur les milieux granulaires

ESIX S3 dominante technologique propriétés des matériaux et technologie céramique

ESIX S3 material sciences (cours du semestre full English)

ESIX S5 contrôle non destructif des matériaux

Depuis maintenant 5 ans, mon service est composé en grande partie de cours magistraux. J'ai eu la volonté de ne pas surcharger mon service d'enseignement de façon à pouvoir me consacrer pleinement à ma mission de recherche.

Dans le cadre des activités d'enseignement, je suis également responsable des stages en entreprises à l'ESIX depuis septembre 2005. Ceci concerne les stages ouvriers de fin de

première année et les stages ingénieur de fin de cursus. J'ai, notamment, mis en place les référentiels de ces deux périodes de stage dans le respect de la démarche qualité interne à l'ESIX.

En tant qu'expert dans le broyage des poudres céramiques, j'ai été choisi pour donner 3 heures de cours sur l'adaptation des poudres aux procédés céramiques à l'occasion de l'école thématique « Science et technologie céramiques » organisée par le Groupe Français de la Céramique (GFC), à Ouarzazate du 20 au 27 mars 2009.

V Responsabilité administrative :

Membre élu suppléant à la CS 33^{ème} section de l'UCBN (quand elle existait encore...)

Membre élu au conseil d'école de l'EIC depuis 2006 – réélu en 2010 au CA de l'ESIX

Responsable des stages en entreprise de l'ESIX depuis septembre 2005

Membre du Conseil du laboratoire LUSAC depuis septembre 2003

VI Animation scientifique et thématiques de recherches :

J'effectue mes activités de recherche au sein de l'équipe Céramique, Capteurs, Composants et Procédés du LUSAC, le Laboratoire des Sciences Appliqués de Cherbourg EA 4253. Le LUSAC, ainsi que l'équipe céramique est assez jeune puisqu'il fut créé en 1995. Il faut bien avoir à l'esprit, le cadre et l'historique des recherches menées au LUSAC sur le site délocalisé de l'université de Caen à Cherbourg. Le LUSAC est un jeune laboratoire pluridisciplinaire, qui regroupe à ce jour 3 équipes de recherche avec des thématiques différentes. Des équipements importants ont pu être mis en place, mais ce sont les moyens humains (chercheurs, doctorants et personnel technique) qui font le plus défauts. Si la situation actuelle semble viable au sein de l'équipe Céramique avec 4 permanents et 3 doctorants, ce ne fut pas toujours le cas. Seulement 4 thèses ont été soutenues en 15 ans dans l'équipe et il y a plus de deux permanents que depuis 4 ans. Il faut donc toucher à tous les problèmes : les contraintes techniques (réparation, dépannage, maintenance, commandes...), la partie expérimentale, l'encadrement des doctorants et autres stagiaires, l'aspect bureaucratique (dossier de demande de financement, ANR, FEDER, appels d'offre...) et l'humain pour dynamiser une petite équipe et être capable de développer des thématiques de recherche dans une petite équipe délocalisée.

La composition actuelle de l'équipe est la suivante :

David Houivet – MCF 33 – responsable de l'équipe depuis mars 2005

Jean-Marie Haussonne – PR 33 : mis à disposition du MESR, DRRT de Bretagne depuis mars 2005

Céline Lelièvre – MCF 64 membre de l'équipe depuis septembre 2006

Jean-Michel Reboul – MCF 63 membre de l'équipe depuis janvier 2007

Jérôme Bernard – MCF 62 recruté en septembre 2007

Alexis Ngueteu Kamlo, ATER

Ahmad Kassas – doctorant seconde année, début octobre 2008

Regis Quercioli – doctorant première année, début décembre 2009

Brahim Itaalit – doctorant première année, début décembre 2009

A la suite de mon recrutement, j'ai participé et mis en place plusieurs sujets de recherche, ce qui m'a permis d'encadrer des stagiaires de DUT, BTS, maîtrise de chimie, Master recherche (DEA) et DRT, de participer à l'encadrement de deux thèses soutenues et trois thèses en cours. Les axes de recherche sont évoqués ci-dessous dans leur partie contextuelle, ils seront détaillés dans les chapitres à venir.

VI.1 Etudes sur la dispersion et le broyage des matériaux pulvérulents en barbotines aqueuses :

Ces études sont propres à la maîtrise d'une des étapes les plus importantes du procédé céramique et permettent de mettre en œuvre des barbotines aqueuses fortement chargées en matières solides avec des moyens semi industriels de broyage par attrition. Ces expérimentations font appel à des moyens de caractérisation rhéologique, de mesure du potentiel zêta... en fonction de paramètres permettant de contrôler l'état de dispersion de la barbotine (charge en solide, pH, ajout de dispersant...).

De façon concrète, sur la période 2002-2003, j'ai encadré M. Bernard, au cours de sa thèse, pour l'étude la dispersion du MgO et de TiO₂ dans le but d'obtenir le matériau MgTiO₃ pur et de stœchiométrie parfaitement contrôlée, alors qu'un mauvais contrôle de la dispersion aboutit à la formation de phases parasites.

Sur la même période, j'ai étudié l'optimisation du broyage de barbotines d'alumine et d'oxyde de titane de façon à obtenir des poudres de taille nanométrique.

La reconnaissance du laboratoire dans la maîtrise de ce procédé a permis l'obtention d'un contrat industriel de deux ans (2004-2005) avec l'entreprise Denain Anzin Métallurgie (DAMet). Ce contrat concernant la dispersion de formulation de poudres minérales pour des utilisations en métallurgie a été traité par un post-doctorant, Florent Belnou, dont j'ai supervisé le travail.

Enfin plus récemment, dans le contexte des travaux de thèse d'Alexis Ngueteu Kamlo et du stage de master recherche de Damien Prieur, nous avons étudié l'optimisation du mélangeage broyage des précurseurs et chamottes de matériaux résistifs à coefficient de température négatif dits CTN de formulation $Y(Cr,Mn)O_3$ dans le but d'obtenir une meilleure densification avec de bonnes propriétés électriques.

L'ensemble de ces travaux sera présenté dans la partie 2 de ce document.

VI.2 Résonateurs hyperfréquence céramique:

Ces études font suite au travail réalisé au cours de ma thèse et ont été poursuivies ponctuellement sur 2002 et 2003 par l'encadrement de deux stagiaires de DUT et quelques travaux personnels. Elles portent à la fois sur l'optimisation des paramètres de synthèse et de mise en forme puis frittage en vue de l'obtention de résonateurs microondes caractérisés par de très forts coefficients de surtension ainsi que sur la recherche de nouveaux matériaux pour applications en hyperfréquences avec des permittivités comprises entre 40 et 80 et qui ont un intérêt industriel marqué. Les compositions étudiées sont les matériaux du diagramme de compositions $ZrO_2-TiO_2-SnO_2$, la phase $La_{2/3}TiO_3$, et les mélanges de phases de ces deux matériaux. Ces recherches ont été menées en collaboration avec la société TEMEX mais de façon non contractuelle.

A partir du 1^{er} janvier 2009, des études sur les résonateurs substitutifs à ceux de composition $BaZn_{2/3}Ta_{1/3}O_3$ (BZT), sans tantale, ont été entreprises et une thèse est mise en place dans le cadre de l'axe1 du projet ANR matériaux et procédés « cheapcomponents » qui a été retenu en août 2008. Ce projet est prévu sur une durée de 4 ans.

VI.3 Condensateurs multicouches :

Nous abordons ici le sujet de la thèse de M. Bernard soutenue fin 2004 à l'encadrement de laquelle j'ai largement participé. Nous recherchons des compositions diélectriques de type I pour condensateurs multicouches cofrittibles en atmosphère réductrice avec des électrodes en

nickel ou en cuivre. Les études ont consisté principalement d'une part à diminuer la température de frittage du matériau retenu pour l'étude, $MgTiO_3$, et à évaluer les propriétés diélectriques et électriques des céramiques frittées en atmosphère réductrice et, d'autre part, à participer au transfert de technologie afin de réaliser des condensateurs multicouches. Cette étude a été menée de façon contractuelle avec l'entreprise TEMEX Ceramics et en collaboration parallèle avec le CRISMAT qui menait les mêmes études sur d'autres compositions.

La poursuite des études sur les condensateurs, l'amélioration de l'ESR (la résistance série) et la miniaturisation des composants sont prévues dans l'axe 2 du projet ANR « cheapcomponents » et une seconde thèse a été mise en place sur ce sujet.

VI.4 Thermistances à coefficient de température négatif (CTN):

L'étude de thermistances à coefficient de température négatif CTN pour applications hautes températures (intervalle d'utilisation : température ambiante jusqu'à $1000^{\circ}C$) fut mon sujet principal d'étude post-doctorale sur la période 2002-2003. Il s'agissait d'une étude contractuelle financée par Valéo et BC Component. Nous avons pu démontrer la faisabilité de tels capteurs de température avec des compositions appartenant au diagramme de compositions $Y_2O_3 - Cr_2O_3 - Mn_2O_3$. Le procédé de mise en œuvre, les caractérisations structurales et électriques de ces composants CTN ont été étudiés, ainsi que leur vieillissement.

Cette étude a pu se poursuivre suite à l'obtention d'un cofinancement de thèse par la Région Basse-Normandie. Ainsi, depuis novembre 2005, j'ai encadré Alexis NGEUTEU KAMLO en thèse sur ce sujet, la direction étant assurée par le Monsieur le Professeur B. Raveau. Cette thèse a été soutenue le 3 décembre 2009.

VI.5 Développement de capteurs d'humidité céramique :

C'est le sujet émergent de l'équipe aujourd'hui. Ces études font suite aux travaux de thèse de J. Bernard qui ont montré que certains ajouts rendaient les propriétés électriques et diélectriques du matériau $MgTiO_3$ sensibles au taux d'humidité dans l'air ambiant. Nous avons donc cherché à développer des capteurs d'humidité caractérisés par des mesures résistives ou capacitives de la surface des matériaux. Ce sujet est mené depuis septembre 2004 de façon contractuelle avec TEMEX Ceramics et le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES). Il nous a permis également de nous insérer dans le projet européen PIDEA Cheaplab qui nous a offert 3 années de financement pour réaliser un module multifonction permettant de mesurer

conjointement l'hygrométrie, la température, la pression et la teneur de certains gaz dans l'air. Le LUSAC se focalisant sur la partie des capteurs d'humidité.

Ont collaboré à ce sujet, sous ma direction, Mlle Christelle Nivot durant 10 mois de post-doctorat et M. Bernard Jérôme d'abord en tant qu'ATER sous contrat post-doctoral puis recruté MCF depuis septembre 2007.

Dans les prochaines années les études sur ce sujet vont être pérennisées car il fait partie de l'axe « microcap » du CPER 2007-2013 et une bourse ministérielle a été attribuée à l'équipe. J'encadre Ahmad Kassas qui a débuté sa thèse en octobre 2008. Un contrat industriel avec AREVA est également signé pour l'étude de la stabilité des capteurs d'humidité dans leurs atmosphères de production.

VII Animation et responsabilité de recherche :

Je suis représentant de l'équipe «céramique» au Conseil du laboratoire LUSAC depuis septembre 2003. J'ai participé à l'animation scientifique de cette équipe en collaboration avec Jean-Marie Haussonne pendant qu'il était directeur du LUSAC.

Depuis mars 2005, j'assume la responsabilité et l'animation scientifique de cette équipe suite à la mise à disposition du MESR de M. Haussonne comme DRRT Bretagne. Suite au départ de J.M Haussonne, l'équipe Céramique du LUSAC se retrouvait dans une situation précaire. Je restais en effet le seul titulaire actif dans l'équipe avec deux post-doctorants sur des contrats industriels finissant à court terme.

Il a fallu mener des actions sur trois fronts : réussir à atteindre une taille critique en termes de personnels chercheurs titulaires et également temporaires, renouveler le parc technique des appareillages d'analyse du laboratoire et assurer le financement de l'équipe.

Sur le plan du personnel de l'équipe, trois nouveaux maîtres de conférences l'ont rejointe. Deux sont des transfuges d'autres équipes de recherche cherbourgeoises et un recrutement a également pu être obtenu. Sur le papier, les différents titulaires de l'équipe sont tous de sections CNU différentes. Dans les faits ceci amène une grande complémentarité entre nos différentes disciplines et tout le monde trouve sa place dans les différents projets menés. Deux bourses de thèses ont pu également être obtenues. Et nous accueillons très régulièrement des stagiaires de tous niveaux : IUT, maîtrise et Master recherche. Nous accueillons également régulièrement des étudiants doctorants algériens pendant des périodes d'un mois.

Depuis 2005, nous avons également renouvelé des appareillages vieillissants ou tombés en panne. Je ne parlerai ici que de gros ou moyens équipements qui ont fait l'objet d'appels d'offres dont j'étais responsable. Il s'agit d'un granulomètre Laser Horiba, d'un analyseur de surface spécifique BET multipoint Micromeritics, d'une pulvérisette haute énergie à mouvements découplés Fristch, d'un dilatomètre Setaram, d'un broyeur par attrition à haute énergie WAB et d'un microscope électronique à balayage Hitachi avec analyse EDS thermonoran. Une dernière acquisition en septembre 2009 concerne un diffractomètre de RX avec détecteur banane et four Inel.

Dans l'avenir le LUSAC devrait se voir attribuer de nouveaux locaux. Dans cette perspective j'ai participé avec les deux autres responsables d'équipe du LUSAC à la mise en place du cahier des charges du nouveau bâtiment.

Pour assurer le fonctionnement de l'équipe, j'ai d'une part obtenu des financements publics suite à des demandes de subventions, par exemple auprès de la Région pour le cofinancement de la thèse d'Alexis Ngueteu Kamlo, auprès des FEDER le cofinancement du nouveau diffractomètre de RX. D'autre part, nous avons décroché des contrats industriels, un projet européen Eureka « cheaplab », des financements dans le cadre du CPER GR²TC, en 2008 un projet ANR de l'appel à projet matériaux et procédés qui va assurer le fonctionnement de l'équipe pour les quatre prochaines années. Plus de détails sont donnés dans le chapitre : « activité avec le monde socio-économique ».

VIII Activités d'encadrement

J'ai participé depuis l'obtention de ma thèse en 2000 à l'encadrement de 8 DEA ou Master2 recherche, 3 DRT et 5 thèses. Les sujets et noms des étudiants sont détaillés dans le tableau ci-dessous. J'ai également encadré sur cette période 12 stages de maîtrises de chimie ou d'IUP matériaux et une vingtaine de stages de premier cycle (DUT et BTS). J'ai enfin supervisé le travail de 3 stagiaires post-doctorants.

VIII.1 DEA et Master2 recherche :

<p>Nom du diplômé : Bruno Deneuve</p> <p>Titre du travail : Elaboration de compositions diélectriques en vue de réaliser des condensateurs multicouches de type I avec des électrodes en cuivre ou nickel</p> <p>Date début : 09/1999 Date fin : 07/2000</p>	<p>Diplôme : DEA (UCBN)</p>
<p>Nom du diplômé : Céline Fieux</p> <p>Titre du travail : Elaboration de compositions diélectriques pour condensateurs multicouches en vue d'un cofrittage avec des électrodes en métal non noble</p> <p>Date début : 02/2000 Date fin : 06/2000</p>	<p>Diplôme : DEA (U. Bourgogne)</p>
<p>Nom du diplômé : François Roulland</p> <p>Titre du travail : .Etude du matériau $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ pour applications en hyperfréquence (stabilisation par le nickel et optimisation des étapes de fabrication)</p> <p>Date début : 09/2000 Date fin : 07/2001</p>	<p>Diplôme : DEA (UCBN)</p>
<p>Nom du diplômé : Jérôme Bernard</p> <p>Titre du travail : Etude de faisabilité de condensateurs multicouches de type I dérivant de l'ilménite MgTiO_3</p> <p>Date début : 09/2000 Date fin : 07/2001</p>	<p>Diplôme : DEA (UCBN)</p>
<p>Nom du diplômé : Damien Prieur</p> <p>Titre du travail : Optimisation de la mécanosynthèse et élaboration de céramiques CTN</p> <p>Date début : 01/2008 Date fin : 06/2008</p>	<p>Diplôme : Master2 recherche (UCBN)</p>
<p>Nom du diplômé : Christelle Colard</p> <p>Titre du travail : Etude du vieillissement de CTN céramiques $\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3)$</p> <p>Date début : 01/2010 Date fin : 06/2010</p>	<p>Diplôme : Master2 recherche (UCBN)</p>
<p>Nom du diplômé : Pierre Guyot</p> <p>Titre du travail : Elaboration et caractérisation de résonateurs hyperfréquence BZN-BCN</p> <p>Date début : 01/2010 Date fin : 06/2010</p>	<p>Diplôme : Master2 recherche (UCBN)</p>

Nom du diplômé : Farah Kwathrani	Diplôme : Master2 recherche Université LIBAN
Titre du travail : Etude du broyage de MgTiO ₃	
Date début : 03/2010	Date fin : 08/2010

VIII.2 DRT (Diplôme de Recherche Technologique)

Nom du diplômé : Froment Sebastien	Diplôme : ..DRT
Titre du travail : Modélisation et optimisation de la fonction épuration des piscines d'entreposage des éléments combustibles	
Date début : 09/2004	Date fin : 06/2006 % encadrements : 100%
Nom du diplômé : Loup Nicolas	Diplôme : ..DRT
Titre du travail : Contrôle de l'état des tuyauteries dans des zones inaccessibles	
Date début : 12/2005	Date fin : 06/2007 % encadrements : 33%
Nom du diplômé : Lemancel Steeve	Diplôme : ..DRT
Titre du travail : Etude de la corrosion des boucles caloporteuses	
Date début : 10/2006	Date fin : 04/2008 % encadrements : 50%

VIII.3 Thèse

Nom du diplômé : Bernard Jérôme	Diplôme : Doctorat de l'université de Caen
Basse Normandie	
Titre du travail : Elaboration de compositions diélectriques de type I co-frittées avec des armatures de cuivre ou de nickel	
Date début : 10/2001	Date fin : 01/09/2004 % encadrements : 100%
Nom du directeur de thèse : Jean-Marie Haussonne	

<p>Nom du diplômé : Ngueteu Kamlo Alexis Diplôme : Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie</p> <p>Titre du travail : Elaboration et caractérisation de thermistance céramiques CTN à structure pérovskite $Y(Cr,Mn)O_3$</p> <p>Date début : 15/11/2005 fin : 03/12/2009 % encadrements : 80% (co-encadrant J. Bernard)</p> <p>Nom du directeur de thèse : Bernard Raveau</p>
<p>Nom du diplômé : Kassas Ahmad Diplôme : Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie</p> <p>Titre du travail : Développement de capteurs d'humidité céramiques pour applications spécifique en conditions extrêmes</p> <p>Date début : 01/10/2008 % encadrements : 50% (co-encadrant J. Bernard 40%, C. Lelièvre 10%)</p> <p>Nom du directeur de thèse : Jacques Noudem</p>
<p>Nom du diplômé : Quercioli Regis Diplôme : Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie</p> <p>Titre du travail : Développement de formulation diélectrique de type I à base température de frittage</p> <p>Date début : 01/09/2009 % encadrements : 30% (co-encadrant J. Bernard 70%)</p> <p>Nom du directeur de thèse : Jean-Marie Haussonne</p>
<p>Nom du diplômé : Itaalit Brahim Diplôme : Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie</p> <p>Titre du travail : Elaboration et caractérisation de résonateurs hyperfréquence céramique sans Ta pouvant se substituer au BZT</p> <p>Date début : 15/01/2010 % encadrements : 70% (co-encadrant J. Bernard 30%)</p> <p>Nom du directeur de thèse : Jean-Marie Haussonne</p>

IX Activités relationnelles avec le monde socio-économique :

IX.1 Responsabilités de contrats :

Depuis mon recrutement, j'ai assuré la (co)responsabilité des contrats suivants :

- Contrat DENAIN ANZIN METALLURGIE (DAMET à Abbeville), 2 ans du 28/10/2004 au 28/10/2006 sur le sujet : « Compréhension et mise au point des paramètres de mélange et de mise en barbotine de poudres destinées à réaliser des granulés par la technique de l'atomisation ». Coresponsable à 50% avec JM Haussonne (50%), responsable industriel T. Joly. Contrat de 100 000 € HT ayant permis l'embauche d'un post-doc (Florent Belnou) pour la réalisation des travaux de recherche pendant 2 ans.
- Contrat VISHAY (Bruxelles), 2 mois octobre et novembre 2004 pour la fourniture d'un lot de poudre et de pièces frittées pour la réalisation de capteurs de température. Coresponsable à 50% avec JM Haussonne (50%), responsable industriel A. Lannoo, contrat de 4000 € HT.
- DRT Froment, contrat avec l'établissement AREVA NC La Hague du 15/11/2004 au 14/05/2006 sur le sujet : « Optimisation de la conduite des piscines d'entreposage de combustibles ». Coresponsable à 50% avec JM Haussonne (50%), responsable industriel T. Savary. Contrat d'expertise et de suivi scientifique de l'étudiant en DRT de 3811 € HT.
- Contrat TEMEX (Pessac), 2 ans de 02/2005 à 02/2007 sur le sujet : « Développement d'un capteur d'humidité ». Coresponsable à 50% avec JM Haussonne (50%), responsable industriel X. Hochart. Contrat global d'étude de 144 865 € HT obtenu dans le cadre d'un appel d'offre régional, part versée par l'industriel 17870 € HT, ayant permis l'embauche de deux post-doctorant C. Nivot et J. Bernard pour la réalisation des travaux de recherche pendant 2 ans et l'achat de matériels scientifiques.
- DRT Loup, contrat avec l'établissement AREVA NC La Hague du 7/12/2005 au 6/06/2007 sur le sujet : « Contrôle de l'état des tuyauteries dans des zones inaccessibles ». Coresponsable à 33% avec A. El Moataz (33%) et O. Lezoray (33%), responsable industriel P. Beaumont. Contrat d'expertise et de suivi scientifique de l'étudiant en DRT de 4000 € HT.

- DRT Lemancel, contrat avec l'établissement AREVA NC La Hague du 16/10/2006 au 15/04/2008 sur le sujet : « Etude de la corrosion des boucles caloporteuses ». Coresponsable à 33% avec JM Haussonne (33%) et C. Lelievre (33%), responsable industriel C. Vittoz. Contrat d'expertise et de suivi scientifique de l'étudiant en DRT de 4500 € HT.
- Contrat européen EUREKA PIDEA Cheaplab, où sont impliqués pour la partie française : les sociétés TEMEX, City Sensor et les laboratoires LUSAC et CIRIMAT, pour les parties européennes : les entreprises allemandes : Via Electronic, CISGGMBH, Pronet GMBH, FHGIKTS, GBF, et les entreprises Italiennes : Microtel, ANIC. Contrat du 1/01/2005 au 31/12/2007 ayant rapporté au LUSAC 119 659€. J'ai assumé la responsabilité scientifique de ce contrat et l'encadrement comme thésard d'A. Ngueteu Kamlo.
- Contrat de prestation de service avec la SFC (Société Française de Céramique) depuis avril 2005 sur des analyses de surface BET, granulométrie LASER, porosimétrie mercure, propriétés diélectriques... responsable du contrat ayant rapporté jusqu'à aujourd'hui 19 000 € HT.
- Porteur de projet et responsable scientifique du projet ANR-MAPR-0013 « cheapcomponents » de l'appel matériaux fonctionnels et procédés innovants 2008. Projet collaboratif avec l'industriel TEMEX Ceramics, qui a pris effet début 2009 pour une période de 4 ans. L'aide allouée au LUSAC sera de 303 000€.
- Contrat AREVA NC portant sur l'étude de la dégradation de capteurs d'humidité, 16 888 € HT. Contrat de 6 mois à compter de décembre 2009.

IX.2 Activités d'expertise :

Référent de publications pour le compte du Journal of the European Ceramic Society, du Journal of the American Ceramic Society, du journal of alloys and compound, du journal Powder technology...

Examinateur, de la thèse de Matthieu Touzin, soutenue le 1/12/2005 à l'EMSE sur le sujet : « Transport de charges dans les alumines polycristallines, application à l'optimisation de la rigidité diélectrique ».

IX.3 Rayonnement :

IX.3.a Commissions scientifiques:

Membre actif de la commission nationale PMF (Poudre et Matériaux Frittés) depuis 2001 issue de la réunion des sociétés savantes GFC (Groupe Français de la Céramique), SF2M (Société Française de Métallurgie et de Matériaux) et RFM (Réseau Français de Mécanosynthèse) et présidée par Jean-Claude Niepce. A ce titre j'ai notamment participé à l'organisation scientifique de trois colloques : « innovations dans les matériaux frittés », 3-5 juillet 2001 à Poitiers et « de la poudre au matériau massif », 3-5 juin 2003 à Albi. J'ai été enfin choisi pour organiser scientifiquement et localement le colloque PMF à Cherbourg du 18 au 20 mai 2005.

Membre actif du Cercle Thématique 11/14 de la SEE (Société des Electriciens et des Electroniciens) : « Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique » depuis 2003. Ce cercle présidé par M. Maglione et M. Lejeune a eu notamment la responsabilité scientifique du congrès international ELECTROCERAMICS IX à Cherbourg du 31 Mai au 3 juin 2004. J'ai participé activement à l'organisation scientifique générale de ce congrès comme coordinateur de toutes les sessions avec J.C. Niepce.

Membre élu au conseil du GFC (Groupe Français de la Céramique) depuis mars 2005.

IX.3.b Organisation de conférences :

Co-organisateur (avec J.M. Haussonne) et Responsable de l'organisation locale du congrès international ELECTROCERAMICS IX, 31mai-3 juin 2004 Cherbourg, Ce congrès a été un grand succès avec la participation de 470 scientifiques venant de 42 pays différents. L'organisation scientifique et locale de ce congrès a occupé une grande partie de mon activité dans le premier semestre 2004.

Organisateur du colloque Poudre et Matériaux Frittés à Cherbourg du 18 au 20 mai 2005. Ce congrès national a regroupé une centaine de chercheurs et industriels du domaine des poudres métalliques et céramiques.

Organisateur des journées annuelles du GFC, du 13 au 15 mars 2007 à Cherbourg. Ce congrès national a regroupé une centaine de chercheurs, industriels et exposants du domaine des céramiques.

IX.3.c Editeur et International Advisory board :

Guest editor, avec Jean-Marie Haussonne du volume 25 du journal of European Ceramic Society, refereed reports of Electroceramics IX.

Membre de l'international advisory board du symposium « Electro-magnetic-optical Ceramics and Devices » du congrès ICC2, Vérone, 29 juin – 4 juillet 2008

Membre du comité d'organisation du colloque 10 “Matériaux fonctionnels” du congrès Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010

IX.3.d Collaborations :

Nous noterons ici les collaborations avec les collègues dans des laboratoires nationaux et à l'international, ainsi que le contexte :

Pr. Sylvain Marinel, Gilbert Desgardin, CRISMAT, étude de matériaux diélectriques, projet TEMEX ;

Dr. Christelle Harnois, CRISMAT, caractérisations de matériaux ;

Dr. Jacques Noudem, CRISMAT, caractérisations de matériaux, projet CPER IRMA, direction thèse Ahmad Kassas ;

Pr. Maryvonne Hervieu, CRISMAT, caractérisation MET de la phase $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$;

Pr. Bernard Raveau, CRISMAT, direction thèse Alexis Ngueteu Kamlo ;

CR Svetlana Mintova *et al.*, LCS, caractérisations matériaux, DRX... ;

CR Claude Estournes, CIRIMAT PNF2, Toulouse, frittage SPS de composition CTN ;

Dr. David Grossin, CIRIMAT, Toulouse, DRX en humidité ;

Dr. Jean Malick *et al.*, LMP Rouen, mécanosynthèse de ferrite de Zn ;

Pr. Mohamed Aliouat, N. Lamrani *et al.*, Université de Tizi-Ouzou, Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique, Algérie, accueil d'étudiants doctorants, études sur matériaux diélectriques ;

Pr. Belkiat *et al.*, Université FERHAT ABBAS, Laboratoire DAC HR, SETIF, Algérie, accueil d'étudiants doctorants, matériaux ferroélectriques, mesure de charges d'espace ;

Dr. Bahouli *et al.*, Université d'Oran Es-Sénia, Laboratoire de Chimie des Polymères, Algérie, caractérisation de ciment ;

Pr. Tayssir Hamieh, Université du Liban, Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Liban, accueil d'étudiant.

X Publications et Communications :

X.1 Ouvrages :

Houivet David. Adaptation des poudres au procédé In : Fantozzi Gilbert, Le Gallet Sophie, Niepce Jean-Claude. Science et technologie céramiques. Courtaboeuf. France : EDP Sciences, 2009, pp. 55-112. ISBN 978-2-7598-0428-3

X.2 Publications dans journaux avec comité de lecture :

P 1 **HOUIVET D.**, HAUSSONNE J.M., VALLAR S., HEMIDY J.F., "Comportement d'une barbotine d'oxydes lors d'un broyage par attrition", L'Industrie Céramique et Verrière, 1996, 916, pp 423-431

P 2 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., HAUSSONNE J.M., "Phases in La_2O_3 and NiO doped (Zr,Sn) TiO_4 microwave dielectric ceramics", J. European Ceramic Society, 1999, 19, pp 1095-1099

P 3 VALLAR S., **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., KERVADEC D., HAUSSONNE J.M., "Oxide slurry stability and powders dispersion : optimization with zeta potential and rheological measurements", J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, pp 1017-1021

P 4 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., LAMAGNÈRE B., HAUSSONNE J.M., «Effect of annealing on the microwave properties of (Zr,Sn) TiO_4 ceramics», J. European Ceramic Society, 2001, 21, pp 1727-1730

P 5 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., BERNARD J., ROULLAND F., HAUSSONNE J.M., «Microwave properties and microstructure of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilized with NiO», J. European Ceramic Society, 2001, 21, pp 1715-1718

P 6 BELHOMME P., **HOUIVET D.**, LECLUSE W., HAUSSONNE J.M., «Image analysis of multiphased ceramics», J. European Ceramic Society, 2001, 21, pp 2149-2151

P 7 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., BERNARD J., ROULLAND F., HAUSSONNE J.M., «Nouvelle composition diélectrique à base de titanate de lanthane pour résonateurs hyperfréquence», Silicates industriels, 2001, 66, 2-3, pp 41-45

- P 8 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., HAUSSONNE J.M., « Dispersion and grinding of oxide powders into an aqueous slurry», *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85, 2, pp 321-328
- P 9 **HOUIVET D.**, HAUSSONNE J.M., « Dispersion and Ultra-Fine Grinding of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity », *Ceramic Transactions*, volume 150 “ Ceramic Materials and Multilayer Electronic Devices”, the American Ceramic Society editor, pp. 89-105, 2003
- P 10 BERNARD Jérôme, **HOUIVET David**, HAUSSONNE Jean-Marie / M. POLLET, F. ROULLAND, S. MARINEL, « Type I base metal electrode multilayer ceramic capacitors» *Ceramics transaction*, Vol. 157 “Developments in dielectric materials and electronic devices”, 2004, pp 291-310
- P 11 **D. HOUIVET**, J. BERNARD, J-M. HAUSSONNE, « High temperature NTC ceramic resistors (ambient-1000°C)”, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, pp. 1237-1241
- P 12 J. BERNARD, **D. HOUIVET**, J. EL FALLAH, J-M. HAUSSONNE, « Effect of Hygrometry on Dielectric Materials », *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, pp. 1509-1511
- P 13 BERNARD J., **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., HAUSSONNE J.-M., « MgTiO₃ For Base Metal Multilayer Ceramic Capacitors », *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, pp. 1877-1881
- P 14 Jérôme BERNARD, **David HOUIVET**, Florent BELNOU Jean-Marie HAUSSONNE, “ Low sintering temperature of MgTiO₃ for type I capacitors”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005 pp. 2779-2783
- P 15 Jérôme BERNARD, **David HOUIVET**, Jean-Marie HAUSSONNE, “Surface resistance and sensitivity to hygrometry of various ceramic compositions for multilayer capacitors », *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005 pp. 2977-2979.
- P 16 Florent BELNOU, Jérôme BERNARD, **David HOUIVET**, Jean-Marie HAUSSONNE “Low temperature sintering of MgTiO₃ with bismuth oxide based additions”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005 pp. 2785-2789.

P 17 J. BERNARD, **D. HOUIVET**, M. HERVIEU, J.M. HAUSSONNE “Evidence of the formation of a new rock-salt type compound $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ and its role on the properties of the Li doped MgTiO_3 ”, *Solid State Sciences*, Volume 8, Issue 6, June 2006, pp. 598-605

P 18 Jérôme BERNARD, Florent BELNOU, **David HOUIVET** and Jean-Marie HAUSSONNE “Synthesis of pure MgTiO_3 by optimizing mixing/grinding condition of $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ powders”, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 199, Issues 1-3, April 2008, pp. 150-155

P 19 VIRGINIE NACHBAURA, GUILLAUME TAUVEL, THOMAS VERDIER, MALICK JEAN, JEAN JURASZEK, **DAVID HOUIVET**, « Mecanosynthesis of partially inverted zinc ferrite », *J. Alloys Compd*, 473, 2009, pp 303–307

P 20 Christelle NIVOT, Jérôme BERNARD, Jean-Marie HAUSSONNE, C. Lelievre, **David HOUIVET** "Moisture Sensitivity of $\text{YCr}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ Perovskites", *Ceramics International*, 36, 2010, pp. 929-935

P 21 J.M. REBOUL; J. BERNARD; **D. HOUIVET**, « Diagnostics on Cylindrical Case Film Capacitors by Space Charge Current Signature » soumise au Journal of Electrostatic

P 22 N. LAMRANI, J. BERNARD, B. ITAALIT, M. ALIOUAT, **D. HOUIVET**, “Influence of Li_2CO_3 and V_2O_5 additions on the sintering and dielectric properties of $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ ceramics synthesised by sol-gel method.” soumise au J. of alloys and Compd

P 23 A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, **D. HOUIVET**, “Microstructure and electrical properties of NTC Ceramics $\text{YCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ sintered in reducing atmosphere”, soumise à *Ceramics International*

X.3 Actes de congrès (sans comité de lecture):

A 1 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., HAUSSONNE J.M., "Effect of the grinding process on different characteristics of $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ microwave dielectric ceramics", In proceedings of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, ed. Trans. Tech. Pub., Key Eng. Mater., 1997, Vol. 132-136, Part 2, pp1199-1202

A 2 **HOUIVET D.**, EL FALLAH J., HAUSSONNE J.M., « Stabilité et broyage d'une barbotine aqueuse de poudres d'oxydes en vue de la réalisation de résonateurs hyperfréquence $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ », actes du colloque sur les innovations dans les matériaux frittés édités par la SF2M, 3-5 juillet 2001, Poitiers, pp. I8(1) à I8(5)

A 3 **HOUIVET D.**, BERNARD J., HAUSSONNE J.-M., « Etude du broyage ultra-fin, à viscosité contrôlée, de barbotines de poudres d'oxydes », acte du Colloque « De la poudre au matériau massif », 3-5 juin 2003, Albi, pp 207-212

A 4 J. BERNARD, **D. HOUIVET**, J.-M. HAUSSONNE, « Optimisation du broyage d'un mélange de poudre d'oxydes MgO/TiO₂ », acte du colloque Colloque « De la poudre au matériau massif », 3-5 juin 2003, Albi , pp 213-218

A 5 J.-M. HAUSSONNE, **D. HOUIVET**, J. BERNARD, "Mixing, grinding and Dispersion of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity", acte du congrès « Processing of Electroceramics », 31 août au 3 septembre 2003, Bled, Slovenia, pp. 225-244.

A.6 A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, "The influence of manganese substitution on the densification of YCr_{1-x}Mn_xO₃ under nitrogen atmosphere: materials used as Negative Temperature Coefficient (NTC) ceramics sensors", (1-005) proceedings sur CDrom, **2nd Internation Congress on Ceramics (ICC2)** , Vérone, Italie, 29 juin – 4 juillet 2008

X.4 Conférences orales invitées:

- **107th annual meeting of the American Ceramic Society**, Baltimore, 10-13 Avril 2005, Conférence orale invitée : "(Zr,Sn)TiO₄, La_{2/3}TiO₃ and mixed ZST-LT Ceramics for Microwave Applications : processing-Microstructure-Property Relationship"

Remarque : mes travaux ont également été présentés par Jean-Marie Haussonne dans 6 autres conférences orales invitées pour lesquelles j'apparaissais comme co-auteur :

J.M. HAUSSONNE, D. HOUIVET, « Dispersion et broyage de poudres oxydes dans une barbotine aqueuse », Conférence donnée à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 20 novembre 2001.

J.M. HAUSSONNE, D. HOUIVET, « Comment optimiser le mélange de poudres oxyde en vue de leur réaction en phases solides », conférence « EUROFORUM » « Comment améliorer le mélange de poudres », Paris, 22 et 23 mai 2002.

J.M. HAUSSONNE, D. HOUIVET, « Dispersion and Ultra-Fine Grinding of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity », Conférence invitée au 105^{ème} colloque annuel de l'American Ceramic Society, Nashville, 26 au 28 avril 2003.

J.-M. HAUSSONNE, D. HOUIVET and J. BERNARD, "Mixing, grinding and Dispersion of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity", conference invitée à la conférence « Processing of Electroceramics » (E.U. Thematic Network POLECER), Bled, Slovenia, 31 août au 3 septembre 2003. Proceedings pp. 225-244.

J.M. HAUSSONNE, BERNARD Jérôme, HOUIVET David, M. POLLET, F. ROULLAND, S. MARINEL « Type I Base-Metal Electrode Multilayer Ceramic Capacitors », Conférence invitée au 106^{ème} colloque annuel de l'American Ceramic Society, Indianapolis, 18 au 21 avril 2004.

J.M. HAUSSONNE, J. BERNARD, D. HOUIVET, « Type I base-metal electrode MgTiO₃-based multilayer ceramic capacitors », Conférence invitée à ELECTROCERAMICS IX, Cherbourg, 1-3 juin 2004.

X.5 Participation à des congrès :

X.5.a Congrès Internationaux :

Electroceramics XII, Trondheim, Norvège, 13-16 juin 2010-04-02

1 conférence orale acceptée : Alexis Ngueteu Kamlo, Jerome Bernard, Celine Lelievre, David Houivet, “Reoxidation of high Negative Temperature Coefficient (NTC) ceramics sintered under reducing atmosphere”

4 posters acceptés:

Regis Quercioli, Jerome Bernard, Jean-Michel Reboul, Jean-Marie Haussonne, David Houivet, “Decreasing of MgTiO₃ sintering temperature with glass frit addition”

Ahmad KASSAS, Jérôme Bernard, David Houivet, “Humidity sensitive MgO-TiO₂-LiF ceramics materials”

Ahmad Kassas, Yannick Guhel, Céline Lelièvre, Jérôme Bernard, David Houivet, Bertrand Boudart, “Preparation of MgTiO₃ - 2% LiF thick film on Al₂O₃ substrate using scleroglucan”

Nouara Lamrani, Brahim Itaalit, Jerome Bernard, David Houivet, Mohamed Aliouat , “Influence of Li₂CO₃ and V₂O₅ additions on the sintering and dielectric properties of Ca_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃ ceramics synthesised by sol-gel method”

2nd International Congress on Ceramics (ICC2), Vérone, Italie, 29 juin – 4 juillet 2008

Conférence orale : A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, “The influence of manganese substitution on the densification of YCr_{1-x}Mn_xO₃ under nitrogen atmosphere: materials used as Negative Temperature Coefficient (NTC) ceramics sensors”, 1-005

ELECTROCERAMICS XI, Manchester, Royaume-Uni, 31 août – 4 septembre 2008

2 Conférences orales:

D. HOUIVET, J. BERNARD, J.M. HAUSONNE, «Mixed (Zr,Sn)TiO₄ - La_{2/3}TiO₃ ceramics for microwave applications», D3-009-O

A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, “Microstructure and electrical properties of YCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃, material used as thermistor, sintered in moist reducing atmosphere”, L-007-O

6 Conférences posters:

D. HOUIVET, C. LELIEVRE, J. BERNARD, "Mixture design on Zr_xSn_yTi_zO₄ microwave dielectric ceramics to obtain negative temperature coefficient τ_f ", D3-060-P

A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, “Spark Plasma Sintering (SPS) of YCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃, ceramics material used as high negative temperature (NTC) sensors”, L-035-P

C. LELIEVRE, A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, D. GROSSIN, D. HOUIVET, “Sol gel processing of YCr_{1-x}Mn_xO₃ using scleroglucan as gelling agent”, A-065-P

J. BERNARD, D. HOUIVET, J. EL FALLAH, J.M. HAUSONNE, “Influence of the temperature on the stability of a new rock-salt type compound Li₂MgTiO₄ during the sintering of MgTiO₃ + LiF”, J-069-P

J. BERNARD, D. HOUIVET, J.M. HAUSONNE, “Reliability of base metal multilayer ceramics capacitors using MgTiO₃ as dielectric material”, D3-073-P

S. BOUMOUS, Z. BOUMOUS, S. BELKHIAT, J. BERNARD, J.M. REBOUL, D. HOUIVET, “Finite volume method simulation of dielectric characteristic in ferroelectric capacitors”, H-015-P

European Conference on Solid State Chemistry, Caen, France, 11-13 Septembre 2007

Poster: A.NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, Y. GUHEL, «Effect of the sintering conditions (atmosphere, temperature) of YCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ synthesized by conventional solid /solid processing »

14th International sol-gel conference, Montpellier, France, 2-7 Septembre 2007

Poster : C. LELIEVRE, D. GROSSIN, A. NGUETEU KAMLO, A. BESQ SANTA CRUZ, D. HOUIVET, «Sleroglucan sol-gel processing of YCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ Ceramics used as CTN temperature sensors: study of gelling»

Electroceramics X, 19-22 juin 2006, Tolède, Espagne

Conférence orale: D.HOUIVET, J. BERNARD, J.M. HAUSSONNE, "High temperature NTC ceramic resistors (ambient-1000°C)"

Conférence orale: J. BERNARD, D.HOUIVET, M. HERVIEU, J.M. HAUSSONNE, "Synthesize of a new rock-salt type compound $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ influences on the properties of MgTiO_3 sintered in presence of LiF"

Electroceramics IX, International Conference on Electronic Ceramics and application, 31 mai-3 juin 2004, Cherbourg, France, 3 posters, responsable de l'organisation locale, co-organisateur du programme scientifique

Electroceramics VIII, International Conference on Electronic Ceramics and application, 25-28 août 2002, Rome, Italie : **1 conférence orale** : «Ultra-fine grinding of oxide powders dispersed in an aqueous slurry with a controlled viscosity», + 3 posters

Electroceramics VII, International Conference on Electronic Ceramics and application, 3-6 septembre 2000, Portoroz, Slovénie: 3 posters

Electroceramics VI, International Conference on Electronic Ceramics and application, 24-27 août 1998, Montreux, Suisse : 2 posters

Euro Ceramics V, 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 22-26 juin 1997, Versailles, France

X.5.b Colloques nationaux:

STPMF 2009, Sciences et technologie des poudres et matériaux frittés 2009, Montpellier, 27-29 mai 2009

2 Posters :

Ahmad Kassas, Jérôme Bernard, David Houivet, « Matériaux Céramiques à base de MgTiO_3 pour capteur d'humidité »

Damien Prieur, Alexis Ngueteu Kamlo, Jérôme Bernard, David Houivet, «Etude du broyage planétaire de poudres d'oxydes dans le but de réaliser des thermistances CTN céramiques ».

Journées Annuelles du GFC, Tarbes, 18-20 mars 2008

1 conférence orale : A. NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, C. LELIEVRE, D. HOUIVET, « Etude de la composition $YCr_{1-x}Mn_xO_3$ pour application capteur de température à coefficient négatif (CTN) »

Journées annuelles du GFC, 13-15 mars 2007, Cherbourg : 1 oral, 1 poster

Oral : A.NGUETEU KAMLO, D. HOUIVET, D., J.M. HAUSSONNE, « Influence de l'atmosphère de frittage sur la microstructure et les propriétés CTN de $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ synthétisé par voie solide conventionnelle »

Poster : A.NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, F. BELNOU, D. HOUIVET, J.M. HAUSSONNE, « Etude de l'influence du temps de broyage sur l'élaboration de la céramique $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, matériau présentant des propriétés CTN et hygrométriques »

Journées annuelles du GFC, 14-16 mars 2006, Toulouse : 1 oral, 1 poster

Oral : HOUIVET David, NGUETEU KAMLO Alexis, BERNARD Jérôme, NIVOT Christelle, HAUSSONNE Jean-marie, « Matériaux CTN dans le diagramme de phase Y_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3 pour capteurs de température et d'humidité »

Poster : A.NGUETEU KAMLO, J. BERNARD, F. BELNOU, D. HOUIVET, J.M. HAUSSONNE, « Etude de la composition $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (YCMO) pour la mise au point d'un capteur d'humidité »

Colloque « Poudre et Matériaux Frittés », 18 au 20 mai 2005, Cherbourg, Organisateur du colloque, animateur d'une session

Journées annuelles du GFC, 15-17 mars 2005, Paris : 2 posters

Colloque « De la poudre au matériau massif », 3-5 juin 2003, Albi : 1 conférence orale : + 2 posters

Journées annuelles du GFC, 20-22 mars 2002, Le Creusot : 3 posters, animateur d'une session

Colloque sur les innovations dans les matériaux frittés, 3-5 juillet 2001, Poitiers : 1 conférence orale : « Stabilité et broyage d'une barbotine aqueuse de poudres d'oxydes en vue de la réalisation de résonateurs hyperfréquence $(Zr,Sn)TiO_4$ »

Journées annuelles du GFC, 21-23 mai 2001, St Etienne : 1 poster

Journées annuelles du GFC, 4-6 avril 2000, Maubeuge : 1 poster

Journées annuelles du GFC, 27-28 Avril 1999, Limoges, : **1 conférence orale** : «Etat de dispersion d'un mélange de poudres d'oxydes caractérisés par rhéologie et potentiel zêta» + 1 poster

X.5.c Congrès en collaboration avec des équipes étrangères :

ICEL 2009, International Conference on Electrotechnics, Oran, Algérie, 10-11 novembre 2009

S. Boumous, Z. Boumous, S. Belkhiat, D. Houivet "BaTiO₃ thin film, preparation and measurement of dielectric characteristics"

CIMSC'09, 1st International Conference on Composite Materials and Structures, Oran, Algérie, 08-10 Novembre 2009

A. S. Benosman, M. Mouli, H. Taïbi, M. Belbachir, Y. Senhadji, I. Bahlouli, D. Houivet, « La Durabilité Des Matériaux Composites Mortier-Polymère En Milieux Agressifs »

SBEIDCO – 1st International Conference on Sustainable Built Environment Infrastructures in Developing Countries, Oran (Algeria) - October 12-14, 2009

S. Benosman, M. Mouli, H. Taïbi, M. Belbachir, Y. Senhadji, I. Bahlouli, D. Houivet, "ÉTUDE DES MATÉRIAUX COMPOSITES MORTIER-POLYMÈRE EN MILIEUX SULFATIQUES (Na₂SO₄, MgSO₄) »

S. Benosman, M. Mouli, H. Taïbi, M. Belbachir, Y. Senhadji, I. Bahlouli, D. Houivet, « L'influence de l'ajout polymère sur la résistance des mortiers vis-à-vis d'une attaque chimique d'acide chlorhydrique »

Procédés de mélangeage et broyage des poudres pour les céramiques électroniques

I Introduction

Les céramiques sont préparées à partir de matières premières inorganiques sous forme de grains de poudres. Pendant le frittage, suite à l'action des mécanismes de diffusion de la matière en voie solide, les grains se soudent, la porosité entre grains s'élimine et le matériau se densifie... Les matières premières vont donc avoir une influence directe sur les propriétés finales des céramiques. Afin d'adapter ces propriétés, il faudra être capable soit de sélectionner des matières premières aux caractéristiques désirées, soit de les adapter afin de disposer de poudres avec de « bonnes » caractéristiques (le qualificatif « bonne » restant à définir au cas par cas).

Il est communément admis que les poudres initiales utilisées pour les céramiques techniques, au laboratoire comme dans l'industrie, doivent :

- présenter une grande pureté chimique souvent supérieure à 99%. Il faudra veiller à limiter les pollutions engendrés par les procédés d'adaptation, notamment le broyage ;
- « être fines ». En effet, la réactivité des poudres en voie solide est directement liée à la taille et la distribution granulométrique. Plus la poudre sera fine et plus la surface spécifique développée sera grande, les rayons de courbure des grains petits, ce qui augmente l'énergie du système et favorise les réactions de diffusion en voie solide de frittage. Ceci pourra permettre de diminuer la température et le temps de frittage... Ainsi, des tailles microniques et submicroniques seront recherchées. Ceci correspondra à des poudres de surface spécifique élevée. L'échelle classique de diamètre de grains ira de 10 μm à 10 nm, ceci correspondant à des surfaces spécifiques comprises entre 0,1 et 100 m^2/g ;
- être homogènes et bien dispersées, sans présence d'agrégats ou d'agglomérats. Dans le cas d'un mélange de poudres de natures différentes, un mélange le plus intime et le plus homogène possible permettra là encore de réduire les distances de diffusion lors des réactions en voie solide dites de chamottage ou lors d'un frittage réactif. On peut espérer ainsi, en plus du gain énergétique, éviter la formation de phases secondaires issues d'une stœchiométrie très localisée

différente du reste du mélange et obtenir ainsi une microstructure de la céramique bien contrôlée et également bien homogène.

Une première grande étape technologique dans la fabrication d'une céramique est une étape de mélangeage et broyage des matières premières, ou des chamottes, afin d'adapter les poudres aux caractéristiques voulues. Cette étape peut se réaliser à sec ou en milieu humide (en barbotine).

Dès le 19^{ème} siècle les traités de potiers (Brongniart, 1844) mettaient en évidence la difficulté de travailler certaines « pates », comme les matières siliceuses « qui plombées au fond de l'eau ont été difficiles à entamer ». Les remèdes empiriques de l'époque consistaient à ajouter du vinaigre, de la « pourriture » ou encore des eaux marécageuses. Le traité de porcelaine et faïence des années 1950 (Haussonne M. , 1954) est plus pragmatique et l'on y conseille, pour maintenir les matières en suspensions, des ajouts d'acide acétique ou d'ammoniaque. Viennent ensuite des considérations plus scientifiques (Jouenne, 1980), avec les premières études de la dispersion des barbotines en en considérant la valeur du pH.

Il apparait donc que pour bien maîtriser cette étape de mélangeage et broyage, il faut avoir de bonnes connaissances sur la dispersion des barbotines. Des notions sont essentielles à acquérir : les connaissances de la physico-chimie des surfaces des matériaux pulvérulents, les notions sur la dispersion, sur les additifs qui permettent de contrôler les forces attractives ou répulsives existant entre les particules et qui modifieront la rhéologie de ces suspensions. Ce sera la première partie exposée ici.

Les propriétés électroniques des céramiques sont souvent très sensibles aux dopants, il faudra porter une attention toute particulière à la pollution qui peut être amenée par les procédés de broyage. Comme nous le verrons dans les diverses applications exposées par la suite, il faudra souvent faire un compromis entre les effets positifs du broyage permettant d'atteindre plus facilement une meilleure densification, des microstructures plus homogènes, ou encore la formation de phase « pure » et un aspect négatif amené par des éléments polluants. Ces aspects seront présentés à travers un résumé des principaux résultats de 4 grandes études exposées ci-après.

II Etat de l'art :

Nous aborderons ici les notions essentielles à connaître pour apprécier les notions de dispersion des barbotines et les procédés de mélangeage et broyage. Ce chapitre est une synthèse de plusieurs ouvrages et article de synthèse, nous citerons en particulier (Haussonne, Carry, Bowen, & Barton, 2005), (Funk & Dinger, 1994), (Parfitt, 1981), (Dinger, 2002), (He, Wang, & Forssberg, 2004), (Vallar, Houivet, El Fallah, & Haussonne, 1999).

II.1 Propriétés des barbotines et des pâtes.

Afin d'adapter les caractéristiques des poudres aux paramètres souhaités (notamment un diamètre moyen, ou une surface spécifique désirée), un cycle de mélangeage et de broyage de ces poudres est nécessaire. Les méthodes les plus efficaces imposent de réaliser cette opération en milieu liquide dispersé, sous forme d'une barbotine. On cherche à mélanger différents constituants, sous forme pulvérulente, qui sont destinés à réagir par voie solide lors d'un cycle thermique 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. Il est donc fondamental, avant, pendant et après la phase de broyage, de travailler avec des barbotines stables, défloculées.

Avant de mettre en œuvre ces barbotines dans des broyeurs que nous décrirons au chapitre suivant, nous allons rappeler ici les aspects fondamentaux sur la dispersion des poudres dans les liquides et les techniques expérimentales permettant de caractériser cet état de dispersion, telles la zétamétrie et la rhéologie.

II.1.a Les divers stades de la dispersion

Le processus de dispersion de particules solides dans un liquide peut se décomposer en opérations élémentaires (Parfitt, 1981), 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, comme la répulsion électrostatique ou stérique.

II.1.b La rupture mécanique ou comminution

La rupture mécanique des grains 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. Rumpf envisage trois types de contraintes mécaniques (Rumpf, 1962):

- 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. C'est par exemple le cas du broyage par attrition ou du broyage au laboratoire dans une Pulverisette Fritch ;
- celles associées aux chocs des particules en mouvement, soit contre une surface, soit contre d'autres particules. C'est le cas par exemple du broyage par chocs des broyeurs à boulets ou des particules entre elles dans un « jet mill » ;
- 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 1, 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.

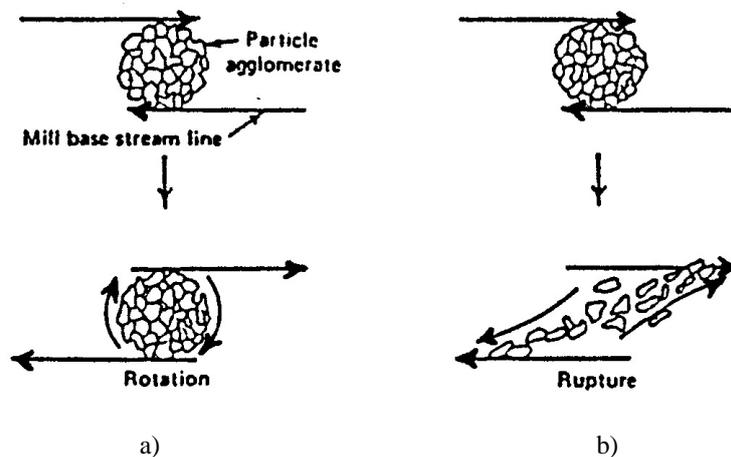


figure 1: Influence de la viscosité du milieu de broyage sur la rupture des agglomérats se trouvant dans des couches de cisaillement laminaires: a) en milieu non visqueux, les agglomérats sont entraînés dans un mouvement de rotation sur eux-mêmes par le déplacement du liquide ; b) en milieu visqueux, un flux laminaire peut s'établir et provoquer la rupture des agglomérats

La nature du mécanisme dominant pendant une étape particulière du broyage ou pour un produit particulier va dépendre de la microstructure des particules, c'est-à-dire du type et de la concentration des défauts dans les monocristaux, des joints de grains dans les matériaux poly-

cristallins et de la nature des pontages dans les agglomérats. La valeur de la contrainte à la rupture par choc d'une particule tend à croître lorsque la taille décroît et que l'on s'approche de matériaux monocristallins denses. Il en résulte qu'il existe une taille limite pour un monocristal parfait qui est par exemple de l'ordre de 1 μm pour le quartz et 4 μm pour la calcite. Au-dessous de ces valeurs limites, il n'est plus possible d'accumuler suffisamment d'énergie élastique dans une particule, qui ne peut dès lors plus que se déformer plastiquement. Le mécanisme de rupture par attrition (cisaillement), conséquence de l'existence de contraintes importantes produites lors de la friction entre les particules, est, pour des dimensions inférieures à ces tailles limites, le mécanisme permettant une réduction de taille supplémentaire. Lorsqu'on atteint la gamme submicronique qui est souvent souhaitée pour les céramiques techniques, les grandes forces mises en jeu peuvent déformer la maille des cristaux constitutifs des particules ce qui induit des contraintes résiduelles. Pour une alumine Bayer, cela peut être un domaine de contrainte d'environ 40 nm avec des densités de dislocations de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} .

Pendant le broyage, des températures locales très élevées peuvent être atteintes à cause de la forte quantité d'énergie libérée se transformant en chaleur au niveau du front de propagation des fissures ou de la friction entre les particules et les billes de broyage lors de l'attrition. Cela peut avoir pour conséquence un ramollissement du matériau et conduire à un comportement plus plastique. Cette chaleur peut avoir également pour conséquence des transformations locales du matériau, produisant une couche amorphe, voire une transformation de phases. Les techniques de mécanosynthèse, employant notamment des broyeurs planétaires à mouvements découplés de haute énergie (pulvérisette), ont été très utilisées pour les alliages métalliques depuis les années 1970 et dernièrement dans le domaine céramique (Suryanarayana, 2001), (Nachbaur, Tauvel, Verdier, Malick, J.Juraszek, & Houivet, 2009).

Les défauts qui restent dans les poudres après broyage peuvent aussi avoir une influence positive sur le frittage en facilitant la diffusion des éléments constitutifs du matériau aux joints de grains ou en volume.

Toutefois, dans tous les cas, la transmission de l'énergie mécanique aux particules nécessite préalablement, en milieu humide, un bon mouillage de celles-ci.

II.1.c Le mouillage

Le mouillage correspond à l'étalement du liquide dispersant à la surface du solide ; il 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 et 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.

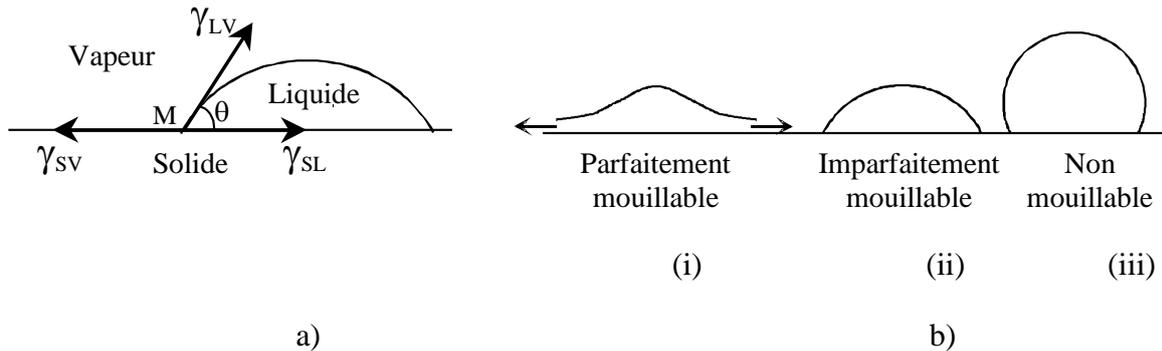


figure 2: . a) Représentation vectorielle du « modèle de la goutte »
 b) Les caractéristiques du mouillage d'une surface solide

Young a proposé pour cet état d'équilibre la représentation vectorielle indiquée sur la figure 2a. Au point M, il y a équilibre des tensions, ce qui se traduit par la relation :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad \text{avec :}$$

- 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 en présence de sa vapeur
- 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 2b :

- $\theta = 0^\circ$, i.e. $\gamma_{sv} = \gamma_{LS}$, le mouillage est spontané ;
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$, i.e. $\gamma_{sv} > \gamma_{LS}$, le liquide mouille le solide mais non parfaitement (cas de l'eau sur le verre) ;
- $\theta > 90^\circ$, 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 (dispersant ou surfactant), pouvant s'adsorber à la surface, entraînera une diminution de θ , donc une augmentation du mouillage. La réduction de γ_{LV} peut se faire avec un liquide tel que l'éthanol dont la tension superficielle à 20°C (23 mN.m⁻¹) est inférieure d'environ trois fois à celle de l'eau (73 mN.m⁻¹).

Le travail requis pour passer d'une poudre sèche (toutes les surfaces étant exposées à la phase vapeur, par exemple l'air) à une poudre totalement immergée et mouillée par un liquide (il ne reste plus que des interfaces solide-liquide) est décrit par l'équation :

$$W_D = -(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$$

Quand le travail de dispersion est négatif, alors la dispersion de la poudre dans le liquide est un processus spontané.

Les poudres de matériaux ioniques ayant des surfaces polaires, tels les oxydes, peuvent être aisément dispersées dans des liquides polaires tels que l'eau. L'utilisation de l'eau comme composant principal du liquide dispersant représente un grand avantage tant au niveau du coût économique qu'environnemental. Les matériaux dont les liaisons sont plus covalentes, tels que les nitrures ou les carbures de silicium, sont moins facilement dispersables dans l'eau et il est souvent nécessaire de recourir à l'usage de solvants organiques. Un autre facteur à considérer lors de la sélection du liquide est la solubilité de la poudre céramique dans ce liquide. Il faut en effet éviter qu'un bon mouillage de la surface ne soit corrélé avec une solubilisation qui modifierait la stœchiométrie de la poudre.

II.1.d 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. Cette répartition débute par une opération mettant en jeu des mélangeurs par agitation mécanique, vibrant ou à Ultra Sons. Ils ne sont souvent pas suffisamment puissants pour avoir une action de désagglomération ou de broyage. Toutefois, cette étape est soit préparatoire à la mise en œuvre de la barbotine avant un broyage par attrition, soit après le broyage pour maintenir une bonne dispersion et éviter la sédimentation de la poudre.

II.1.e 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 spontanément pour former des amas qui pourraient être soit des agglomérats, soit des flocs (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 floculation 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 floculation 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 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 floculation selon laquelle une suspension non stabilisée floccule par suite de collisions entre les particules primaires agitées par le mouvement brownien.

II.2 Les facteurs physiques favorisant la stabilisation

Pour éviter la floculation, 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**.

II.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.

II.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 3:

- la première couche, dite **couche rigide**, se forme 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 3. Sa valeur au niveau du PEH (Plan Externe d'Helmholtz, passant par le centre des ions solvatés) est assimilée au **potentiel zêta ζ** .

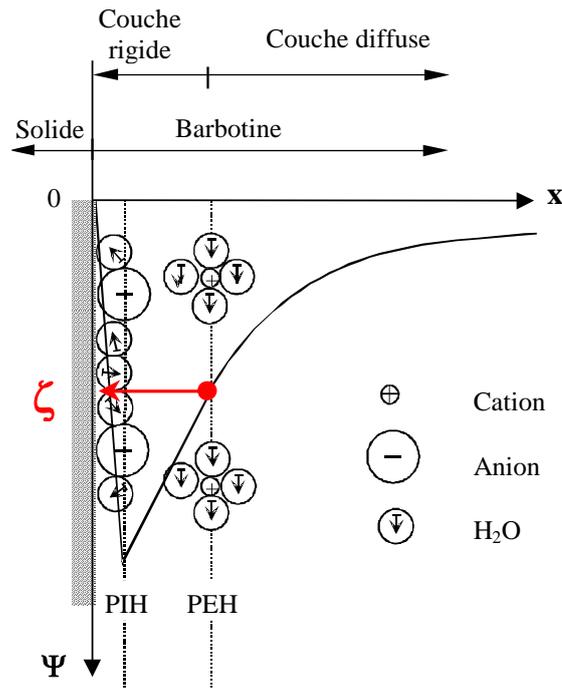


figure 3: Modèle de la double couche et variation du potentiel associé dans la solution (Bockris, Devanathan, & Müller, 1963)

II.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 la figure 4, 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 (voir figure 5).

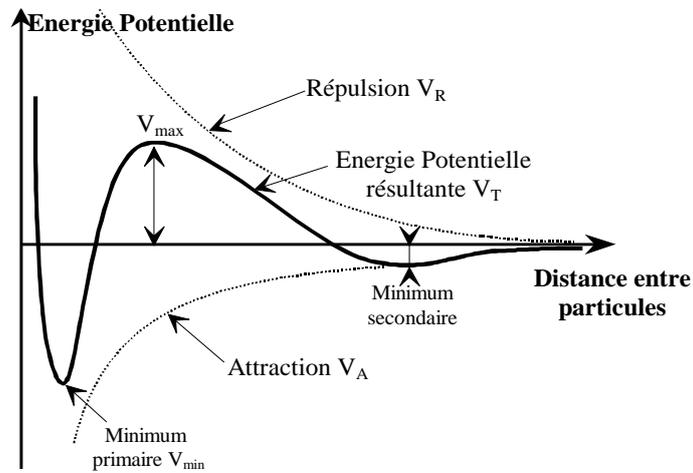


figure 4. Variations des énergies potentielles d'attraction V_A et de répulsion électrostatique V_R en fonction de la distance de séparation entre deux particules sphériques

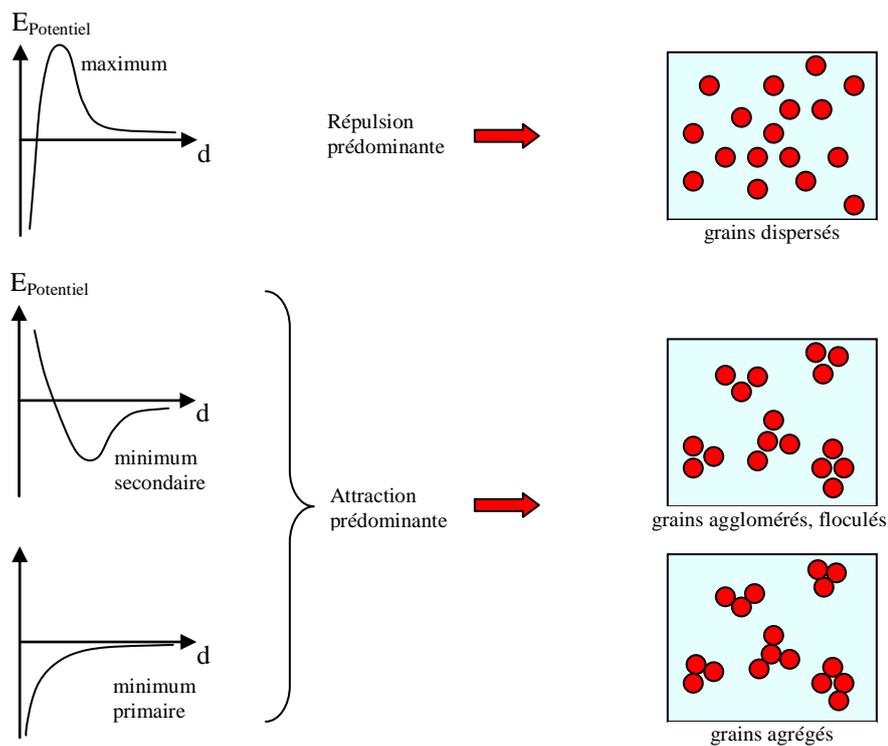


figure 5. Etat de dispersion en fonction du profil d'énergie potentielle

II.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 (on parlera de la force ionique du milieu dispersant) ou la capacité d'échange sont parmi les facteurs les plus influents.

Les schémas de la figure 6 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.

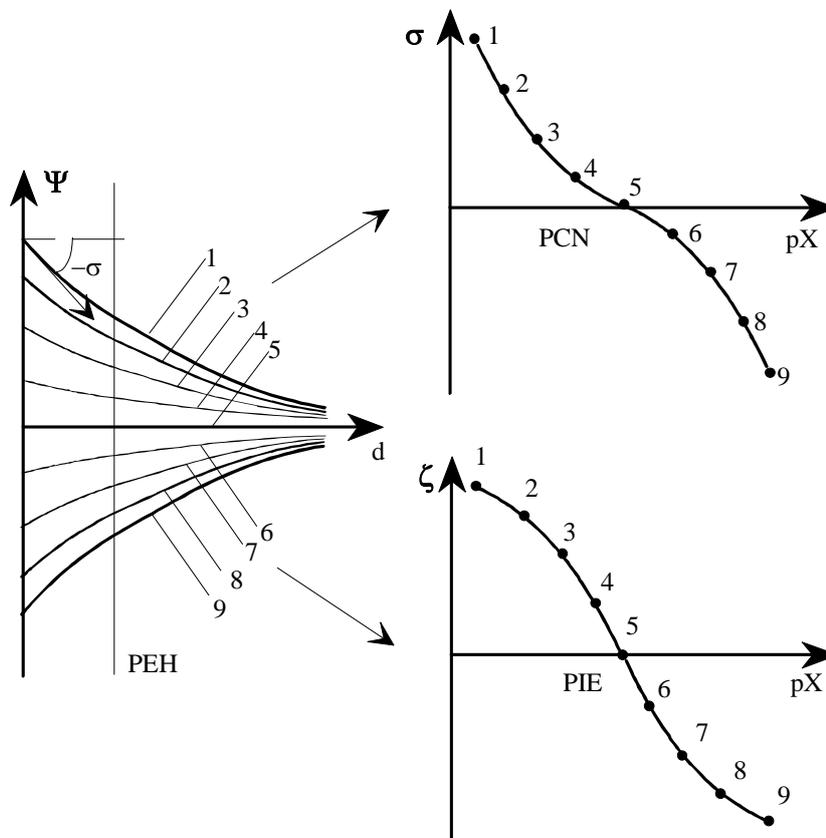
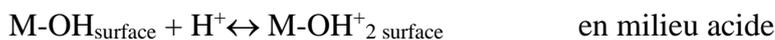


figure 6: Illustration des relations entre potentiel zêta, charges de surface et variation du potentiel dans la double couche, en présence des seuls ions déterminant le potentiel. Si X est un cation, alors $[X]_1 > [X]_2 > \dots > [X]_8$, la charge σ_0 est donnée par la pente à l'origine de $\psi(X)$, le potentiel zêta ζ est donné par les valeurs $\psi(X)$ au P.E.H

Dans le cas des oxydes en suspension aqueuse, 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.

II.2.b La stabilisation par répulsion stérique

Les forces de répulsion électrostatiques sont à elles seules souvent insuffisantes pour stabiliser des dispersions pour des applications industrielles. Une raison importante en est la « compression » de la double couche due à une trop haute concentration ionique. Celle-ci peut provenir d'impuretés, mais aussi d'une dissolution partielle des poudres céramiques aux pH théoriquement nécessaires à la stabilisation. Ces deux facteurs gagnent en importance dans les dispersions concentrées pour lesquelles le rapport de volume solide à volume liquide est élevé et où un faible degré de dissolution peut fortement accroître la concentration ionique. En conséquence, il est nécessaire de recourir à d'autres mécanismes de répulsion tels ceux mis en jeu lors de l'addition de polymères solubles.

En effet, expérimentalement, on observe 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. L'encombrement stérique du grain, entouré par sa couche adsorbée, limite le rapprochement entre particules et, donc, à des distances entre particules pour lesquelles les forces de Van der Waals prédominent. Cette théorie 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 7).

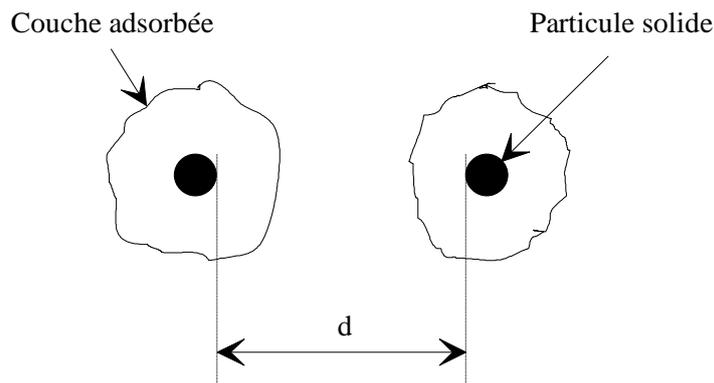


figure 7: Schéma illustrant l'empêchement stérique du contact entre deux particules solides grâce à la couche de polymère adsorbée à la périphérie de celles-ci

Un autre contexte menant à l'utilisation de polymères est celui des dispersions non aqueuses, mises en œuvre dans le cas de poudres présentant une réactivité avec l'eau, mais

difficiles à stabiliser électrostatiquement à cause du processus de charges complexe qui prédomine dans ces milieux.

Nous discuterons des différents types de dispersants stériques et leurs effets dans le paragraphe II.4.d.

II.3 Les méthodes d'analyse de l'état de dispersion 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 :

- Concentrations en solide faibles pour la mesure du potentiel zêta par électrophorèse et pour la granulométrie ;
- Concentrations en solide moyennes à fortes pour la sédimentation et la rhéologie. Ces techniques permettent de caractériser la barbotine de charge solide identique à celle qui sera employée dans les procédés de broyage ou de mise en forme.

Cependant, 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.

II.3.a La granulométrie

Les techniques de granulométrie Laser peuvent être utilisées pour caractériser l'état d'agglomération ou de dispersion des poudres en fonction de certains paramètres comme le pH ou la concentration de dispersant.

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.

Néanmoins les appareillages permettent de caractériser la distribution granulométrique dans les mêmes conditions de pH que la barbotine. On pourra alors avoir une idée de la taille soit des agglomérats dans les conditions de mauvaises dispersions, soit des grains individuels dans les bonnes conditions. Il faudra prendre également conscience que l'agitation et la

circulation du fluide dans le granulomètre peuvent être suffisants pour disperser les agglomérats en milieu très dilué.

II.3.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 :

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

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 faibles dans le premier cas, élevées 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.

Pendant que les particules s'accumulent au fond du tube de sédimentation, ou même pendant la sédimentation si leurs vitesses sont suffisamment différentes (à cause de formes, de tailles ou de densités différentes), elles peuvent s'agglomérer, formant des particules de formes irrégulières. Ces dernières acquièrent une vitesse plus élevée et peuvent durant leur chute collecter d'autres particules. Cela conduit à la formation d'un sédiment très ouvert et possédant un volume important (figure 8a). Si la barrière de potentiel entre particules est suffisante pour empêcher leur rapprochement et leur agglomération, alors les particules tomberont plus lentement et auront le temps de se réarranger, formant un sédiment plus dense (figure 8b). Les sédiments plus denses sont attribués à des suspensions plus stables.

Dans le test de sédimentation, on laisse la dispersion sédimenter dans des tubes et dans des conditions contrôlées et le volume du sédiment est mesuré après un « certain temps ». La barbotine qui est versée dans le tube à essais forme initialement une colonne de longueur L_0 . Après ce 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.

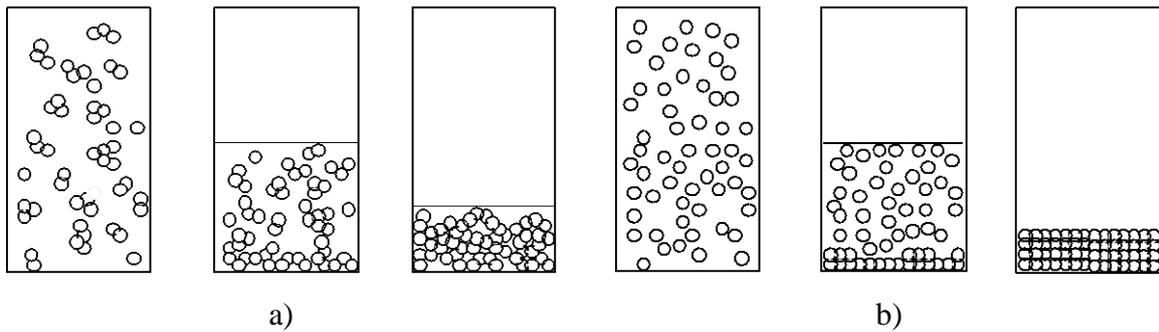


figure 8: Représentation schématique de la sédimentation de suspensions
a) stables et moyennement dispersées, b) stables et bien dispersées

II.3.c La rhéologie

II.3.c.i 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 9.

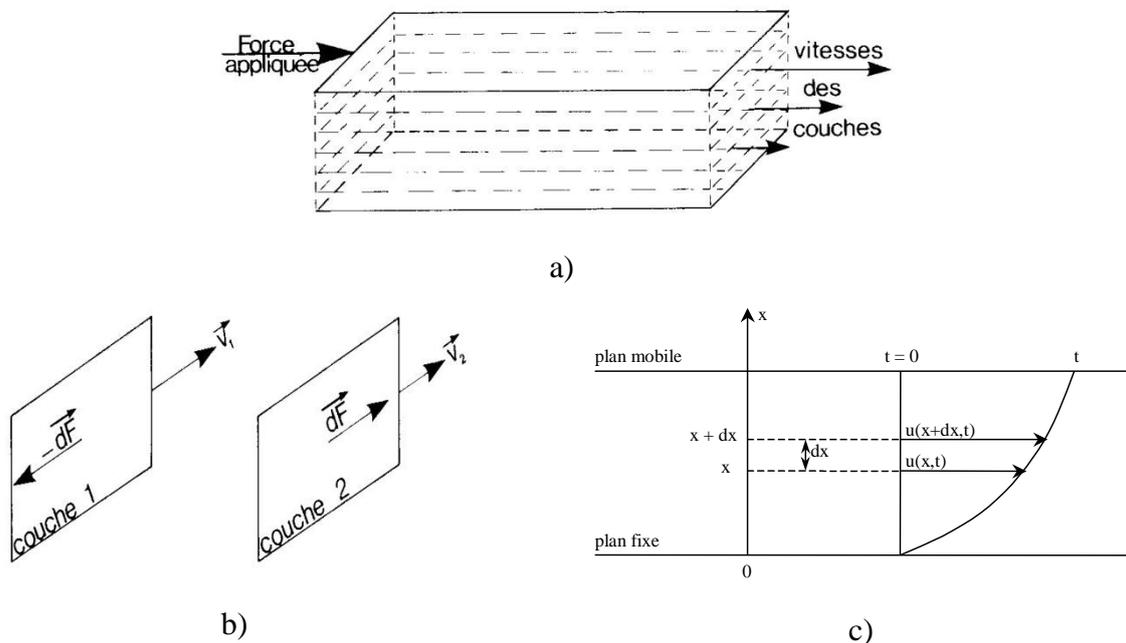


figure 9 : Modèle laminaire de l'écoulement

Si l'on considère au sein du fluide deux éléments de surface infinitésimaux dS adjacents, figure I.16 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** :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \text{ exprimée en Pa}$$

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** γ , dans le cas de la symétrie plane, par la relation :

$$\gamma(x,t) = \frac{du(x,t)}{dx} \text{ grandeur sans dimension}$$

La dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement ϵ définit la **vitesse de cisaillement**, aussi appelée **gradient de vitesse** $\dot{\gamma}$ ou D :

$$D = \frac{d\gamma}{dt} \text{ exprimé en s}^{-1}$$

La **viscosité** η est définie par le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse :

$$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ exprimée en Pa.s ou Poises (1 Pa.s = 10 Poises)}$$

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 $\eta = f(D)$.

II.3.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 (figure 10).

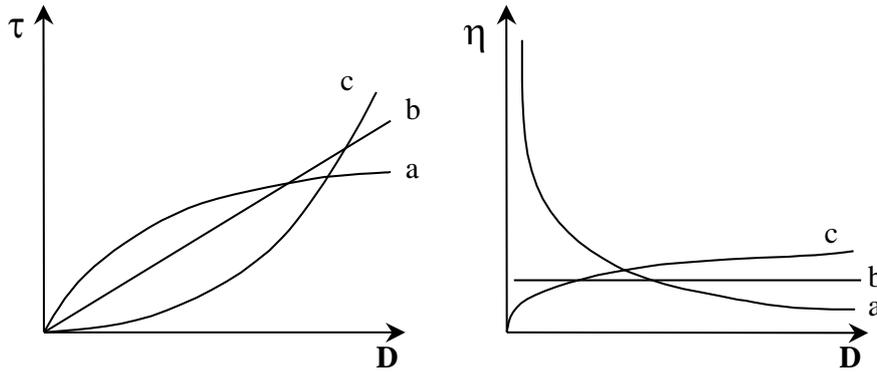


figure 10 :Les comportements rhéologiques d'équation type $\tau = K\dot{\gamma}^n$
 a) $n < 1$ comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique, b) $n = 1$ comportement idéal newtonien
 c) $n > 1$ comportement rhéoépaississant ou dilatant

Le rhéogramme des liquides **newtoniens** est une droite et 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 rhéogrammes 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 (Couarraze & J.L. Grossiord, 1991), 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 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. Lorsque la contrainte de cisaillement augmentera, les grains ne pourront plus être entraînés dans le même mouvement que le liquide suspensif et viendront donc, sous l'effet de la contrainte, en contact avec d'autres grains avec pour conséquence une augmentation de la viscosité. Plus la contrainte de cisaillement sera élevée, plus le nombre de contacts entre grains sera important et donc plus la viscosité sera élevée.

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_0 qui est l'ordonnée à l'origine. On peut avoir des comportements rhéofluidifiant ou rhéoépaississant à seuil d'écoulement.

La figure 10 résume les comportements rhéologiques les plus typiques. Ils sont modélisables par des lois empiriques de puissance comme par exemple la loi 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.

Il existe d'autres modèles mathématiques à plusieurs paramètres, tels les modèles de :

- Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_0 + KD^n$
- Bingham : $\tau = \tau_0 + \eta_p D$
- Casson : $\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_p D)^{1/2}$
- Sisko : $\tau = \eta_p D + KD^n$

avec τ_0 le seuil d'écoulement, η_p la viscosité plastique.

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. Le seuil de dilatance est la valeur de cisaillement limite entre un comportement rhéofluidifiant aux faibles cisaillements devenant rhéoépaississant. Au seuil de dilatance, la viscosité est minimale.

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 une hystérésis. Dans le cas des suspensions floculées, selon Parfitt, 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.

II.3.c.iii Comportements rhéologiques souhaités des barbotines en fonction du traitement

Nous avons évoqué le fait que le comportement pseudo-plastique (rhéofluidifiant) d'une barbotine de suspension de poudres, par exemple d'oxydes, était généralement corrélé avec un état de floculation (c'est à dire de formation d'agglomérats de particules au sein du liquide) alors que le comportement dilatant (rhéoépaississant) était au contraire corrélé à un état de dispersion de la poudre. Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que l'état de dispersion des poudres était directement une conséquence soit de l'action de forces électrostatiques dues à la présence de charges électriques adsorbées à la surface des grains, soit de l'action « stérique » par exemple de polymères adsorbés en surface, soit des deux. On comprend ainsi comment des suspensions pseudo-plastiques peuvent devenir dilatantes ou, inversement, des suspensions dilatantes peuvent devenir pseudo-plastiques quand on modifie leur température, leur concentration, leur pH ou la nature des ions adsorbés.

II.3.c.iv Barbotines de broyages rhéoépaississantes

Il est important qu'une barbotine de broyage soit caractérisée par un comportement légèrement rhéoépaississant auquel sont associées une bonne dispersion ainsi qu'une faible valeur de la viscosité. Dans le cas contraire, une partie importante de l'énergie dépensée dans le broyeur est consacrée, d'une part, à la déformation du fluide fortement visqueux et, d'autre part, à la destruction des agglomérats et ce au détriment de l'action de broyage proprement dite. Cependant, un caractère dilatant trop important peut être préjudiciable au mélange : il est aisé de concevoir que si, sous l'action mécanique du broyeur ou du mélangeur mis en œuvre, la viscosité augmente exagérément, elle peut devenir trop importante pour que les particules

solides se mélangent. Dans ce cas, augmenter l'énergie de broyage/mélange ne peut que conduire à une augmentation de la viscosité et donc encore à une diminution de l'efficacité du broyage, et à l'extrême, peut mener au « blocage dilatant ». Le cas des barbotines de broyage est le seul contexte de l'organigramme d'élaboration d'une céramique où l'on puisse rechercher un comportement dilatant.

II.3.c.v Les rhéomètres

Les rhéomètres, adaptés à la mesure de suspensions granulaires, ont une géométrie de cellule de mesure 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 cellule de mesure doit être adaptée à la viscosité à mesurer. Pour l'enregistrement du rhéogramme, on définit les valeurs limites de cisaillement à appliquer en fonction des capacités du rhéomètre, le nombre de points de mesures, en montée, descente ou selon des paliers, des cycles... au bon vouloir de l'expérimentateur. Un paramètre important est le temps d'application du cisaillement avant mesure, on doit s'assurer que ce temps est suffisant pour être dans un régime permanent (la contrainte appliquée doit être stable). En général quelques secondes sont nécessaires.

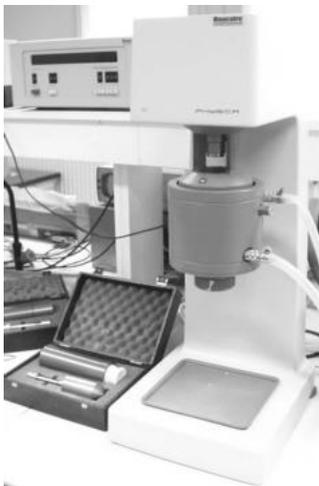


figure 11 : Un rhéomètre avec la cellule de mesure cylindrique

II.3.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 I.10, 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. Ce potentiel ne dépend pas de la taille des particules mais uniquement des propriétés de la surface dans son milieu.

Plus ce potentiel sera grand et de même signe pour les différentes particules dans la barbotine, plus la répulsion électrostatique sera grande. Par contre, proche du point isoélectrique ou si des particules ont des potentiels opposés, alors elles flocculent. La figure 12a donne les valeurs de potentiel zêta communément admises pour définir la stabilité d'une barbotine quand aucun dispersant n'est utilisé. Il faut des valeurs absolues de potentiels d'au moins 20 mV pour chaque poudre pour avoir une barbotine relativement stable.

Le point isoélectrique PIE est la valeur du pH pour lequel le potentiel zêta est nul. La figure 12b donne un certain nombre de valeurs de PIE pour des matériaux inorganiques. C'est au PIE que l'on aura l'état d'agrégation maximum.

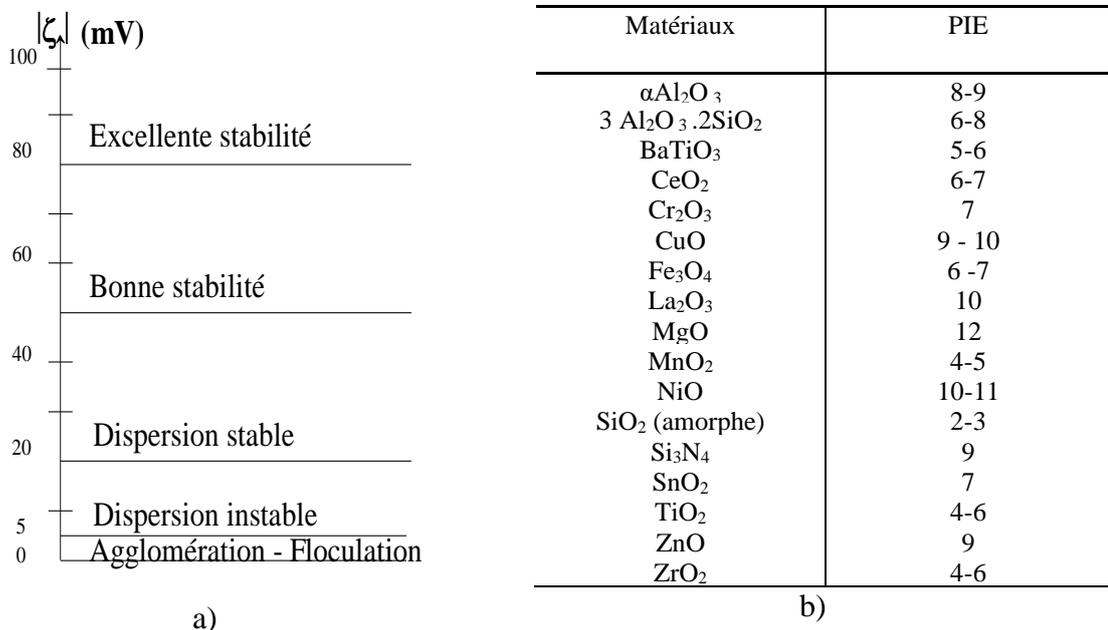


figure 12: a) Valeurs de potentiel zêta communément admises pour définir la stabilité d'une barbotine (sans utilisation de dispersant)
b) point isoélectrique de différents matériaux

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.

II.3.d.i Zétamétrie électrophorétique

Afin de mesurer le potentiel zêta, on soumet les particules, en suspension dans un liquide, à un champ électrique E alternatif. Dans ce champ et, compte tenu des frottements, les particules chargées se déplacent avec une vitesse constante v. On en déduit la mobilité électrophorétique u de la particule :

$$u = \frac{v}{E} \text{ exprimée en } \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On remonte ensuite au potentiel zêta par la formule de Henry :

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

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. Cette fonction 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 1 g/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 l'ordre de ± 5 mV.

II.3.e Conclusions sur les méthodes d'analyses

Il apparaît donc que les différentes méthodes d'analyses citées sont complémentaires. Chaque méthode apporte un indice sur la stabilité des barbotines comme le résume le tableau 1. Elles permettent de déterminer expérimentalement, en fonction du pH, de la concentration du dispersant et pour certaines de la concentration en solide, l'état de dispersion de la barbotine.

	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 floculats	Grand volume sédimentaire	Comp. fluidifiant, viscosité forte	Potentiels faibles

tableau 1: Comparaison des méthodes de caractérisation de la stabilité des barbotines

II.4 Paramètres influençant l'état de dispersion

Comme nous l'avons déjà évoqué, certains paramètres vont directement jouer sur la répulsion électrostatique, comme le pH ou la répulsion stérique ou l'ajout de dispersants. Toutefois, il faut également considérer d'autres paramètres importants comme la température, la charge en solide et encore la taille et forme des particules...

II.4.a Le pH

Les 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 basiques.

Dans ce cas des céramiques traditionnelles, la rhéologie est compliquée, ceci étant une conséquence de la forme anisotrope des particules ainsi que de la distribution inhomogène des charges. Pour des pH inférieurs à environ 8, les plaquettes de kaolinite portent des charges négatives sur les surfaces développées et positives sur les pointes et les arêtes. Cela conduit à une microstructure de type château de cartes qui, dans le cas de hautes fractions volumiques, conduit à un réseau continu et à l'existence d'un seuil d'écoulement. Pour des pH plus élevés, toutes les surfaces deviennent négatives et l'on observe un minimum de la valeur de la viscosité (figure 13). Lorsque l'on diminue la taille des particules, le seuil d'écoulement comme la viscosité minimale augmentent à cause du plus grand nombre de contacts par unité de volume, bien que la force par paire d'interactions décroisse.

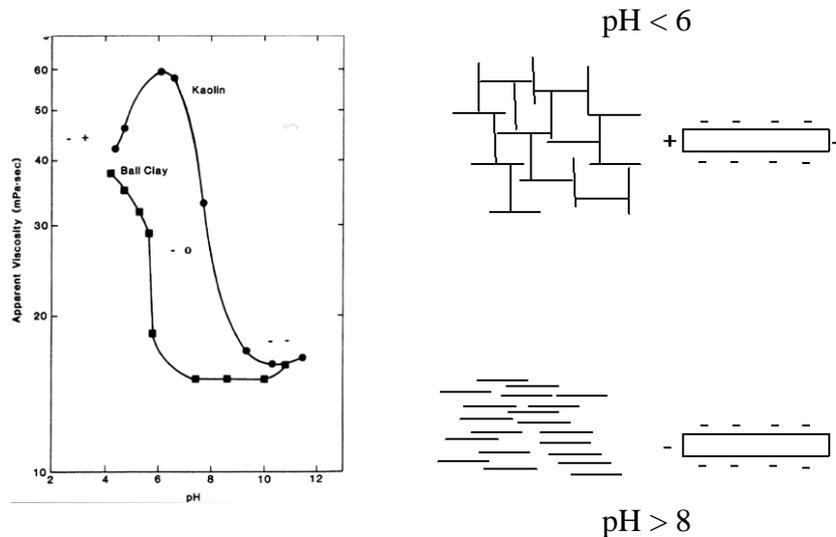


figure 13: Variation de la viscosité de suspensions de Kaolin et d'une "ball clay " en fonction du pH et représentation schématique de la microstructure de la suspension

D'autres exemples de l'évolution de la viscosité de suspensions en fonction du pH et en conséquence du potentiel zêta seront étudiés dans les différentes applications expérimentales exposées par la suite, avec les comportements rhéologiques associés.

Pour ajuster le pH des barbotines tous les types d'acides ou de bases peuvent être employés. Dans l'industrie traditionnelle on emploie régulièrement le silicate de sodium (NaSiO_3), le bicarbonate de soude (Na_2CO_3), le sodium métaphosphate, le triphosphate de sodium, la soude (NaOH), la potasse (KOH)... On les appelle dispersants inorganiques ; en plus de l'ajustement du pH, ils augmentent la force ionique du milieu en apportant des petits cations sodium ou potassium. Dans la préparation des céramiques techniques, les acides ou bases pouvant apporter des ions indésirables seront exclus. Cela limite le champ des produits utilisables. On pourra alors utiliser des solutions diluées d'ammoniaque pour ajuster des pH basiques et pour les pH acides de l'acide chlorhydrique ou encore l'acide citrique...

II.4.b La charge solide

On comprend de même que le comportement de la barbotine dépend également de sa **concentration** en matières sèches (**la charge solide** souvent exprimé en % massique ou volumique de poudre sèche dans la barbotine) : 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 façon générale, tout autre paramètre étant constant, le fait d'augmenter la charge en solide modifiera le comportement rhéologique ; par exemple les suspensions avec de faibles concentrations d'oxyde dans de l'eau garderont un comportement newtonien et ce

comportement deviendra rhéofluidifiant en augmentant la charge solide avec une augmentation des valeurs de viscosité comme il est montré dans la figure 14a.

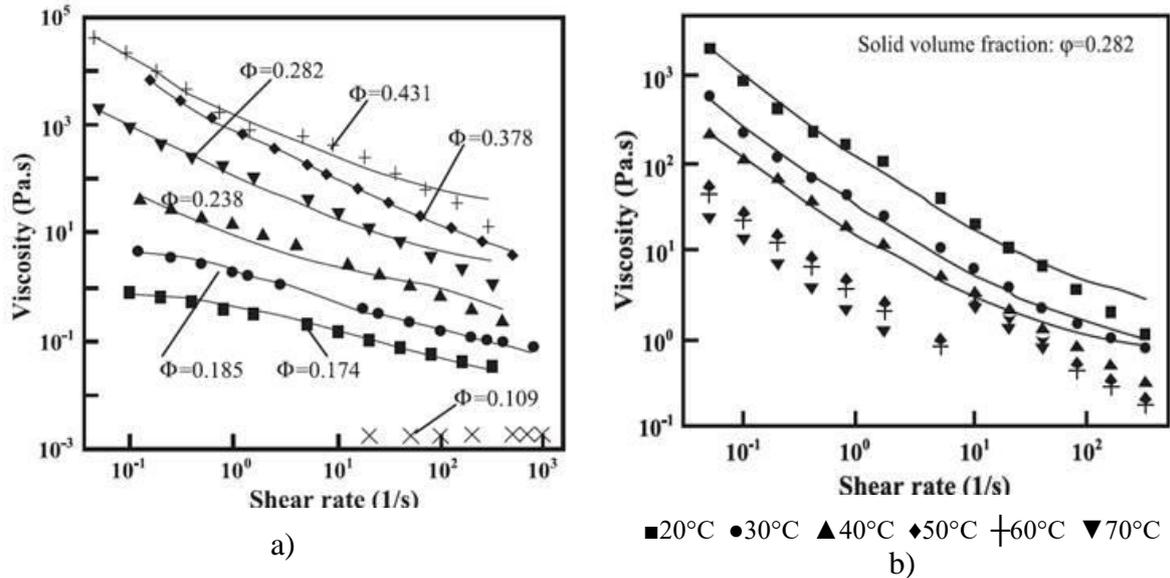


figure 14: Effet a) de la charge en solide (Φ étant la charge volumique) et b) de la température sur les comportements rhéologiques de barbotines aqueuses de TiO_2 selon (Yang, Li, Gu, & Fang, 2001)

II.4.c La température

La température est un paramètre à considérer, surtout dans les broyeurs à haute énergie où la température des barbotines peut dépasser les 60°C. D'une façon générale, l'augmentation de la température favorise le mouvement brownien et diminue la viscosité des barbotines et le seuil d'écoulement comme le montre la figure 14b.

II.4.d Les dispersants

Bien que l'on emploie également le terme de dispersant pour les composés inorganiques ajustant le pH, nous ne parlerons ici que des dispersants organiques que l'on nomme également défloculants ou surfactants. Ils permettent une stabilisation stérique et ont également un rôle d'ajustement du pH.

Les types de polymères utilisés sont très variés. Ils comprennent :

- des polyélectrolytes, mis en œuvre dans le cas de milieux aqueux ou polaires ;
- des polymères non ioniques, utilisés principalement pour les milieux peu polaires ;
- des copolymères (aléatoires ou « block ») qui ont une (ou plusieurs) entités adsorbantes et une (ou plusieurs) entités qui ne sont pas adsorbées et tendent vers la solution.

La figure 15 présente les principaux dispersants polymériques, solubles dans l'eau, utilisés dans l'industrie céramique. Il existe également un grand nombre de dispersants vendus par des fournisseurs sous des noms commerciaux et il est souvent difficile de connaître leur formulation.

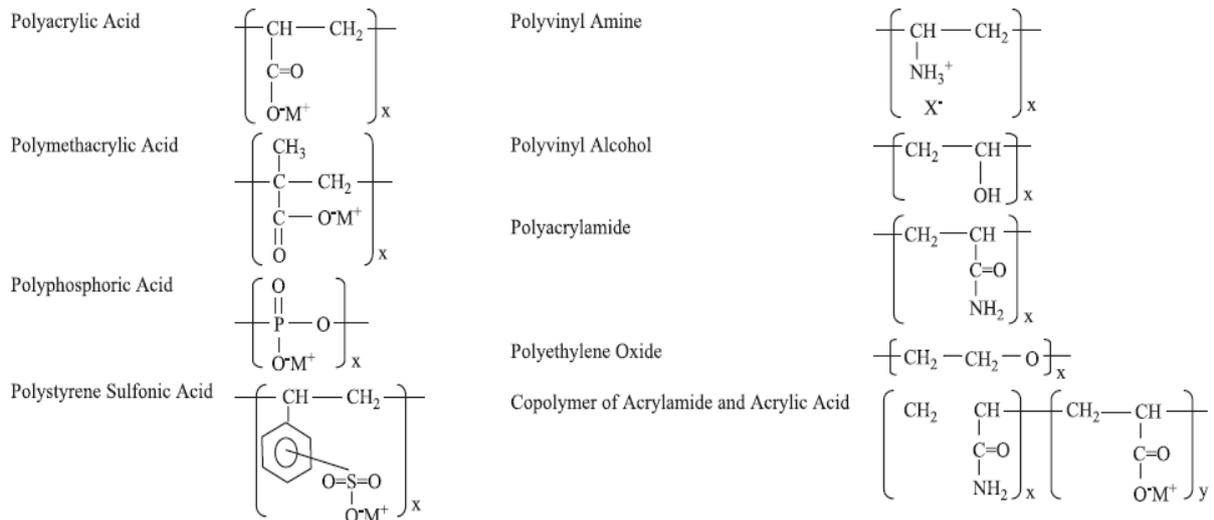


figure 15: Principaux dispersants polymériques solubles dans l'eau

Un exemple typique d'un surfactant ionique possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe est le dodecyl sulfonate de sodium (DSS) qui est schématisé figure 16. La nature chimique de la poudre (hydrophile ou hydrophobe) et du liquide dispersif peuvent grandement influencer sa mouillabilité et la dispersion de la poudre.

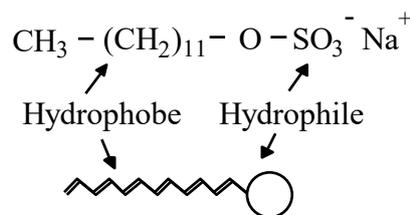


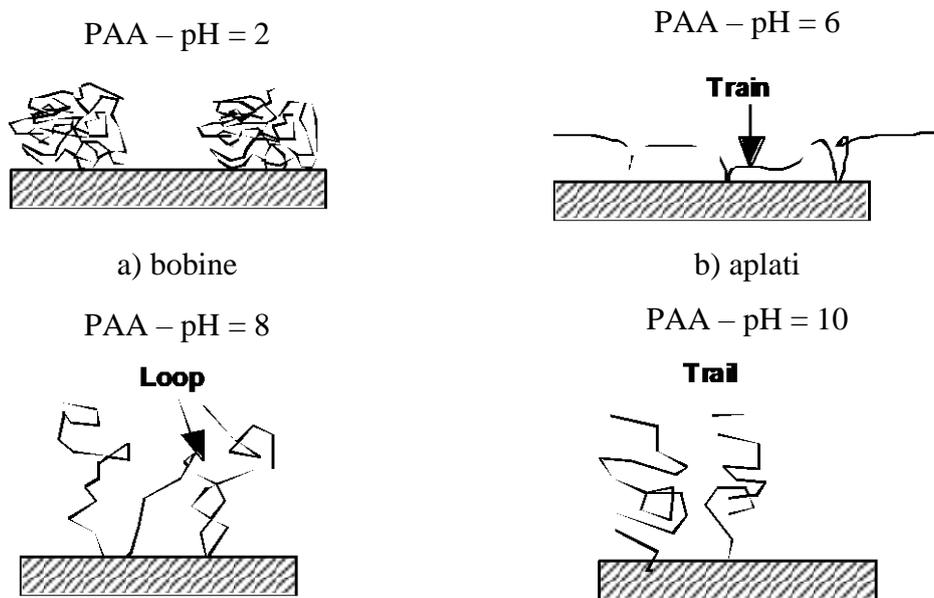
figure 16: Un surfactant ionique : le dodecyl sulfonate de sodium (DSS) et sa représentation schématique

Les copolymères aléatoires ont des chaînes latérales non-ordonnées comme une brosse à bouteille et les « blocks » copolymères ont les chaînes latérales ordonnées comme une brosse à dents. La stabilisation par ces polymères requiert évidemment leur adsorption comme première étape incontournable. Celle-ci tient aux affinités respectives du solvant et du polymère pour la surface de la poudre céramique ou, en d'autres termes, à l'énergie d'adsorption permettant de développer une adhérence suffisante du polymère à la surface. Cela peut avoir des implications au niveau des procédés de mise en forme puisque le polymère peut être alors soumis à de hauts taux de cisaillement. Une désorption du polymère réduirait le degré de

recouvrement avec pour conséquence un rapprochement des particules ou un pontage par les polymères encore présents. Dans les deux cas, d'importantes forces attractives se développent et peuvent fortement modifier le comportement rhéologique. Notons donc que pour avoir une bonne répulsion, il faut d'abord avoir un bon recouvrement de la surface par le polymère et, ensuite, que ce recouvrement reste constant durant le rapprochement des particules (ce qui revient à exprimer que l'échelle de temps de la désorption est nettement plus grande que celle de l'adsorption).

Le polymère doit également présenter une certaine affinité pour le solvant. Cela est nécessaire pour qu'il puisse « s'étendre » suffisamment vers la solution afin de développer une bonne répulsion stérique. En effet, c'est au moment où le recouvrement des couches d'adsorption débute que la répulsion se fait sentir. Plus ces couches seront étendues, plus l'approche et, donc, l'effet des forces de Van der Waals seront limités. Lorsque les couches se recourent, il y a une interpénétration des polymères et le contact entre le solvant et les chaînes polymériques est réduit (à cause d'un contact polymère-polymère). Suite à l'approche des couches adsorbées, chaque polymère ne peut plus adopter autant de configurations que précédemment. La densité et la configuration des polymères adsorbés jouent donc un rôle critique dans la stabilisation des dispersions.

La conformation d'adsorption joue un rôle clef dans la stabilisation stérique. Par exemple, les différents modes d'adsorption utilisés pour décrire l'adsorption à différents pH de l'acide polyacrylique (PAA) sur une surface d'alumine sont schématisés figure 17 selon (Pederson & Bergström, 1999).



c) champignon

d) brosse

figure 17: Représentation schématique de l'adsorption de PAA sur une surface d'alumine pour différents pH montrant quelques configurations possible :
a) bobine aléatoire, b) aplati (crêpe), c) boucle (champignon), d) brosse

Pour des pH faibles, le PAA n'est pas dissocié et n'est adsorbé qu'avec peu de points de contact à la surface. Le volume qu'il occupe ainsi est proche de celui qu'il occupe lorsqu'il est en solution. Dans ce cas on parle de configuration pelote aléatoire (figure 17a). A des pH plus élevés mais toujours au-dessous du point isoélectrique de l'alumine (par exemple au pH 6), le PAA est totalement dissocié en un polyélectrolyte chargé négativement qui sera adsorbé sur l'alumine chargée positivement dans une configuration horizontale. On parle d'adsorption aplatie ou en crêpe (figure 17b). Pour des pH encore plus élevés, voisins mais inférieurs au point isoélectrique (par exemple au pH 8), l'énergie d'interaction électrostatique entre le polymère et la surface décroît et le mode d'adsorption est qualifié plutôt en termes de boucles et de segments (figure 17c). Il peut être aussi qualifié par le terme « champignon » dans certains cas. Le terme « champignon » suggère que la densité de segments de polymères est plus élevée au milieu de la couche adsorbée qu'à la surface du solide. Lorsque le pH est supérieur au point isoélectrique, la surface ne possède que très peu de points d'adsorption de charge positive. L'essentiel de la surface développe une répulsion électrostatique avec le polymère. Il en résulte que les polymères ne seront adsorbés qu'en peu de points et qu'ils se repousseront les uns les autres, limitant le degré de recouvrement. Dans ce cas, le mode d'adsorption est dit en configuration de type « brosse » (figure 17d). Notons qu'entre ces différentes situations, la conformation du polymère en solution n'est plus la même, le volume des macromolécules évolue avec leur taux de dissociation et que l'épaisseur de la couche d'adsorption s'en trouve donc modifiée. La charge associée aux polyélectrolytes influencera également les forces électrostatiques. Lorsqu'on a à la fois des forces électrostatiques et stériques, on utilise souvent le terme de répulsion électrostérique.

L'intérêt des polymères « co-block » est qu'ils peuvent combiner une forte adsorption tout en maintenant une épaisseur de couche d'adsorption importante et mieux définie que dans le cas d'un polymère de type PAA avec une polydispersité de poids moléculaire très étendue. Malheureusement ces « co-block » polymères sont très coûteux et peu disponibles commercialement. Cela explique que l'on utilise encore largement des PAA caractérisés par une polydispersité élevée dont les couches d'adsorption sont mal définies et très variables et dont l'efficacité de dispersion est difficile à prédire. Notons qu'une solution intermédiaire peu coûteuse consiste à utiliser des polyacrylates possédant des chaînes latérales de PEO définissant

l'épaisseur de la couche d'adsorption. Ces matériaux sont déjà largement utilisés dans l'industrie cimentière.

L'ajout de dispersant organique s'avère nécessaire quand la simple répulsion électrostatique est insuffisante, voire impossible dans les cas de mélanges de poudres qui ont des évolutions opposées de leur potentiel zêta en fonction du pH. Il permettra alors de diminuer les valeurs de viscosité des barbotines et les seuils d'écoulement et de changer complètement le comportement rhéologique passant d'un comportement rhéofluidifiant à rhéoépaississant quand la barbotine est complètement défloculée. C'est par exemple le cas des mélanges de TiO_2 et MgO dans l'eau qui sera détaillé au paragraphe V.

II.4.e Le broyage

Lors du broyage des barbotines, si celui-ci est efficace, il y aura une augmentation de la surface développée par la poudre. La nouvelle surface créée va réagir avec le milieu dispersant. Ceci aura pour conséquence une évolution du pH de la barbotine et/ou une évolution de la concentration surfacique de dispersants adsorbés. En outre, il y aura diminution du diamètre des grains de poudre avec comme conséquence une évolution des forces de Van der Waals. Ainsi il faut s'attendre à des modifications très importantes du comportement rhéologique d'une barbotine lors du broyage.

Donc même si des efforts ont été faits pour obtenir le comportement rhéologique souhaité d'une barbotine bien défloculée pour la mise en œuvre du broyage (on rappelle qu'il est souhaitable d'avoir une faible viscosité et un comportement légèrement rhéoépaississant), alors il est fort probable que ce comportement se modifie avec une refloculation de la barbotine. Ceci peut alors être dommageable pour le broyeur qui peut même se bloquer. Un tel exemple sera décrit dans l'étude de cas présentée en fin de ce chapitre.

Une étude préalable est donc souvent nécessaire avant de mettre en œuvre un traitement des poudres dans un broyeur. En effet, les modes d'action des divers appareils de broyage sont assez différents ; aussi les principaux broyeurs que l'on peut trouver au laboratoire LUSAC sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.5 Les différents broyeurs

Le **broyage** réduit de telles particules jusqu'à quelques dizaines de microns, voire moins. Le **broyage fin** produit des particules submicroniques, dont le « diamètre » est typiquement compris entre 1 et 0,1 micron. Le broyage fin est généralement associé à un plus grand apport

d'énergie par vibration, par cisaillement (broyeurs par attrition) ou par des vitesses élevées (broyeurs à impacts). Les énergies plus importantes permettent l'obtention de produits plus fins et des particules submicroniques peuvent être obtenues pour autant que les corps broyants soient judicieusement choisis de manière à limiter la contamination.

II.5.a Broyeurs par attrition

Dans le broyeur par attrition, le matériau entrant présente un diamètre généralement inférieur à 50 μm . La turbulence importante due à l'agitation a pour conséquence l'apparition de contraintes appliquées aux particules importantes, en compression et en cisaillement, ainsi que des fréquences de collisions élevées qui mènent à des cinétiques de broyage rapides. Une contrainte importante est induite lors de la friction des particules entre les billes. Elle a pour conséquence le phénomène prédominant d'attrition en cisaillement (figure 18) qui vient en addition des contraintes en compression résultant des collisions directes. Sur le schéma, on voit bien qu'il doit y avoir adéquation entre le diamètre des billes et le diamètre des grains à broyer : si le rapport entre les deux diamètres est trop grand, on dépasse l'angle « limite » déterminé par la valeur du coefficient de frottement et le grain est « chassé » et non plus broyé entre des billes adjacentes. C'est pourquoi l'attrition n'est utilisé que pour des poudres qui ont déjà une taille micronique.

Les billes sont agitées par des pales ou des bras. La viscosité des barbotines, comme l'état de dispersion des particules, sont des facteurs importants dans de tels broyeurs. Ces types de broyeurs peuvent être utilisés en mode continu, par pompage de la barbotine à travers le volume de broyage, les billes étant retenues par un tamis adapté. Les barbotines peuvent être recyclées si un passage unique n'engendre pas la distribution de taille désirée et une étape de classification peut être ajoutée pour retirer les particules les plus fines qui ne changent plus de taille mais occupent inutilement du volume dans la chambre de broyage. La teneur en solides d'une suspension varie normalement entre 30 et 70% en masse, dépendant de la viscosité de la phase liquide et de la taille du produit entrant.

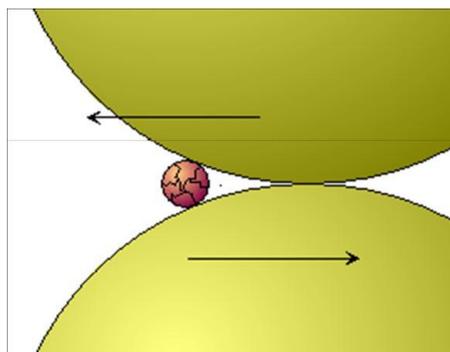


figure 18: Grain subissant un cisaillement par attrition entre les billes de broyage



figure 19: a) attriteur vertical de laboratoire, b) attriteur horizontal à passage Dyno-mill©

Les billes de broyage utilisées dans les broyeurs par attrition sont très dures (le plus souvent en zircone yttrée) et bien calibrées. Les diamètres des billes vont de 2 à 0,1 mm. Nous montrerons par la suite que le diamètre des billes de broyage a une grande influence sur l'efficacité du broyage.

II.5.b Broyeurs planétaires

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire des bols. En effet, dans ce type de broyeur, les bols contenant les billes sont maintenues sur un disque principal, voir figure 20. Il y a un mouvement de double rotation : la rotation des bols sur leur propre axe et la rotation du disque principal autour de son axe.

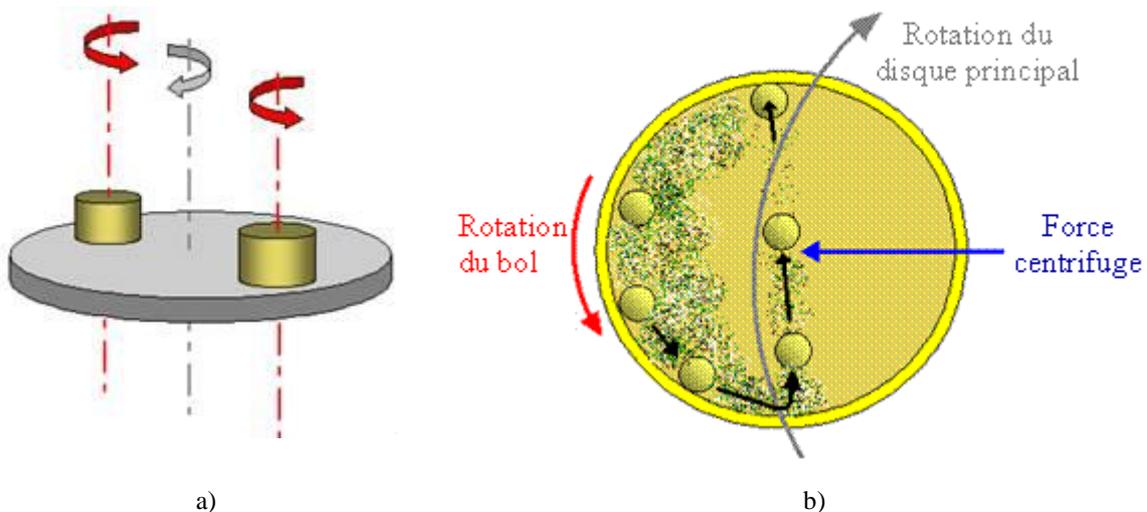


figure 20: a) Principe du broyeur planétaire avec les axes de rotation des bols et du disque, b) trajectoire des billes

Afin d'obtenir un broyage efficace, il a été démontré, par simulation informatique, que le disque principal et les bols doivent tourner en sens inverse. Ainsi les forces centrifuges, en présence, agissent dans des directions opposées. Ceci a pour conséquence que les billes roulent le long des parois intérieures et broient les grains de poudre compris entre billes et paroi: c'est l'effet de friction. Sous l'effet de la force centrifuge, les billes sont, ensuite, violemment éjectées sur la paroi opposée et broient ainsi les grains de poudre présents : c'est l'effet d'impact, voir figure 20b.

Les bols de broyage ont une capacité de 12 à 500 mL et les billes des diamètres de 5 à 40 mm. Les bols étant fermés et étanches, certains permettent de travailler sous atmosphère contrôlée. Le choix du matériau composant le bol et les billes est très important car lors de l'impact des billes sur la paroi intérieure, des particules du bol peuvent être éjectées et, par conséquent, incorporées à la poudre. Ceci peut entraîner de la pollution et, ainsi, altérer la composition souhaitée. Il est donc essentiel de choisir un matériau très dur afin de résister à l'abrasion. On les trouve en agate, corindon, nitrure de silicium, oxyde de zirconium, et aciers... Les billes dont les densités sont élevées sont privilégiées car leurs énergies cinétiques sont plus importantes. La littérature montre qu'un usage de billes de tailles différentes au sein d'un même bol n'est pas une solution satisfaisante car les trajectoires des billes sont modifiées ce qui empêche l'homogénéisation de l'échantillon.

L'efficacité d'un choc mécanique dépend de la densité de la bille et de sa vitesse. Cette dernière dépend de la vitesse de rotation du disque et du bol. En première approximation, il est aisé de penser que plus la vitesse de rotation est élevée, plus la vitesse des billes est importante et que, par conséquent, plus le broyage serait efficace. Ce raisonnement est vrai jusqu'à une certaine vitesse dite critique. En effet, si les vitesses de rotation sont trop importantes, la force centrifuge due au disque-support n'est pas assez grande pour compenser celle due à la rotation de la jarre. Ceci a pour effet que les billes roulent sur la paroi intérieure sans jamais aller « frapper » la paroi opposée. Alors, il n'y a que des effets de frictions, d'où un broyage peu efficace. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler à des vitesses inférieures à la vitesse critique mais suffisamment grande pour assurer l'efficacité du broyage. Il n'existe pas de vitesse référencée car celle-ci dépend de la composition des poudres, de la taille des billes, de la nature des billes et des jarres.

La plupart des broyeurs planétaires ont un ratio de vitesse fixe. Le ratio de vitesse correspond au quotient de la vitesse du bol sur la vitesse du disque. Seul le vario-broyeur

planétaire Fritsch, Pulverisette 4 (figure 21), permet de choisir un ratio. Selon le constructeur, les effets d'impacts sont prédominants pour des ratios de vitesse entre -2 et -2,5.



figure 21: a) Pulverisette P4 Fritsch, b) bols de broyage

Le broyage peut être pratiqué en voie sèche ou en barbotine. Dans les deux cas le remplissage des bols doit être d'environ 50% en volume. Ainsi les billes ont suffisamment d'espace pour pouvoir acquérir leur maximum de vitesse. Si le bol est rempli de poudre et de billes alors ces dernières ont une vitesse très faible et l'énergie lors de l'impact avec la poudre est très faible. D'un autre côté, s'il y a très peu de billes et de poudre dans le bol, le rendement est très mauvais.

Une autre variable rencontrée est le BPR, acronyme du terme anglais « Ball to Powder weight Ratio ». Il correspond au quotient de la masse de billes sur la masse de poudre. Par exemple, un BPR de 10:1, signifie que la masse de billes dans le bol est dix fois plus importante que la masse de poudre. Pour les grandes valeurs du BPR, il y a un grand nombre de billes donc énormément de collisions par unité de temps d'où un broyage plus efficace et plus rapide. Cela dit, s'il n'y a que très peu de poudre, la majorité des collisions seront inutiles au broyage. C'est pourquoi, en accord avec des études ayant fait varier le BPR de 1:1 à 300:1, il est conseillé d'utiliser un BPR compris entre 5:1 et 20:1.

Après ces considérations nous allons passer aux études applicatives que j'ai menées au LUSAC.

III Une première étude appliquée aux résonateurs hyperfréquence :

Afin d'illustrer les diverses considérations que nous venons d'évoquer, nous proposons l'étude d'un cas concret de broyage par attrition d'un mélange complexe de cinq poudres différentes d'oxydes en milieu aqueux. Il s'agit d'un mélange de poudres d'oxydes, TiO_2 , ZrO_2 ,

SnO₂, La₂O₃ et NiO, en vue de la réalisation de résonateurs hyperfréquences. Ces composants nécessitent une maîtrise parfaite de la microstructure de la céramique afin d'obtenir de bonnes propriétés. La première étape de la technologie céramique, le mélangeage et le broyage des matières premières, est déterminante pour ceci. L'étude menée est focalisée sur la connaissance de l'état de dispersion des barbotines et l'optimisation du broyage par un procédé d'attrition utilisant le broyeur industriel Dyno-mill® (Houivet, El Fallah, & Haussonne, 2002).

III.1 Partie expérimentale

Les barbotines étudiées sont des mélanges aqueux de poudres d'oxydes dans les proportions en masse suivantes : ZrO₂ (37,8%), TiO₂ (38,5%), SnO₂ (23,7%) avec en ajout 1% de NiO et 2% de La₂O₃. Des barbotines de charges en solide de 40, 50 et 60% en masse (soit respectivement 11,6, 16,4 et 22,8% en volume) ont été préparées. Le pH a été ajusté avec de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique. Le potentiel zêta de chaque poudre diluée a été mesuré en fonction du pH avec un zêtasizer 3000 Malvern couplé à un titrateur automatique. Le comportement rhéologique des barbotines a été enregistré, entre 0 et 1000 s⁻¹ en 50 points de mesure et un temps de stabilisation de la contrainte de 4 s, avec un rhéomètre Rheolab MC10 Physica. Les surfaces BET des poudres ont été mesurées avec un appareil Flowsorb II 2300 Micromeritics après désorption d'une heure à 250°C.

III.2 Détermination de l'état de dispersion des barbotines

La figure 22 présente pour chaque poudre, considérée individuellement, 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 toutes les poudres les points isoélectriques sont bien différents, on va de pH 3 pour NiO à pH 9 pour La₂O₃. 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 du 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 20 mV, sauf pour La₂O₃ 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.

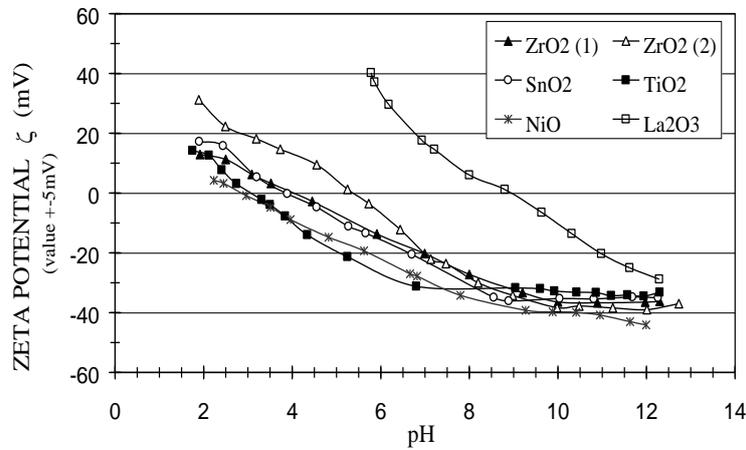


figure 22: Potentiel zêta des différentes poudres en fonction du pH

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 50% sont représentés à différents pH sur la figure 23. 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 50%, sont rhéoépaississants, signe de barbotines stabilisées. En fait, les comportements rhéologiques présentés par les barbotines ne sont pas toujours simples. Ils peuvent être décrits selon plusieurs domaines de contrainte que nous ne détaillerons pas ici.

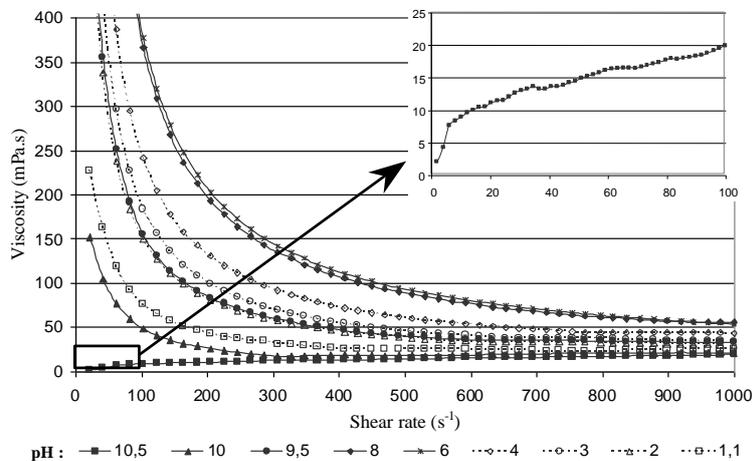


figure 23: Rhéogrammes des barbotines de charge solide 50% pour différents pH

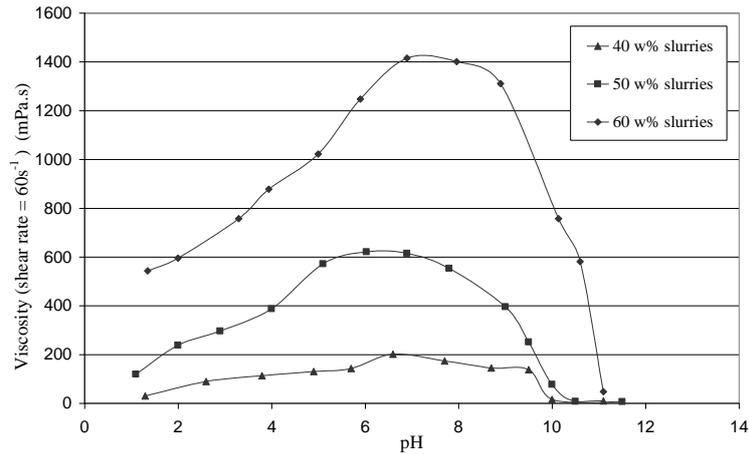


figure 24: Viscosité des barbotines (mesurée pour un gradient de cisaillement de 60 s^{-1}) en fonction du pH

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. Notons qu'un état floculé de la barbotine est souvent lié à de fortes valeurs de viscosité. La figure 24 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 pH 6 et 7. 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 mPa.s à 60 s^{-1} . La viscosité des barbotines défloculées reste du même ordre de grandeur que celui du milieu suspensif : l'eau (viscosité 1 mPa.s). 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 mPa.s, le rendent très difficile, voir impossible.

III.3 Application au broyage au dyno-mill

Quatre expériences de mélangeage broyage ont été réalisées avec un broyeur semi-industriel Dyno-mill KDL de marque WAB. Le tableau 2 résume les conditions de charge en

solide de barbotine, le pH initial et les types de billes employées pour chacune des quatre expériences.

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
Type de billes	Zircone Ø 1,2-1,6 mm		Zircon Ø 1,5-2,5 mm	Zircon Ø 0,8-1,2 mm
Perte de masse (g/h)	110		25	11

tableau 2: Différents lots de poudres broyés au Dyno-mill

Les poudres ont été dispersées dans le milieu aqueux basique (solution d'ammoniaque) et agitées mécaniquement pendant 30 mn. Le broyage a été effectué selon un processus continu. Comme les volumes de barbotine sont différents entre les quatre expériences, le temps de broyage retenu est un « temps normalisé d'attrition » représentant le temps passé réellement par la barbotine dans la chambre d'attrition. 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 supérieurs à de 10,5, par ajout de base. Cette valeur est la limite de floculation pour les barbotines de 50% ; elle a été déterminée par l'étude de l'état de dispersion des barbotines au paragraphe précédent. Afin d'étudier l'évolution de la barbotine au cours du broyage, des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers. On analyse le comportement rhéologique de la barbotine et l'on mesure le pH ainsi que la surface spécifique des poudres broyées.

Pour les expériences dyno1 et dyno3, le pH des barbotines a pu évoluer librement, comme le montre la figure 25. 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 est en corrélation avec l'augmentation de surface des poudres au cours du broyage, figure 28. 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. La diminution du pH au cours du broyage entraîne l'évolution conjointe de la viscosité de la barbotine, figure 26. 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 27 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.

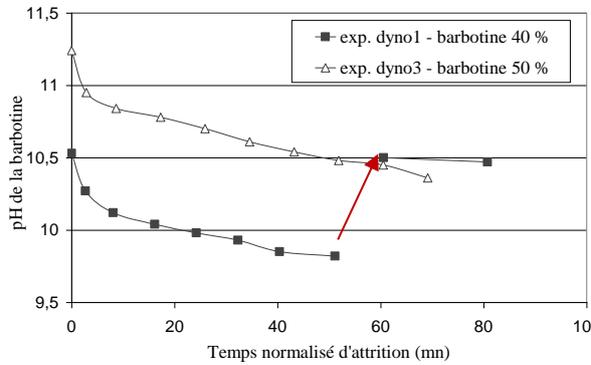


figure 25 : Evolution du pH des barbotines au cours du broyage avec le dyno-mill

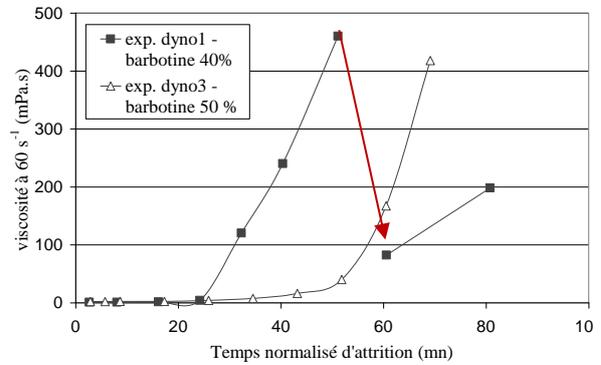


figure 26 : Evolution de la viscosité au cours du broyage au dyno-mill

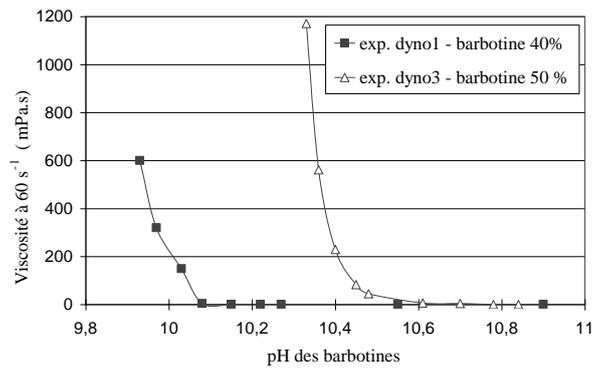


figure 27: Evolution de la viscosité des barbotines en fonction de la variation « naturelle » du pH au cours du broyage

Cette augmentation de viscosité est à corrélérer avec l'évolution attendue des comportements rhéologiques. En effet, en début d'attrition, les barbotines ont un comportement rhéoépaississant caractéristique d'un état 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. Il est important de noter que le réajustement du pH effectué dans l'expérience dyno1, voir figure 25 (flèche), consistant à ramener le pH de 9,8 à 10,5, d'une barbotine après le passage à un état floculé après plus de 50 mn de broyage, permet de rendre cette dernière plus fluide. La viscosité passe alors de 460 mPa.s à 80 mPa.s à 60 s⁻¹. Cependant 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 mPa.s à 60 s⁻¹ ; le comportement reste toujours rhéoépaississant.

Les mesures des surfaces spécifiques BET, figure 28, mettent dans tous les cas en évidence un broyage plus efficace avec le Dyno-mill que dans le cas de l'attrition 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 dépasse pas 12 m²/g avec l'attrition de laboratoire pour un temps d'attrition de 90 mn.

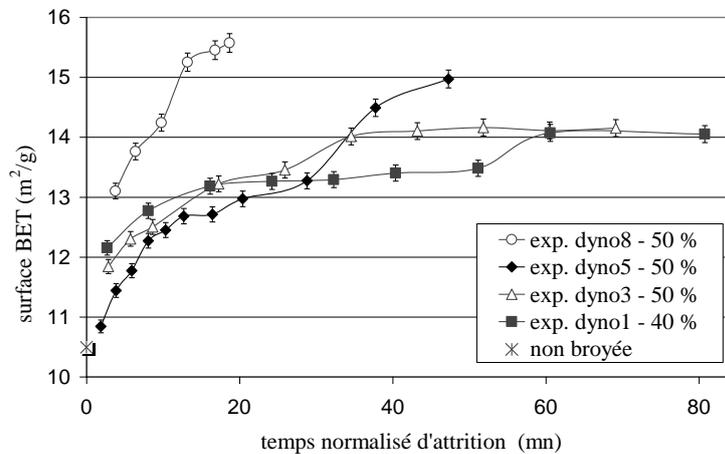


figure 28: Evolution de la surface spécifique BET au cours du broyage avec le Dyno-mill

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 attriteur 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 mPa.s. 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 ; ce qui a rendu la barbotine plus fluide.

On peut noter également une différence d'efficacité du 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 : 0,8-1,25 mm 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. 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.

III.4 Effet du broyage sur la densification et les propriétés diélectriques :

Afin d'étudier l'influence du broyage sur le frittage des céramiques, une étude dilatométrique, présentée figure 29, 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 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.

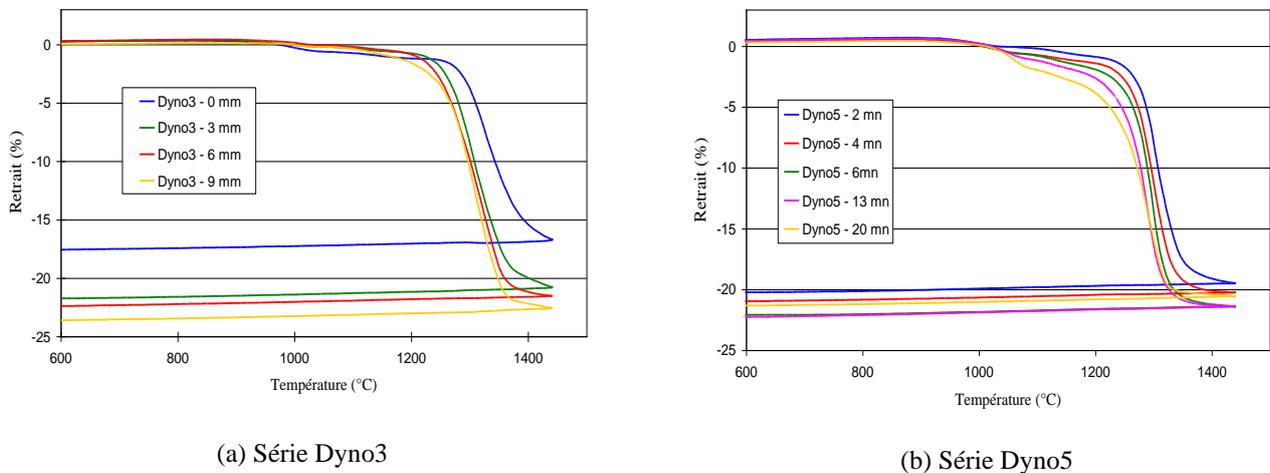


figure 29 : Courbes dilatométriques de pastilles réalisées à partir des poudres broyées selon des temps différents pour les séries Dyno3 et 5

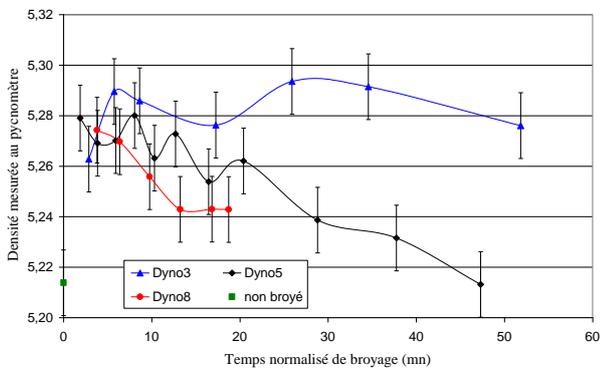
Les courbes dilatométriques montrent que le broyage permet d'activer les phénomènes de frittage. En effet, plus le temps de broyage augmente, du moins en début de broyage, plus les courbes de retrait sont décalées vers des températures plus faibles. Ceci s'explique par la diminution de la taille des 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 (Herring a montré que le temps nécessaire pour obtenir un certain stade de retrait est d'autant plus court que la poudre

est plus fine). Ce sont alors les mécanismes de diffusion superficielle qui sont favorisés aux faibles granularités.

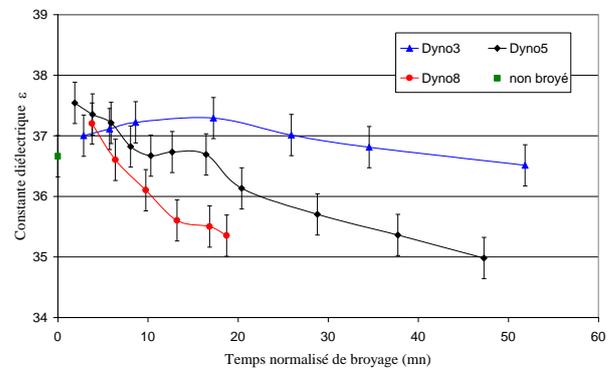
La figure 30 présente l'évolution de la densité et des propriétés diélectriques hyperfréquences, mesurées à 4 GHz, en fonction du temps de broyage pour les résonateurs fabriqués à partir des poudres broyées au Dyno-mill des séries dyno3, 5 et 8. Ces résonateurs ont tous été mis en forme avec 1% de liant dans un moule de 15mm de diamètre, pressés à $2T/cm^2$ et frittés à $1370^\circ C-20H$.

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, pour des temps de broyage longs, les valeurs des trois caractéristiques chutent. Nous pouvons imputer ces phénomènes à la pollution croissante engendrée par le broyage.

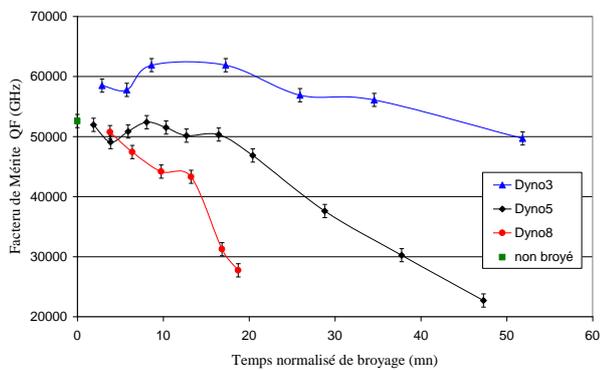
Néanmoins pour des temps de broyage ne dépassant pas 10 mn et quelle que soit la série de broyage, nous obtenons d'excellentes caractéristiques: une constante diélectrique autour de 37 et un facteur de mérite QF dépassant de 60 000 GHz à 4 GHz, ce qui représente les meilleurs résultats que l'on peut trouver dans la littérature.



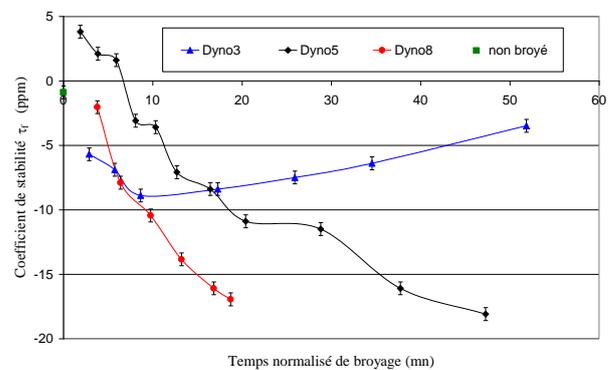
(a) Evolution de la densité



(b) : Evolution de la constante diélectrique ϵ



(c) : Evolution du facteur de mérite QF



(d) : Evolution du coefficient τ_f

figure 30 : 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.5 Conclusions :

Cette étude a permis de montrer comment il est possible d'optimiser des conditions de co-broyage d'un mélange de poudres afin d'obtenir une barbotine stable, au sein de laquelle les différentes poudres constituant le mélange sont bien réparties de manière homogène.

Dans le cas présent, les poudres ainsi 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%, ont permis d'obtenir des résonateurs céramiques hyperfréquences avec d'excellentes propriétés diélectriques et surtout une excellente reproductibilité des propriétés sur tout le lot de fabrication et entre lots différents.

IV Le broyage à viscosité contrôlé appliqué à TiO₂ et Al₂O₃ :

Notre démarche consiste dans un premier temps à déterminer les meilleures conditions de dispersion des barbotines en jouant sur la charge en solide, le pH de la barbotine et l'addition éventuelle de dispersant. Ces conditions de dispersion optimum sont déterminées par des mesures du potentiel zêta et par l'enregistrement des comportements rhéologiques des barbotines, comme dans l'étude précédente. Dans un second temps, on s'efforcera de maintenir constantes ces conditions de dispersion au cours du processus de broyage afin qu'il n'y ait pas de modifications drastiques du comportement rhéologique de la barbotine. Nous nous proposons ici de démontrer l'efficacité d'un tel processus de broyage en l'appliquant à des poudres de TiO₂ et Al₂O₃ et en utilisant le broyeur par attrition horizontal (Houivet & Haussonne, 2003).

IV.1 Procédures expérimentales:

Les poudres utilisées sont de l'oxyde de titane anatase (Prolabo) et de l'alumine alpha (B15 Baikovski). Pour réaliser le broyage, des barbotines défloculées, de charge solide et de pH désirés, sont préparées et mises en constante agitation mécanique dans un récipient. Un système de pompe péristaltique assure le passage en continu de la barbotine (débit 0,5L/mn) dans un broyeur par attrition horizontal semi-industriel du type Dyno-mill KDL (WAB). La barbotine est ensuite rejetée dans le même récipient. Le contrôle en continu des caractéristiques de la barbotine, pH et comportement rhéologique, est alors très facile. Des ajustements de pH

sont réalisés de façon à le maintenir quasi-constant et, pour ce faire, des prélèvements réguliers au cours du temps de barbotine sont effectués. Différents type de billes d'attrition, de nature (zircon et zircone yttrée) et de tailles différentes ont pu être utilisées. La chambre d'attrition du broyeur est en SiC, son volume de 0,3L. Le volume de billes d'attrition est de 0,24 L. Il reste un volume utile de barbotine dans le broyeur d'environ 0,15L. Les temps d'attrition que nous considérerons, pour pouvoir comparer les différentes expériences entre-elles, seront toujours des temps normalisés correspondant aux temps que la barbotine a passé dans la chambre d'attrition et non le temps total du processus de broyage.

Les prélèvements de barbotines sont séchés en étuve et la poudre broyée est caractérisée.

IV.2 Broyage de l'oxyde de titane TiO₂

L'oxyde de titane utilisé a une surface spécifique avant broyage de 8,6 m²/g. Les mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont permis de déterminer son point isoélectrique voisin de pH 4. Le potentiel zêta à pH = 10 est de -30 mV, ce qui devrait être suffisant pour obtenir une bonne répulsion électrostatique entre les grains et ainsi avoir une barbotine défloculée. Ceci est confirmé par les enregistrements rhéologiques des barbotines aqueuses présentés figure 31. Par exemple, la barbotine de pH=6, avec une charge en solide de 50% en masse (20,7% en volume), présente un comportement rhéologique rhéofluidifiant (la viscosité diminue avec un cisaillement croissant) et des valeurs de viscosités très importantes. Un tel comportement montre que ces barbotines sont très floculées, avec présences d'agrégats et d'agglomérats. Au contraire, les barbotines préparées à pH=10 présentent un comportement légèrement rhéoépaississant, associé à de faibles valeurs de viscosités (de l'ordre de grandeur de celle de l'eau) signe de barbotines défloculées.

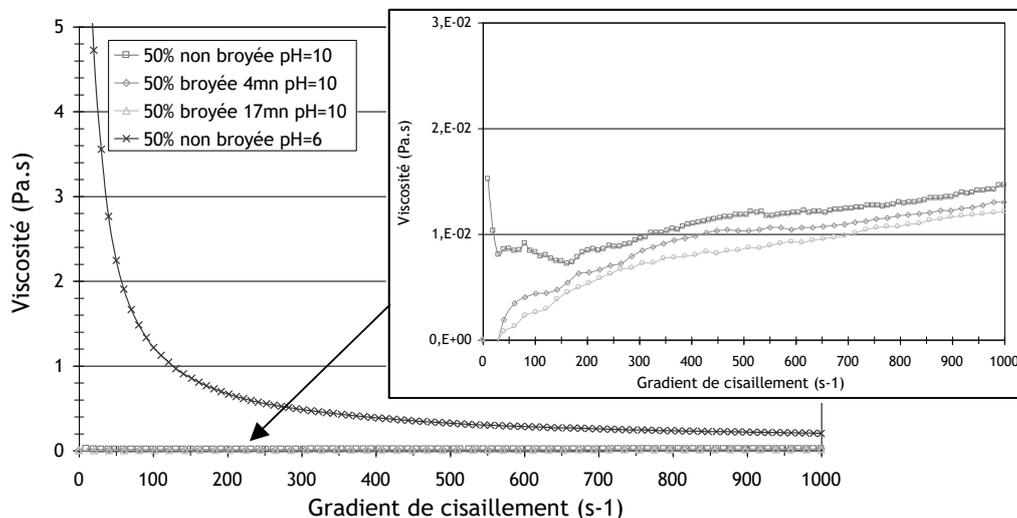


figure 31 : Comportement rhéologique des barbotines de TiO₂, floculée à pH = 6 et défloculée à pH = 10

De telles barbotines très fluides pourront être mises en œuvre lors d'un broyage. En effet, toute l'énergie du broyeur pourra être transmise aux billes pour casser les grains de poudres par cisaillement. Au contraire, dans le cas d'une barbotine floculée, une grande partie de l'énergie du broyeur ne sert qu'à agiter un liquide visqueux et à casser les floculats ce qui rend le broyage inefficace.

Nous avons préparé pour l'application au broyage au Dyno-mill quatre lots de barbotines aqueuses à 50 % en masse, en ajustant le pH de celles-ci à 10 avec une solution d'ammoniaque diluée. Les quatre lots ont été broyés avec des billes de natures et de tailles différentes comme il est indiqué dans le tableau 3

Type billes et taille	SEPR ER120S (Zircon)		TOSOH YTZ (zircone yttrée)	
	1,25-1,6 mm	0,8-1 mm	0,8 mm	0,4 mm
Masse utilisée	574 g	584 g	901 g	955 g
Usure constatée	4 g/H	1,9 g/H	1,4 g/H	2,5 g/H

tableau 3 : Billes d'attrition utilisées dans le dyno-mill

Au cours du broyage, le pH des barbotines a été mesuré. Il a été constaté qu'il avait tendance à diminuer. Aussi, des ajouts réguliers de base (ammoniaque) concentrée ont été réalisés afin de maintenir sa valeur à la valeur initiale de 10. Des prélèvements réguliers, au cours du temps, ont été caractérisés par rhéologie. On peut ainsi constater, figure 31, que du fait du maintien à la valeur de 10 du pH de la barbotine, le comportement rhéologique de celle-ci reste quasi-constant au cours du broyage.

L'efficacité du broyage au cours du temps peut-être évalué par les mesures de la surface spécifique des poudres issues des prélèvements des barbotines. La figure 32(a) montre bien l'augmentation continue de la surface BET des poudres broyées avec le temps. Ainsi tant que la barbotine reste défloculée l'efficacité du broyage est constante. Ceci confirme les expériences menées dans l'étude précédente où l'on avait mis en évidence que le broyage était efficace, avec augmentation de la surface spécifique, tant que la barbotine était défloculée. Au contraire, dès l'instant où la barbotine floculait, du fait du non-maintien du pH à cette valeur de 10, le broyage devenait inefficace la surface des poudres n'évoluant plus du tout.

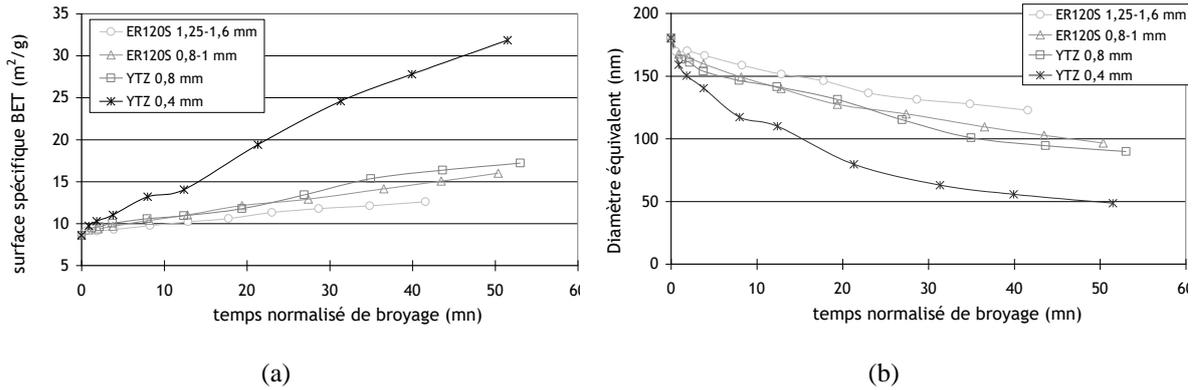


figure 32 : (a) Evolution de la surface spécifique BET et (b) des diamètres des grains calculés du TiO₂ au cours du broyage pour 4 expériences réalisées avec des billes d'attrition différentes

On remarque également que le paramètre taille des billes de broyage est très important : plus elles sont petites et plus l'efficacité du broyage est importante. On peut supposer que c'est la taille, plus que la nature des billes, qui est le paramètre important puisque les expériences réalisées avec les billes en zircon (ZrSiO₄) et en zircone yttrée de diamètre 0,8 mm sont comparables alors que leurs densités sont différentes. Les masses de billes mises en œuvre dans le broyeur, pour le même volume de 240 mL de billes, sont respectivement de 584g et 901g. Ceci est en accord avec le principe du mode de broyage par attrition qui explique que les poudres sont réduites par cisaillement et non par choc. C'est donc le nombre de points de cisaillement, lié au nombre de billes et donc à leur taille qu'il faut prendre en compte plutôt que la masse des billes. En effet, pour un même volume de billes, plus elles sont petites et plus leur nombre est grand et proportionnel au nombre de point de cisaillement entre billes. La densité des billes a un effet moindre car dans le broyage par attrition les effets d'impact, chocs ne sont pas prépondérants.

La poudre de surface BET initiale de 8,6 m²/g a pu être amenée avec l'expérience utilisant les billes de 0,4 mm à plus de 32 m²/g, ce qui représente en terme de diamètre équivalent à une réduction de diamètre de 190 à 50 nm comme le présente la figure 32(b).

Afin de confirmer de telles tailles de grains, nous avons analysé l'élargissement des pics de diffraction des poudres broyées (uniquement pour l'expérience utilisant les billes YTZ 0,4 mn) par la méthode de Halder et Wagner. Selon cette méthode la relation permettant de déterminer la taille moyenne apparente des cristallites et le taux de distorsion est la suivante :

$$(\beta^* / d^*)^2 = (1/\varepsilon) \cdot \beta^* / (d^*)^2 + (\eta/2)^2 \quad \text{avec :}$$

- $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$
- $d^* = 2 \sin \theta / \lambda$

- ϵ la dimension moyenne apparente des cristallites,
- η représente le taux de distorsion et β est la largeur à mi-hauteur corrigée de la largeur expérimentale de l'instrument.

En représentant $(\beta^*/d^*)^2$ en fonction de β^*/d^{*2} la dimension moyenne des domaines cohérents de diffraction est donnée par l'inverse de la pente de la droite obtenue.

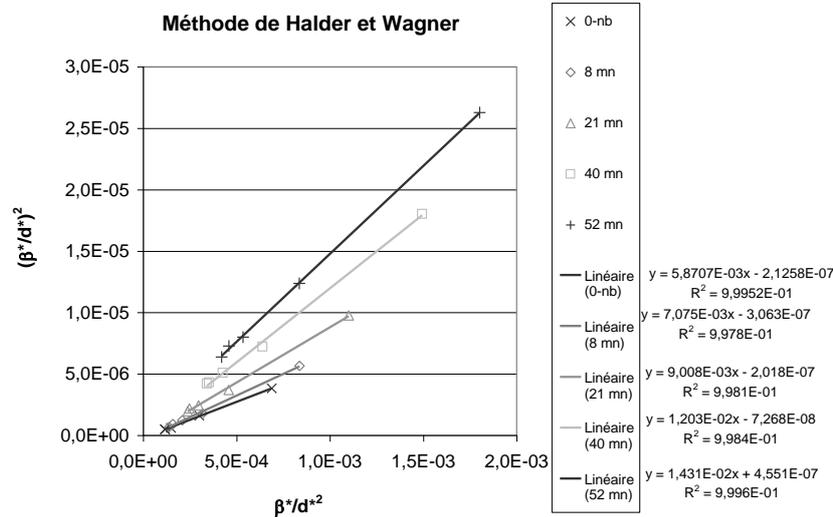


figure 33 : Linéarisation selon la méthode de Halder Wagner permettant d'évaluer la taille des cristallites

La figure 33 représente ces linéarisations pour quatre poudres broyées et l'oxyde non broyé. Les pentes sont calculées par régressions linéaires par les moindres carrés, les coefficients de régression de ces pentes semblent corrects. Les tailles des cristallites ainsi calculés ont pu être comparées aux diamètres évalués par la surface BET comme le montre la figure 34. On constate alors qu'il y a une bonne cohérence dans les deux résultats et la diminution des tailles des grains au cours du broyage est confirmée.

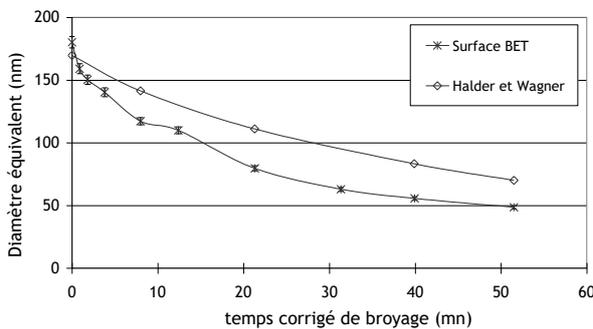


figure 34 : Comparaison des diamètres des grains calculés à partir de la surface BET et mesurés par la méthode de diffraction des RX de Halder et Wagner

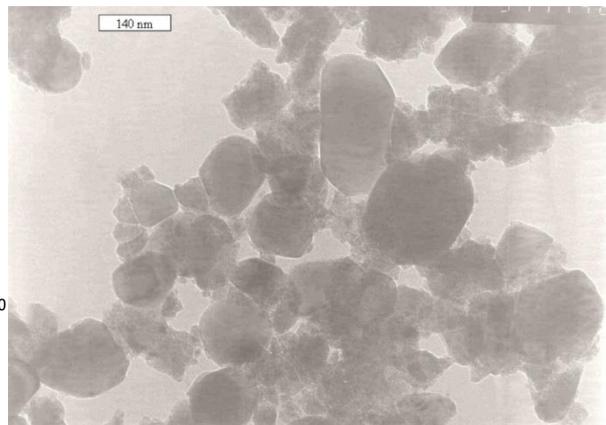


figure 35 : Image MET du TiO₂ broyé à 32 m²/g

Des observations ont été réalisées, par MET, de la poudre de surface BET 32 m²/g, figure 35. On peut observer des grains bien cristallisés de formes arrondis, de tailles compris entre 50 et 80 nm en moyenne (même s'il en reste encore quelque plus gros), mais aussi de petites plaquettes semblant amorphes.

La pollution amenée par l'usure des billes a pu être estimée par la pesée des billes avant et après broyage. Elle est donnée dans le tableau 3 en grammes perdus par heures vraies de broyage. Cette pollution reste cependant faible compte tenu de la masse de poudre broyée, les lots étant de l'ordre du kilogramme.

IV.3 Broyage de l'alumine Al₂O₃

Les mesures du potentiel zêta de cette alumine alpha ont permis de déterminer la valeur de son point isoélectrique autour de pH=7. La viscosité, figure 36, des barbotines aqueuses à 25 % en masse est faible pour des valeurs de pH éloignées de celle du point isoélectrique et les comportements sont rhéoépaississants, figure 37. La barbotine est alors défloculée, soit pour des pH inférieurs à 5,7, soit supérieurs à 11. La viscosité augmente jusqu'à atteindre son maximum au point isoélectrique avec des comportements rhéofluidifiants. Ce comportement se comprend par l'augmentation de l'intensité des forces interparticulaires d'attraction au point isoélectrique, ce qui nécessite des forces de cisaillement plus importantes pour les surmonter. Lorsque la valeur du pH est éloignée de celle du point isoélectrique, la répulsion électrostatique est suffisante pour permettre l'écoulement aisé de la suspension.

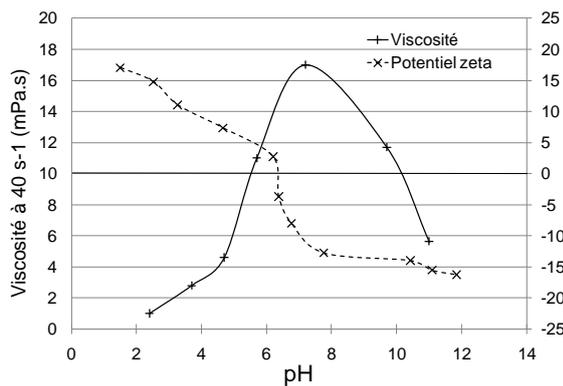


figure 36: Evolution du potentiel Zêta et de la viscosité à faible cisaillement (40s⁻¹) pour des barbotines d'alumine à 25% en masse en fonction du pH

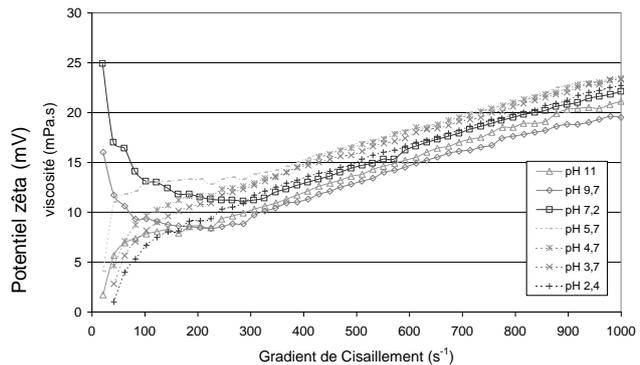


figure 37 : Comportements rhéologiques des barbotines d'alumine à 25% en masse en fonction du pH

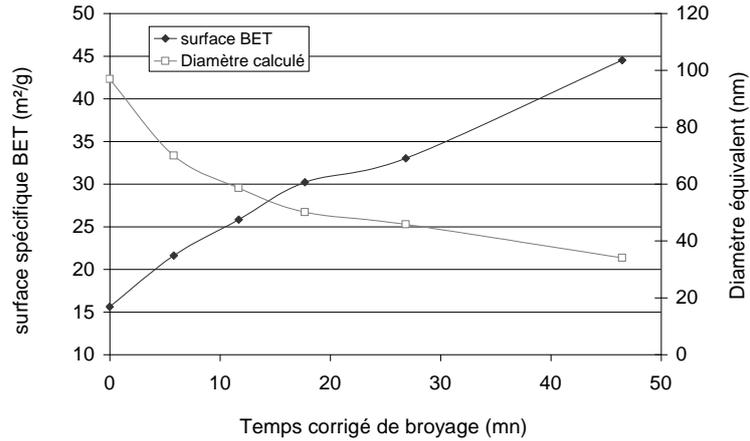


figure 38 : Evolution de la surface BET et du diamètre équivalent calculé de la poudre d'alumine en fonction du temps de broyage

Nous avons choisi alors de mettre en œuvre le broyage au Dyno-mill de cette alumine pour une barbotine de charge solide 25% en masse, en utilisant des billes en zirconie yttrée de diamètre 0,4 mm et de maintenir le pH de cette barbotine à une valeur autour de 4. Une fois encore, du fait du contrôle en permanence du pH de la barbotine au cours du broyage (celui-ci ayant tendance à augmenter), le comportement rhéologique est resté inchangé, la barbotine restant toujours très fluide.

Ainsi nous pouvons également observer une efficacité constante du broyage tout au long du processus de broyage avec une augmentation constante de la surface BET des poudres au cours du temps de broyage comme l'indique la figure 38. La surface spécifique de l'alumine qui était, au départ, de 15 m²/g augmente jusqu'à 44 m²/g après 50 minutes passé dans la chambre d'attrition. Ceci correspond à un diamètre calculé de grains équivalent à 34 nm.

Au cours de ce broyage, l'usure des billes à toutefois était plus importante qu'au cours du broyage de l'oxyde de titane, avec un taux d'usure mesuré à 10g/heure. Ceci paraît logique puisque l'alumine est beaucoup plus dure que l'oxyde de titane. Une telle pollution pourrait être néfaste à des utilisations ultérieures de cette poudre.

IV.4 Conclusions

Les résultats expérimentaux présentés ici montrent qu'il est possible, en utilisant un procédé de broyage par attrition en milieu aqueux, d'obtenir des poudres à l'échelle nanométrique. Il y a quelques conditions à respecter pour obtenir de telles performances :

Déterminer des conditions optimales de dispersion de la barbotine, par le contrôle de sa charge solide, de son pH, l'utilisation de dispersant..., où celle-ci sera défloculée. Une telle

barbotine sera caractérisée par un comportement légèrement rhéoépaississant et une faible valeur de viscosité qui permettra sa mise en œuvre dans un broyeur ;

Garder constantes ces conditions de dispersion par un contrôle en permanence de la barbotine (ajustement du pH, ajout de dispersant...) afin d'éviter une refloculation néfaste de la barbotine au cours du broyage ;

Travailler avec des billes de diamètre adéquat, suffisamment larges pour permettre de broyer les plus gros grains et suffisamment petites pour obtenir une bonne efficacité du broyage.

Cette démarche a été appliquée à différentes compositions, c'est notamment les cas pour les mélanges MgO et TiO₂ pour condensateurs multicouches et les compositions à base de Y₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃ pour thermistor CTN, qui sont présentés par la suite dans ce même recueil.

V Application à la synthèse de MgTiO₃ pour condensateurs multicouches

Dans la littérature, la difficulté d'obtenir la phase ilménite MgTiO₃ pure est fréquemment reportée. En effet la synthèse de MgTiO₃ s'accompagne communément de formation de MgTi₂O₅. Ceci ne peut être envisagé dans le cadre d'une production industrielle où la reproductibilité des lots se doit d'être parfaite pour la production de condensateurs multicouches de type I (Bernard, Belnou, Houivet, & Haussonne, 2008).

V.1 Essais de stabilisation par répulsion électrostatique de barbotine MgO/TiO₂

Les poudres utilisées sont l'oxyde de magnésium léger MgO (prolabo 98%) et le TiO₂ anatase (Cerac 99.9%). L'oxyde de magnésium ayant une forte tendance à s'hydrater et à se carbonater celui-ci sera calciné 2 heures à 600°C préalablement à chaque manipulation. Les mesures de zétamétrie ayant été effectuées en milieu aqueux, il est à noter que l'oxyde de magnésium : MgO (périclase) s'hydrate pour former du Mg(OH)₂ (Brucite) tandis que l'oxyde de titane anatase conserve ses caractéristiques structurales. Le diffractogramme, après séchage, d'un mélange TiO₂ et MgO réalisé en milieu aqueux (50% masse en solide) confirme que tout le MgO (périclase) est hydraté en brucite.

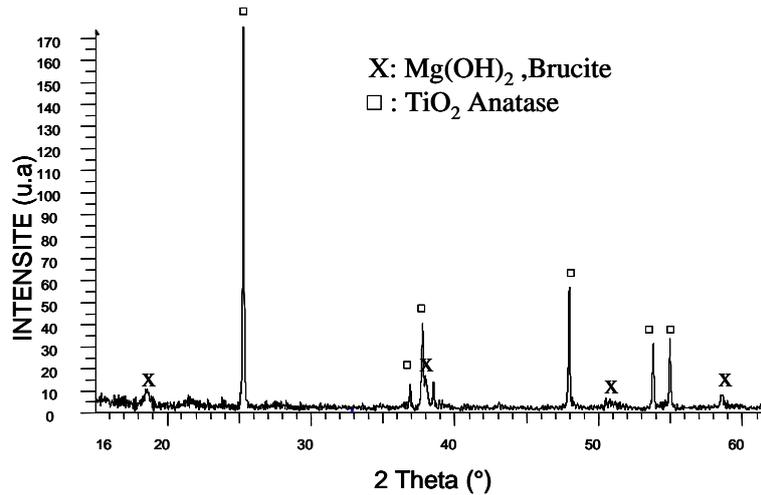


figure 39 : Diffractogramme après séchage d'un mélange « MgO »/TiO₂ effectué en milieu aqueux.

Les espèces caractérisées ici en zétamétrie seront donc l'anatase et la brucite. Les valeurs de potentiels zêta de l'oxyde de titane utilisé en fonction du pH montrent une évolution classique de celui-ci. Le potentiel est très fortement négatif (<-30mV) pour des valeurs de pH basiques alors qu'il devient positif en milieu acide. Le point isoélectrique observé se situe aux alentours de pH=3.

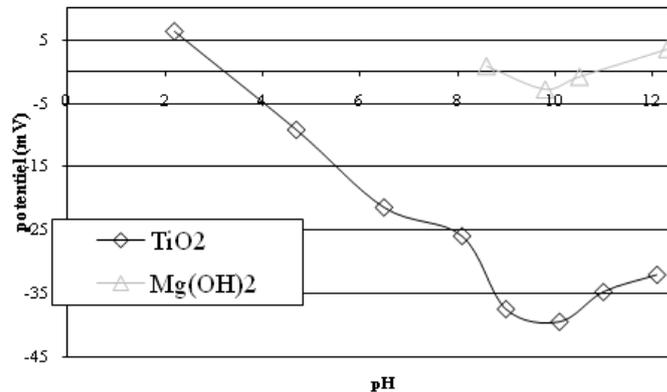


figure 40 : Variation des potentiels Zêta de la Brucite et de l'Anatase en fonction du pH.

En ce qui concerne le comportement de l'oxyde de magnésium celui-ci est tout autre. En effet le potentiel zêta de la brucite semble rester proche de 0 sur la gamme de pH 8.5 à 12. Le comportement de la brucite à des valeurs de pH<8.5 n'a pu être déterminé, cet hydroxyde paraît se dissoudre rapidement pour des valeurs de pH inférieurs à 8.

Il apparaît donc qu'il ne sera pas possible d'obtenir une dispersion stable d'un mélange de ces poudres sur la plage de pH 8.5-12. De plus, la dissolution de l'oxyde de magnésium intervenant pour pH<8, ceci rend son utilisation difficile pour de faibles valeurs de pH. Ces conditions de pH deviendraient d'ailleurs défavorables compte tenu des valeurs des potentiels zêta de l'oxyde de titane à pH légèrement acide.

Cette étude par zétamétrie montre donc l'impossibilité d'obtenir des conditions de mélange favorables pour des barbotines aqueuses constituées d'oxyde de magnésium et de titane en influant uniquement sur les phénomènes électrostatiques.

L'enregistrement rhéologique de barbotines MgO (Mg(OH)₂)/TiO₂ en proportion stœchiométrique confirme le caractère floculé de celles-ci. En fait, en milieu concentré (cas des barbotines) l'oxyde de magnésium impose le pH de la barbotine par ses propriétés basiques. Même dans le cas de barbotine de charge solide relativement faible : 25% masse nous avons été dans l'impossibilité de stabiliser le pH à des valeurs différentes du pH naturel de la barbotine : 11,3. L'enregistrement du rhéogramme dans ces conditions de concentration et de pH montre par ailleurs un comportement rhéofluidifiant de la barbotine, confirmant ainsi le caractère floculé de la suspension et donc les résultats obtenus par zétamétrie.

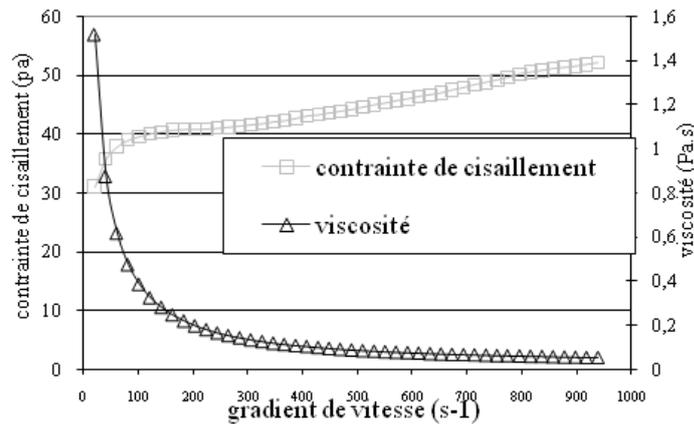


figure 41 :Rhéogramme d'une barbotine MgO/TiO₂ en milieu aqueux à 25% en charge solide.

La stabilisation par répulsion électrostatique étant démontrée comme impossible à réaliser, une autre solution consiste à jouer sur la répulsion stérique des grains d'oxyde.

V.2 Essais de stabilisation par répulsion stérique.

L'ajout de dispersant permet d'obtenir des barbotines défloculées en influant sur les distances entre particules. Dans le cas de cette étude, le dispersant choisi sera le Dolapix CA[®]. Celui-ci est un dispersant anionique basique entrant dans la catégorie des polyelectrolytes.

Les barbotines expérimentales sont constituées d'un mélange MgO/TiO₂ de façon à obtenir la stœchiométrie MgTiO₃. L'action de différentes quantités de Dolapix CA sur le comportement rhéologique de 80 cm³ de barbotines à la même concentration en solide : 25 % masse, est présentée sur les rhéogrammes rassemblés figure 42.

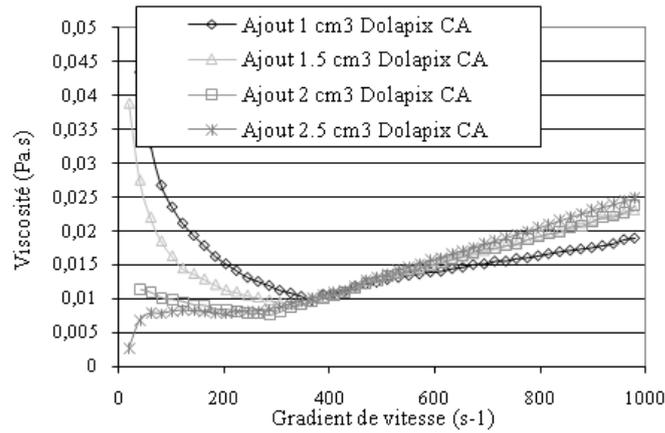


figure 42 : Evolution de la viscosité d'une barbotine MgO/TiO₂ à 25% en charge solide en fonction du volume de dispersant ajouté.

Dans un premier temps nous pouvons noter l'effet du dispersant sur la viscosité. Un ajout de seulement 1 cm³ (soit 1.25 % en volume) de dispersant permet de réduire la valeur de la viscosité d'un facteur 30 aux faibles gradients de vitesse par rapport au mélange MgO/TiO₂ sans dispersant (cf :figure 41). La concentration en solide étant ajustée après ajout de dispersant, ceci montre qu'il ne peut s'agir d'un effet de dilution de la barbotine mais bien d'une action du dispersant. Le passage d'un comportement rhéofluidifiant à rhéoépaississant semble s'opérer, pour des barbotines à 25% en charge solide, dès un ajout de dispersant de 2cm³ dans 80 cm³ de barbotine. Le caractère rhéoépaississant est totalement obtenu pour un ajout de 2.5 cm³.

Ce même comportement rhéoépaississant peut être obtenu de même dans le cadre de barbotine plus concentrées : 50% masse (figure 43).

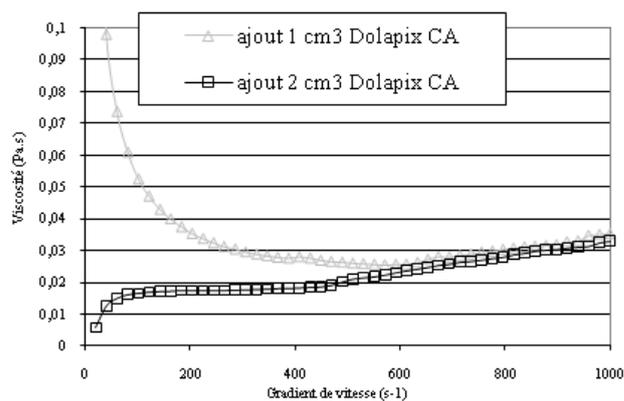


figure 43 : Evolution de la viscosité d'une barbotine MgO/TiO₂ à 50 % en charge solide en fonction du volume de dispersant ajouté.

Malgré une charge solide plus forte, le volume de dispersant nécessaire pour l'obtention de barbotines à 50% masse défloculées est inférieur à celui des barbotines à 25%. Cette constatation peut paraître paradoxale. Une hypothèse envisagée pourrait être un taux de

greffage différent des particules solides sur le dispersant entre milieu dilué (25%) et concentré (50%). En effet, en milieu dilué, les distances particules/particules et particules/dispersant sont plus importantes que dans les barbotines concentrées. Dans ce cas, pour les barbotines à 25%, les particules étant plus difficilement mises en contact avec le dispersant le taux de greffage de particules solides sur les chaînes de polymère est plus faible que pour les barbotines à 50%. Ceci revient à supposer qu'en milieu dilué, des chaînes de dispersant resteraient libres avec un rapport chaînes libres/chaînes greffées différent entre les barbotines à 25 et 50%. Cette hypothèse implique également l'existence d'un optimum où la charge en solide serait maximale et la quantité de dispersant pour obtenir un comportement rhéoépaississant serait minimale. Des essais sur des barbotines à 66.6% en charge solide ont été menés et n'ont pas permis d'obtenir, quelque soit la quantité de dispersant ajouté, des barbotines défloculées. Dans le cas des barbotines à 50% défloculées nous pouvons cependant noter que, malgré le comportement rhéoépaississant obtenu, la viscosité est multipliée par un facteur 2 par rapport à la viscosité des barbotines à 25%.

L'obtention de conditions optimales de mélange/broyage pour des barbotines MgO/TiO₂ étant possible, nous nous sommes interrogés sur l'influence des conditions de mélange sur la formation de la phase ilménite MgTiO₃.

V.3 Influence de la rhéologie sur la synthèse de MgTiO₃

Des essais de broyage par attrition dans différentes conditions de comportement rhéologique, rhéoépaississant et rhéofluidifiant, ont été menés. Pour ce faire, des barbotines à 50% en charge solide, selon la stœchiométrie 1 MgO :1 TiO₂ sont réalisées en milieu aqueux. Le temps d'attrition est fixé à 60 min. Pour l'obtention de barbotines défloculées, du dispersant Dolapix CA est ajouté en proportion définie lors de l'étude rhéologique. La nature du comportement rhéologique est vérifiée au cours de l'expérience et du dispersant est rajouté si nécessaire. Les différentes barbotines sont alors séchées par atomisation de façon à éviter les phénomènes de sédimentation, puis chamottées lors d'un même cycle thermique comprenant un palier à 1000°C 1 heure. Après chamottage, les poudres issues des deux mélanges (floculé et défloculé) sont analysées en diffraction X. Il s'avère que dans le cas d'un mélange à comportement rhéoépaississant parfaitement contrôlé l'obtention de la phase ilménite pure est observée (cas a de la figure 44). Ceci n'est pas le cas pour un mélange à viscosité non contrôlée (comportement rhéofluidifiant) puisque la phase MgTi₂O₅ est également présente en diffraction X (cas b de la figure 44).

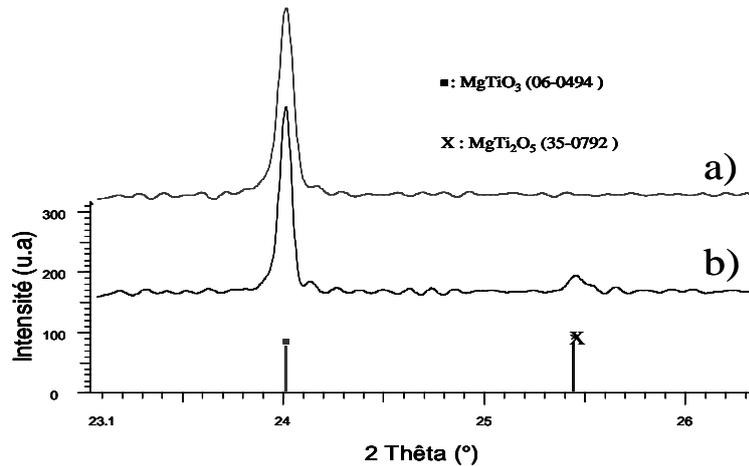


figure 44 : Diffractogramme de deux poudres chamottées :
 a) avec comportement rhéoépaississant au cours du broyage.
 b) comportement rhéofluidifiant au cours du broyage.

Cette expérience s'est révélée répétable et reproductible montrant ainsi l'importance de contrôler la rhéologie au cours d'un mélange/broyage en vue de l'obtention de titanate de magnésium pur aux rayons X. Ceci peut s'expliquer par le fait que, lors d'un mélange dans des conditions de défloculation, les grains d'oxydes sont répartis de façon plus homogène que dans un mélange floculé. Les distances de diffusion lors du chamottage sont alors moindres et la synthèse de la phase pure en est favorisée.

V.4 Conclusions

Les mesures de potentiel Zêta des oxydes de magnésium et de titane montrent l'impossibilité de jouer sur le pH afin de stabiliser des barbotines aqueuses d'un mélange MgO/TiO₂. En effet, l'oxyde de magnésium qui se trouve en milieu aqueux sous forme brucite présente un potentiel Zêta quasiment nul sur la plage de pH 8,5 à 12 et se dissout rapidement en dessous de 8. L'étude du comportement rhéologique d'un mélange aqueux MgO/TiO₂ confirme que de telles barbotines présentent un comportement rhéofluidifiant synonyme de floculation. La stabilisation par répulsion électrostatique de suspensions MgO/TiO₂ semble donc impossible. Cependant, l'ajout de dispersant en certaines proportions par rapport à la charge solide permet d'obtenir un comportement rhéologique de type rhéoépaississant synonyme de barbotine défloculées. De plus il est nécessaire d'ajuster en permanence la quantité de dispersant au cours du mélange/broyage. Ces seuls derniers mélanges défloculés autorisent la synthèse aisée et reproductible de titanate de magnésium MgTiO₃ pur aux rayons X après chamottage à 1000°C pendant 1 heure.

La synthèse de la phase $MgTiO_3$ permettra par la suite de réaliser les études de condensateurs multicouches de type I cofritable avec des électrodes en métal non noble.

VI Applications aux CTN céramiques :

Les compositions étudiées appartiennent au diagramme de compositions $Y_2O_3 - Cr_2O_3 - Mn_2O_3$ afin de réaliser des thermistances céramiques à coefficient de température négative (CTN) utilisables dans des gammes de températures allant de l'ambiance à $1000^\circ C$. Ces compositions sont souvent très difficiles à densifier car les températures de frittage sont supérieures à $1600^\circ C$. Nous allons montrer à travers les études exposées en quoi la maîtrise du mélangeage et du broyage permet d'améliorer la densification, notamment de la phase $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ou de mieux maîtriser les microstructures des mélanges de phases $Y_2O_3 - Y(Cr,Mn)O_3$.

VI.1 Synthèse de la phase et de CTN céramique $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$:

VI.1.a Conditions de mélangeages des oxydes :

Les précurseurs sont des oxydes de Y_2O_3 , Cr_2O_3 et Mn_2O_3 , dans les proportions stoechiométriques pour obtenir la composition $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$. La figure 45 représente leur potentiel zêta en fonction du pH. Comme on peut le remarquer, pour des pH compris entre 10 et 12, tous les oxydes ont des potentiels supérieurs à 30 mV en valeur absolue. Cet intervalle de pH est donc favorable à la dispersion.

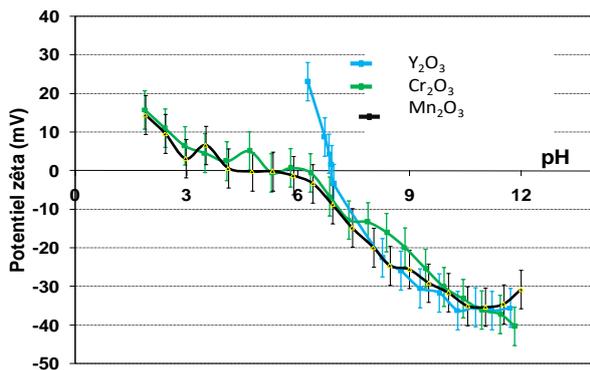


figure 45 : potentiel zêta de différentes poudres de départ en fonction du pH.

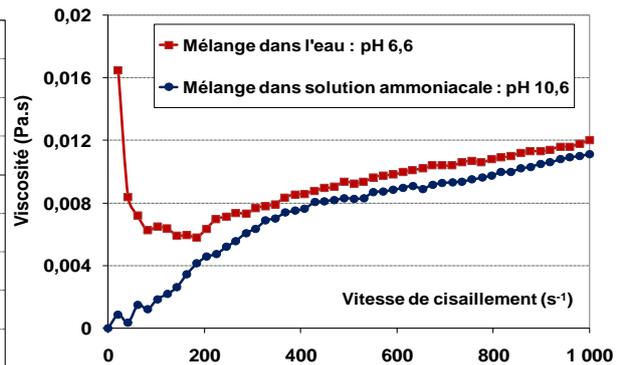


figure 46 : comportement rhéologique de mélanges d'oxydes.

La figure 46 représente les comportements rhéologiques des barbotines de charge solide 40% en masse, préparée avec de l'eau et une solution ammoniacale à $pH=11$. Le pH du mélange dans l'eau est de 6,6. Pour des faibles gradients de vitesse, le comportement rhéologique est de type rhéofluidifiant, ce qui correspond à un mélange flocculé. Par contre, dans la solution

ammoniacale où la barbotine atteint le pH de 10,6, le comportement du mélange est légèrement rhéoépaississant, synonyme d'un mélange défloculé. Ce résultat corrobore celui du potentiel zêta. Le mélange broyage de ces oxydes peut être entrepris en gardant un pH de barbotine supérieur à 10.

La phase pérovskite $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ peut être obtenue quasi pure par chamottage à partir de $1150^{\circ}C$ comme le montre les diffractogrammes de RX, figure 47. Au cours de la formation de la phase, on peut noter une augmentation de volume, figure 48. Ceci entraîne une fissuration des céramiques dans le cadre d'un frittage réactif. Le mélangeage broyage des matières premières et le rebroyage de la chamotte de $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ seront donc exposé par la suite.

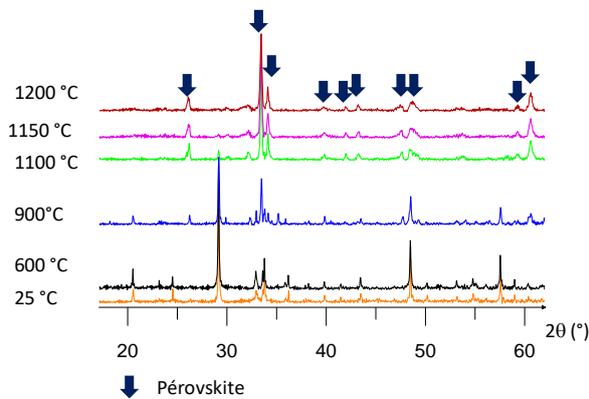


figure 47 : Diagrammes de diffraction du mélange en fonction de la température de chamottage

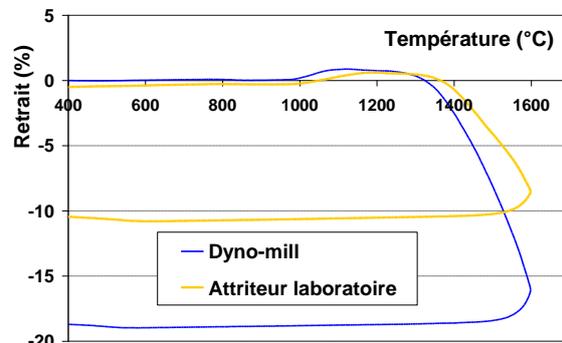


figure 48 : Courbes dilatométriques de mélanges broyés au Dyno-mill® et à l'attriteur de laboratoire pendant 30 min.

VI.1.b Influence des temps de broyage des matières premières sur la chamotte de $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$:

Les mélanges des trois poudres ont été broyés au Dyno-mill® avec une charge de 40 % en masse, en gardant la barbotine à pH=11 et des billes en zircone yttrée Tosoh de diamètre 0,8mm. Au cours du broyage d'un lot de 500g de mélange de poudres des prélèvements de quantités de barbotine à différents temps, ont été réalisés. Ces prélèvements ont été séchés, puis chamottés à $1200^{\circ}C$ pendant 1H. Les chamottes ont simplement été désagglomérées au mortier. Le tableau 4 présente les appellations utilisées pour désigner ces différentes chamottes.

Temps (min)	15	30	45
Notation	A1	A2	A3

tableau 4 : Temps de broyage du mélange de poudres initial avec les notations correspondantes

Les différentes méthodes de caractérisation des chamottes par granulométrie Laser (figure 49) ou par mesure de la surface spécifique (figure 50) montrent que le chamottage a

tendance à agréger la poudre. En effet, la taille moyenne des agrégats mesurée par granulométrie Laser est autour de 5µm, alors que l'estimation des grains individuels par BET serait plutôt autour de 0,5 µm pour la chamotte issue d'un broyage de poudre de 45mn. Ceci est confirmé par l'imagerie au MEB (figure 51), nous avons affaire à des agrégats très poreux, formé par des regroupements de grains ayant subi un début de frittage avec formation de « cous » entre les grains.

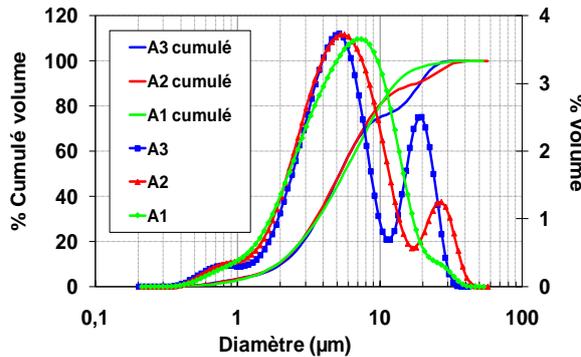


figure 49 : Distribution granulométriques des chamottes A1, A2 et A3.

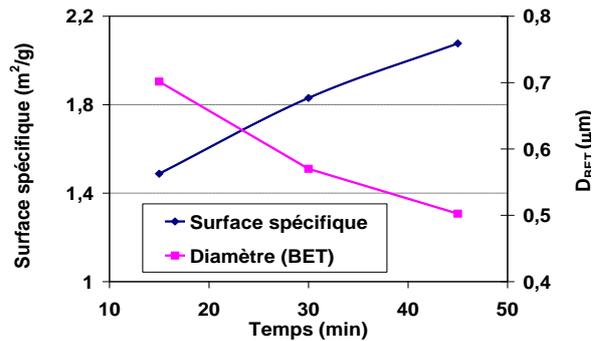


figure 50 : Surface spécifique BET et diamètre équivalent des chamottes en fonction du temps de

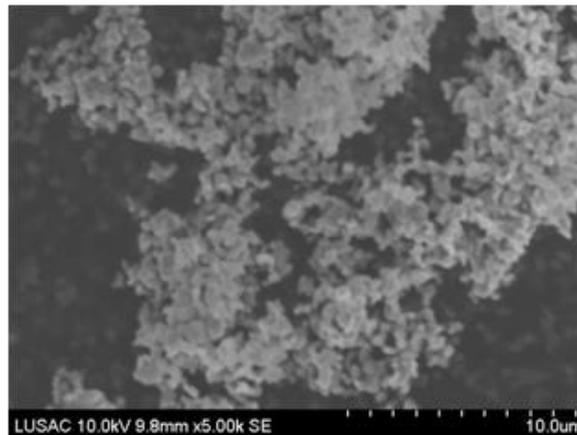


figure 51 : Micrographie MEB de la chamotte A3.

Ces agrégats peuvent conduire le plus souvent à une compacité hétérogène des matériaux crus. Cette hétérogénéité peut induire un frittage différentiel, et de ce fait, le développement de larges pores et de fissures dans les matériaux frittés. Il est donc nécessaire de rebroyer cette chamotte avant d'envisager le frittage de céramique.

VI.1.c Effets du broyage de la chamotte de $YCr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$:

Un lot de 500g de chamotte A3 (issue de poudres broyées une première fois 45 mn) a été rebroyé dans les mêmes conditions que précédemment. De nouveau, des prélèvements ont été effectués. Le tableau 5 présente les appellations utilisées pour désigner ces différentes chamottes rebroyées.

Temps (min)	15	30	45
Notation	B1	B2	B3

tableau 5 : Temps de rebroyage de la chamotte et notation correspondante

La figure 52 présente les courbes granulométriques de la chamotte broyée au Dyno-mill® à différents temps. Sans surprise, la taille des particules diminue avec l’augmentation du temps de rebroyage. Comparée à celles des poudres non rebroyées après chamottage, on peut remarquer le décalage vers les faibles diamètres. En effet le diamètre médian de A3 (chamotte non broyée) passe de 4,5 µm à une valeur comprise 1 et 2 µm en fonction temps de rebroyage. L’évolution est plus marquée en ce qui concerne la surface spécifique (figure 53). Par rapport au mélange A3, la surface passe de 2,1 à 7,2 m²/g pour un temps de rebroyage de 45 min. Ce qui correspond respectivement à 0,5 et 0,1 µm de diamètre équivalent BET.

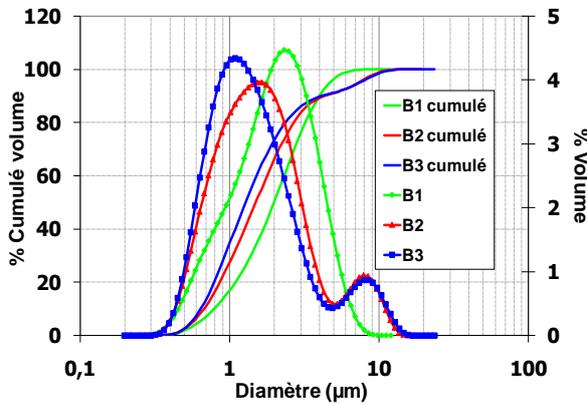


figure 52 : Distribution granulométrique de la chamotte rebroyée au Dyno-mill

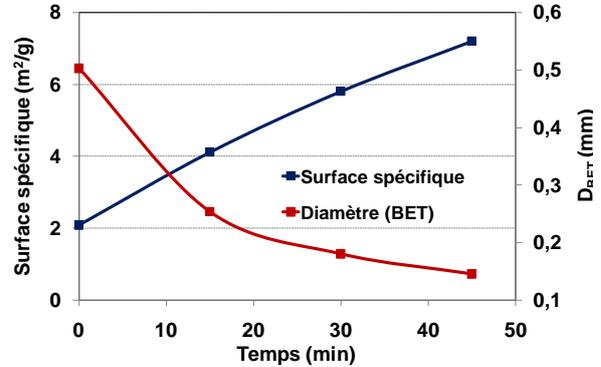


figure 53 : Surface spécifique BET et diamètre de la chamotte en fonction du temps de rebroyage

Il est donc difficile de connaître exactement la taille des poudres, surtout qu’il est très difficile de désagglomérer la poudre après séchage sans réutiliser de moyens mécanique important. Il est très probable que les mesures au granulomètre Laser soient des mesures d’agglomérats.

Pour mesurer le taux de pollution, les billes ont été pesées avant et après broyage. La perte est de l’ordre de 0,4 % en masse pour l’ensemble des deux étapes de broyage.

VI.1.d Effets des broyages sur la densification :

Après avoir exposé les caractéristiques granulométriques des poudres, une étude dilatométrique a été réalisée afin d’étudier l’influence du broyage du mélange initial et du rebroyage de la chamotte sur l’aptitude au frittage des échantillons. La dilatométrie a été effectuée sous flux d’oxygène jusqu’à la température de 1600 °C avec une vitesse de montée et de descente de 5 °C/min.

De manière générale, les courbes dilatométriques représentées figure 54 révèlent que le début du retrait vers 1300 °C est quasiment le même pour toutes les chamottes non rebroyées. Ceci était prévisible puisque le chamottage a nivelé l'effet du premier broyage des matières premières et les diamètres des grains étaient semblables. L'effet est plus marqué sur les chamottes rebroyées : il y a un léger décalage de la température de début des phénomènes de densification et l'on observe une augmentation du retrait, ce qui laisse envisager une meilleure densification de la céramique avec le temps de broyage puisque les densités à cru sont semblables.

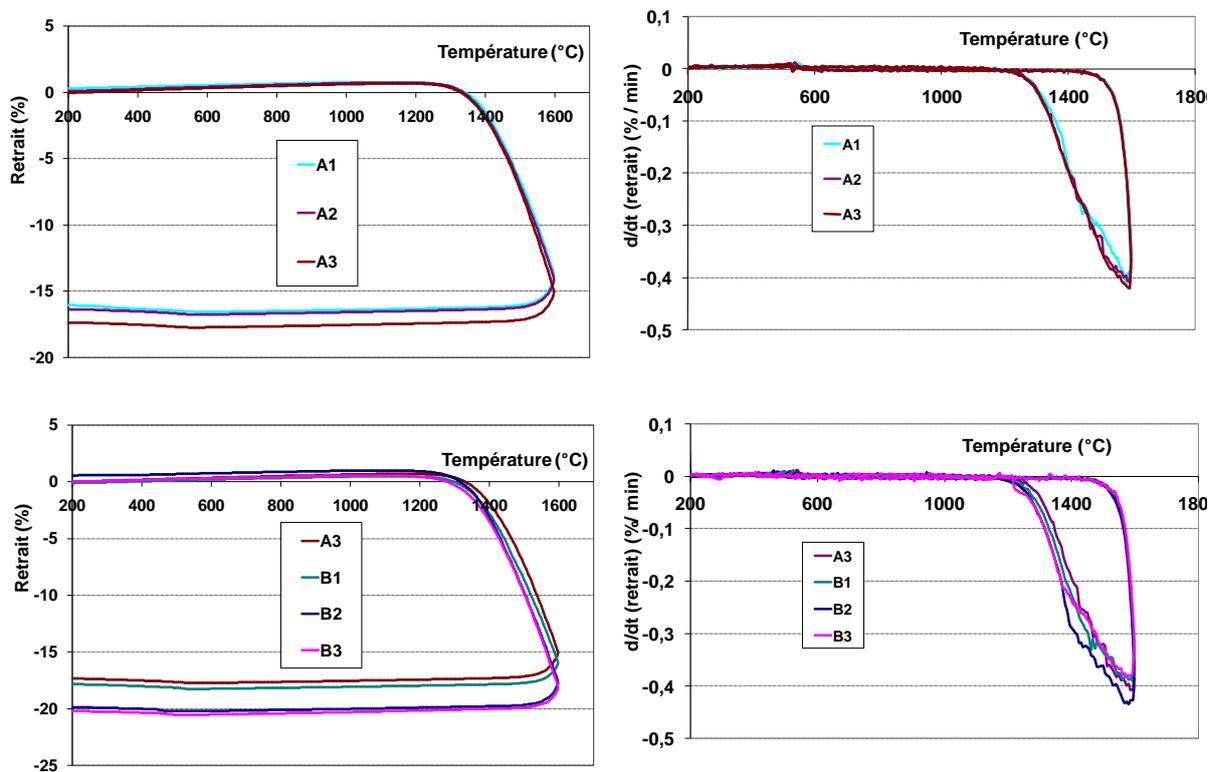


figure 54 : Courbes dilatométriques de retrait et leurs courbes dérivées des chamottes des séries A et B

Il faut toutefois noter que malgré, cette légère amélioration de la frittabilité, l'allure des courbes laissent à penser qu'aucun de ces échantillons n'est totalement densifié à 1600°C. Etant quasiment à la limite maximale de la température d'utilisation du dilatomètre et de nos fours, le frittage a été réalisé à cette température avec un palier de 12H sous flux d'oxygène avec un débit de 0,25 L/min. Les échantillons pressés à 180 MPa sont encastés dans un lit de poudre de même composition. Les densités ont pu être mesurées par pycnométrie He et porosité mercure (cf. figure 55). Le broyage de la chamotte a bien un effet significatif sur le taux de densification puisque l'on passe de 90 à plus de 95% de la densification complète pour les céramiques réalisées à partir de la chamotte non broyée et celles réalisées à partir de chamottes rebroyées pendant 45 mn. On peut également noter que ce résultat est bien meilleur que les préparations

réalisées avec un attriteur de laboratoire qui n'a pas permis de dépasser 83% de la densité théorique.

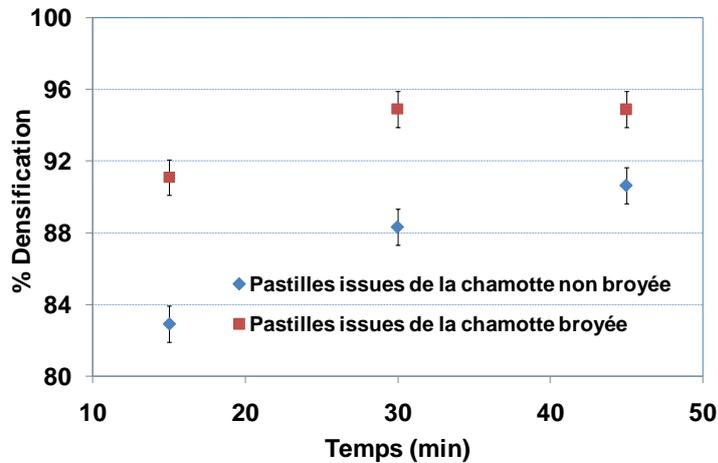


figure 55 : Effets des temps de (re)broyage sur le taux de densification.

La dernière partie de l'étude consiste à voir l'effet du broyage sur la structure, microstructure et les propriétés des céramiques frittées à partir des chamottes rebroyées.

VI.1.e Caractérisations des céramiques issues des chamottes rebroyées

Les diffractogrammes des céramiques frittées sont rassemblés figure 56. On remarque la présence de deux phases : la phase pérovskite attendue $Y(Cr,Mn)O_3$ qui est une solution solide où le Mn est substitué au Cr et qui reste isomorphe à la phase $YCrO_3$ répertoriée dans le fichier JC-PDF 0034-00365 et une phase secondaire identifiée par son pic à 29° comme étant une phase d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . (Tachiwaki, Kunifusa, Yoshinaka, Hirota, & Yamaguchi, 2001) ont aussi observé cette deuxième phase en synthétisant $YCr_{1-x}Mg_xO_3$. Dans la synthèse de $Y_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ et $Y_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (Agüero, et al., 2002), l'oxyde d'yttrium est aussi rencontré comme phase secondaire. Cette phase secondaire pourrait être stabilisée par la pollution en ZrO_2 issue de l'usure des billes.

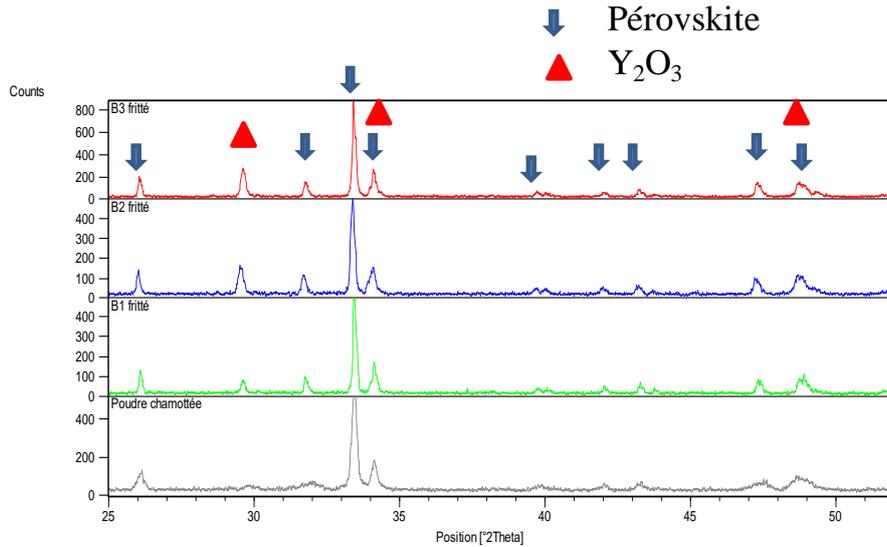
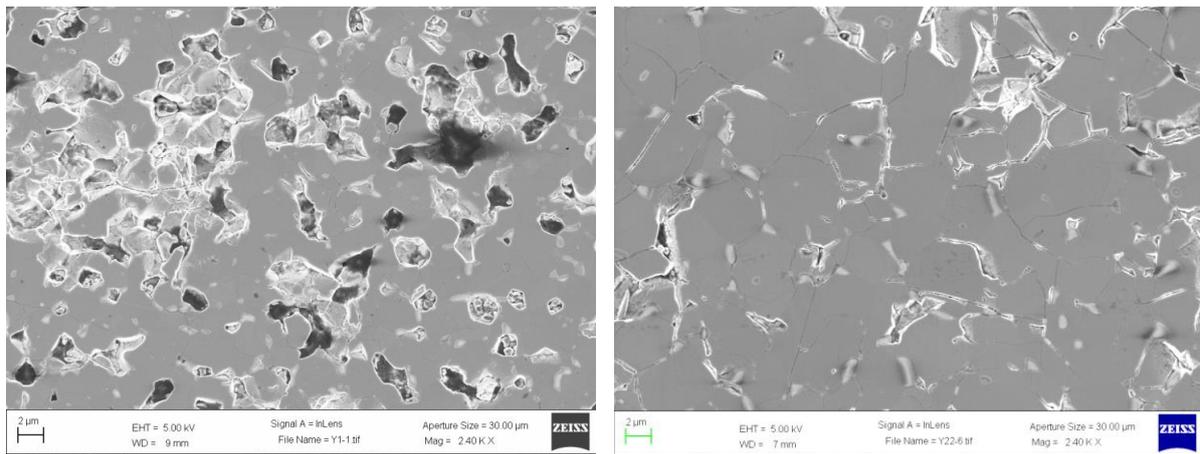


figure 56 : Diffractogrammes des céramiques frittées comparés à celui de la chamotte.

Les observations des microstructures au MEB (figure 57) confirment les taux de densification qui avaient pu être mesurés. On peut observer également quelques taches gris clair de petites tailles réparties sur le fond gris plus foncé. Puisque la taille de ces zones est plus petite que la taille de la sonde ($1\mu\text{m}^3$), l'analyse quantitative (EDS) qui a été faite est entachée d'erreurs. Toutefois, elle a montré que ces taches sont plus riches en yttrium que les zones grises. Comme on l'a vu aux analyses par diffraction des rayons X, ces zones correspondraient à l'oxyde d'yttrium et les zones grises à la pérovskite. Il y a donc une concordance entre les résultats des analyses par diffraction des rayons X et ceux du MEB.



A1

B3

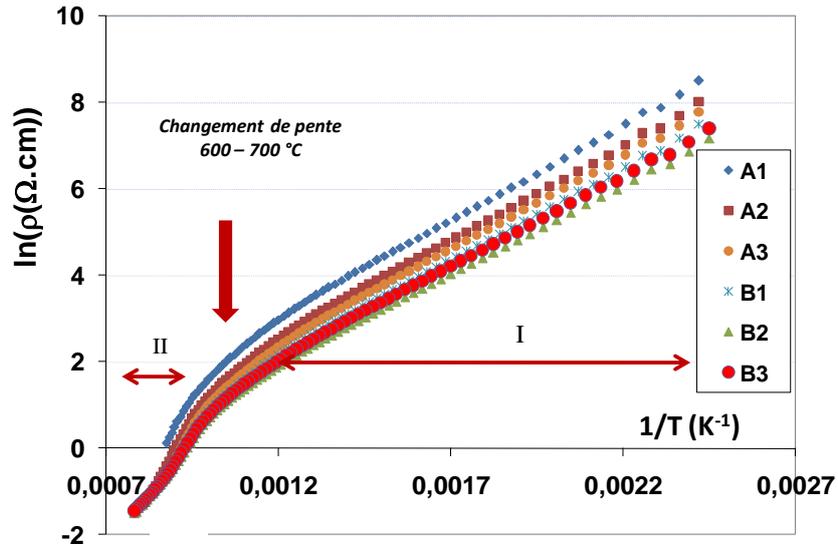
figure 57: Micrographies MEB des céramiques issues de chamottes non rebroyées (A1) et rebroyée 45mn (B3)

Les matériaux pour capteurs de température sont caractérisés principalement par deux paramètres électriques : la résistivité à 25°C et la constante énergétique (ou paramètre B qui est moins la pente de la linéarisation $\ln p = f(1/T)$). Après une métallisation au Pt, la résistivité en

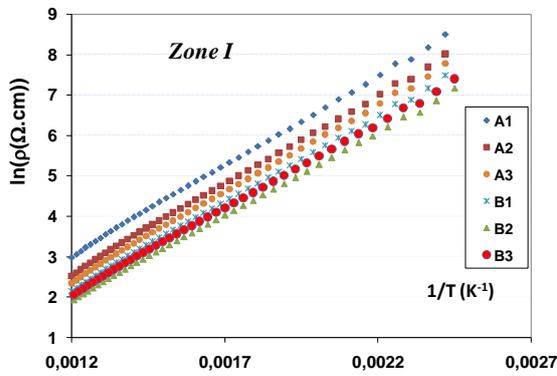
fonction de la température est mesurée pour déterminée ces paramètres. La figure 58 représente la variation du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température jusqu'à 1000 °C. Comme nous pouvions nous y attendre, nous observons bien une diminution de la résistivité avec l'augmentation de la température. Cependant, le comportement du logarithme de la résistivité n'est pas parfaitement linéaire avec l'inverse de la température sur toute la gamme de la température explorée. Nous observons en effet une inflexion dans la zone 600 – 700 °C. L'étude plus fine de la courbe nous indique la présence de deux domaines linéaire (notés I et II) qui doivent représenter deux phénomènes de conduction activés dans des gammes de températures différentes. Dans l'étude de YCrO₃ et LaCrO₃ substitués, (Weber, Griffin, & Bates, 1987) soulignent que la dépendance linéaire de $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ est caractéristique d'un mécanisme de transport par petits polarons entre cations d'un même élément sur le même site cristallographique, mais de valence différentes (ou hopping). En étudiant les propriétés électriques de La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ca_yO₃ entre 400 et 1100 °C, (Sakai, Kawada, Yokokama, Dokita., & Iwata, 1990) retrouvent cette même dépendance et affirment que ce type de conduction est souvent une caractéristique des pérovskites à base de chrome. En ce qui concerne l'effet du broyage sur la résistivité, il apparait une diminution de la résistivité en fonction du temps de broyage avec des valeurs de résistivités du même ordre de grandeur (10⁴ Ω.cm).

La constante énergétique du matériau (B) est calculée pour les deux domaines de températures. Dans le domaine I, la constante B a été évaluée entre 25 et 100 °C. B varie entre 3600 et 3850 K. On constate aussi que la constante énergétique diminue avec l'augmentation du temps de broyage du mélange initial. Dans le domaine II, la constante B a été évaluée entre 700 et 800 °C. Les valeurs de B sont plus élevées aux alentours de 10 000 K. Ceci est bien la traduction du changement de pente observée à la figure 58c.

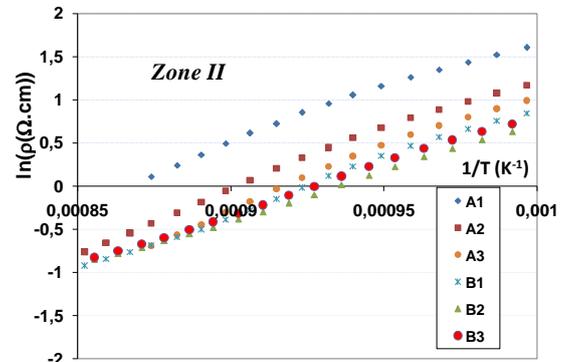
Ces deux diminutions de la résistivité et du coefficient B avec le temps de broyage sont à corrélérer d'une part avec l'augmentation de la densification et l'augmentation de la pollution qui entraîne l'apparition de la phase secondaire Y₂O₃.



a)



b)



c)

figure 58 : représentations $\ln(\rho) = f(1/T)$ de 25 à 1000°C

	$\rho_{25\text{ °C}} (\Omega.\text{cm})$	$B_{25-100\text{ °C}} (\text{K})$	$B_{700-800\text{ °C}} (\text{K})$
A1	$8,5 \cdot 10^4$	3819	9334
A2	$5,1 \cdot 10^4$	3780	10190
A3	$3,5 \cdot 10^4$	3735	10601
B1	$2,7 \cdot 10^4$	3707	10138
B2	$2,1 \cdot 10^4$	3637	10285
B3	$2,2 \cdot 10^4$	3610	10243

tableau 6 : valeurs de la résistivité et de la constante énergétique B

VI.1.f Conclusions

Cette étude consacrée à l'élaboration de la composition $\text{YCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ et à l'influence du broyage a encore une fois pu montrer un côté positif du broyage avec une amélioration de la densification, mais il faut trouver le compromis avec la pollution engendré par ce processus. Ici

la pollution ne semble pas trop affecter les propriétés CTN des céramiques et ne sera pas un facteur trop limitant du temps de broyage.

VI.2 Broyage de chamottes de compositions $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$

Il peut être intéressant de réaliser des mélanges de phases de la phase pérovskite $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$, dont nous avons étudié la synthèse et les propriétés précédemment avec de l'oxyde d'yttrium afin de moduler les propriétés électriques et notamment la résistivité des thermistances. Un autre avantage de l'ajout d' Y_2O_3 est qu'il permet d'obtenir une meilleure densification en diminuant les températures de frittage.

Les essais de mélanges en différentes proportions des deux phases ont été réalisés sur de petites quantités avec un attriteur de laboratoire à partir des trois oxydes Y_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 . Les mélanges de poudres ont été chamottés et désagglomérés manuellement au mortier. Les céramiques, frittées à $1600^\circ C$, présentent alors des microstructures inhomogènes qui sont présentées ici. Nous avons pu observer, par exemple, des regroupements de grains sous forme d'amas ou de manière encore plus surprenante d'anneaux d'une des deux phases comme le montre la figure 59. Ces défauts sont assez larges, plus de $100 \mu m$ et régulièrement répartis dans tout le volume de la céramique.

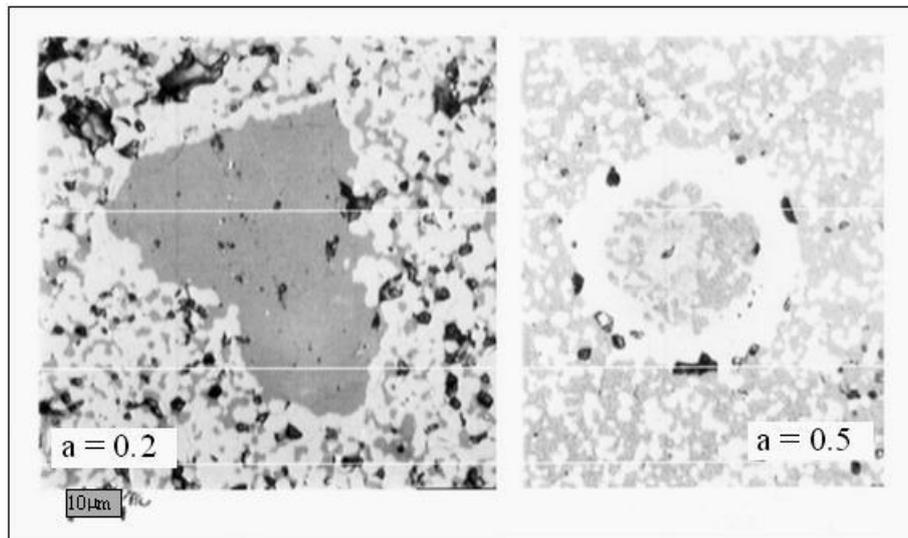


figure 59 : Défauts microstructuraux observés en microscopie optique dans les céramiques $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ (apparaît en gris la phase Y_2O_3 , en blanc $Y(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$)

Un autre type de défaut détecté régulièrement, présenté figure 60, est une zone sous forme de lentille allongé d'une centaine de μm de large et plusieurs centaines de μm de longueur, où la porosité semble supérieure à celle présente dans le reste de l'échantillon et où les deux phases sont présentes sous formes de grains plus gros.

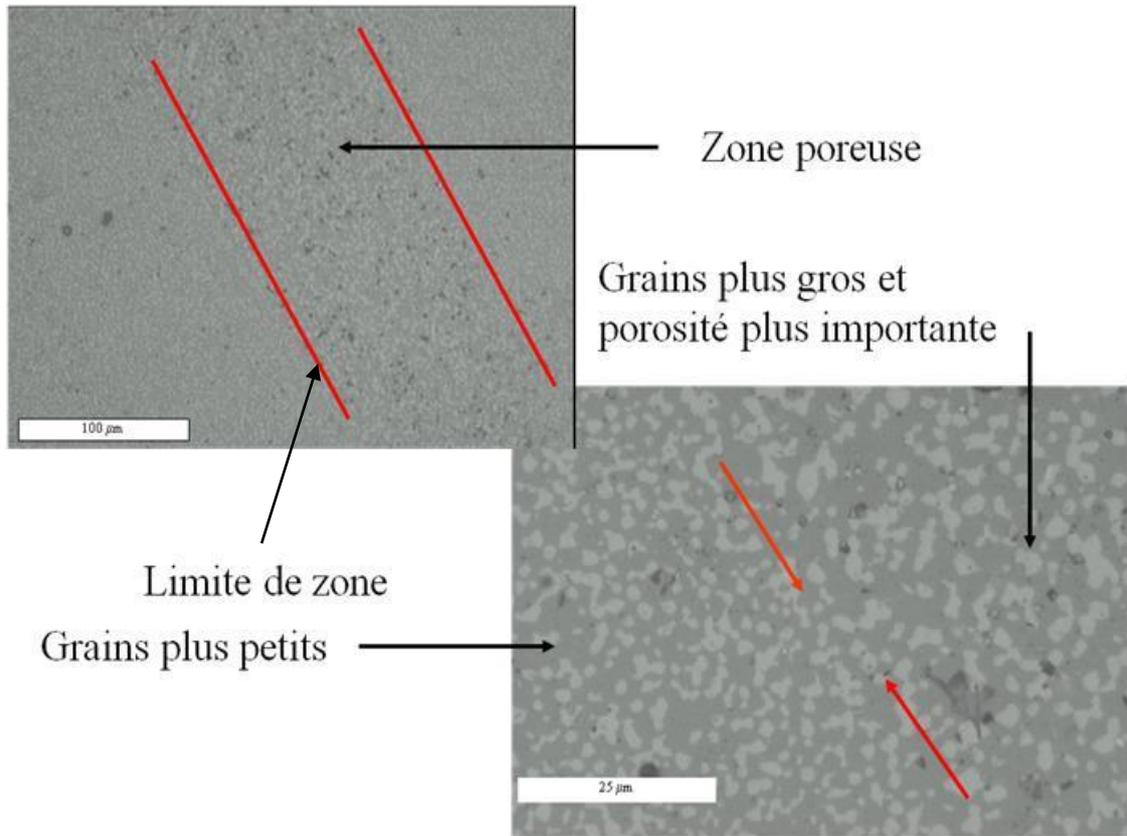


figure 60 : Défauts microstructuraux observé au MEB dans la composition $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$

Nous avons pensé que ces défauts étaient engendrés à la base par une chamotte présentant de trop gros grains. Le broyage et le rebroyage d'un lot plus conséquent de composition $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ a donc été entrepris en utilisant l'attriteur à haute énergie Dyno-mill®. Nous avons broyé un lot de 500g, avec des barbotines à 50% en masse, bien dispersées à pH=11, de faible viscosité maintenue constante durant tout le broyage.

Nous sommes passés d'une surface spécifique de $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la chamotte non rebroyée à $13 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un rebroyage d'une heure comme le montre la figure 61. L'évolution de la surface spécifique étant bien régulière avec le temps de broyage. Comme présenté précédemment avec la phase pérovskite seule, le broyage améliore très légèrement la frittabilité de la chamotte. On note un meilleur retrait avec le temps de broyage. Ici avec l'ajout de Y_2O_3 le frittage est terminé pour une température de 1600°C puisque la courbe de retrait s'infléchit (figure 62). Les taux de densification des pastilles frittées 5h à 1600°C sont très bons et vont de 98% pour les céramiques issues des chamottes rebroyées 5mn à plus de 99% pour 1h.

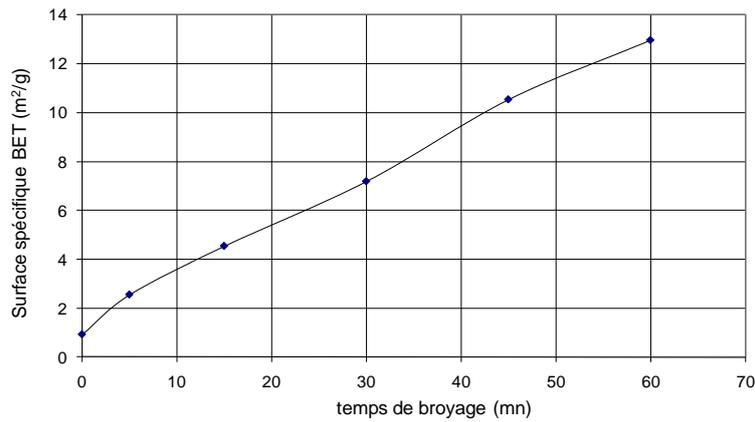


figure 61 :Evolution de la surface BET des chamottes de composition $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ avec le temps de broyage au dyno-mill®

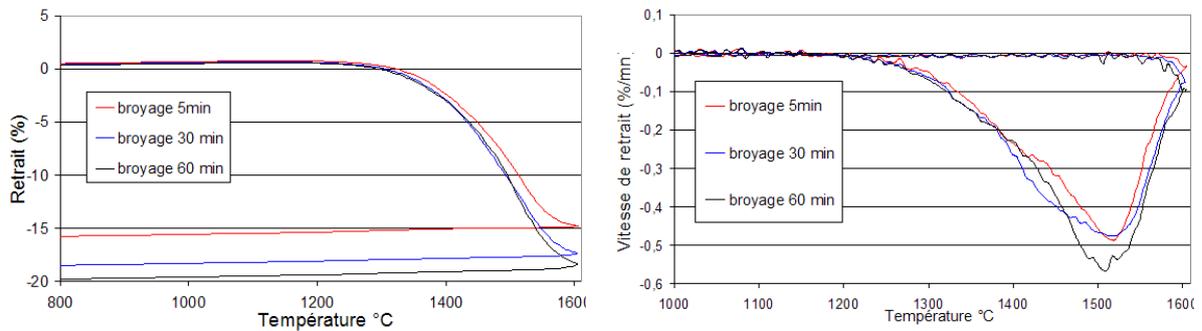


figure 62: Courbes dilatométriques (retrait et dérivée) des chamottes rebroyées de $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$

Les micrographies des céramiques ainsi obtenues (figure 63) montrent bien une microstructure bien dense. Les grains des deux phases sont bien répartis, la répartition étant plus homogène quand le temps de broyage augmente, avec une légère diminution de la taille des grains. Tous les gros défauts microstructuraux exposés ci-dessus ont été bannis des microstructures des céramiques issues de chamottes rebroyées au Dyno-mill®.

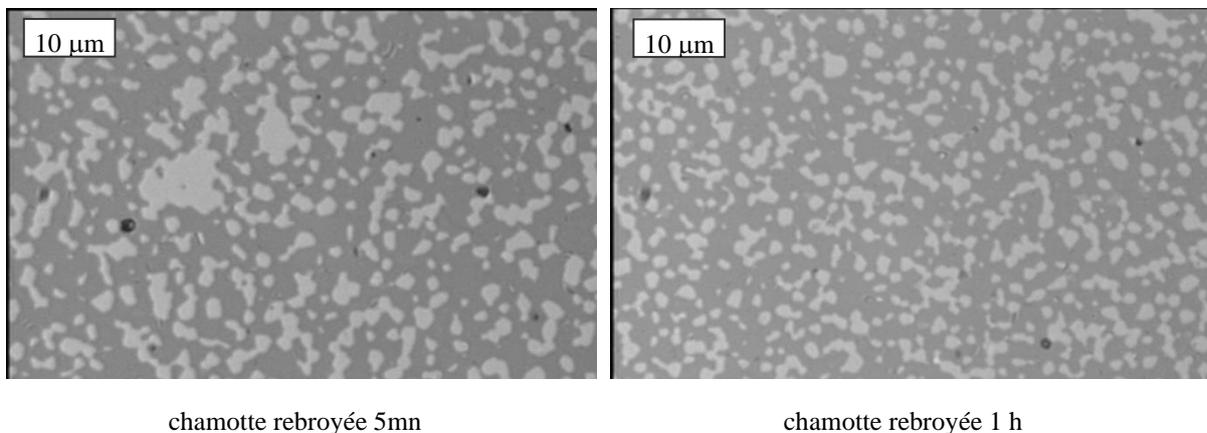


figure 63 :Images MEB des céramiques $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ issue de chamottes rebroyées à des temps de 5mn et 1h

Nous avons donc pu montrer dans cette dernière étude comment le broyage pouvait aider à obtenir des microstructures homogènes avec des mélanges de phases bien réparties. Néanmoins les propriétés électriques des différentes céramiques sont très semblables, la résistivité de toutes les compositions $0,6\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,4\text{Y}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$ est de l'ordre de $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ et le coefficient B stable autour de 3600K.

VII Conclusions et perspectives :

Après un rappel des principales considérations théoriques sur la dispersion des poudres minérales dans les barbotines, nous avons présenté des études du mélangeage et broyage des poudres sur des applications de céramiques pour l'électronique : des résonateurs hyperfréquence, des céramiques CTN ou encore des compositions diélectriques pour condensateurs.

Dans tous les cas, nous avons pu montrer qu'il était primordial dans une phase préliminaire au broyage d'essayer de disperser au mieux les barbotines de façon à éliminer les floculats et agglomérats, d'obtenir une barbotine suffisamment fluide pour pouvoir entreprendre l'étape de broyage avec une bonne efficacité et ceux en jouant conjointement sur le contrôle du pH de la barbotine et/ou l'ajout de dispersant. La rhéologie s'avère alors un outil extrêmement efficace pour le céramiste.

Ensuite au cours du broyage, il faut également veiller à maintenir les conditions de dispersion de la barbotine constante (par un contrôle de la barbotine et un ajustement du pH ou des ajouts de dispersant) pour garder une bonne efficacité de broyage, pour éviter la réagglomération quand les contraintes de cisaillement diminuent (soit en sortie de broyeur continu, soit à l'arrêt du broyeur) ou pour éviter tout simplement une forte agglomération pendant le broyage : « la prise en masse ».

Il est alors possible d'obtenir des mélanges de poudres bien homogène, à grains fins (taille nanométrique) qui seront plus réactives et pourront conduire à la formation de phase pure quand celle-ci sont en général difficile à obtenir, à de meilleures frittabilités, à des microstructures nanométriques dans le cadre de frittage rapide par la suite (frittage flash, SPS ou micro-onde...).

Les perspectives de la démarche que nous avons entreprise au laboratoire (maîtrise des conditions de dispersion, puis broyage avec des broyeurs à haute énergie) sont alors sans limite car applicables à toutes les compositions céramiques. En effet, on voit encore trop souvent des travaux difficilement transposables au milieu industriel ou l'on mélange les poudres dans de l'alcool, pendant des temps extrêmement long.

Le laboratoire vient justement de s'équiper d'un broyeur horizontal par attrition à haute énergie pouvant travailler avec de petites quantités de barbotine. Grâce à celui-ci nous pourrions encore plus systématiser notre démarche que nous avons développée avec le dyno-mill grand volume.

Bibliographie

Agüero, O., Leyva, A. G., König, P., Vega, D., Polla, G., Alia, H., et al. (2002). Ca_{1-x}Y_xMnO₃ manganites : synthesis and ESR characterisation. *Physica , B* 320, 47-50.

Bernard, J., Belnou, F., Houivet, D., & Haussonne, J.-M. (2008). Synthesis of pure MgTiO₃ by optimizing mixing/grinding condition of MgO + TiO₂ powders. *Journal of Materials Processing Technology* , 199, 150-155.

Bockris, J. O., Devanathan, M., & Müller, K. (1963, june 25). On the Structure of Charged Interfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A* , 274 (1356), pp. 55-79.

Brongniart, A. (1844). *Traité des arts céramiques ou des poteries*. Paris: Béchét Jeune, Matthias Augustin.

Couarraze, G., & J.L. Grossiord. (1991). *Initiation à la rhéologie*. Paris: Lavoisier Tec et Doc.

Dinger, D. R. (2002). *Rheology for Ceramists*. Dinger Ceramic Consulting Services.

Funk, J. E., & Dinger, D. R. (1994). *Predictive process control of crowded particulate suspensions. Applied to ceramic manufacturing*. Kluwer Academic Publishers.

Haussonne, J., Carry, C., Bowen, P., & Barton, J. (2005). *Céramiques et verres principe et techniques d'élaboration* (Vol. Traité des matériaux 16). (PPUR, Éd.)

Haussonne, M. (1954). *Technologie céramique générale*. Paris: JB Baillère et fils editeurs.

He, M., Wang, Y., & Forssberg, E. (2004). Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder technology* , 147, 94-112.

Houivet, D., & Haussonne, J. (2003). Dispersion and Ultra-Fine Grinding of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity. *Ceramic Transactions* , 150, 89-105.

Houivet, D., El Fallah, J., & Haussonne, J. (2002). Dispersion and grinding of oxide powders into an aqueous slurry. *Journal of the American Ceramic Society* , 85 (2), 321-328.

Jouenne, C. (1980). *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Paris: Septima.

Nachbaura, V., Tauvel, G., Verdier, T., Malick, J., J.Juraszek, & Houivet, D. (2009). Mecanosynthesis of partially inverted zinc ferrite. *J. Alloys Compd* , 473, 303-307.

Parfitt, G. (1981). *Dispersion of powders in liquid with special reference to pigments*. London: Applied Science Publishers.

Pederson, H. G., & Bergström, L. (1999). Forces Measured between Zirconia Surfaces in Poly (acrylic acid) Solutions. *J. Am. Ceram. Soc* , 82 (4), 1-9.

Rumpf, H. (1962). *The strength of granules and agglomerates In Agglomeration*. New York: W. A. Knepper (ed.) John Wiley Interscience.

Sakai, N., Kawada, T., Yokokama, H., Dokita., M., & Iwata, T. (1990). Sintering and electrical conductivity of calcium-doped lanthanum chromites. *Journals of Materials Science* , 25 (10), 4531- 4534.

Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* , 46, 1-184.

Tachiwaki, T., Kunifusa, Y., Yoshinaka, M., Hirota, K., & Yamaguchi, O. (2001). Formation, densification, and electrical conductivity of air-sinterable $YCr_{1-x}Mg_xO_3$ prepared by hydrazine method. *Materials Science and Engineering* , B86, 255-259.

Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., & Haussonne, J. (1999). Oxide slurry stability and powders dispersion : optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* , 19, 1017-1021.

Weber, W., Griffin, C., & Bates, J. L. (1987). The effects of cation substitution on electrical and thermal transport of properties of $YCrO_3$ and $LaCrO_3$. *Journal of American Ceramic Society* , 70, 265-270.

Yang, H.-G., Li, C.-Z., Gu, H.-c., & Fang, T.-N. (2001). Rheological behavior of titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* , 236, 96-103.

Agüero, O., Leyva, A. G., König, P., Vega, D., Polla, G., Alia, H., et al. (2002). $Ca_{1-x}Y_xMnO_3$ manganites : synthesis and ESR characterisation. *Physica* , B 320, 47-50.

Bernard, J., Belnou, F., Houivet, D., & Haussonne, J.-M. (2008). Synthesis of pure $MgTiO_3$ by optimizing mixing/grinding condition of $MgO + TiO_2$ powders. *Journal of Materials Processing Technology* , 199, 150-155.

Bockris, J. O., Devanathan, M., & Müller, K. (1963, June 25). On the Structure of Charged Interfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A* , 274 (1356), pp. 55-79.

Brongniart, A. (1844). *Traité des arts céramiques ou des poteries*. Paris: Béchét Jeune, Matthias Augustin.

Couarraze, G., & J.L. Grossiord. (1991). *Initiation à la rhéologie*. Paris: Lavoisier Tec et Doc.

Dinger, D. R. (2002). *Rheology for Ceramists*. Dinger Ceramic Consulting Services.

Funk, J. E., & Dinger, D. R. (1994). *Predictive process control of crowded particulate suspensions. Applied to ceramic manufacturing*. Kluwer Academic Publishers.

Haussonne, J., Carry, C., Bowen, P., & Barton, J. (2005). *Céramiques et verres principe et techniques d'élaboration* (Vol. Traité des matériaux 16). (PPUR, Éd.)

Haussonne, M. (1954). *Technologie céramique générale*. Paris: JB Baillère et fils editeurs.

He, M., Wang, Y., & Forssberg, E. (2004). Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder technology* , 147, 94-112.

Houivet, D., & Haussonne, J. (2003). Dispersion and Ultra-Fine Grinding of Oxide Powders in an Aqueous Slurry with a Controlled Viscosity. *Ceramic Transactions* , 150, 89-105.

Houivet, D., El Fallah, J., & Haussonne, J. (2002). Dispersion and grinding of oxide powders into an aqueous slurry. *Journal of the American Ceramic Society* , 85 (2), 321-328.

Jouenne, C. (1980). *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*. Paris: Septima.

NACHBAURA, V., TAUVEL, G., VERDIER, T., MALICK, J., J.JURASZEK, & HOUIVET, D. (2009). Mecanosynthesis of partially inverted zinc ferrite. *J. Alloys Compd* , 473, 303-307.

Parfitt, G. (1981). *Dispersion of powders in liquid with special reference to pigments*. London: Applied Science Publishers.

PEDERSON, H. G., & BERGSTRÖM, L. (1999). Forces Measured between Zirconia Surfaces in Poly (acrylic acid) Solutions. *J. Am. Ceram. Soc* , 82 (4), 1-9.

Rumpf, H. (1962). *The strength of granules and agglomerates In Agglomeration*. New York: W. A. Knepper (ed.) John Wiley Interscience.

Sakai, N., Kawada, T., Yokokama, H., Dokita., M., & Iwata, T. (1990). Sintering and electrical conductivity of calcium-doped lanthanum chromites. *Journals of Materials Science* , 25 (10), 4531- 4534.

Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* , 46, 1-184.

Tachiwaki, T., Kunifusa, Y., Yoshinaka, M., Hirota, K., & Yamaguchi, O. (2001). Formation, densification, and electrical conductivity of air-sinterable $YCr_{1-x}Mg_xO_3$ prepared by hydrazine method. *Materials Science and Engineering* , B86, 255-259.

Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., & Haussonne, J. (1999). Oxide slurry stability and powders dispersion : optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* , 19, 1017-1021.

Weber, W., Griffin, C., & Bates, J. L. (1987). The effects of cation substitution on electrical and thermal transport of properties of $YCrO_3$ and $LaCrO_3$. *Journal of American Ceramic Society* , 70, 265-270.

Yang, H.-G., Li, C.-Z., Gu, H.-c., & Fang, T.-N. (2001). Rheological behavior of titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* , 236, 96-103.

SYNTHESE DES AUTRES TRAVAUX DE RECHERCHE :

Dans cette partie est exposée une synthèse des travaux de recherche sur lesquels j'ai travaillé, en complément des travaux déjà exposés concernant le mélangeage et broyage des compositions céramiques. Nous n'évoquerons ici que des résumés des principaux résultats scientifiques sous forme d'un recueil de publications complétés par quelques résultats non encore publiés. Il faut se reporter au chapitre VI page 9 pour avoir les informations sur les collaborations industrielles et les encadrements pour chaque sujet.

I Résonateurs hyperfréquence céramiques :

Le marché des télécommunications sans fil connaît un essor important depuis quelques années, grâce entre autre à l'utilisation de matériaux céramiques comme composants électroniques hyperfréquence qui ont permis la miniaturisation des systèmes. Il existe actuellement 5 grandes familles de matériaux utilisés dans la fabrication des résonateurs diélectriques hyperfréquences. Les quatre premières familles : $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$; les pérovskites complexes à base de Ba, Zr, Ta...(BZT); $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ (phase désignée ZST); $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}\text{-BaTi}_4\text{O}_9$; permettent d'obtenir de bon facteur de mérite QF variant de 30 000 à plus de 400 000 GHz, pour une gamme de permittivités relatives ϵ s'échelonnant de 20 à 40. La cinquième famille de matériaux, BaO-TiO₂-Oxydes de terres rares, possède de fortes permittivités de l'ordre de 90 mais les facteurs de mérites QF sont inférieurs à 10 000 GHz. L'intérêt du marché futur porterait sur deux axes : le premier concerne la recherche de nouveaux matériaux de constante diélectrique $\epsilon > 50$, possédant de bon facteur de qualité Q, et des coefficients de stabilité τ_f proches de 0 ppm/°C ou ajustables ; la seconde voie est économique est consiste à diminuer le cout de fabrication des composants, de différentes manières comme la réduction des températures de frittage ou la substitution dans les formulations connues des éléments les plus onéreux, comme par exemple de Ta dans les BZT.

Dans l'optique des recherches sur les matériaux à permittivité intermédiaire $\epsilon > 50$, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques hyperfréquence de la phase pérovskite métastable $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (phase désignée LT) stabilisée par du nickel. La stabilisation de cette phase par le Nickel avait été mise en évidence au cours de ma thèse, car elle était une phase secondaire qui apparaissait dans les résonateurs de compositions ZST avec des ajouts de La et

Ni. Nous avons préparé les compositions du type $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3 : x\text{TiNiO}_3$ avec $0 < x < 0,2$ par réaction en voie solide à partir des oxydes TiO_2 , La_2O_3 , et NiO . Les températures de frittage, comprises entre 1320°C à 1380°C , ont été déterminées pour chaque composition par dilatométrie. La formation de la phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ a été mise en évidence, en présence de phases secondaires, par diffraction des Rayons X, par observations microstructurales et analyses EDS réalisées au microscope électronique à balayage. Les propriétés diélectriques hyperfréquences ont été mesurées. Les permittivités relatives varient entre 50 et 70. Il est notable qu'une des compositions possède de très bonnes caractéristiques hyperfréquences à 3 GHz, avec $\epsilon=69$ et un facteur de mérite $QF=17000$ GHz., En revanche le coefficient de stabilité τ_f est fortement positif de l'ordre de 120 ppm/ $^\circ\text{C}$. Ces résultats sont détaillés dans la publication présentée ci-après.

Microwave properties and microstructures of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilized with NiO

D. Houivet, J. El Fallah, J. Bernard, F. Roulland, J.M. Haussonne *

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, Université de Caen Basse Normandie, LUSAC, Site Universitaire de Cherbourg, BP 78, 50130 Octeville, France

Received 4 September 2000; accepted 3 October 2000

Abstract

$(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{TiNiO}_3$ ceramics with x ranging from 0.01 to 0.2, were elaborated by conventional solid-state reaction starting from TiO_2 , La_2O_3 , and NiO powders. These compositions have been identified as secondary phases detected in $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ ceramics sintered with La_2O_3 and NiO. Microwave resonators were sintered at temperatures ranging from 1340 to 1380°C. These sintering temperatures have been determined taking into account therm dilatometric data. Microwave dielectric properties and microstructures were investigated. Perovskite phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ was identified by XRD, SEM and EDS together with minor phases. Dielectric constants are in the 50–70 range and QF values, measured at 3 GHz, are close to 20 000 GHz. One significant composition is characterized by $k=69$ and $QF=17,000$ GHz at 3 GHz. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Dielectric properties; Lanthanum titanate; Microwave resonators

1. Introduction

Five main ceramic materials families are classically used for the fabrication of microwave resonators. The first four are: complex perovskites such as $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ti}_{2/3})\text{O}_3$ or $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$; $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$; $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}-\text{BaTi}_4\text{O}_9$; materials belonging to the diagram $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -rare earth oxides; permit the obtaining of high quality factor Q ranging from 4000 to more than 30 000 at 10 GHz, together with dielectric constants k ranging from 20 to 47. The fifth one, belonging to the diagram $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ -rare earth oxides, has much higher dielectric constants k ranging from 78 to 80 but together with only lower Q values minor to 12 000 at 1 GHz. One need is to obtain new materials with a dielectric constant k ranging from 50 to 70, quality factors higher than 4000 at 10 GHz, and a temperature coefficient of the dielectric τ_f either close to 0 or adjustable.

Trying to aim for this goal, we, therefore, investigated the microwave dielectric properties of the perovskite

phase $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ stabilized with some amounts of nickel. We observed this compound for the first time when investigating secondary phases present in $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ ceramics sintered with La_2O_3 and NiO.¹ We tried then to synthesize it alone in order to evaluate its influence on the characteristics of the ZST ceramics. The measured characteristics prompted us to investigate further this promising compound.

Pure $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ is an “unstable” perovskite phase. Its instability is due to the high amount of vacancies in the “A” cationic sublattice. This compound does not appear in the binary phase diagram $\text{TiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, (Fig. 1), established by MacChesney and Sauer.² Abe et al. pointed out for the first time the existence of phases with the composition $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$, $0.007 < \delta < 0.079$, that they sintered in a low oxygen partial pressure.³ Their studies permitted the establishment of the JCPDF card no. 26-0827 that we shall use as a reference. They showed that there exists an order in the A cationic sublattice of the perovskite between the La^{3+} cations and the vacancies, leading to the substructure of the lattice that is doubled along the c direction. Yet, the presence of Ti^{3+} ions in the lattice leads to conductive properties of the ceramic. Belous et al. succeeded in stabilizing the structure with sodium and lithium doping.⁴ Ceramics are then good ionic conductors.⁵

* Corresponding author. Tel.: +33-02-3301-4214; fax: +33-02-3301-4201.

E-mail address: jmhaussonne.lusac@chbg.unicaen.fr (J.M. Haussonne).

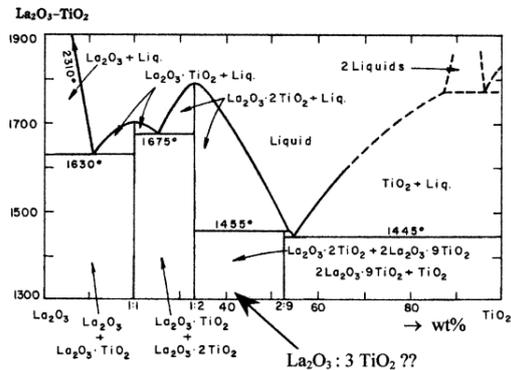


Fig. 1. Binary phase diagram $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (from MacChesney and Saueu).²

Other dopants have been used that permit the stabilization of the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ phase into ceramics owning useful dielectric characteristics, such as Ca, Sr, Pb^6 , Sc, Cr, Al⁷ or Nb.⁸ The system $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{LaAlO}_3$ is the most popular for dielectric microwave applications.^{9–11}

Stabilization of $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ with nickel has not been studied up until now. We shall present here our last results concerning the determination of the optimum amount of nickel leading to a high performance dielectric material for microwaves.

2. Experimental

We mixed together reagent grade TiO_2 , La_2O_3 and NiO powders for 1 h by attrition milling, using 0.8–1.25 mm zircon balls. pH of the 30 wt.% aqueous slurries was adjusted to 11 with ammonia in order to get well dispersed and stabilized mixing conditions.¹² The different batches owned the stoichiometric compositions $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{NiTiO}_3$ with $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$ and 0.2 . After drying, the mixed powders were calcined 5 h at 1160°C . After addition of 1 wt.% of organic binder (Optapix[®]), they were pressed into 15 mm diameter and 7.5 mm high cylinders. The resonators were sintered for 10 h in an oxygen flux at a temperature, ranging from 1340 to 1380°C depending on the composition, determined by dilatometry. Microwave characterizations were made with the post-resonator method proposed by Hakki and Coleman.¹³ Microstructure observations and elementary analysis were made with a SEM Hitachi S 2460 N coupled with an EDX analysis system "Link Isis" from Oxford. Grain boundaries were revealed by thermal annealing of polished surfaces. X ray analyses were made using a D5005 Siemens diffractometer.

3. Experimental results

3.1. Microwave properties of ceramics

Table 1 resumes the microwave properties of the sintered ceramics. Dielectric constant k (Fig. 2) ranges from 50 to 70. It climbs up versus x for low nickel amounts, attains a maximum value ($k=70$) for $x=0.03$, and owns lower values for higher nickel amounts. The quality factor (or the $Q \times F$ value) (see Fig. 3), shows the same behavior: its value climbs up to 17,000 GHz for $x=0.03$, and decreases for higher x values. The value of the temperature coefficient of the dielectric τ_f seems less sensitive to the composition, as shown in Fig. 2. All coefficients range between 18 and 25 $\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$. It slows down with x for the low nickel amounts and reaches a minimum value equal to 18 $\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ for $x=0.03$. For higher nickel amounts, it seems to be constant and close to 22 $\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

It is noteworthy that the composition with $x=0.03$ has maximum values for k and $Q \times F$ and a minimum value for τ_f . The ceramics made with this particular composition, that we can write $\text{La}_{0.647}\text{Ni}_{0.03}\text{TiO}_3$, are characterized by highly interesting microwave properties : $k=69.4$, $Q=5500$ at 3.1 GHz and $\tau_f=18 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ although not any optimization of their elaboration has been made yet.

3.2. Structure and microstructure

X ray diffraction patterns made on the bulk of the different ceramics are gathered in Fig. 4. By comparison to the JCPDF card no. 26-0827, we can see that a phase isomorphous to $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ is observed for every x value. For $x=0.01$, it is present together with $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (28-0517 card) and $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (36-0137 card). $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ is not present for x values >0.02 , while $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ is always present. We can also point out a surstructure peak for $2\theta=11.4^\circ$, leading to the evidence of an order in the A cationic sublattice of the perovskite between the La^{3+} cations and the vacancies.

Both SEM observations (Fig. 5) and EDX analysis made on $x=0.03$ ceramics confirm the presence of these two phases. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ appears as light gray grains and $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ as dark grains well dispersed into the ceramic. Both phases grains show a similar size, ranging from 2 to 5 μm . The EDX analysis of the ceramic is equivalent to the one expected, that is to say not any sublimation or evolution of the global composition occurs during the sintering cycle. Nickel seems to be only present in the $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ phase with an amount of 2.2% (0.5% measured into $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ is at the limit of detection). Nickel seems, therefore, to allow the stabilization of this phase.

We expected when synthesizing our compositions as $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{NiTiO}_3$ to permit a decrease in the

Table 1
Microwave properties of $(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3-x\text{NiTiO}_3$ resonators

x	Sintering temperature (°C)	Density	Dielectric constant (k)	Quality factor (Q)	Resonance frequency (GHz)	$Q \times F$ (GHz)	Temperature coefficient τ_f (ppm. °C ⁻¹)
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
0.2	1340	5.18	50.7	3896	3.57	13893	23.5

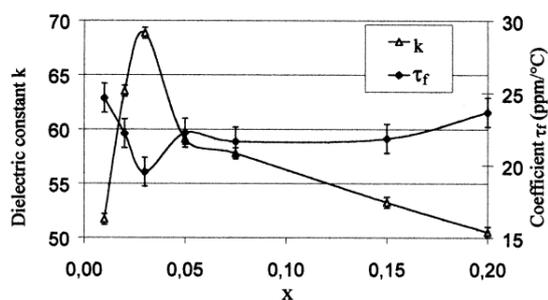


Fig. 2. Dielectric constant k and temperature coefficient of the dielectric τ_f versus x .

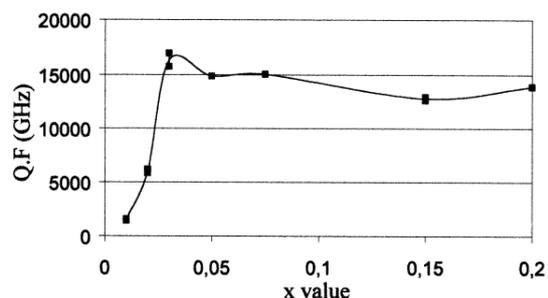


Fig. 3. $Q \times F$ (GHz) value versus x .

number of vacancies into the A cationic sites with the increase of the nickel amount with the consequence of a stabilization of the structure. EDX analysis of the light gray grains (Table 2) allow one to write the $x=0.03$ composition as $\text{La}_{0.689}\text{Ni}_{0.038}\text{Ti}_{0.964}\text{O}_3$ with $\text{Ni} + \text{Ti} = 1.002$, these two cations filling all the B sites of the perovskite. As a consequence, the number of vacancies in the A sites decreases from $1/3$ ($x=0$) to 0.302 . Considering the realized composition, titanium is, therefore, in excess, leading to the formation of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ that owns, according to Takashi et al.¹⁴ a lower dielectric constant than the $x=0.03$ ceramic. Table 3 resumes the microwave properties of both $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ according to this last author. We can, therefore, explain the evolution Fig. 2 of k versus x . For low x values, up to 0.03 , nickel addition helps $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ to be stabilized

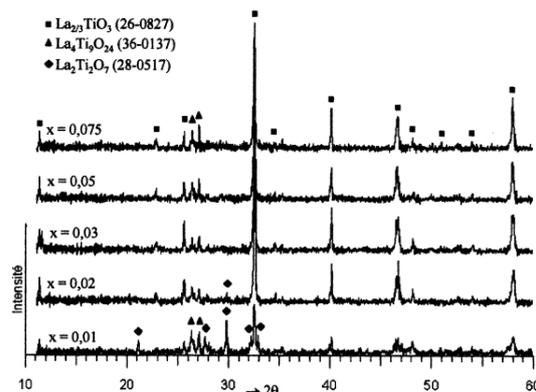


Fig. 4. X ray diffraction patterns of the different sintered ceramics.

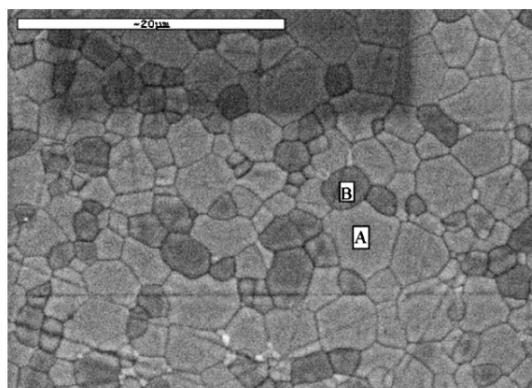


Fig. 5. SEM picture of a ceramic with $x=0.03$, (A): $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$; (B): $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.

with the presence of decreasing amounts of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phases when x increases. As a consequence, k value of the ceramic increases as these two phases own lower k . The more x increases with values higher than 0.03 , the more titanium is in excess and the higher the amount of $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, leading to a decrease of the value of the dielectric constant.

Further work will consist of an attempt to directly synthesize and sinter $\text{La}_{0.689}\text{Ni}_{0.038}\text{Ti}_{0.964}$ in order to obtain a single-phase ceramic.

Table 2
EDX analysis of 1/ the whole ceramic, 2/[A] light grey grains and 3/[B] dark grains

		Ti	La	Ni	Ti/La	Phase
Realized composition	%	59.64	38.57	1.79	1.55	
Whole ceramic	%	59.40	38.62	1.98	1.54	
	σ	0.55	0.35	0.42	0.02	
Dark grains [B]	%	67.41	32.05	0.54	2.10	La ₄ Ti ₉ O ₂₄
	σ	0.94	0.69	0.32	0.07	
Light gray grains [A]	%	57.01	40.76	2.23	1.40	«La _{2/3} TiO ₃ »
	σ	0.62	0.35	0.39	0.03	

Table 3
Microwave dielectric properties of La₂Ti₂O₇ and La₄Ti₉O₂₄ (after Takashi et al.)¹⁴

	ϵ_r	Q	F (GHz)	QF (GHz)	τ_f (ppm/°C)
La ₂ Ti ₂ O ₇	47	1090	7.8	8500	-10
La ₄ Ti ₉ O ₂₄	37	3060	8.1	24800	15

4. Conclusions

The work we presented here must be considered only as a first approach of a more extensive study of La_{2/3}TiO₃ whose microwave properties seem of all the more interest. Structural and microstructural analysis allowed us to show that nickel seems to get a 6 coordinance permitting the stabilization of an isomorphous phase to La_{2/3}TiO₃. Yet, it has not been possible up to now to get this isomorphous phase pure. However, the obtained microwave dielectric characteristics point out the potential relevance of this system for further microwave resonators developments.

Acknowledgements

We thank Bernadette Lamagnere and Lionel Lostec, from Tekelec Temex (Pessac, France) for collaborating

with us on the microwave characterization of the resonators.

References

- Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Phases in NiO and La₂O₃ doped (Zr,Sn)TiO₄ microwave dielectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(6-7), 1095–1099.
- MacChesney, J. B. and Saueur, H. A., The system La₂O₃-TiO₂; phase equilibrium and electrical properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**(9), 419.
- Abe, M. and Uchino, K., X-ray study of the deficient perovskite La_{2/3}TiO₃. *Mater. Res. Bull.*, 1974, **9**, 147–156.
- Belous, A. G., Gavrilova, L. G., Polianetchkaia, S. V., Makarova, Z. and Chalyi, V. P., Stabilisation of perovskite lanthanum titanate structure. *Ukr. Khim. Zh.*, 1984, **50**, 460–461.
- Inaguma, Y., Lique, C., Itoh, M., Nakamura, T., Uchida, T., Ikuta, H. and Wakihara, M., High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid. State Commun.*, 1993, **86**(10), 689–693.
- Nenasheva, E. A., Rotenberg, B. A., Gindin, E. I. and Prokhvatilov, V. G., High frequency capacitor dielectrics based on lanthanum and bivalent metal titanates. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 1980, **15**, 1489–1491.
- Kirsanov, N. A. and Bazuev, G. V., *Zh Neorg. Khim.*, 1990, **35**, 551.
- Zhong, Y. J., Azough, F. and Freer, R., The effect of La₂Ti₃O₉ second phase on the microstructure and dielectric properties of La₂Ti₂O₇ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**, 255–263.
- Yoshioka, H., Unusual dielectric behavior of La–Ti–Al–O ceramics with perovskite structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**, 945–948.
- Moon, J. H., Park, H. S., Lee, K. T., Choi, J. H., Yeo, D. H., Yoon, S. J. and Kim, H. J., Microwave dielectric properties of the (1-x)La_{2/3}TiO₃-xLaAlO₃ system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, 6814–6817.
- Suvorov, D., Valant, M., Skapin, S. and Kolar, D., Microwave dielectric properties of ceramics with compositions along the La_{2/3}TiO_{3(stab)}-LaAlO₃ tie line. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**, 85–89.
- Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Oxide slurries stability and powders dispersion: optimisation with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**, 1017–1021.
- Hakki, B. W. and Coleman, P. D., A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimetre range, *IRE Trans. Microwave Theory Technol.*, *MTT-8*, 1960, **8**(7), 402–410.
- Takashi, J., Kageyama, K. and Kodaira, K., Microwave dielectric properties of lanthanide titanate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**, 4327–4331.

L'étude précédente a pu montrer que le Ni^{2+} se substitue dans la structure au Ti^{4+} en coordinence octaédrique 6. Il apparaît donc plus judicieux de substituer le Ti par du Ni selon le schéma de composition suivant : $\text{La}_{2/3(1+x)}[\text{Ni}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$, c'est ce qui a été réalisé pour $0.025 < x < 0.04$. Les compositions ont été frittées à 1410°C , en accord avec les courbes dilatométriques. Les structures sont quasiment monophasées avec présence d'une phase secondaire en très faible quantité de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les résultats des propriétés diélectriques sont présentés figure 64.

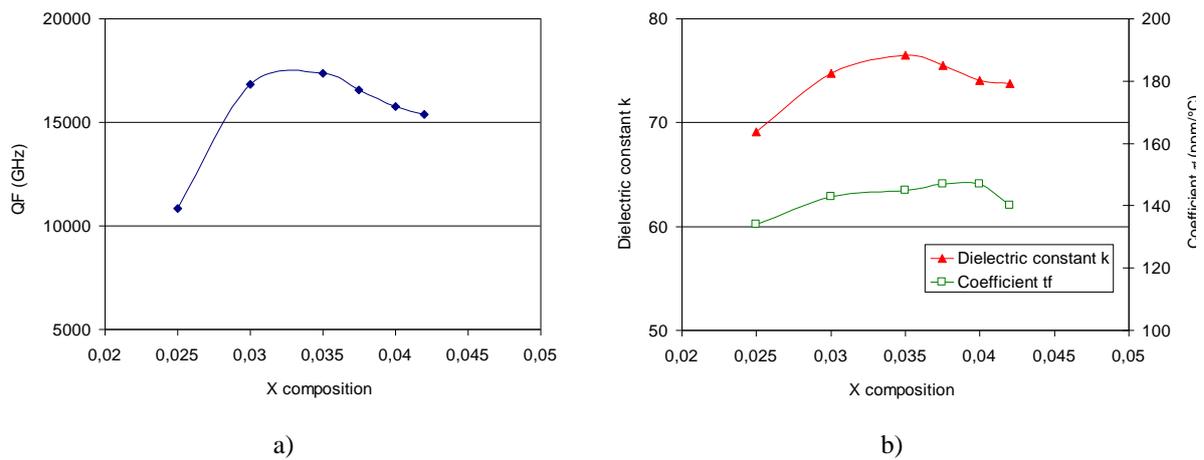


figure 64: propriétés diélectriques des compositions $\text{La}_{2/3(1+x)}[\text{Ni}_x\text{Ti}_{(1-x)}]\text{O}_3$

Les meilleurs résultats sont alors obtenus pour la composition $x=0,035$, avec $\epsilon=76,5$, $Q_f=17400\text{GHz}$ (à 3 GHz) et $\tau_f = 145 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Même si le facteur de qualité est très bon pour une telle valeur de permittivité, la dépendance de la fréquence de résonance à la température est trop élevée pour les applications.

L'idée développée par la suite a été de cofritter des compositions mixtes LT-ZST afin justement de pouvoir disposer de compositions diélectriques de permittivité comprise entre 40 et 75 comme le laisse présager la loi des mélanges s'il ne se forme pas d'autres phases. La composition ZST utilisée a été, dans un premier temps, celle de ma thèse ($\text{Zr}_{0,65}\text{Sn}_{0,33}\text{Ti}_{1,02}\text{O}_4$) que nous connaissons bien. Elle possède les propriétés suivantes : $\epsilon=37$, $Q_f=40000 \text{ GHz}$ à 4 GHz, τ_f proche de $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$. Elle fut donc mélangée par attrition avec la phase LT précédente. Les premiers essais réalisés montrent une bonne cofrittabilité de deux compositions comme l'illustre la figure 65. Les résonateurs céramiques frittés à 1320°C , ont tous un taux de densification supérieur à 98% et ils ne présentent que les deux phases cristallines initiales, il n'y a pas eu modification des phases au cours du frittage (figure 66).

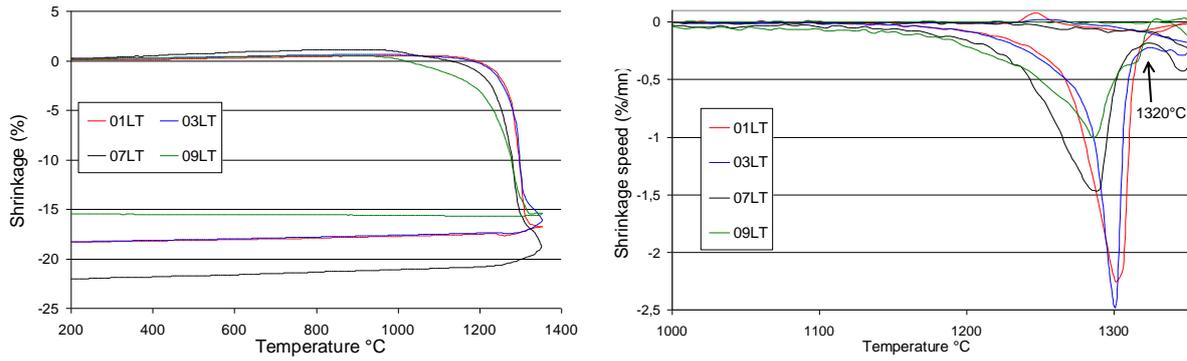


figure 65 : courbes dilatométriques des compositions xLT-(1-x)ZST

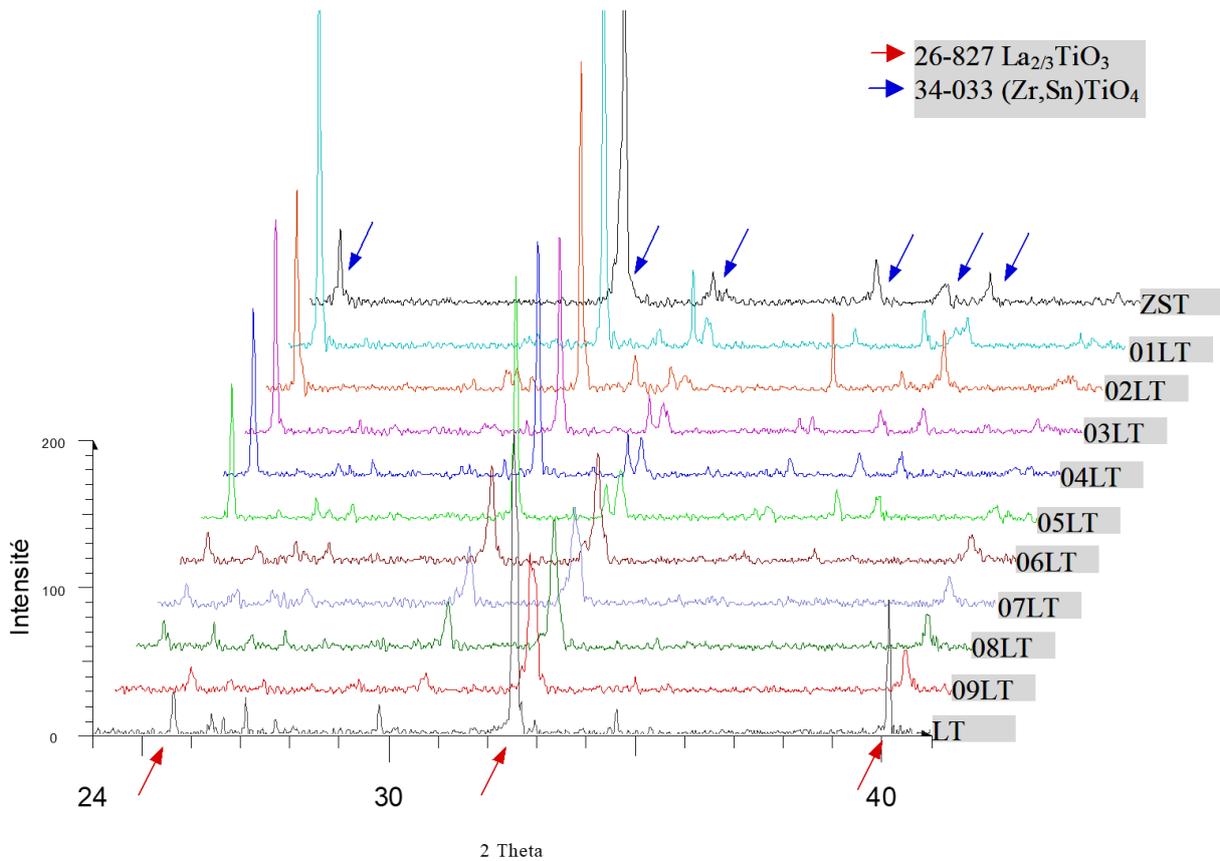


figure 66 : diffractogrammes de RX des céramiques xLT-(1-x)ZST

Les propriétés diélectriques en hyperfréquence sont présentées figure 67. Elles semblent bien suivre des lois de mélange régulières. Il est donc possible d'obtenir des compositions de mélanges de phases qui couvrent toute la gamme de permittivité de 35 à 70 avec ce système de compositions. Encore une fois les coefficients de température τ_f sont élevés et positifs.

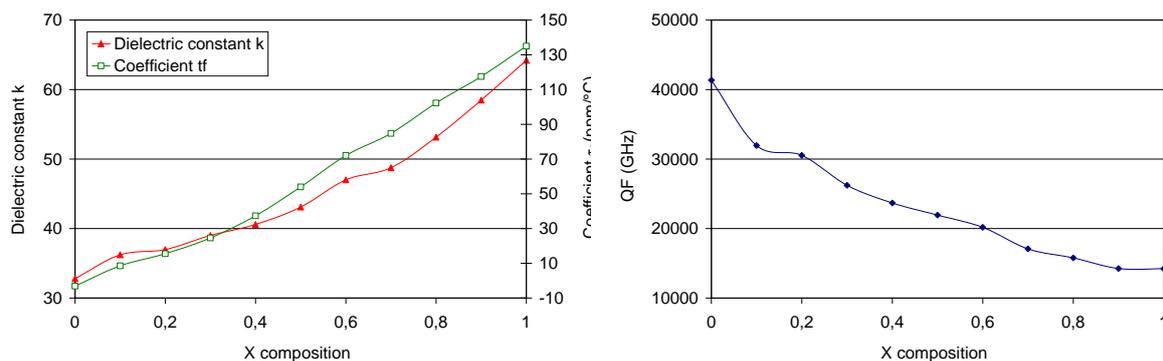


figure 67 : Propriétés diélectriques hyperfréquence des céramiques $x\text{LT}-(1-x)\text{ZST}$

Nous avons alors exploré le diagramme de phase ZST, dans un domaine de solution solide tel que décrit par la figure 68, de façon à obtenir des compositions ZST avec des τ_f négatifs. L'étude a été menée sous forme d'un plan d'expérience de compositions $\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$, avec $x+y+z=2$ et $0.8 < x < 1$, $0.4 < y < 0.6$, $0.6 < z < 0.8$. Les résultats des propriétés diélectriques et de la densité ont pu être modélisés en fonction de la composition. Ils sont présentés figure 69.

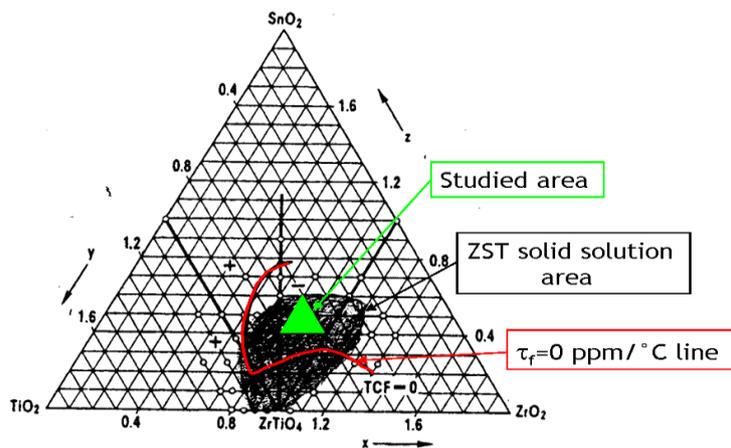


figure 68 : Diagramme de phase ZST proposé par Goebel et al.

Synthèse des autres travaux de recherche

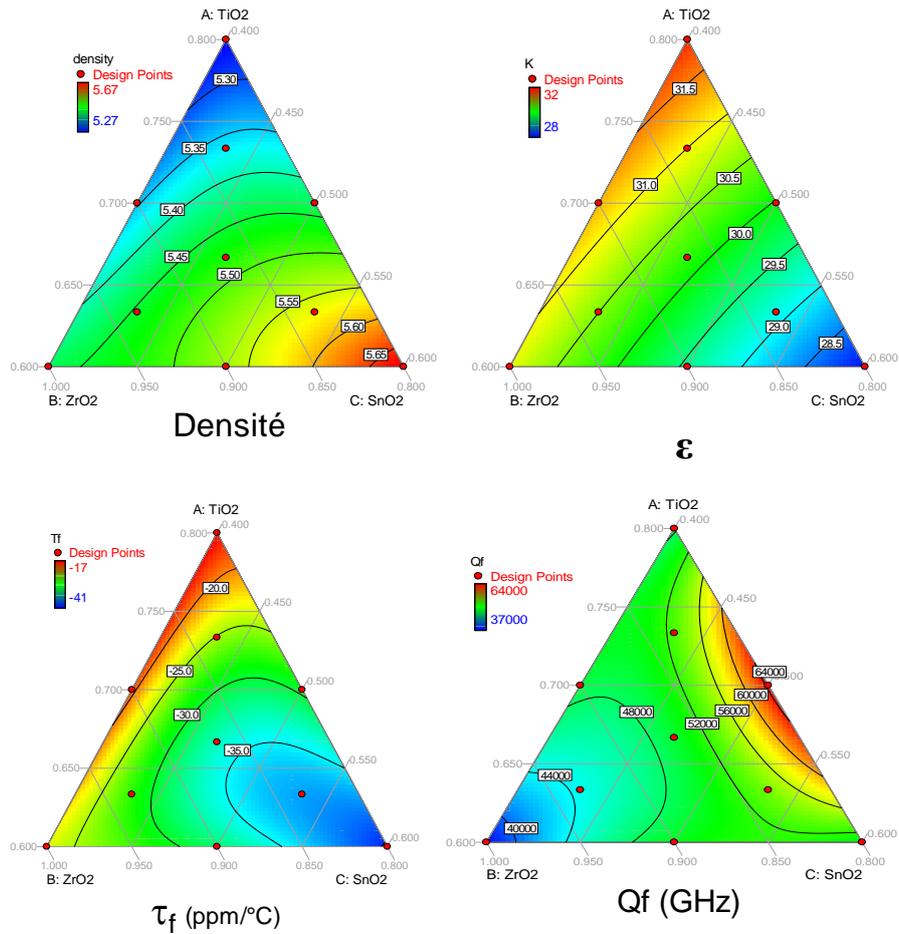


figure 69 : Modélisation des propriétés en fonction de la composition $Zr_xSn_yTi_zO_4$

Il est donc possible d'obtenir des compositions ZST avec de forte valeurs négatives de τ_f ($\tau_f = -40$ ppm/°C pour $Zr_{0.8}Sn_{0.6}Ti_{0.6}O_4$) néanmoins la permittivité chute également pour atteindre 28.

Un mélange de cette dernière phase avec la phase LT a été réalisé dans les proportions 0,25LT-0,75ZST. La céramique réalisée présente une microstructure dense comme le montre la figure 70 et les propriétés hyperfréquence sont bonnes $\epsilon = 38$, $Qf = 40200$ GHz , $\tau_f = 6$ ppm/°C.

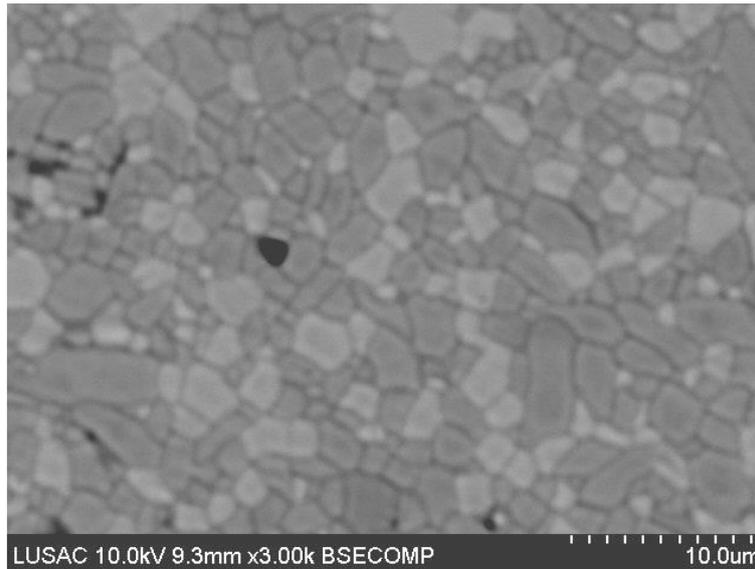


figure 70: microstructure de la composition 0,25LT-0,75ZST

Nous avons donc démontré la faisabilité de résonateurs hyperfréquence à partir de mélange de phases de ZST et LT. Les propriétés pourraient être améliorées en jouant sur les procédés d'élaboration et notamment en optimisant le mélange broyage des deux phases.

En ce qui concerne les perspectives sur les résonateurs hyperfréquence, nous nous tournons maintenant vers des recherches consistant à trouver des compositions pouvant remplacer le BZT avec des propriétés équivalente, c'est-à-dire $\epsilon = 30$, $Q_f > 100000$ GHz, $\tau_f = 0$ ppm/°C. C'est un des sujets du projet ANR ou nous sommes engagés avec TEMEX. La thèse sur le sujet a commencé en janvier 2010. Les premières études se tournent vers des mélanges de compositions BCN-BZN.

II Thermistances CTN :

Les thermistances étudiées sont des compositions céramiques du diagramme de compositions Y_2O_3 - Mn_2O_3 - Cr_2O_3 . Celles-ci ont été préparées et caractérisées structurellement, pour leurs propriétés de CTN dans une large gamme de température allant de l'ambiante à $1000^\circ C$. Les applications visées sont la réalisation de thermistances pouvant aussi bien être utilisées dans des domaines comme l'électroménager ou l'automobile où il y a un besoin de mesurer la température des gaz d'échappement avec des capteurs bons marché. Les matériaux pour capteurs de température sont caractérisés principalement par deux paramètres électriques : la résistivité à $25^\circ C$ et la constante énergétique (ou paramètre B qui est moins la pente de la linéarisation $\ln p = f(1/T)$)

Les compositions du type $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$ (où a et x sont les paramètres de formulation étudiés) sont réalisées par voie solide, attrition des trois oxydes en barbotine aqueuse, chamottage et rebroyage de la chamotte. Les études concernant le mélangeage et le broyage de ces compositions ont déjà été exposées chapitre VI page 86.

La première étude menée a été contractuelle, afin de déterminer les propriétés électriques des compositions $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ et montrer la faisabilité des thermistances large gamme de températures. Les résistances des composants devant pouvoir être mesurées très facilement, elles doivent varier entre quelques centaines de $k\Omega$ à température ambiante à quelques Ω à la température maximale d'utilisation (ici $1000^\circ C$ étant visé). Ceci impose, en fonction de la géométrie du composant, des résistivités dans la gamme 10^6 - $10^8 \Omega cm$ et des constantes énergétiques B variant entre 2500 et 4000 K.

Par le mélange d'une phase résistive Y_2O_3 et plus conductrice $Y(Cr_{0,5}Mn_{0,5})O_3$ nous pensions pouvoir moduler les propriétés électrique des différentes compositions comme le prévoient les lois de mélange. Cela a été effectivement montré dans l'étude exposée dans la publication suivante.

High temperature NTC ceramic resistors (ambient–1000 °C)

David Houivet*, Jérôme Bernard, Jean-Marie Haussonne

LUSAC, Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (EA2607), Université de Basse Normandie, B.P.78, 50130 Cherbourg Octeville, France

Abstract

New temperature sensors operating from ambient to 1000 °C, stable in diesel exhaust gas, and cheap, are needed. Such components may be ceramics. The value of their electrical resistance versus temperature is classically expressed as $R = a \cdot \exp(B/T)$. Compounds from the ternary diagram Y_2O_3 – Mn_2O_3 – Cr_2O_3 may permit the obtaining of such performances. We have synthesized some compositions by solid-state reaction. Dense ceramics sintered at 1600 °C are two-phased, compound of a Y_2O_3 phase and an orthorhombic perovskite $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ phase. Their resistivity at room temperature can be in the range 4 k Ω cm to 10⁶ M Ω cm together with a B coefficient value of about 3600 K. Such ceramics can be used to make NTC resistors with a resistance value ranging from some hundreds k Ω at room temperature to some Ω at 1000 °C.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Electrical properties; NTC; Perovskites; Thermistors; Y_2O_3

1. Introduction

The use of particle filters and catalytic converters in exhaust pipe for automotive motors involves to get temperature sensors operating from ambient to 1000 °C, stable in diesel gas, and cheap. Such components may be NTC ceramic resistors. NTC important electrical properties are the specific resistivity ρ , specified currently at 25 °C, the B value or energy constant of the material and the sensibility α . Resistance R measured at 25 °C provides the resistivity $\rho_{25\text{ °C}} = RS/e$ with S the metallized surface and e the height when components have a cylindrical disc shape. B value is deduced from the Arrhenius equation $\rho(T) = \rho_{25\text{ °C}} \exp(B/T)$ and thermistor sensitivity is defined by $\alpha = 1/\rho(d\rho/dT) = -B/T^2$. In order to make small NTC resistors with a resistance value ranging from some hundreds k Ω at room temperature to some Ω at 1000 °C, resistivities ranging from 1 to 100 M Ω cm and B values ranging from 2500 to 4500 K are required.

Classical ceramic NTC resistors composed of spinel structure (Mn,M,O_4) with $M = Ni, Co, Fe, Cu, Zn$ show aging of the electrical properties and their application is commonly limited to temperatures below 200 °C. Rare earth oxide (Sm, Tb, Y ...) can be used for measurements at high temperature. The conduction of such

oxides¹ is dependent on the atmosphere (p_{O_2}) and densification. These effects can be limited by doping. Wang et al.² have studied the doping of Y_2O_3 by ZrO_2 and $CaZrO_3$ for NTC high temperature components. Their high resistivity (some M Ω at 800 °C) and B value around 24000 K are not applicable for ambient to 1000 °C applications. Feltz and Pölzl³ have proposed a system of compositions $Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O_4$ based on the spinel structure for high temperature applications. Resistivities at 25 °C are ranging from 4.7 to 950 k Ω cm and B values from 3300 to 5000 K. Yet B values are not stable for temperatures below 400 °C, that limits the temperature range for applications. An other system, $Sr_xLa_{1-x}Ti_{x+y}Co_{1-x-y}O_3$ with perovskite structure, is proposed by one of these authors.⁴ Resistivities at 25 °C are ranging from 1 Ω cm to 50 M Ω cm and B values from 1900 to 6900 K. These components synthesized by solid-state reaction and sintered at 1350 °C do not show aging phenomenon and could be used to applications from ambient to 1000 °C.

A Japanese patent⁵ claims a system of composition $a(M_1M_2O_3) - b(Al_2O_3)$ with $0.05 < a < 1$ and $0 < b < 0.95$ ($a + b = 1$), $M_1 = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, M_2 = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Ga, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W$, in order to realize NTC thermistors ambient–1000 °C. The idea is to associate a less resistive phase with the perovskite structure $M_1M_2O_3$ with a high resistive phase Al_2O_3 . Prompted by this pattern, we have studied the practic-

* Corresponding author.

ability and the electrical properties of compositions belonging to the system $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. The particular compound $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ is assumed to have a perovskite-type structure derived from $YCrO_3$. Although the sintering behavior of $YCrO_3$ has been reported as difficult in air,⁶ its electrical properties and the effects of Mn substitution have been yet studied.⁷ This single phase has a too high conductivity for our applications. So, by mixing with the more resistive phase Y_2O_3 and according to the electrical properties mixing rules, we expect to obtain properties suitable for NTC applications from ambient to 1000 °C.

2. Experimental

Different compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ were prepared by solid-state reaction, with $a=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ($a+b=1$). We mixed together reagent grade Y_2O_3 (Aldrich 99.99%), Cr_2O_3 (Aldrich 99%) and Mn_2O_3 (Riedel-deHaën 99%) powders into an aqueous slurry by attrition milling for 1 h, using 0.8–1 mm zircon balls (SEPR ER120S). After drying, the mixed powders were mortar disagglomerated, 1 wt.% of an organic binder (Optapix[®]) was added and they were pressed at 175 MPa into 10 mm diameter and about 2.5 mm high cylindrical pellets. Pellets were sintered at 1600 °C for 5 h. The opposite sides of some sintered pellets were coated with a platinum paste and the components were fired at 1200 °C. Pure Y_2O_3 pellets were also sintered and metallized in the same conditions.

Therm dilatometric measurements were performed up to 1600 °C with a Seteram TMA92 and density of sintered specimens was measured with a helium pycnometer Micromeritics Accupyc 1330. X-ray diffractometer Siemens D5005 using CuK_{α} radiation was used to identify crystalline phases in calcined powders and sintered ceramics. The microstructure was observed on polished surfaces using both an Olympus optical microscope and a Hitachi S2460N SEM. Phases compositions were investigated by EDS (Oxford Link Isis) operating at a 20 kV acceleration voltage. Resistances were measured from 25 to 1000 °C with Enertec 7150

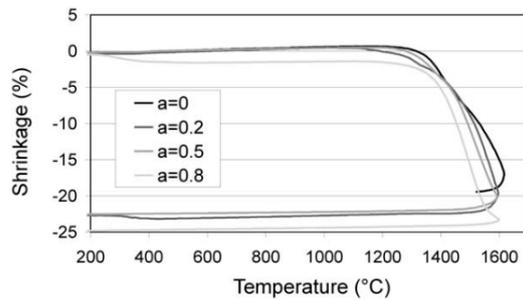


Fig. 1. Therm dilatometric curves, shrinkage versus temperature, of four compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$.

digital multimeters. Resistances at 25 °C of compositions $a=0.8$ and Y_2O_3 were measured with a Sefelec SIM1000A megohmmeter.

3. Results and discussion

Therm dilatometric curves of different compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ are presented Fig. 1. For compositions with “ a ” < 0.5 ceramics are far to be full densified, since for $a=0$ composition the shrinkage rate maximum is not reached at 1600 °C and just passed for $a=0.2$ composition. On the other hand, 1600 °C sintering temperature seems to be sufficient for compositions with “ a ” ≥ 0.5 . So all compositions were sintered at 1600 °C for 5 h. The shrinkage of all specimens ranges from 14 to 20% and is reported in Table 1 together with measured densities of sintered pellets, and calculated porosities.

XRD patterns recorded on sintered pellets (Fig. 2) show, for all compositions with $0.2 \leq a \leq 0.8$, two-phased ceramics. These two phases are present in different proportions in function of “ a ” value. They have been identified as Y_2O_3 (JCPDF 41-1105 card) and an orthorhombic perovskite phase isomorphous to $YCrO_3$ (34-035 card). For composition $a=0$, corresponding to $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, the perovskite phase is alone. The cell parameters have been calculated from XRD pattern: $a=5.640$ Å, $b=7.478$ Å, $c=5.257$ Å, and the calculated density is $D_x=5.70$ corresponding to the

Table 1
Physical properties of sintered at 1600 °C compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$

a (Y_2O_3 mol%)	Vol ratio of Y_2O_3	Shrinkage (%)	Density (measured)	Porosity (%)	$\rho_{25^\circ C}$ (Ω cm)	$B_{25/150^\circ C}$ (K)	$B_{700/1000^\circ C}$ (K)
0	0	13.8	5.70	18.8	$(4.4 \pm 0.3)10^{+04}$	3550 ± 24	5950 ± 500
0.2	0.25	16.9	5.56	10.5	$(1.95 \pm 0.06)10^{+05}$	3765 ± 13	6300 ± 500
0.4	0.47	18	5.41	4.8	$(3.4 \pm 1)10^{+05}$	3725 ± 5	5750 ± 500
0.5	0.57	19.1	5.31	4.7	$(1.6 \pm 0.8)10^{+06}$	3520 ± 21	6200 ± 500
0.7	0.76	19.8	5.16	2.4	$(4.2 \pm 0.3)10^{+07}$	3570 ± 20	6300 ± 500
0.8	0.84	19.8	5.11	2.4	$(1.3 \pm 0.5)10^{+12}$		21600 ± 2000
Y_2O_3	1	8.8	5.02	22.9	$(1.6 \pm 0.5)10^{+12}$		22700 ± 2000

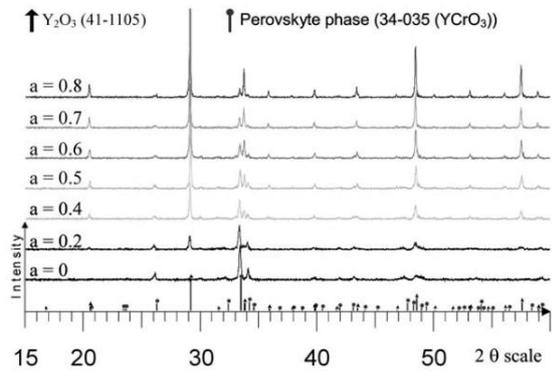


Fig. 2. XRD patterns of compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ sintered at 1600 °C.

measured value. Considering the $YCrO_3$ perovskite cell, Mn is assumed to substitute on the B-site of the ABO_3 perovskite lattice. The substitution of Mn^{3+} for Cr^{3+} induces a small increase of the volume cell (221.7 \AA^3 instead of 218.2 \AA^3 for $YCrO_3$). Such increase is in agreement with the difference of ionic radius of Cr^{3+} and Mn^{3+} (0.62 and 0.65 Å, respectively). No order phenomenon was detected by XRD compared to simulated diagrams.

Microstructural observations confirm the obtaining of two-phased ceramics. In Fig. 3, optical micrographies of different compositions are presented. The phases contrast is obvious: the Y_2O_3 phase appears as gray and the other phase appears as white. These two phases seem to be well dispersed into the ceramics with grains size

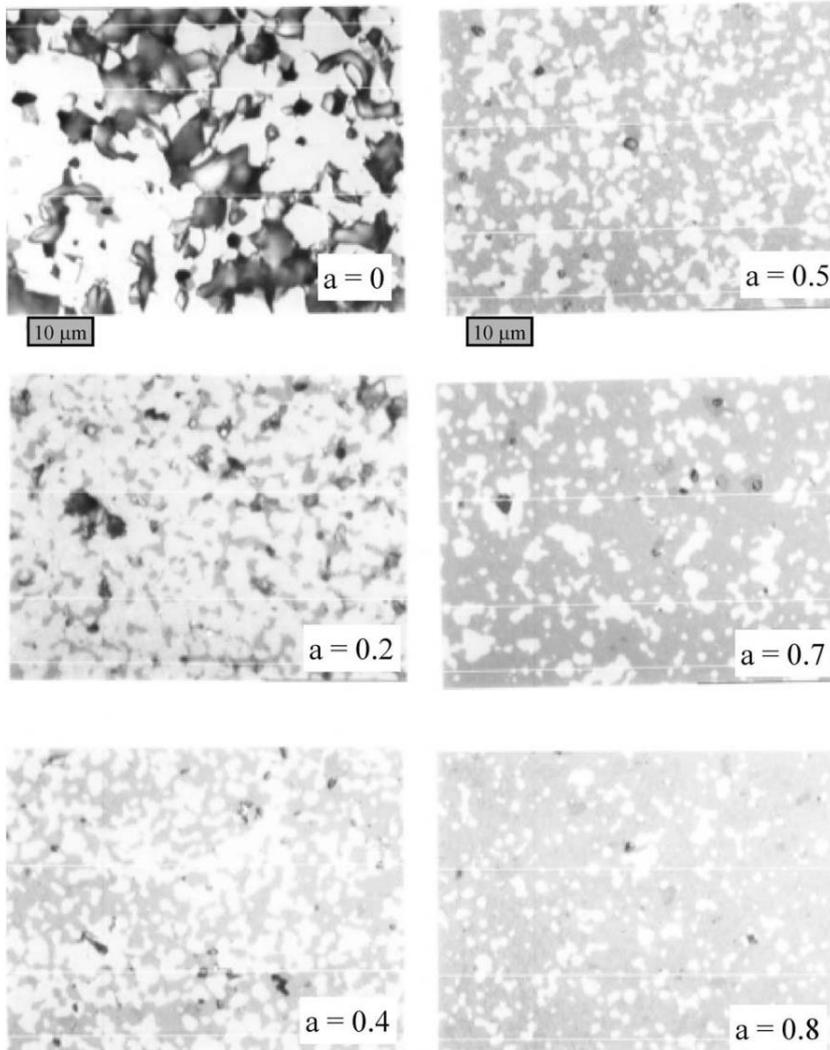


Fig. 3. Optical micrographies of sintered and polished specimens for different compositions.

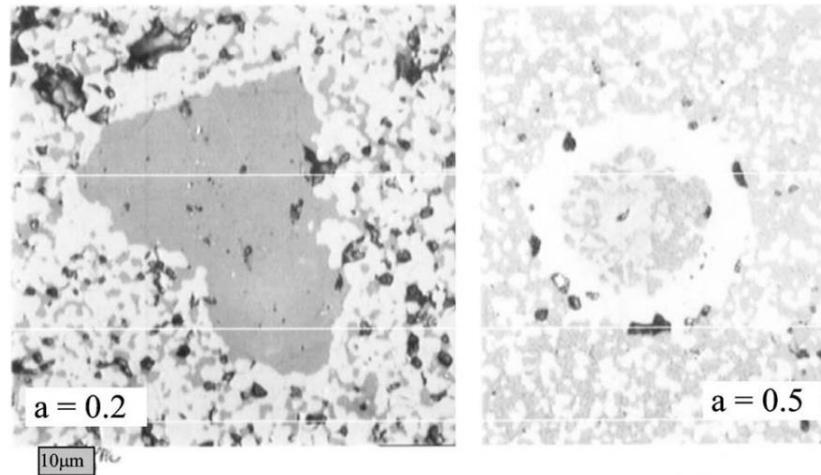


Fig. 4. Optical microographies of some phases dispersion defaults.

smaller than 2 µm. Yet, some rarely observed defaults of the two phases dispersion are shown Fig. 4. Some grains of the same phase can gather together. For the composition $a = 0$, we can observe lot of porosity together with the white phase. Global EDS analyses of ceramics are equivalent to the prepared compositions (in the limit of the analysis error), that is to say not any notable evolution of composition occurs during the sintering cycle. The pointed EDS analyses confirm two main phases whatever the “ a ” value, one with chemical composition more than 98% Y_2O_3 and the other with composition near to $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Notice that a third phase, in very small quantity undetectable by XRD, with composition near to $Y_{0.8}Cr_{0.1}Mn_{0.1}O_3$ can be also observed whatever “ a ”.

As we confirm with both XRD and EDX analyses that the two main phases present in ceramics are Y_2O_3 and the perovskite phase $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, we can expect, in the case of a phase mixing without solid solution, that the molar relative proportion of these two phases is very close to the “ a ” value. This is confirmed by the

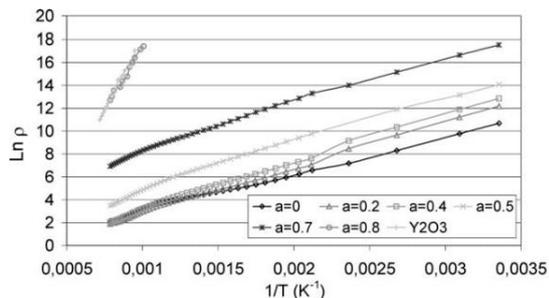


Fig. 5. $\ln(\text{Resistivity } \rho)$ for $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ as a function of $1/T$.

variation of ceramic densities that is conform to a single mixing phase rule.

For all compositions, electrical resistances of Pt metallized cylindrical pellets with a diameter of about 8 mm and a height of about 2.2 mm were measured. Resistance R measured at 25 °C provides the specific electrical resistivity $\rho_{25\text{ °C}}$. We notice that the dispersion on the measured resistivities for different pellets of the same composition is greater than the error due to measurement apparatus. This is the consequence of the presence of ceramic defaults as microcracks, porosity, or yet cited phases dispersion. Measurements from 25 to 1000 °C provide the B value. These measurements are reported in Fig. 5 as $\ln(\rho)$ as a function of $1/T$. We can observe that the plotting curves are not linear on the wide temperature range, which highlight two conduction phenomena, the first from ambient to 700 °C and the other activated after 700 °C. So we have calculated by least square refinement two B values (data in Table 1) the one for temperature ranging from 25 to 150 °C ($B_{25/150\text{ °C}}$) and the second from 700 to 1000 °C ($B_{700/1000\text{ °C}}$). Evolution of resistivities and B values as a function of “ a ” is plotted in Fig. 6. Resistivities at 25 °C and at 700 °C slightly increase with “ a ” up to 0.7. There is a gap between 0.7 and 0.8. B values are stable for “ a ” ≤ 0.7 , with values around 3600 K for the $B_{25/150\text{ °C}}$ and 6000 K for the $B_{700/1000\text{ °C}}$. Such B values are far to these presented in the Denso patent,⁵ 2170 K for $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ and 2580 for $38YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3-62Y_2O_3$. For “ a ” ≥ 0.8 , $B_{700/1000\text{ °C}}$ value become greater than 20 000K.

It seems that two Maxwell mixing rules control the electrical properties, with $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ phase as matrix for “ a ” ≤ 0.4 (corresponding to a 50% volume ratio) and with Y_2O_3 phase as matrix for “ a ” ≥ 0.8 .

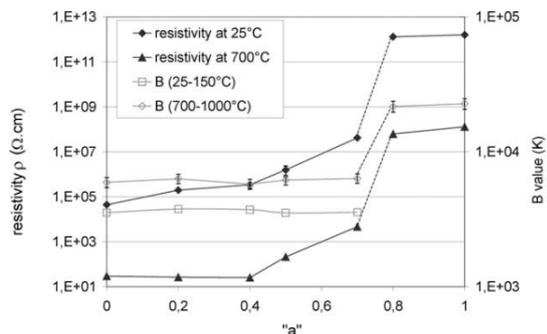


Fig. 6. Evolution of resistivities at 25 and 700 °C and B values as a function of the molar ratio " a ".

Between $0.4 < "a" < 0.8$ the electrical behavior seem to be controlled by a percolation phenomenon. These considerations will be discussed elsewhere. So, the microstructure, the dispersion of the two phases, the grains size... , in fact the ceramic processing will thus be of first importance in order to control electrical properties, the reproducibility and the reliability of NTC components.

4. Conclusions

Different ceramic compositions $aY_2O_3-bYCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ ($a+b=1$) were prepared by solid-state reaction. The microstructure is two-phased, compound of a Y_2O_3 phase and an orthorhombic perovskite $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ phase. Electrical resistivities $\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ range from 4.10^{+04} to 10^{+12} $\Omega\cdot\text{cm}$ depending on " a " value. $B_{25/150\text{ }^\circ\text{C}}$ is around 3600K whatever " a " value lower than 0.7. Such ceramics, with $0.5 < "a" < 0.7$, can be used to make small NTC thermistors with a resistance value ranging

from some hundreds $k\Omega$ at room temperature to some Ω at 1000 °C. Further works will be concentrated on ceramic processing that seem to have influence on electrical properties, on the aging of such components in different atmospheres, and on the possibility to modulate the B value.

Acknowledgements

The authors would like to thank M. Lemarié for ceramic preparation. This study is supported by European funds FEDER

References

1. Banerjee, A. and Akbar, S. A., A new method for fabrication of stable and reproducible yttria-based thermistors. *Sensors and Actuators A*, 2000, **87**, 60–66.
2. Wang, C. C., Akbar, S. A., Chen, W. and Schorr, J. R., High-temperature thermistors based on yttria and calcium zirconate. *Sensors and Actuators A*, 1997, **58**, 237–243.
3. Feltz, A. and Pözl, W., Spinel forming ceramics of the system $Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O_4$ for high temperature NTC thermistor applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2353–2366.
4. Feltz, A., Perovskite forming ceramics of the system $Sr_xLa_{1-x}Ti_{x+y}Co_{1-x-y}O_3$ for NTC thermistor applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2367–2376.
5. Itusuhei, O., Nasanori, Y., Eturo, Y. and Kaoru, K., *Dispositif de thermistance, methode de fabrication d'un tel dispositif et capteur de temperature*. Denso Corporation, French paten FR 9902475, 26 February, 1999.
6. Lambert-Bates, J., Chick, L. A. and Weber, W. J., Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites. *Solid State Ionics*, 1992, **52**, 235–242.
7. Weber, W. J., Griffin, C. W. and Lambert-Bates, J., Effects of cation substitution on electrical and thermal transport properties of $YCrO_3$ and $LaCrO_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**(4), 265–270.

Il apparait à la suite de l'étude que la résistivité est effectivement modulée en fonction de la quantité d' Y_2O_3 , mais pas le coefficient B. Ces compositions sont difficiles à fritter, les températures de frittage sont souvent supérieures à $1600^\circ C$, seules les compositions qui contiennent un taux molaire $a \geq 0,4$ de Y_2O_3 peuvent être densifiées à plus de 95%.

Pour pouvoir moduler le coefficient B, il faut pouvoir jouer sur les porteurs de charges du mécanisme de conduction par petits polarons. Dans nos structures, il peut se former des petits polarons sur les sites octaédriques de la pérovskite, soit entre des Mn de valence différentes, soit entre des Cr de valence différentes. La modification du taux de substitution entre les Cr et les Mn devrait alors modifier les propriétés électriques. Ainsi nous avons étudié les compositions du type : $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$.

La frittabilité de ces compositions dépend du taux x de Cr, plus il est élevé est plus la température de frittage est haute comme le montre la figure 71. Les céramiques frittées entre $1580^\circ C$ et $1600^\circ C$ pendant 5H, sous flux d'oxygène, ont des taux de densification supérieur à 99% quand $x \leq 0,7$, mais seulement 97,5% pour $x=0,8$ et 94% pour $x=0,9$.

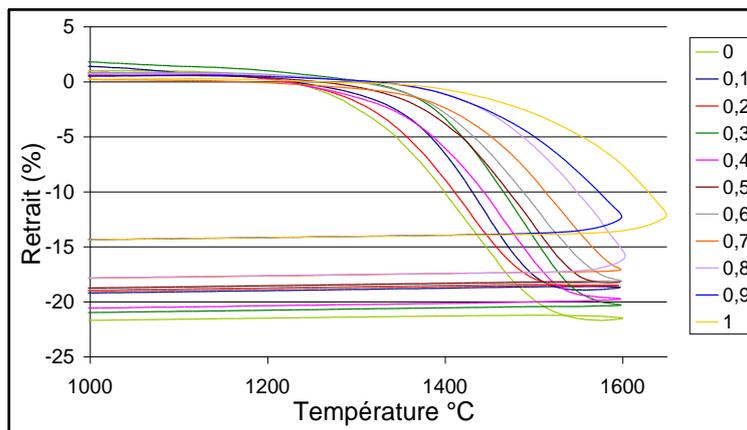


figure 71 : Courbes dilatométriques des compositions $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$

Les analyses de DRX (figure 72), MEB et EDS (figure 73) montrent que la structure de ces céramiques est biphasée quand $x > 0,3$, les deux phases sont alors Y_2O_3 et une phase pérovskite : une solution solide du type $Y(Cr,Mn)O_3$ isomorphe à la phase référencée $YCrO_3$ (JCPDF 34-00365) . Quand $x \leq 0,3$, les céramiques sont alors triphasées avec en plus des deux phases précédentes une seconde solution solide du type $Y(Mn,Cr)O_3$ (JCPDF 25-1079) isomorphe à la phase $YMnO_3$. Dans nos conditions d'élaboration, nous avons donc une limite de solubilité du Mn dans la phase pérovskite $YCrO_3$ située entre 60 et 70% de Mn.

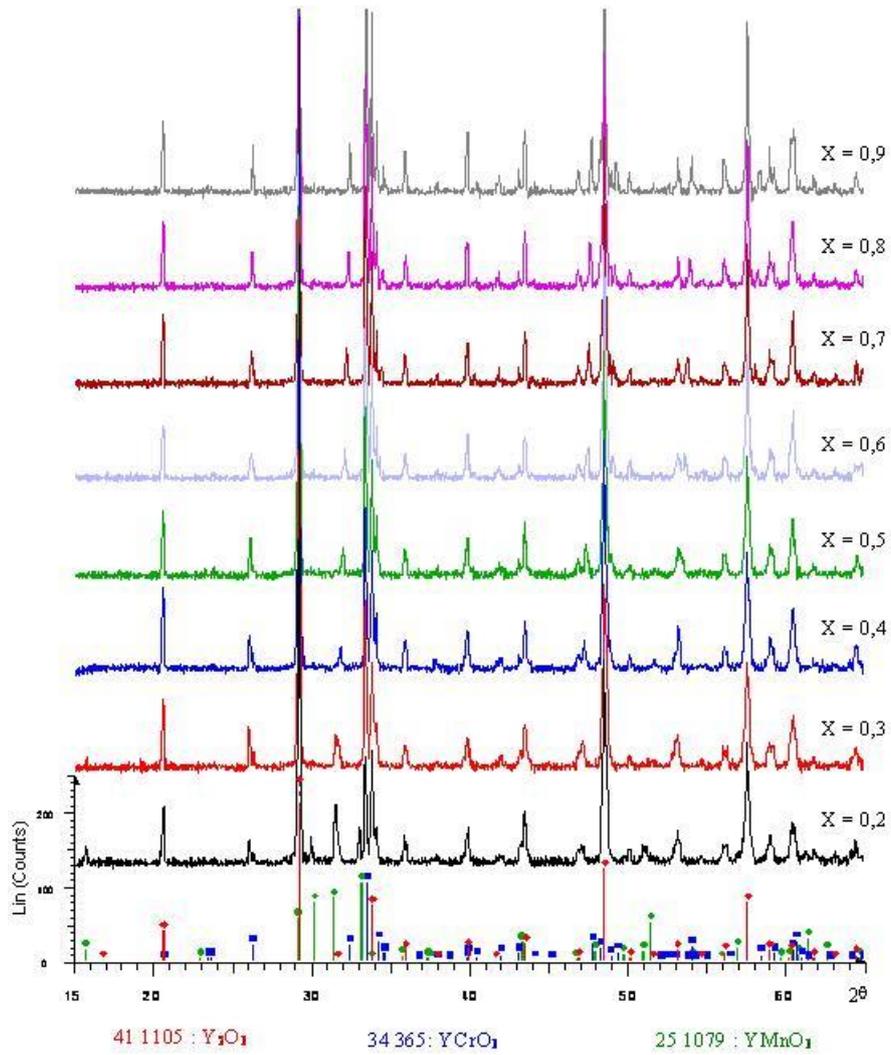


figure 72 : Diagrammes de DRX des céramiques frittées de compositions $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$

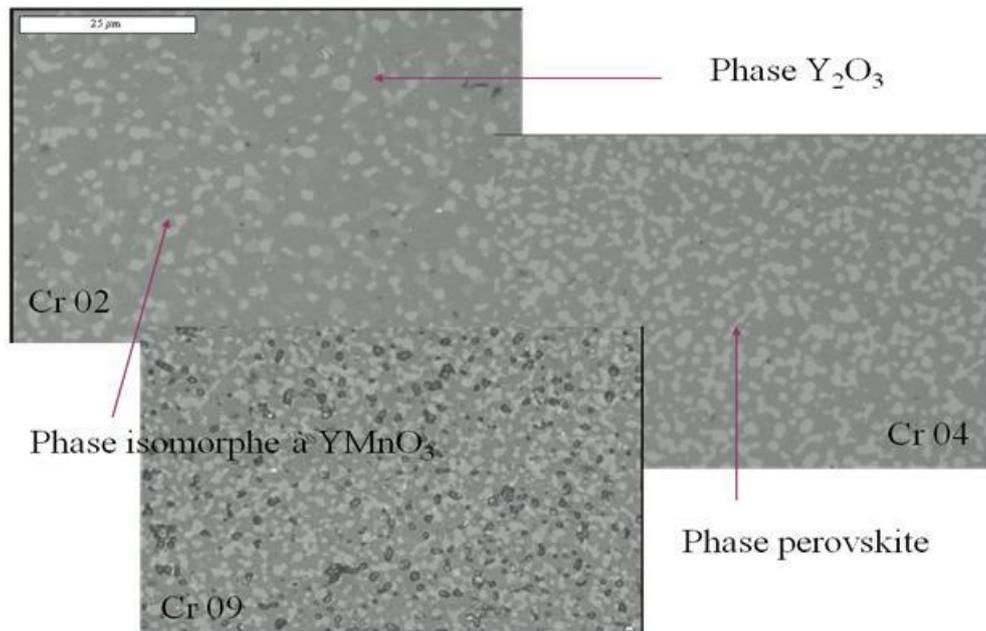


figure 73 : Micrographies des céramiques frittées de compositions $0,6Y_2O_3 - 0,4Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$

Synthèse des autres travaux de recherche

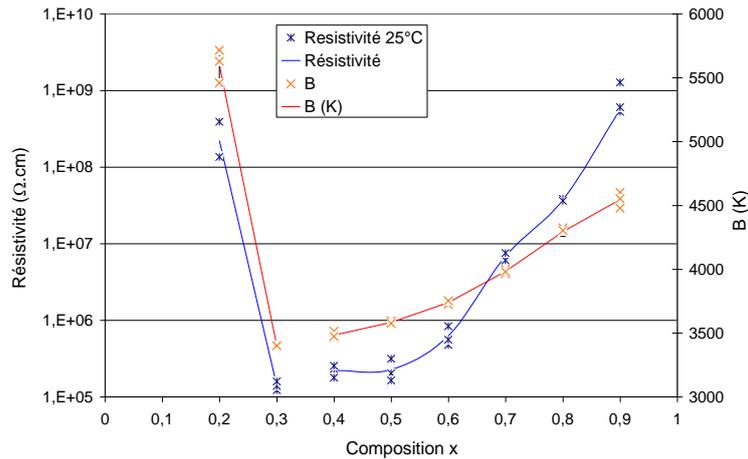


figure 74 : Propriétés électriques des compositions $0,6Y_2O_3-0,4Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$

Les propriétés CTN sont mesurées et reportées figure 74, cette fois nous avons une évolution conjointe de la résistivité ρ et du coefficient B dans le domaine de solution solide de la pérovskite. Plus le taux de Mn (1-x) est important est plus la résistivité et B chutent, ceci tendrait à prouver que le mécanisme de hopping prépondérant est entre les Mn.

Pour réaliser des capteurs de température, les propriétés électriques doivent être stables en fonction de la température, du temps, de l'atmosphère d'utilisation.... Il est donc important de définir les limites d'utilisation et le comportement au vieillissement. Des études du vieillissement de telles compositions CTN sont actuellement en cours au laboratoire. Des premiers tests ont été réalisés en mesurant les propriétés électriques de céramiques juste après frittage et après vieillissement 24H, à différentes températures (entre 500°C et 1400°C) et sous deux atmosphères de dioxygène et de diazote. Les résultats de ce vieillissement sont reportés figure 75 où l'on donne les valeurs après vieillissement et où sont présentés les variations relatives avant et après vieillissement.

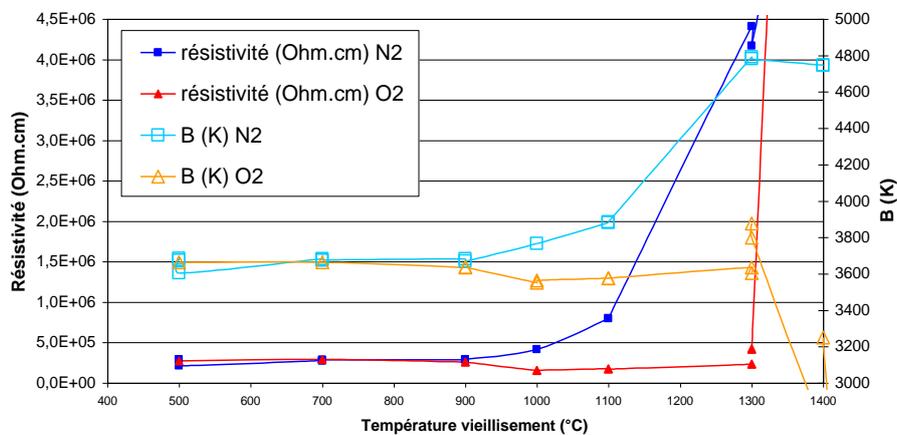


figure 75 : valeurs de résistivité et B après vieillissement

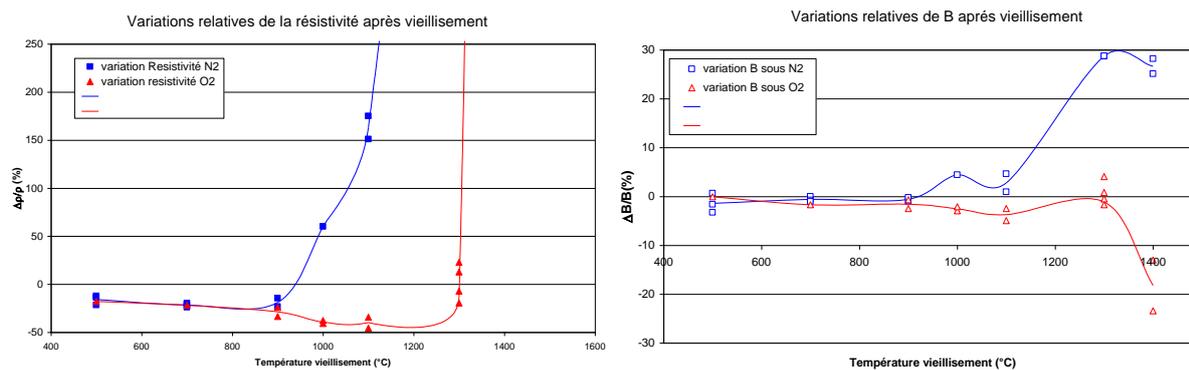


figure 76 : variations relatives de la résistivité et de B après un vieillissement de 24H à différentes T et atmosphères

Les variations dues au vieillissement sont faibles jusqu'à 900°C quelque soit l'atmosphère, pour des températures supérieures les évolutions sont plus marqués. Ces premiers résultats tendent à prouver qu'un traitement post frittage (vers 900°C par exemple) pourrait être bénéfique pour stabiliser les propriétés électriques et ils fixent également les limites d'utilisation de ces compositions dans le cadre de capteurs de température.

Ces différentes études ont montré que pour des compositions de formulation : $aY_2O_3 - (1-a)Y(Cr_xMn_{1-x})O_3$, la résistivité dépend à la fois des paramètres de composition a et x et varie entre 10^4 et $10^{12} \Omega.cm$. Le coefficient $B_{25/150^\circ C}$ dépend surtout de x et varie de 3500 à 5600 K. De telles valeurs permettraient de réaliser des capteurs de température et seraient compatibles avec les spécifications demandées pour les capteurs de température des gaz dans le secteur automobile.

Les perspectives d'application de ce sujet sont très larges. Nous allons essayer de diminuer les températures de frittage et de densification de ces compositions, d'étudier l'effet de certains ajouts sur le comportement électrique afin de pouvoir moduler les propriétés selon les applications, et bien évidemment continuer les tests de vieillissement.

III Condensateurs multicouches :

Le cadre général des travaux sur les compositions diélectriques pour condensateurs multicouches est de pouvoir cofritter les diélectriques avec des électrodes métalliques en métal non noble afin de remplacer les alliages Ag/Pd habituellement utilisés. Il s'agit donc de diminuer les coûts de fabrication des condensateurs. Le matériau choisi pour l'étude est MgTiO_3 . Les métaux visés dans un premier temps sont le nickel ou le cuivre, ce qui implique deux contraintes fortes : il faut cofritter ces métaux en atmosphère réductrice afin de ne pas oxyder les électrodes et à une température inférieure aux températures de fusion de ces métaux. L'objectif pour le matériau céramique est donc double : diminuer la température de frittage (objectif inférieur à 1000°C) alors que sa température de frittage habituelle est 1350°C et garder le diélectrique isolant malgré l'atmosphère de frittage réductrice, sachant que MgTiO_3 « pur » (de même que BaTiO_3) noircit et devient franchement conducteur par frittage en atmosphère même légèrement réductrice.

Nous avons tout d'abord visé un cofrittage avec le Nickel puisque l'utilisation de ce métal n'implique pas de diminuer la température de frittage du diélectrique. La démarche suivie dans ce travail était similaire à celle exposée par Hennings et Al. dans le cas de BaTiO_3 . Elle consiste à substituer des ions Ti^{4+} en site B de MgTiO_3 par un couple accepteur (Mn) et donneur (W) selon la formulation $\text{MgTi}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x/2)}\text{W}_{(x/2)}\text{O}_3$. Ces céramiques ont été réalisées selon les procédés classiques d'attrition en milieu liquide, pour l'étape de mélangeage/broyage, puis de réaction en voie solide pour l'étape de chamottage. Dans le cas d'un frittage à haute température (1350°C), ces substitutions par des accepteurs et des donneurs se révélèrent indispensables pour conserver les propriétés isolantes de MgTiO_3 après frittage sous atmosphère réductrice. Ce point démontre que les mécanismes exposés par Hennings et Al s'appliquent non seulement à la pérovskite BaTiO_3 mais également à l'ilménite MgTiO_3 . Cependant bien que la température de frittage de ces formulations soit compatible avec une utilisation du nickel comme métal d'armature, il est apparu que celui-ci semblait réagir avec notre diélectrique. Ce point rend donc la réalisation de condensateurs multicouches à armatures de nickel difficilement envisageable.

Afin de permettre l'utilisation du cuivre qui impose la mise en œuvre de températures de frittage plus basses, plusieurs voies menant à la diminution de la température de frittage ont été envisagées : l'ajout de LiF seul ainsi que l'ajout de formulations complexes (eutectiques triples $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2/\text{LiF}$ et $\text{BaF}_2/\text{MgF}_2/\text{LiF}$) ou encore Bi_2O_3 . La faisabilité de BME MLCC à armatures de cuivre a été démontrée, Li^+ et Ti^{3+} formant dans le site A de l'ilménite, selon le modèle que nous proposons, le couple donneur/accepteur nécessaire à la conservation des

propriétés isolantes de la céramique. Des condensateurs multicouches fiables à armatures de cuivre ont été réalisés par coulage en bande et sérigraphie selon un procédé industriel en vigueur chez l'industriel partenaire TEMEX.

Ces travaux sont présentés en détail dans les trois publications suivantes.

Perspectives :

Le frittage en atmosphère réductrice étant difficile à réaliser industriellement, demandant des fours spécialement équipés, l'utilisation du cuivre comme électrode interne n'est pas spécialement rentable d'autant plus que son cours augmente régulièrement. Il apparaît alors que pour diminuer sensiblement le coût de fabrication des condensateurs, les électrodes en Ag pur seraient préférables. C'est donc le cadre actuel des études menées en ce moment au laboratoire, dans le second volet du projet ANR, toujours en collaboration avec TEMEX. Les études actuelles portent toujours sur le matériau MgTiO_3 , l'objectif sera de diminuer encore plus la température de frittage (sous les 900°C), mais en atmosphère pouvant être oxydante.

MgTiO₃ for Cu base metal multilayer ceramic capacitors

J. Bernard*, D. Houivet, J. El Fallah, J.M. Haussonne

*Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (Université de Caen Basse Normandie) Site Universitaire de Cherbourg, BP 78-50130 Octeville, France***Abstract**

The evolution of the cost of palladium justifies studies devoted to the use of cheap base metals as electrodes for multilayer ceramic capacitors. In a precedent [*J. Eur. Ceram. Soc.*10–11(2001) 1681] work we investigated on Mn acceptor together with W donor additions on the properties of MgTiO₃ ceramics sintered at 1350 °C under a reducing atmosphere (wet N₂-1%H₂). As in acceptor/donor [Proceedings K1; 1206 CIMTEF, Florence (1998) 88] codoped BaTiO₃ the insulating character of MgTiO₃ was conserved. In order to employ these materials in the production of type-I multilayer ceramic capacitors with Copper inner electrodes we investigate now on the possibility of sintering magnesium titanate at low temperature. We have studied the densification behavior of different MgTiO₃ compositions with lithium salts additions, considering particularly the effect of the non-stoichiometry expressed as the Mg/Ti ratio. Full densification appears below 1000 °C. The obtained ceramics, that have been co-sintered in a multilayer structure with Cu electrodes, are characterised by a resistivity higher than 10¹³ ohm cm together with a NPO dielectric constant ranging from 14 to 16 depending on the exact composition together with losses lower than 0.2%.
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: BaTiO₃ and titanates; Capacitors; Copper electrodes; Dielectric properties; MgO

1. Introduction

Magnesium titanate based dielectric materials are classically used in the production of type-I ceramic multilayer capacitors. As sintering temperature is classically higher than 1350 °C, costly precious metal electrodes as Pd/Ag alloys are to be used. In order to reduce the ceramic multilayer capacitors cost, one way is to replace them by cheaper metals as nickel or copper. This solution implies to sinter the capacitors in atmospheres such as N₂/H₂ or CO/CO₂. In such reducing atmospheres MgTiO₃ as BaTiO₃ based dielectric ceramics are known to get large numbers of ionised oxygen vacancies and conduction electrons, giving rise to very poor insulation resistance. A solution proposed by Herbert in 1963³ was to introduce acceptors dopants such as Mn²⁺ on Ti sites of BaTiO₃. Unfortunately, such materials present very rapid degradation behavior under electric fields. The problem was solved by Hennings 30 years later,^{2,3} by codoping BaTiO₃ together with acceptors and donors substituted to Ti in the B site

of the pérovskite cell. These compositions were proved to get a high insulation resistance when fired in a reducing atmosphere and very good life stability. Similar results were obtained¹ with the codoped in B site acceptor/donor ilmenite MgTiO₃. These materials seem to be good candidates for co-sintering with Ni but not with Cu due to their high sintering temperature. Sintering at lower temperatures can lead to cheaper components. Furthermore, Ni does not own a very high electrical conductivity, and capacitors with Ni electrodes cannot reach very high frequency applications. Moreover, Ni owns magnetic properties incompatible with some particular applications of the capacitors. Copper seems much more attractive, but cannot be used when sintering occurs at temperatures higher than 1000 °C.

In the case of BaTiO₃ a few sintering agent are known to reduce densification temperature. Previous works⁴ have been devoted to the influence of LiF additions on the sintering behaviour of BaTiO₃. Li⁺ ions are supposed to substitute Ti⁴⁺ and F⁻ ions O⁻ in the perovskite cell, leading both to the formation of extended anionic defects and of a solid solution with BaLiF₃. Both phenomena allow sintering at low temperatures, lower than 1000 °C.

Prompted by these models, we have investigated on the effects of lithium salt additions on the MgTiO₃

* Corresponding author. Tel.: +33-02-33-01-42-33; fax: +33-02-33-01-41-35.

E-mail address: bernard@chbg.unicaen.fr (J. Bernard).

densification behaviour and on the properties of ceramics sintered under a reducing atmosphere of moist N_2 -1% H_2 .

2. Experimental procedure

The $MgTiO_3$ powders were synthesised by the classical solid-state route. The starting powders (MgO , TiO_2 , MnO_2 and WO_3) were mixed together for 1 h in water by attrition milling (Dyno Mill KDLA, BACHOFEN, Switzerland) using 0.8 mm diameter yttrium stabilised zircon balls (YTZ grinding media TOSOH). The powders were then calcined in air at 1000 °C during one hour¹ in order to form the ilmenite phase. The phase formation was controlled by X-ray diffraction. The diffraction patterns were collected using a SIEMENS 5005 diffractometer with CuK_{α} ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), in the range 15–85° (2 θ). After calcination lithium salt was added and the powders were milled in a planetary agitator (Pulverisette FRITCH with agate bowl and balls). Densification temperatures were then estimated according to dilatometric measurements performed only in air on TMA92 SETARAM dilatometer, with heating and cooling rates of 300 °C h^{-1} .

The different compositions were pressed at 2000 $kg\ cm^{-2}$ to obtain disks 10 mm in diameter and around 1.5 mm thick. The disks were fired in moist N_2 -1% H_2 reducing atmosphere, with heating and cooling rates of 150 °C h^{-1} and dwell time of 1 h.

The microstructures of the sintered samples were observed with a SEM HITACHI S-2460-N and elementary analysis performed by EDS (OXFORD LINK ISIS). Both surface and bulk of the disks were analysed by X-ray diffraction. The faces of the disks were metallized using the indium-gallium eutectic. The insulation resistances were measured in a dry atmosphere at 25 °C under a 1 V μm^{-1} DC bias (Sefelec (SIM 1000 A) megohmmeter). 1kHz dielectric characterizations (C and tan δ) were realised with a RCL meter Fluke PM 6306 between –45 and 145 °C (SECASI hot/cold oven with moisture rate regulated from 0 to 100% for temperatures higher than 10 °C).

3. Results

3.1. Compositions with Mn and W

In order to investigate on the influence of lithium fluoride and non stoichiometry (A/B ratio) on the densification behavior of the codoped acceptor/donor $MgTiO_3$ and accepting that, as supposed in the previous studies, both Mn and W are located on the B site of the ilmenite cell, we have realised the following compositions:

- $Mg_{0.975}Ti_{0.99}Mn_{0.005}W_{0.005}O_3$, noted $Mg/(Ti + Mn + W) = 0.975$;
- $MgTi_{0.99}Mn_{0.005}W_{0.005}O_3$ noted $Mg/(Ti + Mn + W) = 1$; and
- $MgTi_{0.965}Mn_{0.005}W_{0.005}O_3$ noted $Mg/(Ti + Mn + W) = 1.025$.

The dilatometric studies of these compositions doped with 1 w% LiF (4.12 mole%) highlight the efficiency of LiF on the densification of $MgTiO_3$ (Fig. 1). These curves show that shrinkage begins around 700 °C as opposed to 1100 °C for the same compositions without LiF. It seems evident that these materials are not full dense and that some shrinkage may be due to some material flow. Yet, we can notice the influence of the A/B ratio on shrinkage phenomena.

The amount of lithium salt also influences the densification behavior. Only the composition 1.025 is fully densified at 1000 °C (Fig. 2) if the amount of LiF is equal to 8.24 mol%, contrariwise to the others compositions (0.975 and 1).

After sintering 1 h at 1000 °C under moist N_2 /1% H_2 this composition gives rise to a resistivity $> 10^{11}$ ohm cm with dielectric properties close to the one of pure $MgTiO_3$. The obtained characteristics are a dielectric constant close to 15 and losses $< 0.2\%$ stable in temperature.

Furthermore, as well as Mn or W, Li^+ owns the ability to be located either in A or in B site of the ilmenite cell, and can act as well as Mn as an acceptor. So, in order to understand the effect of lithium salt addition, we have investigated on the same compositions without Mn and W.

3.2. Compositions without Mn and W

As in the previous case, we investigated on the A/B ratio = Mg/Ti ratio ($Mg/Ti = 0.975; 1; 1.025$), with only a LiF amount equal to 8.24 mol%. As shown on the dilatometric curves (Fig. 3), we observe as well the efficiency of lithium fluoride on densification. The

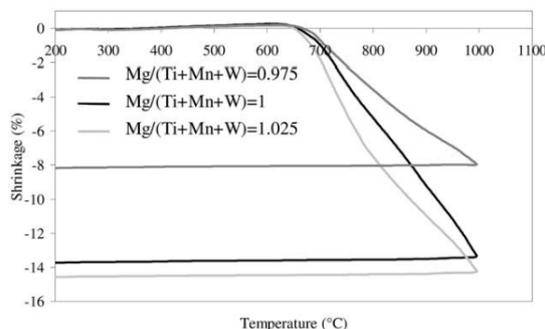


Fig. 1. Dilatometric curves of $Mg/(Ti + Mn + W) = 0.975; 1; 1.025$ with 4.12 mol% LiF.

dilatometric analyses highlight also the importance of non stoichiometry on the densification behaviour. As in BaTiO_3 ,⁴ best results have been obtained with a deficit of Ti in the ilmenite structure.

The choice of the nature of the lithium salt leads to quite different densification behaviors, lithium fluoride seems to be the most efficient sintering agent (Fig. 4) illustrates the difference of densification observed for the same amount in Li (8.24 mol%) introduced as LiCl, LiNO_3 , Li_2CO_3 and LiF on the 1.025 composition. With LiF, densification begins around 700 °C instead of

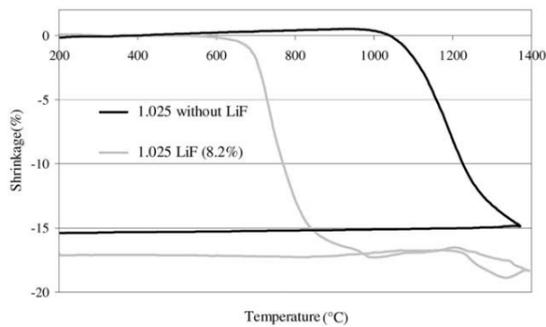


Fig. 2. Dilatometric curves of $\text{Mg}/(\text{Ti} + \text{Mn} + \text{W}) = 1.025$ without and with 8.24 mol% LiF.

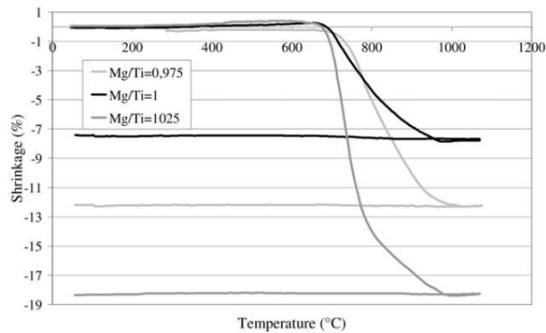


Fig. 3. Dilatometric analysis of compositions $\text{Mg}/\text{Ti} = 0.975$; 1; and 1.025 with 8.24 mol% LiF.

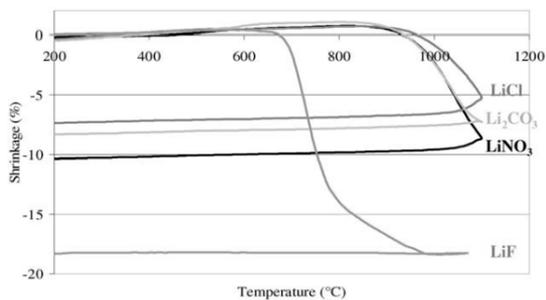


Fig. 4. Effects of different lithium salts (Li amount equal to 8.24 mol%) on densification behaviour of the $\text{Mg}/\text{Ti} = 1.025$ composition.

1000 °C with the others Li salts, and complete densification occurs at 1000 °C contrariwise to the other salts that promote full densification only at higher temperatures. That shows unambiguously a particular role for the fluorine, together or in addition with the one of the lithium.

X-ray diffraction analysis made on bulk of the sintered disks showed only the MgTiO_3 non-distorted phase. Contrariwise, diffractograms of disks surfaces reveal (Fig. 5) the presence of a new phase that is not referenced in the JCPDF database. This phase is only observed on the surfaces of the samples when using a halide as lithium salt addition, and does not depend of the stoichiometry of the ilmenite or of the nature of sintering atmosphere (oxidizing or reducing). When this phase is the only one detected by X-ray diffraction (that is to say when its thickness is important enough for the X-ray not to attain the MgTiO_3 bulk), EDS analysis reveal the presence of only magnesium cation.

Prompted by all these correlations, we have investigated on the binary phase diagrams of compounds containing only magnesium and lithium as cations. It appears that there exist solid solutions of magnesium

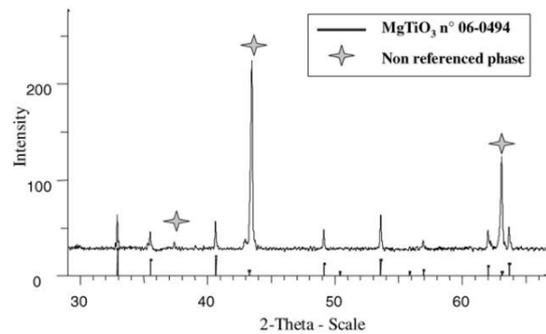


Fig. 5. Diffractogram of the surface of MgTiO_3 $\text{Mg}/\text{Ti} = 1.025$ sintered with 8.24 mol% LiF addition.

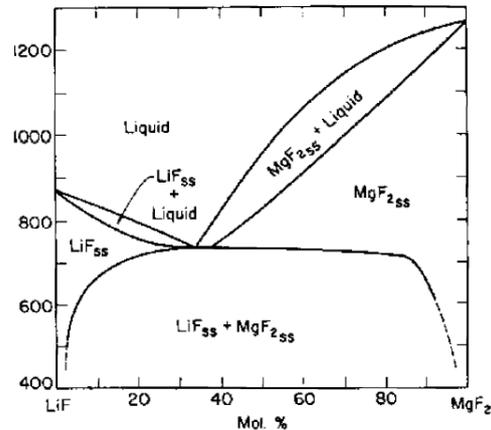


Fig. 6. Phase diagram of the system MgF_2/LiF .

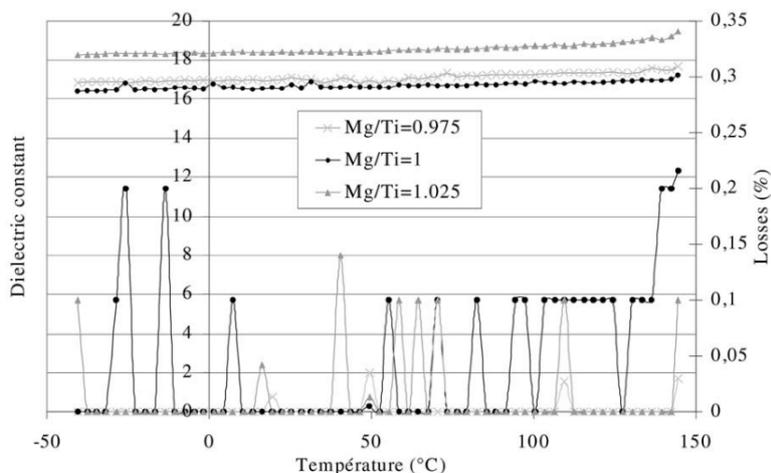


Fig. 7. Dielectric properties of MgTiO_3 Mg/Ti = 0.975, 1, 1.025 + 8.24 mol% LiF vs temperature sintered at 1000 °C for 1 h under moist $\text{N}_2/1\% \text{H}_2$ flow.

halides with all halide lithium salts, for example MgF_2/LiF ⁵ (Fig. 6) or $\text{MgCl}_2/\text{LiCl}$,⁶ that all lead to an eutectic at very low temperature.

This point suggests that Li should enter the ilmenite cell in place of Mg. In the case of LiF, the fluorine can react with the expelled Mg, leading to MgF_2 that can form a solid solution with the remaining LiF. The formation of this solid solution can then explain the low temperature densification behaviour when MgTiO_3 is sintered with LiF, the phase diagram showing that such a solid solution can melt between 730 (eutectic temperature) and 880 °C (LiF melting temperature). This hypothesis is confirmed by a crystallographic simulation of Mg insertion in LiF structure, leading to a calculated X-ray diffractogram, which peaks correspond to the one of the unknown phase when the Mg amount is 0.1.

So, in this hypothesis, contrariwise to BaTiO_3 , lithium cations seem to be located at least in A site of the ilmenite cell. We have thus to consider now the hypothesis of its acceptor behavior concerning the ability of the obtaining of a highly resistive material when sintered in a reducing atmosphere.

Even if the Mg/Ti = 0.975 and 1 compositions are less densified when sintered at 1000 °C under wet $\text{N}_2/1\% \text{H}_2$ than the 1.025 one, the electrical and dielectric properties of all the compositions are compatible with type I dielectric applications.

Resistivities are all higher to 2.10^{13} ohm cm. Dielectric constant $\epsilon = 17\text{--}18$ and losses $\text{tg}\delta < 0.2\%$, stable in temperature (Fig. 7). These characteristics let us think that the material is not reduced during the sintering cycle. This may be explained with two complementary hypotheses:

- The sintering temperature is too low to permit the development of reducing mechanism in the wet $\text{N}_2/1\% \text{H}_2$ atmosphere;
- The acceptor character of Li^+ in site A of the ilmenite structure leads to prevent the reduction behavior, according to Herbert model.

The first hypothesis can be prompted by the following observation: pure MgTiO_3 sintered at 1300 °C in an oxidizing atmosphere present a 1.10^{14} ohm cm resistivity together with dielectric losses $\text{tg}\delta < 0.2\%$, and, when annealed at 1000 °C in wet $\text{N}_2/1\% \text{H}_2$ atmosphere, a $0.8.10^{14}$ resistivity together with dielectric losses always lower than 0.2%. Annealed at higher temperatures in the same atmosphere, this ceramic presents lower resistivity characteristics. The second hypothesis can be prompted by a similar work devoted to barium titanate densification at low temperature with LiF additions,⁷

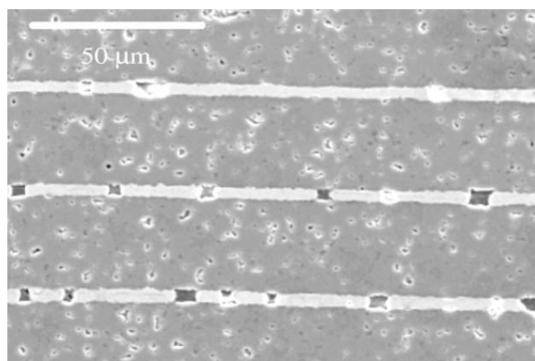


Fig. 8. SEM observation of MLCC ($\text{MgTi}_{0.975}\text{O}_3 + 8.24$ mol% LiF) with Cu electrodes sintered at 1000 °C under wet ($\text{N}_2/1\% \text{H}_2$) gas flow.

this leading as well to high insulation resistances when sintered at 1000 °C in wet N₂/1%H₂ atmosphere contrariwise to pure insulating BaTiO₃ annealed at 1000 °C in the same atmosphere.

4. Conclusion

This study shows the possibility of sintering MgTiO₃ at 1000 °C (compatible with Cu electrode) and the influence of the stoichiometry on the sintering behavior when MgTiO₃ is sintered with Lithium fluoride. The obtained electric and dielectric properties after sintering under a reducing atmosphere are compatible with type I application ($R > 2 \cdot 10^{13}$, $\varepsilon = 17-18$, $\text{tg}\delta < 0.2\%$). The insulation resistance values of the acceptor (Mn)/donor (W) codoped MgTiO₃ sintered with LiF are lower than the one without Mn and W. So contrary as in BaTiO₃ the Mn/W doping seems to be useless probably due to the acceptor character of Li⁺ if lithium enters the ilmenite cell and also to the low sintering temperature, which don't permit the development of reducing mechanisms in MgTiO₃. Considering all these results, the composition MgTi_{0.975}O₃+8.24 mol% LiF was chosen to realize ceramic multilayer capacitors with Cu inner electrodes. The Fig. 8 shows the obtained multilayer structure after sintering at 1000 °C under moist N₂/1%H₂. The electrical properties of these multilayers capacitors are to be characterized so the results will be publish in a next paper.

Acknowledgements

The authors are indebted to TEMEX for support and collaboration. This work has been supported by the European Union (FEDER).

References

1. Vigreux, C., Deneuve, B., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Effect of acceptor and donor additives on the properties of MgTiO₃ ceramics sintered under reducing atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **10-11**, 1681–1684.
2. Hennings, D., Dielectric ceramic materials for multilayer capacitors with Ni electrodes. In *Proceedings KI:IL06 CIMTEC*, Florence, 1998, pp. 88.
3. Hennings, D., Dielectric materials for sintering in reducing atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **10-11**, 1637–1638.
4. Desgardin, G., Mey, I., Raveau, B. and Haussonne, J. M., BaLiF₃ a new sintering agent for BaTiO₃ based capacitors. *Am. Cer. Soc. Bul.*, 1985, **64**, 564–570.
5. Counts, W. E., Roy, R. and Osborn, E. F., Fluoride model systems II the binary systems CaF₂–BeF₂, MgF₂–BeF₂, and LiF–MgF₂. *J. Am. Cer. Soc.*, 1953, **36**, 12–17, Phase Equilibria Diagrams Database (NIST & AcerS) PED vol. 1, figure 1471.
6. Kravchuk, I. R., Refinement of the phase diagram for lithium chloride–metal chloride by direct crystallization. *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)*, 1979, **24** (10), pp. 1535–1538, Phase Equilibria Diagrams Database (NIST & AcerS) PED vol. 7, figure 7273.
7. Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J.-M., BaTiO₃ with a lithium salt sintered at low temperatures in a reducing atmosphere. *Electroceramics VIII*, Roma, 2002.



Low sintering temperature of MgTiO_3 for type I capacitors

Jerome Bernard*, Florent Belnou, David Houivet, Jean-Marie Haussonne*

LUSAC (EA 2607), University of Caen, BP 78, 50130 Cherbourg Octeville, France

Available online 16 April 2005

Abstract

Magnesium titanate MgTiO_3 is a well-known compound for type I multilayer ceramic capacitors. Nevertheless, the sintering temperature of the pure ilmenite MgTiO_3 is around 1350 °C. Such a high sintering temperature together with the high sensitivity of the dielectric material to reduction when heated in a low-oxygen containing atmosphere implies that MgTiO_3 -based MLCC include palladium-rich inner electrodes. The high level of variation of both the costs of Pd and Ag justifies research leading to the use of cheaper metals such as silver or base metals such as nickel or copper. When using low-melting temperature metals (silver melts at 960 °C and copper at 1085 °C), the sintering temperature of the dielectric material has to be lowered. We report here on our investigations into the use of fluorine containing additives for the reducing of the sintering temperature of magnesium titanate, showing the ability of this material to be sintered at temperatures much lower than 1000 °C. Both dielectric and electric properties of such ceramics are compatible with type I capacitors requirements.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Capacitors; Dielectric properties; Sintering; Titanates; Halides

1. Introduction

Although much R&D has been devoted to the production of type II multilayer ceramic capacitors with non-noble metals electrodes^{1–4} for more than 30 years, only few reports have been published related to the solving of the same problem with type I capacitors. Yet, the economic problems due to the high and variable cost of the noble metals, palladium and silver, classically used to form the inner electrodes, is exactly the same in both families of capacitors.

Another problem has to be solved together: as many applications of type I MLCC exclude the use of magnetic materials, the use of nickel inner electrodes is thus prohibited and copper electrodes have to be considered. Copper electrodes have another advantage: thanks to their high electrical conductivity, they allow the use of these capacitors at very high frequencies. Yet an important technological problem remains, that is the low-melting temperature of copper, 1085 °C, which makes the sintering temperature to be much lower than 1000 °C.

Magnesium titanate MgTiO_3 , with its ilmenite structure, is one of the materials classically used for the making of noble metal electrodes MLCC. It has been previously demonstrated that it was possible to sinter it at 1350 °C in a slightly reducing atmosphere (wet $\text{N}_2 + 1 \text{ vol.}\% \text{ H}_2$) when Ti^{4+} in the B site of the ilmenite structure was substituted with equal at% amounts of W^{6+} and Mn^{2+} acting as the couple donor/acceptor in the same way as previously stated for type II BaTiO_3 -based compositions.^{5,6}

This temperature is quite compatible with the use of nickel electrodes, but is totally inadequate for the use of copper electrodes. Furthermore, when MgTiO_3 is co-sintered with nickel, the EDX analysis performed at the Ni/ MgTiO_3 interface shows that some reaction occurs between these two materials.⁶ It is thus important to be able to lower the sintering temperature of magnesium titanate in order to consider its use together with copper inner electrodes.

Although the structures of the perovskite BaTiO_3 and the ilmenite MgTiO_3 are quite different, we were prompted at the beginning of this work by the conclusions of previous studies that concluded to the ability of sintering barium titanate or other compounds such as the perovskite SrTiO_3 , the relaxors PMN/PFN or titanium oxide at temperatures lower than 1000 °C.⁷

* Corresponding authors. Tel.: +33 2 33 01 42 33; fax: +33 2 33 01 41 35.
E-mail addresses: bernard@chbg.unicaen.fr (J. Bernard),
jm.haussonne.lusac@chbg.unicaen.fr (J.-M. Haussonne).

Particularly in the case of BaTiO₃, lithium compounds additions, preferably LiF or BaLiF₃, to barium titanate with a controlled stoichiometry, were demonstrated to be particularly efficient. Two different and independent mechanisms have been demonstrated that, acting as well alone or together, allow sintering at low temperatures, lower than 1000 °C.

The first one involves only lithium substitutions to titanium. Lithium ion Li⁺, thanks to its ionic radius, can easily substitute Ti⁴⁺ with the consequence of anionic vacancies in the “BO₃” network that lead to the formation of extended defects such as the elimination of oxygen rows in the (1 1 0) direction or along (1 0 0) and the formation of TiO₅ pyramids. Both types of extended defects are supposed to exist together, leading to easier diffusion and, thus, lower temperature densification. The formula of the material can then be written Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x/2}.

The second one is to be considered only when lithium is introduced together with fluorine: Li⁺ ions substitute Ti⁴⁺ and F⁻ ions O²⁻ in the perovskite cell, leading to the formation of a solid solution between BaTiO₃ and BaLiF₃ that can be expressed as BaTi_{1-x}Li_xO_{3-3x}F_{3x}. BaLiF₃ melts incongruently at 750 °C, and thus the solid solution can densify at a low temperature.

Yet the structure of the ilmenite MgTiO₃ is quite different to that of the BaTiO₃ perovskite. In both structures, Ti⁴⁺ ions are 6-coordinated. For the A site of the two structures, large Ba²⁺ ions possess a 12 coordination while the smaller Mg²⁺ ions are 6-coordinated. Furthermore, although the MgLiF₃ compound is supposed theoretically to exist, it has never been experimentally synthesized and observed. So, the analogy with the previous studies can be only related to the first mechanism, that is to say the possible introduction of Li in either the A or the B site of the ilmenite (but, due to the values of the ionic radius, preferably in the A site by substituting Mg), acting in both cases as an acceptor and, thus, being susceptible to lead to the formation of oxygen vacancies (Ti⁴⁺ = 0.605 Å, Mg²⁺ = 0.72 Å and Li⁺ = 0.74 Å).

2. Experimental procedure

The MgTiO₃ powders were synthesized by the classical solid-state route. The starting powders (MgO, TiO₂) were mixed together for 1 h in water by attrition milling (Dyno Mill KDLA, BACHOFEN, Switzerland) using 0.8 mm diameter yttrium stabilized zircon balls (YTZ grinding media TOSOH). The powders were then calcined in air at 1000 °C during 1 h in order to form the ilmenite phase. The phase formation was controlled by X-ray diffraction. The diffraction patterns were collected using a SIEMENS 5005 diffractometer with Cu Kα (λ = 1.5405 Å), in the range 15–85° (2θ). After calcination fluorine compounds was added and the powders were milled in a planetary agitator (Pulverisette FRITCH with agate bowl and balls). Densification behavior was studied by dilatometric measurements performed only in air on a TMA92 SETARAM dilatometer, with heating and cooling rates of 300 °C h⁻¹.

The different compositions were pressed at 2000 kg cm⁻² to obtain disks 10 mm in diameter and around 1.5 mm thick. The disks were fired in a moist N₂ – 1% H₂ reducing atmosphere, with heating and cooling rates of 150 °C h⁻¹ and dwell time of 1 h.

The faces of the disks were metallized using the indium–gallium eutectic. The insulation resistances were measured in a dry atmosphere at 25 °C under a 1 V μm⁻¹ DC bias (Sefelec (SIM 1000 A) megohmmeter). 1 kHz dielectric characterizations (C and tan δ) were realized with a RCL meter Fluke PM 6306 between –45 and 145 °C (SECASI hot/cold oven with moisture rate regulated from 0 to 100% for temperatures higher than 10 °C).

3. Results

3.1. Sintering of MgTiO₃ + Li compounds addition

We have discussed earlier the sintering of MgTiO₃ with different lithium sources⁸ Fig. 1 is an illustration of the sintering behavior of such compositions. Whatever the lithium source is, densification is easier than with pure MgTiO₃. It seems also that there exist two different behaviors: that of the lithium “oxides” with a dramatic lowering of the shrinkage rate close to 1100 °C, and that of the lithium halides characterized by a densification behavior without any accident. Yet, only LiF permits the densification of the ceramic at a temperature much lower than 1000 °C with a high dependence on the stoichiometry: the densification is all the easier if there is an excess of magnesium in the initial ilmenite phase.

X-ray diffraction analysis points out the existence of a secondary phase for which only two diffraction peaks are visible (d_{hkl} = 0.878 and 1.466 Å) always present when the material is sintered with a lithium halide addition, either LiF or LiCl, and never when sintered with a lithium “oxide”. The

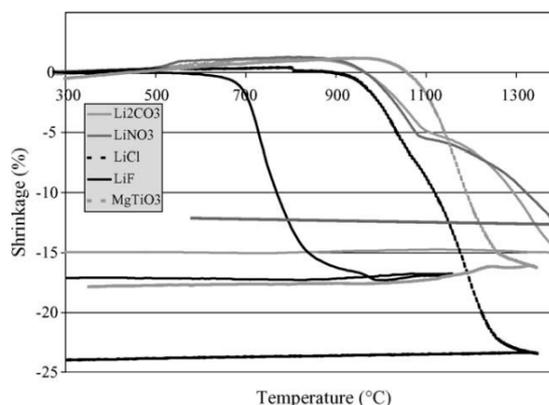


Fig. 1. sintering behavior of MgTiO₃ with Mg/Ti = 1.025 sintered with # lithium sources, lithium amount equal to 8.24 at%.

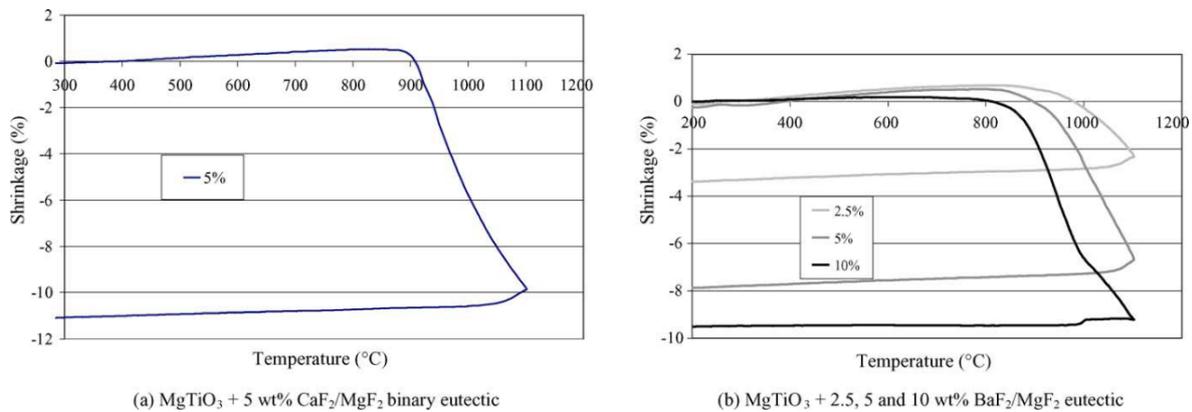


Fig. 2. Sintering behavior of stoichiometric MgTiO_3 with binary eutectics additions.

analysis of this phase pointed out that it contained magnesium but not any titanium.

In every case, the dielectric measurements of ceramics sintered in wet ($\text{N}_2 + 1\% \text{H}_2$) are characteristic of MgTiO_3 dielectric materials. All resistivities at room temperature are higher than $10^{12} \Omega \text{cm}$. Yet, these characteristics slightly degrade when lithium “oxides” are used, evidencing some conduction in the material although these ceramics possess much better insulation characteristics than pure MgTiO_3 sintered in oxygen at 1350°C and heated again together with them in a reducing atmosphere.

These observations point out that, although Li alone has a strong effect on the sintering process, the presence of fluorine is necessary for the obtaining of an easy densification at low temperature. We have thus investigated on effect of fluorine compounds addition.

3.2. Sintering of MgTiO_3 + fluorine compounds addition

Phase diagrams of either the binary systems MgF_2 – BaF_2 or MgF_2 – CaF_2 and the ternary systems MgF_2 – BaF_2 – LiF

or MgF_2 – CaF_2 – LiF show binary eutectics and large domains of compositions with low-melting temperatures.⁹ Binary eutectic composition composed of 43 at% CaF_2 and 57 at% MgF_2 melts at 980° and the one composed of 60 at% BaF_2 and 40 at% MgF_2 at 912°C (with, in this last diagram, the incongruent melting of Mg_2BaF_6 at 942°C). Ternary eutectic composition $0.12\text{CaF}_2/0.28\text{MgF}_2/0.6\text{LiF}$ melts at 672°C . Two ternary eutectics are observed in the composition diagram $\text{BaF}_2/\text{MgF}_2/\text{LiF}$ respectively at 748 and 654°C (this last one corresponding to the composition $0.256\text{MgF}_2/0.222\text{BaF}_2/0.522\text{LiF}$) together with a ternary peritectic at 741°C . Addition of such compounds to MgTiO_3 is thus attractive as they may allow a lower sintering temperature without any danger of the introduction of species detrimental to the electric and dielectric properties.

Dilatometric analysis of the sintering of stoichiometric magnesium titanate with either the $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ or the $\text{BaF}_2/\text{MgF}_2$ eutectic (Fig. 2) shows effectively that densification is easier and occurs at a lower temperature than pure MgTiO_3 . Although the dielectric characteristics and the value

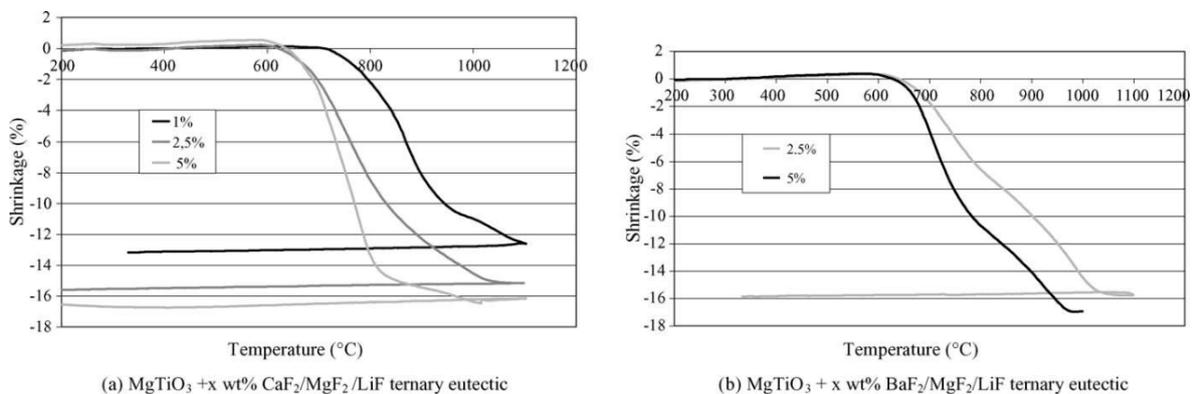


Fig. 3. Sintering behavior of stoichiometric MgTiO_3 with ternary eutectics addition.

of the insulation resistance were compatible with the use in dielectric formulations when sintered in an oxidizing atmosphere, both the losses and the insulation resistance values showed some conduction and thus reduction of the material when it was sintered in wet $N_2 + 1\% H_2$. It is noteworthy as well that the “unknown phase” appearing when lithium fluorine or chlorine were added alone is never detected in the present case.

The lower melting temperatures of the ternary eutectics compared to the equivalent binary eutectics (without LiF) are consistent with the densification occurring now at very low temperatures. It is noteworthy that only magnesium titanate, either stoichiometric or with an excess of magnesium, can be easily densified unlike to titanium excess compositions. The lowest densification temperatures, 840 °C for stoichiometric $MgTiO_3$ and 800 °C for Mg excess $MgTiO_3$, were observed with 5 wt% addition of the $CaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic (Fig. 3). This easier densification when $CaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic is added may appear surprising as its melting temperature (672 °C) is intermediate between the melting temperature of the $BaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic (654 °C) we attempted to add to $MgTiO_3$ and the one of the second ternary eutectic of this diagram (748 °C).

An important observation is that, whatever the ternary eutectic containing LiF and the Mg/Ti stoichiometry are, the presence of an already mentioned unidentified phase present when $MgTiO_3$ was sintered with either LiF or LiCl is also detected often together with MgO.

The dielectric characteristics of ceramics from both systems sintered in a reducing wet N_2/H_2 atmosphere are typical of type I dielectric capacitors with a dielectric constant close to 14 or 15, dielectric losses lower than 0.2% and insulation resistances higher than $10^{13} \Omega \text{ cm}$. Yet, the compositions including the $BaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic seem less attractive as the ceramics are characterized by a negative temperature coefficient that seems difficult to reduce to 0 value. Furthermore, a careful examination of the losses characteristic versus temperature shows that a slight increase of its value occurs at high temperatures (higher than 120 °C). This particular behavior may be an indication of a slight electrical conduction in this case.

4. Discussion and conclusion

All these observations point out the evidence that the addition of some at% of an halide lithium compound, either chlorine or, better, fluorine, helps the densification at a low temperature of $MgTiO_3$ dielectric compositions. This temperature may be compatible with the co-sintering of the dielectric material with copper electrodes. Furthermore, the presence of both lithium and fluorine and/or chlorine is necessary to the ability for this dielectric composition to be sintered in a reducing atmosphere compatible with copper electrodes. They are consistent with the hypothesis of the following model explaining the densification process and

the ability to sinter these materials in a reducing atmosphere.

When lithium is alone, it can introduce in the A site of the ilmenite and substitute magnesium. It helps first in the densification as it leads to the creation of oxygen vacancies to assure the electrical neutrality. Yet, due to the substitution of Mg by Li in the structure, magnesium oxide second phase appears that interferes with the densification process. As Li^+ acts then as an acceptor, the material can be sintered in a reducing atmosphere without losing its insulation resistance characteristics.

When fluorine is present without lithium, the densification aid comes then from the presence of low-melting temperature eutectics, either BaF_2-MgF_2 or CaF_2-MgF_2 . The lower the eutectic melting temperature is, the lower the densification temperature is. Yet, as now no acceptor substitutes in the lattice, the insulation resistance is poor when the ceramic is sintered in a reducing atmosphere.

The sintering behavior appears as completely different when lithium is present together with a halide, either Cl^- or, better, F^- . First, it seems that the lithium halide reacts with $MgTiO_3$ with the consequence of the appearance of a new phase with two reticular distances respectively $d_{hkl} = 0.878$ and 1.466 Å. This phase seems to have a structure very close to that of MgO but is quite independent of it as stated when these two compounds can be detected together. The composition of the unknown phase includes magnesium but not titanium. Thus, its appearance has at least two consequences: first, it helps at the evidence the densification at low temperature. Secondly, when it is present, lithium can substitute for magnesium and then act as an acceptor. It was shown that, after sintering, the ratio Mg/Ti was significantly lower to the one analyzed by EDS on the ilmenite grains before sintering or on ceramics sintered without lithium.¹⁰ Furthermore, in order to keep the electrical neutrality of the material, titanium Ti^{3+} reduces to Ti^{3+} that, thanks to its ionic radius, goes together with Li^+ on the A site of the ilmenite with as a consequence the creation of acceptor/donor pairs that keep the material from reduction when sintered in a reducing atmosphere. The ilmenite can then be described by the following formula: $(Mg_{1-2x}^{2+}Li_x^{+}Ti_x^{3+})Ti^{4+}O_3$.

When Ca^{2+} is present, another substitution may occur: in the case of the addition of $CaTiO_3$ to $BaTiO_3$, it was demonstrated by D. Smyth and co-authors that, either the ionic radii were far to be the same, some amounts of Ca^{2+} ions substituted Ti^{4+} in the B site of the perovskite.¹¹ We can thus consider the hypothesis that, in the present case as well, Ca^{2+} substitutes Ti^{4+} , acting there as an acceptor. Thanks to the large ionic radii gap ($Ca^{2+} = 1 \text{ \AA}$ when 6-coordinated) that leads to the appearance of some easier diffusion paths in the structure and, thus, to a slightly easier densification. Furthermore, that could explain the better insulation resistance of the $CaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic added ceramics compared to the $BaF_2/MgF_2/LiF$ eutectic added one when sintered in a reducing atmosphere.

Acknowledgments

The results presented here were obtained with the support of TEMEX Company. We thank also the Europe Community for the financial support (FEDER Funds).

References

- Hennings, D., Dielectric ceramic material for multilayer capacitors with Ni electrodes. In *CIMTEC 1998 Proceedings K1: IL06*, p. 88.
- Hennings, D., Dielectric materials for sintering in reducing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1637–1642.
- Kishi, H., Mizuno, Y. and Chazono, H., Base metal electrode multilayer ceramic capacitor: past, present and future perspectives. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**, 1–15.
- Hagemann, H. J. and Hennings, D., Reversible weight change acceptor-doped BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**(10), 590–594.
- Albertsen, K., Hennings, D. and Steigelmann, O., Donor/acceptor charge complex formation, the role of firing atmospheres. *J. Electroceram.*, 1998, **2**(3), 193–198.
- Vigreux, C., Deneuve, B., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Effects of acceptor and donor additives on the properties of MgTiO₃ ceramics sintered under reducing atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1681–1684.
- Haussonne, J. M. and Desgardin, G., Dielectric properties of barium titanate-based capacitors with lithium additions, “Dielectric Ceramic”. *Am. Ceram. Soc. Ceram. Trans.*, 1993, **32**, 155–166.
- Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., MgTiO₃ for base metal multilayer ceramic capacitors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1877–1881.
- Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society. CaF₂/MgF₂, no. 4820 vol. 3; BaF₂/MgF₂, no. 1511 vol. 1; CaF₂/MgF₂/LiF, no. 1555 vol. 1; BaF₂/MgF₂/LiF, no. 1552 vol. 1.
- Haussonne, J. M., Type I base-metal electrode multilayer ceramic capacitors. In *Invited Conference at the 106ème Annual Meeting of the American Ceramic Society, Indianapolis, Vol 157*, 2004.
- Han, Y. H., Appleby, J. B. and Smyth, D. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**, 96.



Low temperature sintering of MgTiO_3 with bismuth oxide based additions

Florent Belnou, Jérôme Bernard, David Houivet, Jean-Marie Haussonne*

LUSAC (EA2607), Université de Caen, BP 78, 50130 Cherbourg Octeville, France

Available online 22 April 2005

Abstract

MgTiO_3 is a classical material for type I MLCC. However, its densification temperature is too high to allow co-sintering with copper electrodes. Investigations into low temperature sintering of MgTiO_3 show the complexity of this problem particularly when co-sintering with copper electrodes and thus a reducing atmosphere are involved in the process. Though feasibility of MgTiO_3 /copper MLCC seem to be possible [Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., MgTiO_3 for base metal multilayer ceramic capacitors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1877–1881] studies have pointed out several remaining problems such as sensibility to hygrometry [Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Effect of hygrometry on dielectric materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1509–1511]. Investigations into low temperature sintering of MgTiO_3 are thus still necessary to find a formulation which is not detrimental to dielectric behaviour. Sintering aid capabilities and/or good dielectric properties of bismuth oxide based additives make them good candidate materials to lower MgTiO_3 sintering temperature without altering its final properties. In this study bismuth titanate is either formed in situ by reaction-sintering of Bi_2O_3 – B_2O_3 additives with MgTiO_3 or obtained by pre-calcination of Bi_2O_3 and TiO_2 powders and then added to MgTiO_3 prior to sintering. Bismuth titanate appears as a good sintering aid that allows sintering of MgTiO_3 under 1000 °C. It is however highly sensitive to the nature of the sintering atmosphere, oxidizing or reducing. Dielectric properties of sintered specimens are compatible with type I capacitors applications. © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Sintering; Dielectric Properties; Capacitors; Titanates

1. Introduction

MgTiO_3 is a classical material for type I MLCC. The high and variable and cost of the noble metals, palladium and silver, classically used to form the inner electrodes is a recurrent economic problem. Using non noble metals for these electrodes (for instance copper) could be a solution but would require sintering the capacitors under a reducing atmosphere. This kind of process has been widely investigated with type II multilayer ceramic capacitors but few reports have been published related to the case of type I capacitors. Another way of investigation could lie in trying to get rid of palladium, the main source of economic problems, leading to a partial solution, the use of silver electrodes.

Both solutions have in common the same technological problem. Classical sintering temperatures of MgTiO_3 in air

are around 1350 °C. Sintering in a reducing atmosphere is also possible at 1350 °C: this classically leads to reduction and thus conduction problems but it has been demonstrated that this drawback could be avoided when Ti^{4+} in the B site of the ilmenite structure of MgTiO_3 was substituted with equal atomic amounts of W^{6+} and Mn^{2+} acting as a couple donor/acceptor in the same way as previously stated for type II BaTiO_3 -based compositions.^{1,2} The problem is that this temperature of 1350 °C is totally inadequate for the use of copper or silver electrodes because the low melting points of these metals cause the sintering temperature to be much lower than 1000 °C. It is thus necessary to investigate on the possibility of lowering the sintering temperature of MgTiO_3 .

Recent studies have been devoted to the use of lithium compounds as additives.^{3–5} These additives allow to sinter MgTiO_3 at temperatures lower than 1000 °C, especially when excess magnesium is present in the ilmenite phase. Final dielectric properties are promising but, up to now, stability problems with hygrometry may remain.⁶ The purpose of the present work is to try to find an alternative to this solution by

* Corresponding author. Tel.: +33 2 33 01 42 33; fax: +33 2 33 01 41 35.
E-mail addresses: belnou@chbg.unicaen.fr
(F. Belnou), jm.haussonne.lusac@chbg.unicaen.fr (J.-M. Haussonne).

using bismuth oxide based additives that seem attractive by their sintering aid capabilities (Bi_2O_3 – B_2O_3 eutectic composition and bismuth titanate have a low melting point) and well-known intrinsic dielectric properties (bismuth titanate): boron containing additives have already been tested as sintering aid by other researchers.^{7,9–13}

2. Experimental procedure

MgTiO_3 powder was synthesised by the classical solid-state route. The starting powders (MgO , TiO_2) were mixed together for one hour in water by attrition milling (Dyno Mill KDLA, WAB) using 0.8 mm diameter yttrium stabilised zircon balls (YTZ grinding media TOSOH). We used the same material as the one developed in the previous studies (MgTiO_3 with Mg/Ti atomic ratio = 1.025). The powders were then calcinated in air at 1000 °C during one hour in order to form the ilmenite phase. The phase formation was controlled by X-ray diffraction. The diffraction patterns were collected using a SIEMENS 5005 diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), in the range 15–85° (2θ).

Bismuth oxide based additives were prepared by milling a mix of starting powders (Bi_2O_3 and B_2O_3 or TiO_2) in a planetary agitator (FRITSCH Pulverisette with agate bowl and balls). The first additive was an eutectic composition from the Bi_2O_3 – B_2O_3 phase diagram (80.9 mole% Bi_2O_3 /19.1 mole% B_2O_3). The second additive was a mix of 40 mole% Bi_2O_3 and 60 mole% TiO_2 calcinated in air at 800 °C after milling.

Bismuth oxide based compounds were then added to the pre-calcinated MgTiO_3 and the powders were milled together in a planetary agitator.

The different compositions were pressed at 2000 kg cm^{-2} to obtain disks 10 mm in diameter and around 1.5 mm thick. The disks were fired in air, N_2 or moist N_2 –1 vol.% H_2 reducing atmosphere, with heating and cooling rates of 150 °C h^{-1} and dwell time of 5 h at 960 °C. Densification behavior was studied by dilatometric measurements performed in air or N_2 on a TMA92 SETARAM dilatometer, with heating and cooling rates of 300 °C h^{-1} .

The faces of the disks were metallized using the indium-gallium eutectic. The insulation resistances were measured in a dry atmosphere at 25 °C under a 1 V μm^{-1} dc bias (Sefelec (SIM 1000 A) megohmmeter). Dielectric characterizations at 1 kHz (C and $\tan \delta$) were realised with a RCL meter Fluke PM 6306 between –45 and 145 °C (SECASI hot/cold oven with moisture rate regulated from 0 to 100% for temperatures higher than 10 °C).

3. Results

3.1. MgTiO_3 + Bi_2O_3 – B_2O_3 additives

Fig. 1 compares the dilatometric behaviour of air-sintered samples containing various amounts of additives (1–5 wt.%)

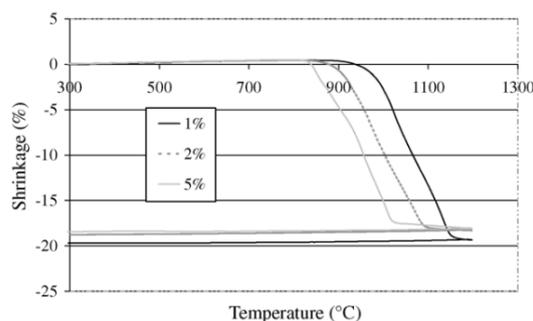


Fig. 1. Dilatometric behaviour of MgTiO_3 1.025 with eutectic additives.

of the eutectic composition 0.809 Bi_2O_3 –0.191 B_2O_3 which melts around 622 °C.⁸ As the quantity of additives increases shrinkage curves are shifted towards much lower temperatures than the typical sintering temperature of pure MgTiO_3 . However, the temperature at which shrinkage begins is different for every formulation and diminishes to 830 °C with 5 wt.% additives.

The best composition (MgTiO_3 1.025 + 5 wt.% eutectic) was sintered in air. XRD measurements of sintered samples reveal that all samples contain MgTiO_3 and an additional phase which is a complex bismuth titanate, probably $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Traces of minor bismuth titanates were also detected but no sign indicated the presence of boron within crystalline phases. Sintered samples are not fully dense as indicated by the micrographs on Fig. 2: many small pores, mainly intragranular, together with empty triple points remain though linear shrinkage is estimated at around 15%. Grains of MgTiO_3 appear in grey, rare white grains are bismuth titanate. Some MgTiO_3 grains are large, more than 20 μm for an average particle size of 3 μm for raw materials which suggests exaggerate grain growth. Many needle-like grains are present throughout the microstructure, mainly close to triple points.

Sintering cycles have been performed under N_2 and moist N_2 –1 vol.% H_2 atmospheres as these conditions could be of great interest for the use of non noble metal electrodes. Samples sintered in moist N_2 –1 vol.% H_2 did not shrink at all.

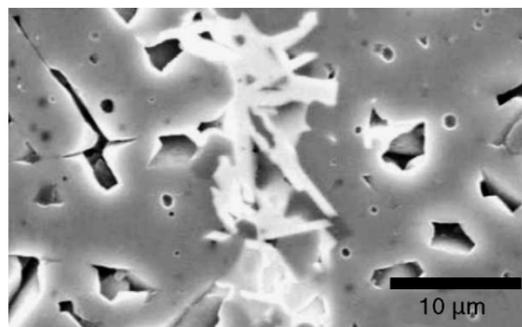


Fig. 2. MgTiO_3 1.025 + 5 wt.% eutectic sintered in air (960 °C × 5 h).

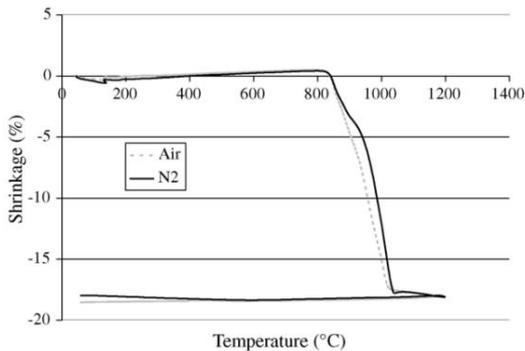


Fig. 3. Effect of atmosphere on dilatometric behaviour of MgTiO_3 1.025 + 5 wt.% eutectic.

Shrinkage of samples sintered in N_2 are intermediate between them and those sintered in air. Only little shrinkage occurs and densification is poor. Fig. 3 shows that dilatometric behaviours of MgTiO_3 1.025 + 5 wt.% eutectic under N_2 and air atmospheres are quite similar but the shrinkage rate slows down around 900 °C in N_2 . XRD experiments indicate that bismuth titanate is not present after sintering under N_2 -1 vol.% H_2 and is in very limited amounts after sintering in N_2 .

The electrical resistivity of the samples sintered in air is higher than $10^{13} \Omega \text{ cm}$ under 5% regulated moisture rate. This value decreases a little but remains higher than $10^{11} \Omega \text{ cm}$ when hygrometry is shifted to 50%. Dielectric properties, permittivity and losses, are close to those of pure MgTiO_3 , respectively around 13 and 0.2%.

3.2. $\text{MgTiO}_3 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ additives

Six and 12 wt.% pre-calcinated bismuth titanate are added to MgTiO_3 1.025. Among these two compositions the first one has exactly the same $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{MgTiO}_3$ ratio as in MgTiO_3 1.025 + 5 wt.% eutectic and this ratio is doubled for the second one.

Dilatometric results show Fig. 4 that this additive also lowers the shrinkage temperature of pure excess magnesium

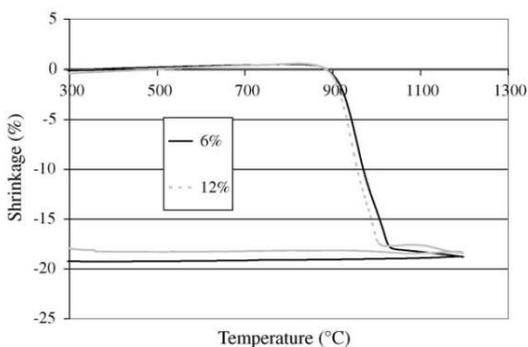


Fig. 4. Dilatometric behaviour of MgTiO_3 1.025 with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ additions.

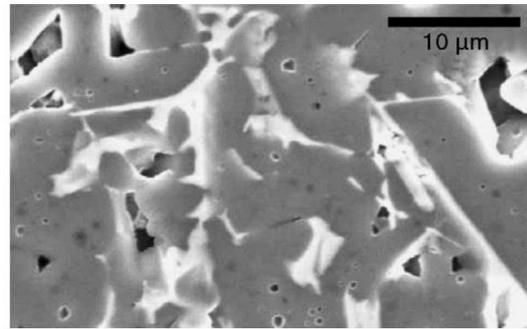


Fig. 5. MgTiO_3 1.025 + 6 wt.% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sintered in air (960 °C × 5 h).

MgTiO_3 . The curves obtained with 6 wt.% bismuth titanate and 5 wt.% eutectic additives are similar but shrinkage rate is higher when bismuth titanate is used. A slightly lower sintering temperature is reached when doubling the quantity of additives: the end of shrinkage occurs at 1000 °C with 12 wt.% titanate, around 30 °C less than with only 6 wt.%.

Some samples have been sintered in air. XRD shows that all samples contain MgTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and some traces of other titanates. Densification seems good though the micrograph Fig. 5 shows a large number of intragranular pores. Also many empty triple points contribute to porosity. Some MgTiO_3 grains are large (even larger than with eutectic additives), especially for 12 wt.% bismuth titanate composition, and many of them have a needle-like shape, especially around triple points. The latter are also more developed when a larger amount of titanate has been used. Second phases seem (white region on the SEM photography Fig. 5) present in higher amounts than with eutectic additives, even for the 6 wt.% composition.

Sintering was performed with the 6 wt.% bismuth titanate composition in N_2 and N_2 -1 vol.% H_2 . Both atmospheres do not lead to any densification. This is illustrated in Fig. 6, which compares shrinkage curves obtained in air and N_2 for this composition. Under N_2 atmosphere, the curve is shifted towards higher temperatures: shrinkage starts around 900 °C in opposition with 850 °C in air, and it stops at almost 1200 °C

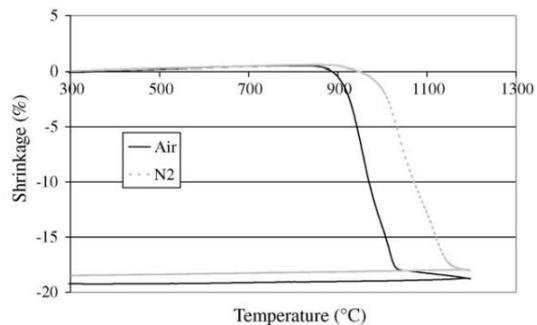


Fig. 6. Effect of atmosphere on dilatometric behaviour of MgTiO_3 1.025 + 6 wt.% $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

instead of 1030 °C. XRD measurements show that the samples sintered in air contain MgTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂ plus other titanates while no titanate is present after sintering in N₂. Pre-calcination of bismuth titanate has been performed in N₂–1 vol.% H₂. While in air the calcinated powder is almost pure Bi₄Ti₃O₁₂ (with traces of excess Bi₂O₃), in N₂–1 vol.% H₂ only traces of Bi₄Ti₃O₁₂ are detected with Bi₂O₃ and TiO₂ as major phases.

Samples sintered in air have been electrically tested. Resistivities are higher than 10¹³ Ω cm under dry atmosphere (5% moisture). These values decrease with hygrometry but remain higher than 10¹¹ Ω cm in 50% moisture for 12 wt.% bismuth titanate additions: the 6 wt.% composition is more sensitive to hygrometry. Permittivities are respectively around 15 and 12, and dielectric losses are around 0.2%.

4. Discussion and conclusions

The sintering behaviour of MgTiO₃ with bismuth oxide based additives is very different from what was observed when Li compounds were used. Here it is unlikely that foreign atoms will enter the ilmenite structure of MgTiO₃. Boron cannot substitute with Mg or Ti in A or B site because it cannot get the SIX coordinence. Bismuth ion is too large (1.02 Å) when having the 6 coordinence compared to Mg²⁺ (0.72 Å) or Ti⁴⁺ (0.605 Å): substitution with bismuth thus seems difficult consider. So shrinkage occurs at a lower temperature only because of the presence of a secondary phase that makes sintering easier. For every composition, the presence of Bi₄Ti₃O₁₂, pre-calcinated or formed in situ, leads to low temperature sintering of MgTiO₃. When this phase is lacking, densification is not enhanced. Lower densification kinetics with eutectic additives (for equivalent Bi₂O₃/MgTiO₃ ratio) is probably due to the fact that both the formation of bismuth titanate and its action as a sintering aid occur in the same temperature range. This densifying effect occurs at a temperature lower than the melting temperature of Bi₄Ti₃O₁₂: it is thus not due to the appearance of a liquid phase, but probably to the improvement of diffusion mechanisms as the secondary phase is to melt. This is supported by the fact that most MgTiO₃ grains are equiaxed while those close to empty triple points have a needle-like shape: these triple points could be the result of the leaving of the second phase, so grains could have grown as needles at the contact of bismuth titanate which strongly recalls phenomena like liquid or viscous phase sintering.

The formation of bismuth titanate seems very favourable in air. The added Bi₂O₃–B₂O₃ eutectic is supposed to melt around 622 °C. But, if this happens, it does not lead to shrinkage as shown on dilatometric curves: shrinkage only begins around 830 °C, temperature which is close to the one observed with bismuth titanate additives. Bismuth titanate is detected after sintering on eutectic containing compositions and we have not observed the presence of any boron glass in the samples. This strongly suggests that, even if the eutectic melts, it is very transitive and its stability is competitive with

the reaction of Bi₂O₃ and MgTiO₃ to form bismuth titanate. It could also be possible that only the melting behaviour of Bi₂O₃–B₂O₃ additives allows or enhances this reaction.

Bismuth titanate appears to be particularly sensitive to atmosphere. It does not form under neutral or slightly reducing atmosphere and, if previously synthesized, it disappears from the system. It is not very clear whether this disappearance is due to decomposition or migration to the surface and evaporation. The decomposition hypothesis does not seem to be valid as neither Bi₂O₃ nor TiO₂ are found in the samples after sintering. But also, if migration/evaporation occurs, why is it not the case in air? What is the role of atmosphere in this process? Perhaps because both processes are combined, decomposition (or non-formation) of bismuth titanate comes first. Further investigations are needed to clarify this point.

Dielectric properties are close to those of pure MgTiO₃ for every composition and are typical of type I capacitors. The chosen additives are thus not detrimental. The obtained samples are even less sensitive to hygrometry than those containing lithium salts.

Acknowledgments

The results presented here were obtained with the support of TEMEX Company. We thank also the European Community for the financial support (FEDER Funds) and Ms Christelle Bonnemains for her useful technical help.

References

- Albertsen, K., Hennings, D. and Steigelmann, O., Donor/acceptor charge complex formation, the role of firing atmospheres. *J. Electroceram.*, 1998, **2**(3), 193–198.
- Vigreux, C., Deneuve, B., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Effects of acceptor and donor additives on the properties of MgTiO₃ ceramics sintered under reducing atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**, 1681–1684.
- Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., MgTiO₃ for base metal multilayer ceramic capacitors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1877–1881.
- Bernard, J., Belnou, F., Houivet, D., and Haussonne, J. M., *Dielectric properties of MgTiO₃ sintered at a low temperature with fluorine containing additives*, this conference.
- Bernard, J., Houivet, D., Haussonne, J. M., Pollet, M., Roulland, F., and Mariné, S., Type I basemetal electrode multilayer ceramic capacitors. In: *ACS Annual Meeting, Symposium 18 (invited paper)*, Indianapolis, April 19–21, 2004, *Ceram. Trans.* 2005, **157**, 291–310.
- Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J. M., Effect of hygrometry on dielectric materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1509–1511.
- Jantunen, H., Rautioaho, R., Uusimäki, A. and Leppävuori, S., Composition of MgTiO₃–CaTiO₃ ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 2331–2336.
- Levin, E. M. and McDaniel, C. L., System Bi₂O₃–B₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45**, 355–360.
- Ichinose, N., et al. Effect of additives on microwave dielectric properties in low-temperature firing (Mg–Ca)TiO₃ based ceramics. *Ferroelectrics*, 1997, **201**(1–4), 255–262.

10. Jantunen, H., Rautioaho, R., Uusimäki, A., Leppavuori, S., Preparing low-loss low temperature cofired ceramic material without glass addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(11), 2855–2857.
11. Jantunen, H., Uusimäki, A., Rautioaho, R., Leppavuori, S., Temperature coefficient of microwave resonance frequency of a low-temperature cofired ceramic(ltcc) system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(3), 697–699.
12. Huang, C. L., Pan, C. L., Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ceramics using bismuth addition. *J. Jpn. Appl. Phys. Part 1*, 2002, **41**(2A), 707–711.
13. Huang, C. L., Pan, C. L., Yu, C. C., Shen, J. S., Low fireable $0.95\text{MgTiO}_3-0.05\text{CaTiO}_3$ microwave dielectric properties. *Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**(2), 149–151.

IV Développement de capteurs d'humidité céramique :

Nous avons envisagé des études sur des capteurs d'humidité, suite aux constatations que beaucoup de compositions pour condensateurs étaient sensibles à l'humidité et n'était pas qualifiés suite à des tests en chaleur humide. Les capteurs d'humidité que nous allons développer dérivent des compositions à base de $\text{MgTiO}_3+\text{LiF}$ étudiées et présentées précédemment. Nous nous intéressons exclusivement aux propriétés de surface de céramiques diélectriques denses.

Les mesures sont réalisées sur des motifs en forme de deux peignes imbriqués, sérigraphiés sur la surface des céramiques. Les caractérisations menées en courant continu et alternatif indiquent une bonne sensibilité du matériau tant du point de vue de ses propriétés résistives que capacitives. Cette évolution de la résistivité et de la capacité est de plus réversible et semble présenter une cinétique de réponse très rapide pour des taux d'humidité croissants et décroissants. Une influence de la fréquence lors des mesures sous champ alternatif a été mise en évidence. Des tests de longue exposition à des forts taux d'hygrométrie indiquent une certaine saturation de la céramique par les molécules d'eau qui se traduit par une perte de sensibilité aux variations d'hygrométrie postérieures. Ce phénomène est néanmoins réversible et un simple chauffage à environ 100°C permet de régénérer l'échantillon. L'origine de ce phénomène a fait l'objet d'investigations notamment par spectrométrie d'absorption atomique, par spectrométrie infra rouge et par l'analyse par microscopie électronique en transmission des phases cristallines présentes en surface de l'échantillon.

Ces investigations ont montré la formation d'une phase cristalline en surface des céramiques. Cette phase se révèle être de structure cubique face centrée et semble correspondre à la formulation $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. La synthèse de cette phase a donc été étudiée par différentes voies et à partir de différents précurseurs. Montrant ainsi une influence sur la structure et les propriétés de cette phase.

Ces travaux sont détaillés dans les trois publications présentées ci-après.

Perspectives :

Les travaux à venir portent sur l'approfondissement de la connaissance de ce nouveau matériau $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$, mais également sur le développement de capteurs d'humidité contenant cette phase. Différentes voies de réalisation de capteurs fiables sont à l'étude, notamment la fabrication par procédés en couches épaisses. En effet les premiers essais réalisés de dépôts en couches épaisses semblent montrer que les composants réalisés présentent une plus grande sensibilité à l'humidité que les capteurs massifs. Nous sommes engagés dans ce sujet dans le cadre du CPER GR²TC jusqu'en 2013.

Pour continuer dans cette voie d'étude et caractériser les capteurs que nous réalisons, un banc spécifique à la mesure du temps de réponse des capteurs d'humidité a été développé et validé. Il nous reste maintenant à réaliser les mesures de temps de réponses des différentes compositions étudiées pouvant convenir à la fabrication de capteurs d'humidité et étudier la sélectivité de nos capteurs.

Effect of hygrometry on dielectric materials

J. Bernard*, D. Houivet, J. El fallah, J.-M. Haussonne

Laboratoire des Sciences Appliquées de Cherbourg (EA 2607, Université de Caen Basse Normandie), LUSAC, Site Universitaire de Cherbourg, BP 78-50130 Octeville, France

Abstract

We have investigated the electrical properties of sintered disks elaborated from different type I and type II dielectric compositions by measurement of their insulation resistance versus the moisture content in air. The insulation resistance of the disks can reach values such as 10^{13} ohm when measured in dry air and 10^8 ohm when measured in a wet atmosphere. This behaviour may be due to reversible surface reactions occurring at the surface of the dense ceramics.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: BaTiO₃ and titanates; Electrical properties; Humidity

1. Introduction

When studying dielectric materials for ceramic multilayer capacitors, it is currently admitted that an easy way consists of forming disks from powders, and then sinter these disks and study the dielectric and electric behavior of the densified ceramics.

Making such investigations when developing new materials, we noticed a high sensitivity of the measured insulation resistance of such disks on the moisture rate of air. So, we investigated on the insulation resistance of different type I and type II dielectric compositions for multilayer ceramic capacitor measured on disks in various moisture contents in air.

2. Experimental

All studied materials, the characteristics of which are reported in Table 1, except the I-6 one, are ceramic powders developed and effectively used for multilayer ceramic capacitors production. All type I are NPO, and all type II are either X7R or X7P materials. The type I MgTiO₃-based material noted I-6 is more precisely described elsewhere.¹ Mixed with lithium fluoride, it can be sintered at 1000 °C in a reducing atmosphere

together with copper electrodes. Main constituent and minor constituents present in these materials after sintering have been identified both by X-ray diffraction (Siemens D5005 diffractometer) and EDS (SEM HITACHI S-2460-N and OXFORD Link Isis).

Except for the I-6 one, all these materials were pressed into 10 mm diameter and approximately 1.5 mm thick disks and sintered in oxygen at a temperature previously determined by dilatometry. I-6 material was pressed into both a 10 mm diameter and a 50 mm diameter one and sintered at 1000 °C in a wet N₂+1%H₂ atmosphere. After sintering, they were metallized with an In-Ga alloy except the two I-6 disks that was painted with a copper-based ink fired at 900 °C in a wet N₂+1%H₂ atmosphere. Insulating resistance measurements were made in an oven (SECASI hot/cold oven SLH 100/70 with moisture rate regulated from 0 to 100% for temperatures higher than 10 °C), at 25 °C, with the moisture rate in air regulated from 10 to 70% (step of 10%, equilibration time of 30 min). We used a megohmmeter (SEFELEC sim 1000 A) for these measurements with a DC bias varying from 5 to 1500 V. Bias was applied some minutes before every measurement that was carried out only when stabilization occurred.

3. Experimental results

Fig. 1 shows the variation of the resistivity versus moisture rate in air at 25 °C for the different 10 mm

* Corresponding author. Tel.: +33-02-33-01-42-33; fax: +33-02-33-01-41-35.

E-mail address: bernard@chbg.unicaen.fr (J. Bernard).

Table 1
Different studied dielectric materials

Reference	Sintering temperature (°C)	Dielectric constant	Main constituent present after sintering	Minor constituents present after sintering
I-1	1100	35	BaNd ₂ Ti ₅ O ₁₄	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
I-2	1100	29	BaNd ₂ Ti ₅ O ₁₄	MgTiO ₃
I-3	1100	20	BaNd ₂ Ti ₅ O ₁₄	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ + Nd ₂ Ti ₄ O ₁₁
I-4	1350	15	MgTiO ₃	Mg ₂ SiO ₄
I-5	1125	23	MgTiO ₃	CaTiO ₃ -
I-6	1000 °C N ₂ /H ₂	17	MgTiO ₃ “Li doped”	–
II-1	1100	3000	BaTiO ₃	BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅
II-2	1250	2500	BaTiO ₃	–
II-3	1100	2500	BaTiO ₃	Unidentified, Bi-containing

ceramic disks when a 1 V μm⁻¹ DC bias is applied. Depending on every composition, resistivities fall down with 10 to the power of 2 to 5 drop values when humidity climbs up from 10 to 70%. For each ceramic disk, this phenomenon seems reproducible and occurs in each composition. Furthermore, all type I materials are characterized by curves which concavity is turned up while all type II materials show curves with their concavity turned down. This is only a simple statement of act, we do not suggest any explanation for this particular behavior.

This phenomenon seems highly fast, as it was impossible for us to estimate any delay between the change of moister content in air and the resistivity measurement. This observation does not allow us to consider any volume transformation of the material but exclusively a surface modification. So, we investigated further the surface behavior of the dielectric ceramics. Classically, when considering a conductor or a resistance screen printed on a surface, the easy concept to calculate the electrical resistance is the resistance by square. Let us consider Fig. 2 the outline of an electrical conductor or resistance with a length *L*, a width *l* and a thickness *e*. If ρ is the electrical resistivity, its resistance can be calculated as

$$R = \rho \frac{L}{l \cdot e} = \frac{\rho L}{e l}$$

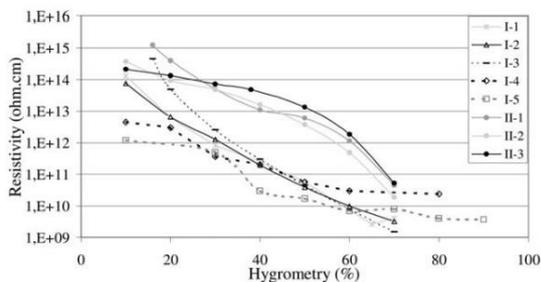


Fig. 1. Resistivity of the different ceramics at room temperature (25 °C) versus moisture content in air, DC bias 1V μm⁻¹.

where $\frac{\rho}{e}$ is called the resistance by square R/\square . It is then easy to get directly the value of the resistance of a conductor or an electrical resistance by multiplying R/\square by the number of squares. For example, if the length of the resistance outlined Fig. 2 is twice its width, so two squares can be defined on it. The value of its resistance is thus 2* R/\square .

We focused thus our attention to the I-6 material, with the copper electrodes designed as schematized on Fig. 3. With such a geometry, the measured resistance gives directly the R/\square value of the surface resistivity. Fig. 4 shows the measurement made at 25 °C with a DC bias equal to 1 V μm⁻¹ between the two electrodes. The behavior is exactly the same as the one of the type I materials reported Fig. 1 related to measurements made on disks with a DC bias equal to 1 V μm⁻¹. This is a second evidence of a surface phenomenon.

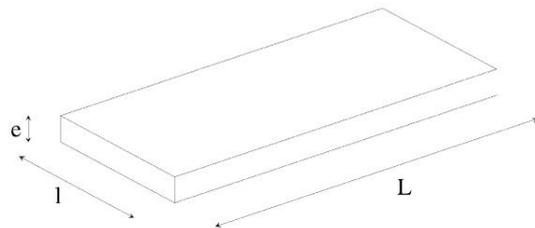


Fig. 2. Outline of a screen-printed resistance or conductor.

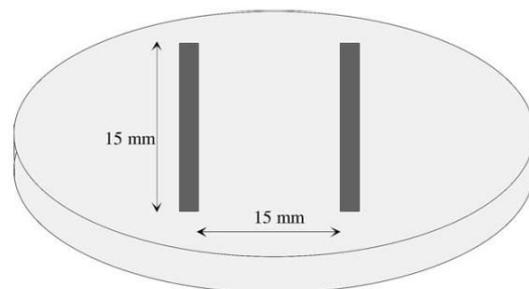


Fig. 3. Schedule of the electrodes screen-printed on the 50 mm disk.

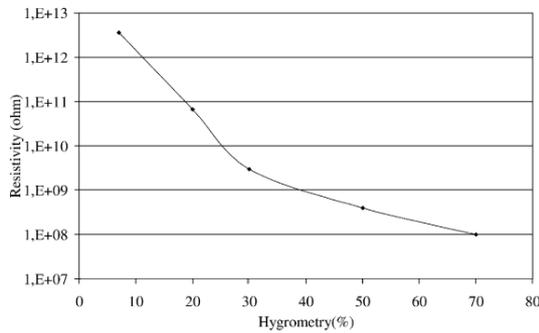


Fig. 4. R/\square versus moisture rate measured on surface of the 50 mm $MgTiO_3$ Li doped disk for a DC bias = $1V \mu m^{-1}$.

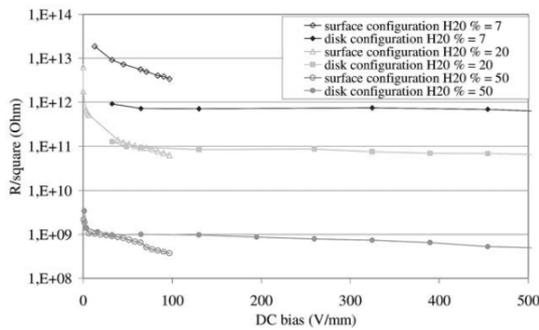


Fig. 5. Resistance by square measured on both disk and surface versus DC bias.

The problem is now to be able to appreciate the bulk resistivity of the material and differentiate it from the surface resistivity. The idea consists of considering (1) the configuration of two electrodes printed on the same surface of a dielectric material that permits the measurement of a pure surface conduction, and (2) the disk configuration that can be assimilated to two resistances in parallel, one consisting of the bulk of the material and the other one of the side of the disk that is a pure surface resistance.

We have made resistance measurements on both the disk configuration and the surface configuration of the same $MgTiO_3$ material and calculated the resistance by square in each case, considering then the disk composed of a perfect isolating material with some surface conduction. Fig. 5 shows, for three different moisture rates, the so calculated R/\square versus the DC bias.

It is noteworthy that, for the two 20 and 50% rates, the behaviors observed on the disk and on the surface configuration are quite similar. For these rates, the value of the surface resistance of the disk is much lower

then the bulk resistance, and, thus, the bulk resistance can be neglected. This point is far to be true when the moisture rate is low ($<10\%$). In that particular case, surface resistance is high and of the same magnitude of the bulk one. If we admit that, for this paraelectric material, the value of the bulk resistivity is independent of the DC bias, we can deduce the value of the resistance by square of its surface for a $100 V/mm$ DC bias from the resistance measurement made on the disk. The so calculated R/\square value is $2.24.10^{12} \Omega$, that is not far from $3.36.10^{12} \Omega$ directly measured with the surface configuration.

4. Conclusion

The surface conduction of dielectric materials seems to be a general behavior, particularly perceptible when characterizing dielectric materials for ceramic multilayer capacitors. Although we have not gone into too much details relatively to the slight difference of behavior observed between the type I and II dielectric materials, it seems evident that the surface conduction is due to adsorption of H_2O molecules on the surface of the dielectric materials.

A first and direct consequence of these observations is that, if insulation resistance measurements of a capacitor are made in a non-dried atmosphere, there is the risk that the measurement does not characterize the dielectric material but only its surface resistance. An estimation of the bulk resistivity can only be made with two measurements carried out in a low moisture containing atmosphere with both disk and surface configurations.

A second consequence of the existence of the surface conduction is that, when an electric field is applied to a ceramic capacitor, some materials transport can occur, especially materials coming from the electrodes of the capacitor, leading to the appearance of an undesirable leakage current. Furthermore, electrolytic processes can occur as well. These diffusion behaviors can be accelerated by temperature and, as we saw it, by moisture rate. This leads naturally to understanding the importance of the life accelerating life test so-called humid heat test.

References

1. Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J-M., $MgTiO_3$ for base metal multilayer ceramic capacitors. *Electroceramics VIII, Rome, 25/28 aout, 2002.*



Surface resistance and sensitivity to hygrometry of various ceramic compositions for multilayer capacitors

Jérôme Bernard*, David Houivet, Jean-Marie Haussonne

LUSAC (EA 2607), Université de Caen, BP 78, 50130 Cherbourg Octeville, France

Available online 14 April 2005

Abstract

Developing new dielectric compositions for multilayer ceramic capacitors, the authors of this work have observed an influence of hygrometry on the insulation resistance behavior of some of them. The swiftness of the phenomenon let us suppose a surface mechanism. Prompted by these observations, we have investigated the sensitivity of various conventional ceramic compositions to hygrometry by measuring their surface resistance versus the moisture rate in air. The studied materials are formulations for type I and type II ceramic capacitors. In order to understand some breakdown phenomena in ceramic multilayer capacitors, we have also investigated the influence of the screen printed electrodes composition.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Capacitors; Dielectric properties; Sintering; Titanates; Halides

1. Introduction

Dielectric formulation used in multilayer ceramics capacitors must not be sensitive to the moisture rate in air.¹ One aspect of the sensitivity to humidity is the decrease of insulation resistance of the dielectric with the increasing rate of hygrometry. This sensibility to hygrometry can lead to major degradation when capacitors work under electric field particularly during the humid heat test. During this test breakdown phenomena, such as matter transport can take place into the dielectric. This transport of matter can come from the dielectric but also from the electrodes. In that case, short circuit can occur between electrodes leading to the final degradation of the component. This points out the importance of the electrode nature.

Developing new dielectric composition for ceramics multilayer capacitors, we have observed a very rapid evolution of the insulation resistance correlated to variations of hygrometry. In order to know if our dielectric is too sensitive to humidity, we have compared the sensitivity of our dielectric to those of commercial compositions.

2. Experimental procedure

The dielectric studied materials are NPO for the type I and X7R for the type II. The detail of their composition is given in Table 1.

All these compositions are commercial and reliable dielectrics only the I-4 composition was synthesized by us. The MgTiO₃ powders were synthesized by the classical solid-state route. The starting powders (MgO, TiO₂) were mixed together for 1 h in water by attrition milling (Dyno Mill KDLA, BACHOFEN, Switzerland) using 0.8 mm diameter yttrium stabilised zircon balls (YTZ grinding media TOSOH). The powders were then calcined in air at 1000 °C during 1 h in order to form the ilmenite phase. The phase formation was controlled by X-ray diffraction. The diffraction patterns were collected using a SIEMENS 5005 diffractometer with Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), in the range 15–85° (2 θ). After calcination lithium fluoride was added and the powders were milled in a planetary agitator (Pulverisette FRITCH with agate bowl and balls). Densification behavior was studied by dilatometric measurements performed only in air on a TMA92 SETARAM dilatometer, with heating and cooling rates of 300 °C h⁻¹.

The different compositions were pressed at 2000 kg cm⁻² to obtain disks 50 mm in diameter and around 1 mm thick. The disks were fired in air, with heating and cooling rates of

* Corresponding author. Tel.: +33 2 33014233; fax: +33 2 33014135.
E-mail address: bernard@chbg.unicaen.fr (J. Bernard).

Table 1
Description of the studied dielectric compositions

Reference	Sintering temperature (°C)	Dielectric constant	Main constituent	Minor constituents present after sintering
I-1	1100	110	BaTiO ₃	Pb, Bi, Nd
I-2	1100	80	BaTiO ₃	Pb, Bi, Nd, Ca
I-3	960	20	ZnTiO ₃	Mg, Ca, Ba
I-4	950	17	MgTiO ₃ "Li doped"	–
II-1	1100	3000	BaTiO ₃	–
II-2	1140	2500	BaTiO ₃	Pb, Bi, B
II-3	1115	2000	BaTiO ₃	Unidentified

150 °C h⁻¹ and dwell time of 1 h at the temperature given by the manufacturer (see Table 1 for details).

After sintering a motif was silk-screen printed on the surface of the samples in order to obtain the following outline.

The length of the electrodes is 16 mm for 1 mm width and the space between two electrodes 1 mm. Two metals were used, gold and silver. After screen-printing, the samples were calcined at 850 °C for 15 min with a heating and cooling rate of 300 °C h⁻¹ in air. This geometry of inter digitated electrode allows to divide the surface resistance. It corresponds to 10 resistances in parallel and so the equivalent resistance is divided. The insulation resistances were measured under various hygrometry rates with a Sefelec (SIM 1000 A) megohmmeter. Temperature and hygrometry were regulated with a SECASI hot/cold oven. Measurements were done with the same equilibrium time for each rate of hygrometry, 15 min.

3. Results

As shown in Figs. 1 and 2 the surface resistances of all dielectric compositions (type I and II) decrease with the increasing of humidity rate. Even if these results are given in resistance and not in resistivity, the design of the electrode is the same for each sample, so results can be compared (Fig. 3).

No differences between type I and II can be observed. For all compositions surface resistances fall down for 10¹⁴ ohm

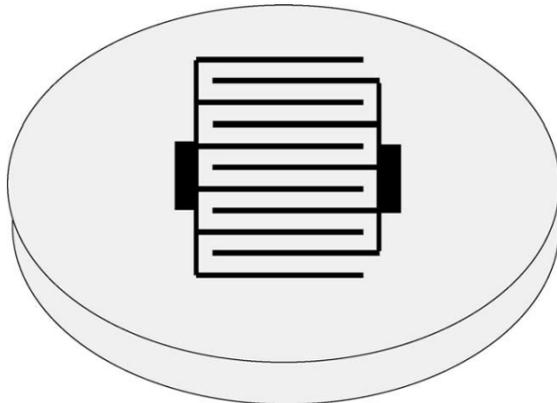


Fig. 1. Scheme of the screenprinted electrodes.

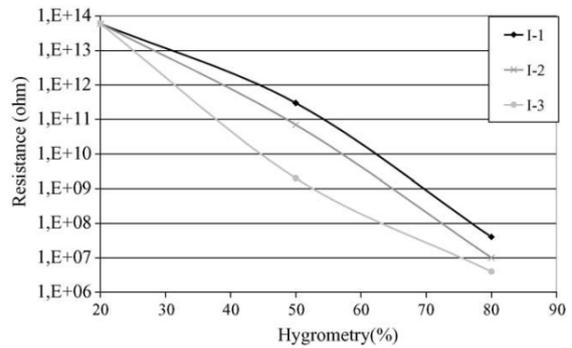


Fig. 2. Insulation resistances of type I dielectric composition vs. moisture rate in air at 25 °C.

to around 10⁸ ohm. Only one composition does not reach the 10¹⁴ ohm in dry atmosphere. These measurements do not mean that all studied dielectric compositions have the same behavior towards hygrometry because response times can be different but are not studied here. However, but it show that most dielectric ceramics are sensitive to hygrometry. This phenomenon also occurs in the formulation based on MgTiO₃ with lithium salt developed by us (Fig. 4).

This point is not surprising if we consider the mechanisms of water adsorption on oxides exposed by E.Traversa.²

The influence of the electrode can be neglected, if we try to understand the degradation during the humid heat test.

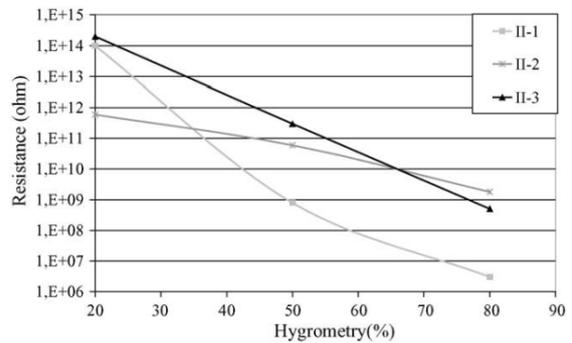


Fig. 3. Insulation resistances of type II dielectric composition vs. moisture rate in air at 25 °C.

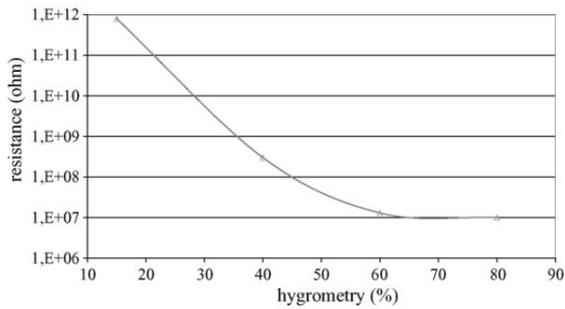


Fig. 4. Insulation resistances of MgTiO₃ + LiF vs. moisture rate in air at 25 °C.

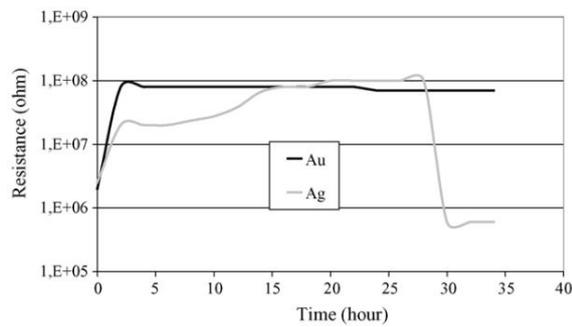


Fig. 5. Evolution of the insulation resistance vs. time at 40 °C and 80% of relative hygrometry.

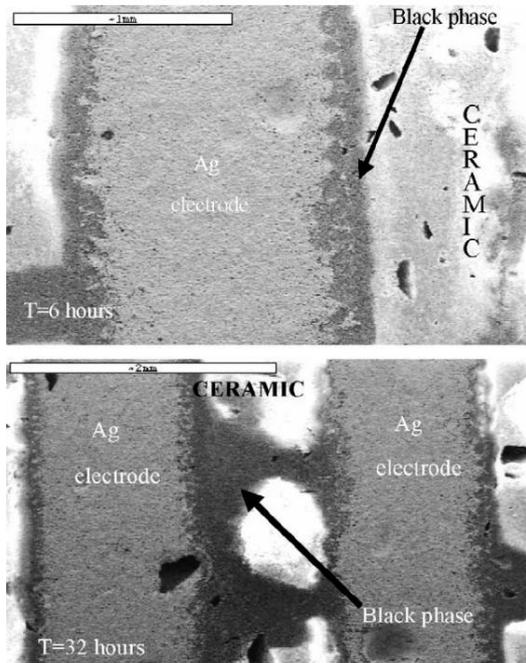


Fig. 6. SEM micrography of the sample with silver electrodes after 6 h and 32 h of test.

Some oxidation phenomena can occur and migration inside the ceramics can take place.³ Today the ceramic capacitors industry tends to use pure silver inner electrodes. However, silver is well known to diffuse under electric fields. This diffusion can be modified during humid heat tests by oxidation phenomena. In order to investigate the electrode nature effect we have screen play the interdigitated electrodes with two different metals: gold and silver on the I-3 dielectric.

We have recorded the insulation resistance under 40 °C and 80% relative hygrometry during 34 h. It appears that initially resistance increase for both silver and gold electrodes. For 30 h, the insulation resistance keep quite constant, but suddenly the resistance of the sample with silver electrodes falls from 10⁹ to 6 × 10⁵ ohm. The sample with gold electrodes does not present the same phenomenon (Fig. 5).

The positive electrode of the silver sample is black and seems to diffuse at the surface of the ceramic. The same experiment was done once again and SEM investigations were realised during the experiment. These investigations show clearly the blackish phase extension in the ceramic (Fig. 6).

When the fall of insulation resistance takes place, blackish phase is continuous between the electrodes. EDS analysis revealed that this phase contains silver.

4. Discussion and conclusions

We can exclude that the black phase is silver metal because in that case the sample will be in short circuit and insulation resistance will be lower than the one we have measured (10⁵ ohm). The phase aspect, and the polarity of the electrode (+) where the phenomenon starts lead us to think of silver oxide. This point is correlated by the fact that the electrodes do not turn black when the same experiment is done in dry atmosphere (5% relative hygrometry). So, even if in multilayer ceramic capacitors inner electrodes are not exposed directly to humidity, pure silver seems to be too easily oxidable to pass the humid heat test. We have tried not to use pure silver anymore but an alloy of silver and paladium. The phenomenon of oxidation seems to occur once again but not so quickly as for pure silver. It is possible that for a long time of exposure under heat and humidity the same breakdown phenomena occurs as for pure silver. So it seems more reasonable to introduce some paladium in silver electrodes considering the humid heat test.

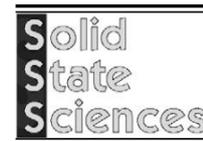
References

- Bernard, J., Houivet, D., El Fallah, J. and Haussonne, J.-M., Effect of hygrometry on dielectric materials. *J. European Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1509–1511.
- Traversa, E., Ceramic sensors for humidity detection: the state of the art and future developments. *Sens. Actuators B*, 1995, **23**, 135–156.
- Qu, W., Effect of electrode materials on the sensitive properties of the thick-film ceramic humidity sensor. *Solid State Ionics*, 1996, **83**(3-4), 257–262.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Solid State Sciences 8 (2006) 598–605

www.elsevier.com/locate/ssscie

Evidence of the formation of a new rock-salt type compound $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ and of its role on the properties of the Li doped MgTiO_3

J. Bernard^{a,*}, D. Houivet^a, M. Hervieu^b, J.M. Haussonne^a^a LUSAC (EA 2607), Université de Caen, BP 78, 50130 Cherbourg Octeville, France^b CRISMAT Laboratory, ENSICAEN (UMR 6508), 6 bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

Received 7 November 2005; accepted 19 January 2006

Available online 20 March 2006

Abstract

This work deals with the sintering of MgTiO_3 in presence of Lithium salt and more precisely with lithium halide. These last sintering agents lead to the formation of a new rock-salt type structure $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. This new phase was synthesized by a classical solid-state route and their electric and dielectric properties were characterized. The formed material is a type I dielectric material with a permittivity close to 12 with dielectric losses inferior to 0.3% in the range of -50 to 150 °C. X-ray diffraction and investigation by TEM were also performed. The influences of the formation of this new phase on the properties of MgTiO_3 are described here.

© 2006 Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: Dielectric material; $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$; Rock-salt structure; MgTiO_3 ; Hygrometry

1. Introduction

Dielectrics materials based on magnesium titanate MgTiO_3 (ilmenite structure) are currently used in the fabrication of type I ceramic capacitors. The sintering temperature of such ceramics is close to 1350 °C but it can be lowered when a lithium salt is added [3]. As mentioned in previous studies the densification of MgTiO_3 ceramics with Li compounds addition can lead to the formation of a non-referenced phase. We have investigated on the formation of this phase and the consequent modifications on the magnesium titanate properties.

2. Experimental procedure

MgTiO_3 powder with stoichiometry $\text{Mg}/\text{Ti} = 1.025$ was synthesised by the classical solid-state route [1]. The starting powders (MgO Cerac 99%, TiO_2 Prolabo 99%) were mixed together for one hour in demineralised water by attrition milling (Dyno Mill KDLA, BACHOFEN, Switzerland) using 0.8 mm

diameter yttrium stabilised zircon balls (YTZ grinding media TOSOH). The powders were then calcined in air at 1000 °C for one hour in order to form the ilmenite phase. The phase formation was controlled by X-ray diffraction. The diffraction patterns were collected using a SIEMENS D 5005 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405$ Å), in the range 15 – 85° (2θ). After calcinations, various lithium salts LiF , LiCl , Li_2CO_3 and LiNO_3 were added and the powders were milled in a planetary agitator (Pulverisette FRITCH with agate bowl and balls). The amount of lithium compound corresponds to 8.24 at% Li addition.

The different compositions were pressed at 2000 kg cm^{-2} to obtain disks 25 mm in diameter and around 2 mm thick. Densification behaviour were studied by dilatometric measurements performed in air on TMA92 SETARAM dilatometer, with 300 °C h^{-1} heating and cooling rates. The disks were fired in air at different temperatures, with 150 °C h^{-1} heating and cooling rates and one hour dwell time.

After sintering, a design was screen printed (gold ink) on the surface of the samples in order to obtain the following outline (Fig. 1). The length of the electrodes is 16 mm for 1 mm width, the space between two electrodes 1 mm. After screen-printing, the samples were calcined at 850 °C in air for 15 minutes with heating and cooling rates of 400 °C h^{-1} . The di-

* Corresponding author. Tel.: (+33)(0)233014233; fax: (+33)(0)233014135.

E-mail addresses: jerome.bernard@chbg.unicaen.fr (J. Bernard), david.houivet@chbg.unicaen.fr (D. Houivet), maryvonne.hervieu@ensicaen.fr (M. Hervieu), jm.haussonne.lusac@chbg.unicaen.fr (J.M. Haussonne).

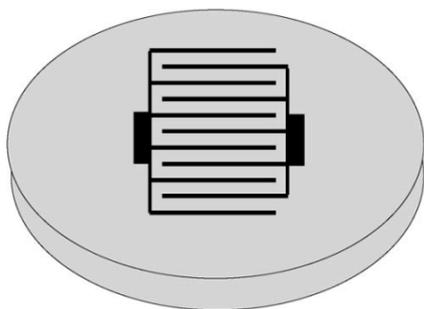


Fig. 1. Scheme of the screen-printed electrodes.

electric and electrical properties of surfaces were characterised by measuring the dependence of capacitance and insulation resistance with the moisture rate in air. The insulation resistances were measured under a 1 V mm^{-1} DC bias (Sefelec (SIM 1000 A) megohmmeter) and dielectric characterizations (C and $\tan \delta$) were performed with a RCL meter Fluke PM 6306 in a SECASI hot/cold oven with moisture rate regulated from 0 to 100% for temperatures higher than 10°C .

The samples for transmission electron microscopy study were prepared by scraping the surface layer of samples. The grains were dispersed in alcohol and deposited on a holey carbon film supported by a copper grid. The electron diffraction study was carried out with a JEOL 200CX electron microscope fitted with a tilt-rotation sample holder (tilt of $\pm 60^\circ$) and equipped with a KEVEX energy dispersive spectroscopy (EDS) analyser. Numerous grains of each of the samples was characterized and analysed. The reconstruction of the reciprocal space was carried out by tilting around the crystallographic axes.

3. Results

Dilatometric measurements [2] (Fig. 2) show different behaviours between disks sintered with a lithium halide addition such as LiF or LiCl and disks sintered with a lithium “oxide” addition such as LiNO_3 or Li_2CO_3 .

The addition of lithium halide permits to lower the sintering temperature of MgTiO_3 , from 1350°C respectively to 950°C and 1250°C for LiF and LiCl. When sintered with lithium oxide, densification begins at a lower temperature than for pure MgTiO_3 but a slowdown in densification rate occurs around 1100°C blocking so the densification. These mixtures were sintered at two temperatures: first at the one corresponding to the maximum of densification and secondly at 950°C .

Thêta-2-thêta X-ray diffraction analysis on samples sintered at 950°C point out Fig. 3 the existence of a secondary non referenced phase (noted ϕ) present when the material is sintered with a lithium halide addition, either LiF or LiCl, and never when sintered with lithium “oxide” (starting from carbonates or nitrates as precursors). This point seems to be correlated with the sintering behaviour described in a previous paper [3] and to the low densification temperature of magnesium titanate sintered in presence of a lithium halide.

This ϕ phase is characterized by two very intense diffraction peaks (see stars in Fig. 3) at $d_{hkl} = 0.878$ and 1.466 \AA and seems to form more easily when LiF is added. When sintered at full densification temperature the formulations with LiCl, LiNO_3 and Li_2CO_3 are characterized by the formation of another new phase with a diffraction pattern close to the one of the spinel Mg_2TiO_4 (jcpdf n° 25-1157) and phase ϕ is not any more detected in the case of LiCl. The detected phases after sintering at the temperature corresponding to full densification are reported in Table 1.

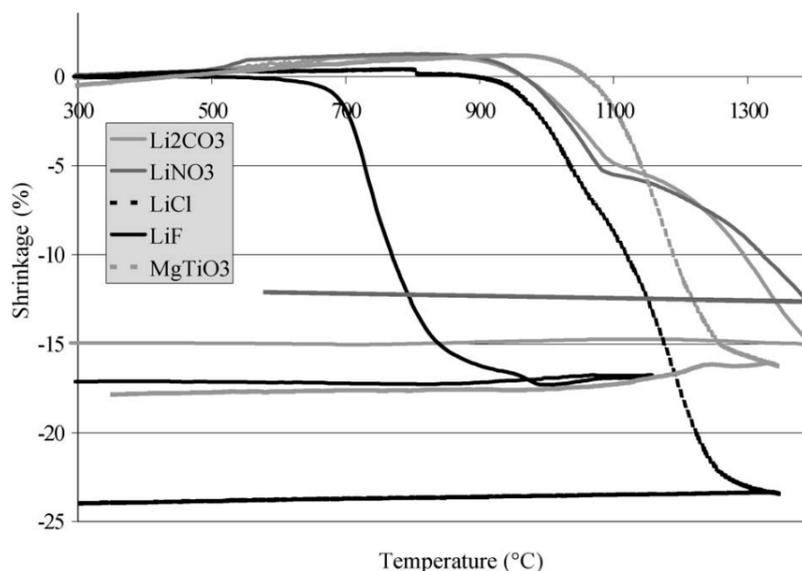
Fig. 2. Sintering behavior of MgTiO_3 with $\text{Mg}/\text{Ti} = 1.025$ sintered with # lithium sources, lithium amount of 8.24 at%.

Table 1
Phases detected by X-ray diffraction after sintering at full densification temperature

Lithium compound added	LiF ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$)	LiCl ($T = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$)	LiNO ₃ ($T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Li ₂ CO ₃ ($T = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$)
X-ray surface analysis	MgTiO ₃ / ϕ	MgTiO ₃ /Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ /Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ /Mg ₂ TiO ₄

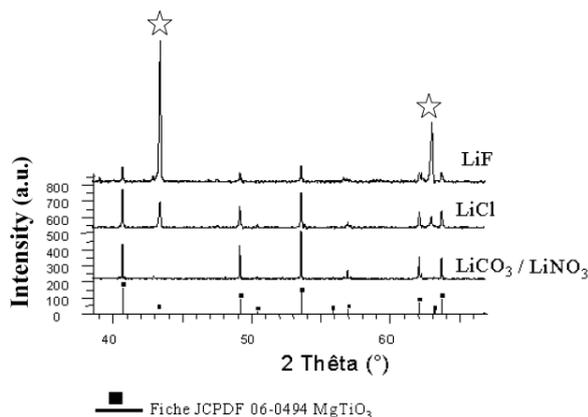


Fig. 3. Surface diffractograms of samples sintered at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ with various lithium compounds.

This table clearly shows that, according to our synthesis process, the phase ϕ is significantly observed when working with LiF.

The formation conditions of this phase vs. T were then investigated by X-ray diffraction on samples with lithium fluoride. Samples, all with the same amount of lithium (8.24 at%), were sintered at temperatures of 700, 800, 900, 1100, 1150 and $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diffraction patterns reported Fig. 4 shows that the phase ϕ is not detected when sintering was made at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, only MgTiO₃ is then analysed. The phase ϕ is present when the ceramics are sintered between 800 and $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. For sintering temperatures higher than $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, Mg₂TiO₄ is detected while the phase ϕ is no more detectable. The temperature range of the phase ϕ formation appears to be rather narrow in our system. The system of reflections associated to ϕ can be indexed in a cubic system with $a = 4.17\text{ \AA}$.

One first step of our work was therefore to study the samples using the SEM and EDS techniques, looking at the surface and at the section of our samples.

SEM investigations performed on cross sections of the samples particularly on samples with LiF sintered at different temperature show clearly that there exist complex diffusion mechanisms. These microstructure observations point out the presence of different layers at the surface of the disks, which appear with different grey level on the back-scattered electrons SEM photography. One example is given in Fig. 5. Just at the limit of the surface, one observes a first dark grey layer, a few micrometers thick, which exhibits numerous cracks perpendicular to the surface plane, assumed to be the zone of reaction with air moisture. Going deeper in the bulk, there exists another layer

exhibiting a similar dark grey contrast but which differs from the first one by the habitus of the well-sintered grains and the absence of cracks. Lastly the bright zone is associated to the MgTiO₃ doped bulk. By EDS analysis of Mg and Ti realised on a scan line perpendicular to the surface, one observes strong variations of Mg/Ti within the dark grey layer. One example is given in Fig. 5 along the line quoted A–B on micrograph, clearly showing that in that part of the sample, magnesium is more present than titanium just at the surface of the sample. In this zone, scanning analyses indicate a ratio Mg/Ti close to 95/5 which slows down progressively at the interface of the intermediate layer. The Mg/Ti ratio reaches a value slightly upper than 1 in the middle of the intermediate layer. At point B, the amount of titanium keeps on to increase slightly and the Mg/Ti ratio value becomes lower than 1. We can notice that in the bulk of the material (far from the surface) the value of the ratio Mg/Ti is equal to 1.06 ± 0.03 , that is significantly higher than the 1.025 Mg/Ti value of the starting MgTiO₃.

These observations evidence intense atomic diffusion phenomena in the course of the sintering process, with the formation of an external slice, which needs to be characterized.

In previous studies [4,5], we pointed out that the surface of these MgTiO₃ + LiF ceramics was highly sensitive to the moisture rate in air. This may be not surprising when considering the affinity of alkaline and alkaline-earths elements as lithium and magnesium to water molecules [6].

The dependence of the properties of the material surface with the hygrometry rate is pointed out here by using the screen-printed scheme described in the experimental part. The surface resistance measured under a 1 V mm^{-1} DC bias is clearly dependent on the moisture rate in air (see Fig. 6).

This dependence is confirmed by the variation of the surface capacitance of the sample with hygrometry ratio: the capacity increases when relative hygrometry increases (Fig. 7). It also appears that the capacitance is strongly influenced by the frequency of measurement. The lowest the frequency, the more sensitive the material is. This fact is not surprising if we consider the mechanisms of surface conduction of an oxide in the presence of water molecules.

Considering Fig. 8, the surface capacitance of two MgTiO₃ ceramics sintered at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectively with LiF and LiCl (both presenting the formation of the Φ phase), we can observe very similar behaviour its dependence with the rate of humidity.

When the ceramics are sintered at a temperature higher than the decomposition temperature of the Φ phase ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ in this example), we can notice that the sensibility to hygrometry of the material seems to decrease as illustrated in Fig. 8. The values of capacitance are in the same order of magnitude at 20% of

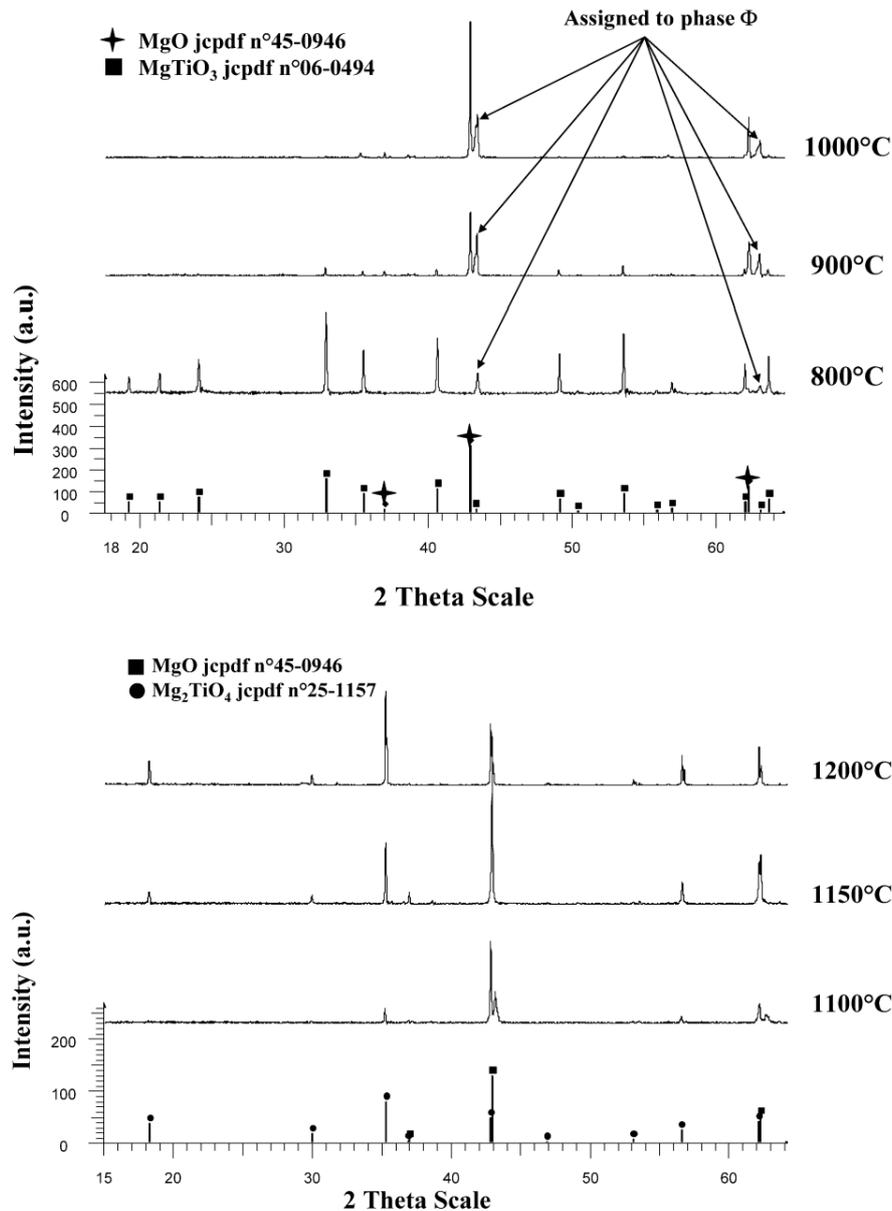


Fig. 4. Surface diffractograms of $\text{MgTiO}_3 + \text{LiF}$ (8.24 Li at%) sintered at various temperatures.

relative hygrometry, but their dependence on the humidity rate is now highly reduced.

It is important to notice that, at this sintering temperature, only the Mg_2TiO_4 spinel phase is detected on the surface of the ceramics by X-ray analysis. Likewise, pure MgTiO_3 ceramics characterized in the same range of hygrometry show a variation of capacitance from 5 pF at 20% of relative hygrometry to 50 pF at 80%. So the presence of the Φ phase seems to play an important role in the sensibility of the material to the moisture rate and let think that the surfaces layer content Li. This element is well known to increase sensitivity to hygrometry of numerous

materials [7]. First analyses by atomic absorption confirm the presence of lithium in the surface layer of the samples.

Investigation by electron diffraction and EDS analyses point out the strong variations of the Mg/Ti ratio for the grains located at the surface layers of the samples $\text{MgTiO}_3 + \text{LiF}$ and LiCl sintered at 950 °C. It evidences also that all the grains are crystallized and that numerous crystallites exhibit a system of intense reflections whose parameters and conditions of reflections ($hkl: h + k, k + l, l + h = 2n$) are consistent with a rock-salt structure. One example of [001] ED pattern of such a grain exhibiting the rock salt-type is given in Fig. 9.

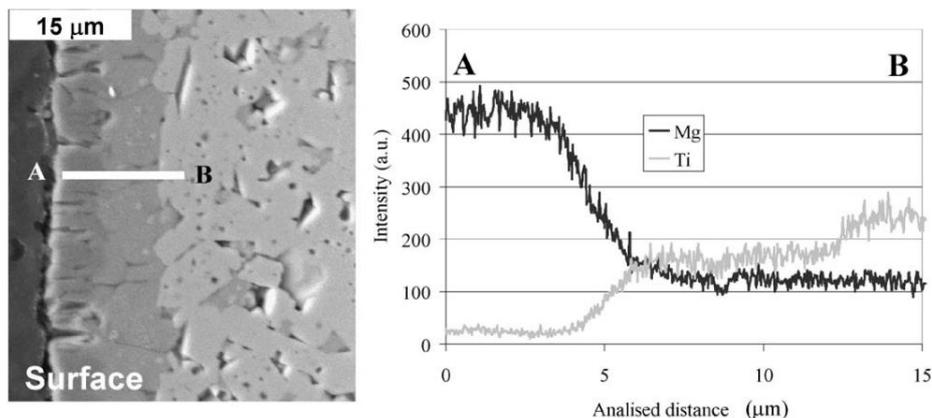


Fig. 5. SEM observation of the cross-section of a MgTiO₃ + LiF (8.24 Li at%) ceramic sintered at 950 °C and Mg and Ti EDS analysis.

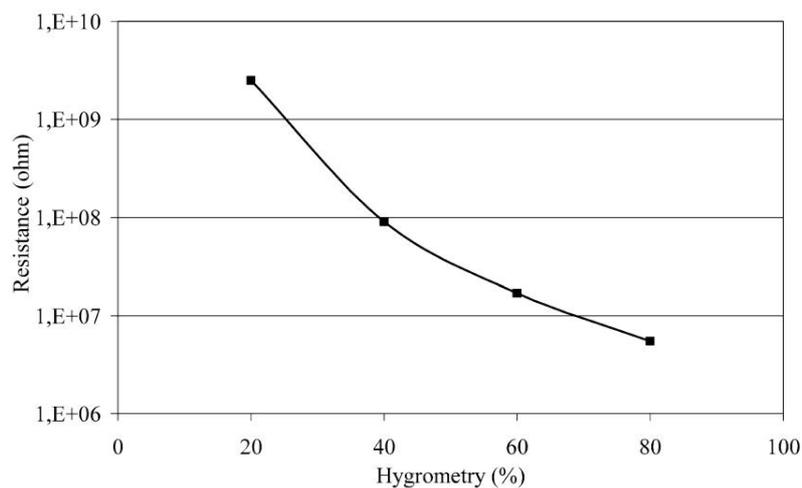


Fig. 6. Surface resistance of a MgTiO₃ + LiF (8.24 Li at%) ceramic sintered at 950 °C measured under 1 V mm⁻¹ DC bias using screen-printed electrodes illustrated in Fig. 1.

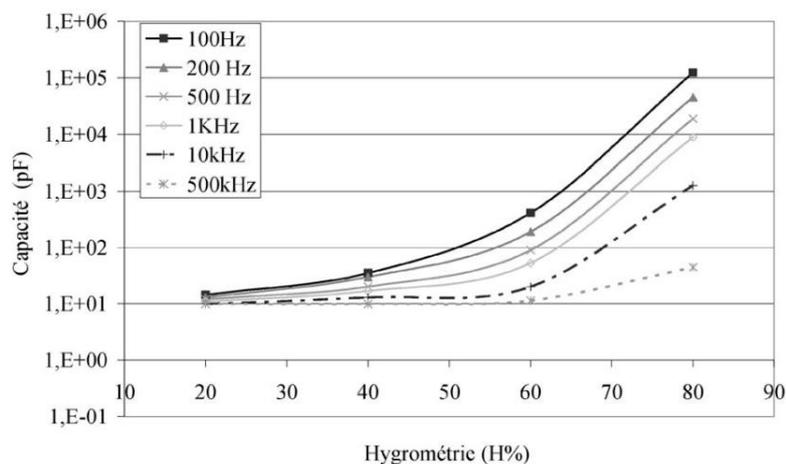


Fig. 7. Surface capacitance of a MgTiO₃ + LiF (8.24 Li at%) ceramic sintered at 950 °C measured at different frequencies using screen-printed electrodes illustrated in Fig. 1.

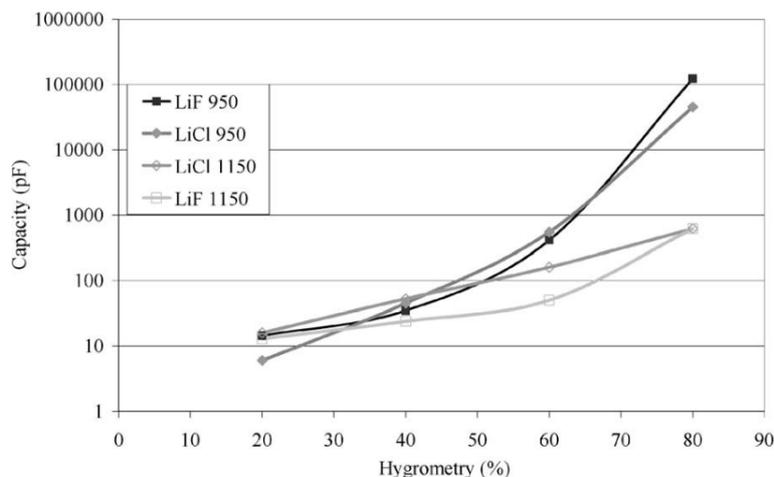


Fig. 8. Surface capacitance at 100 Hz of $\text{MgTiO}_3 + \text{LiF}$ and $\text{MgTiO}_3 + \text{LiCl}$ (8.24 Li at%) ceramics.

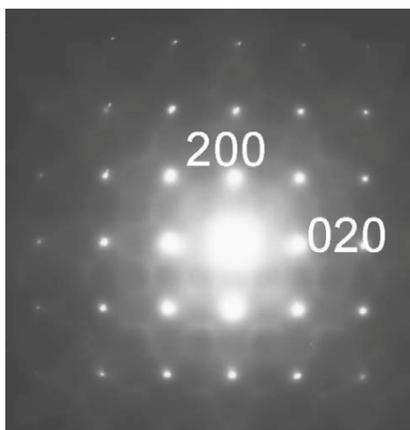


Fig. 9. [001] ED pattern of a rock salt-type crystallite showing the intense Bragg reflections of the sub-cell and the diffuse scattered intensity.

The Mg/Ti ratios of these grains are close to 1. However, in the same sample one also observes crystallites whose system of intense reflections are those of the ilmenite-like and spinel-like structures. These observations are associated to the variations of composition detected by EDS analyses. It is important to note that the common point to all these grains, whatever the average structure-type, is the presence diffuse scattered intensity, which is the signature of order-disorder phenomena and short range ordering (SRO) mechanisms (Fig. 9).

All these complexes phenomena have therefore been studied on different samples and characterized by HREM. This work, detailed elsewhere, allows understanding the SRO phenomena and evidenced phase transition mechanisms. The important point of this study is the evidence of a new phase with a rock salt-type structure, with Mg/Ti = 1 and generated by the presence of lithium. Since the EDS analyses, despite they cannot display accurate fluorine content, showed that the fluorine content is very low, and lower or null the chlorine one, the ideal composition of such an oxide would be $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$.

A first attempt was carried out to synthesize $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ powder using simply the classical solid-state route. The starting powders (MgO , TiO_2 , Li_2CO_3) were mixed together for one hour in ethanol by attrition milling. The powders were then calcined in air at various temperature for one hour in order to form the phase. The obtained material was characterised by θ - 2θ X-ray diffraction. The diffractogram of the powder calcined at 1200°C fits perfectly with the one of the phase Φ , as illustrated in Fig. 10. This temperature of 1200°C can be surprising compared to that obtained for the $\text{MgTiO}_3/\text{LiF}$ system and this suggests that diffusion phenomena are favoured by the presence of LiF, involving the formation of the phase at lower temperature. This as-synthesized sample was characterized by electron diffraction. This study confirmed the rock salt-type structure of the phase with the system of intense Bragg reflections but it also showed that the diffuse phenomena are less intense but till present. The EDS analyses on Mg and Ti shows a ratio Mg/Ti = 1. This new material samples were sintered at 1300°C in air according to classic dilatometric study. X-ray diffraction was performed on the sintered sample confirming so the presence of the phase Φ . In a first approach (system $\text{MgTiO}_3 + \text{LiF}$), we have supposed that the phase is not stable vs temperature or reacts with the present elements. This experiment clearly shows that the phase is well stable for temperature upon 1150°C . The cell parameter refined from X-ray data leads to a cubic phase, with $a = 4.17 \text{ \AA}$ in a F-type system. Accounting the transmission electron microscopy (TEM) results, the structure was not refined from this diffractogram. Investigations of new synthesis modes, varying the starting compounds and the sintering conditions, systematically associated to Li analyses and TEM characterization, are in progress for determining the non-stoichiometry range and order/disorder mechanisms of the rock salt-type phase in the Li-Mg-Ti-O system.

The sintered material presents resistivity upon 10^{12} ohm cm in dry atmosphere and a permittivity of 12 with a dielectric behaviour of type one (Fig. 11). Losses are below than 0.3%.

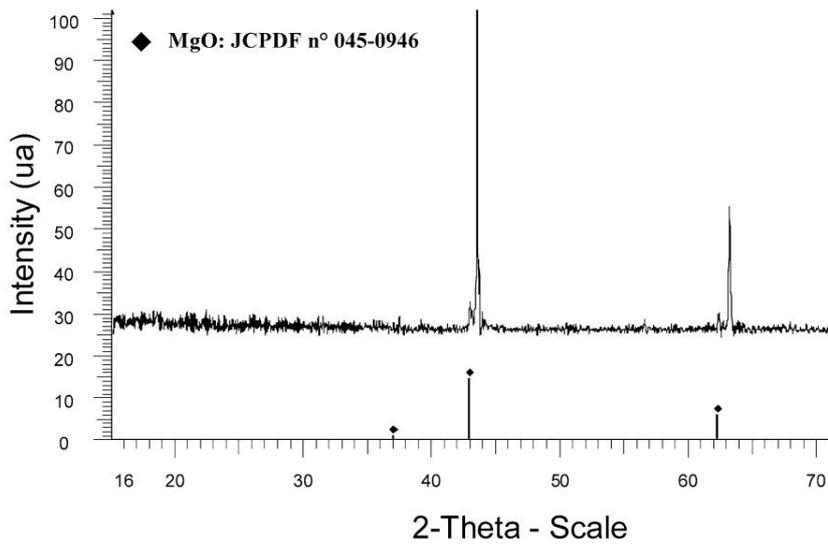


Fig. 10. Diffractogram of the $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ composition calcined in air at 1200°C compared with MgO.

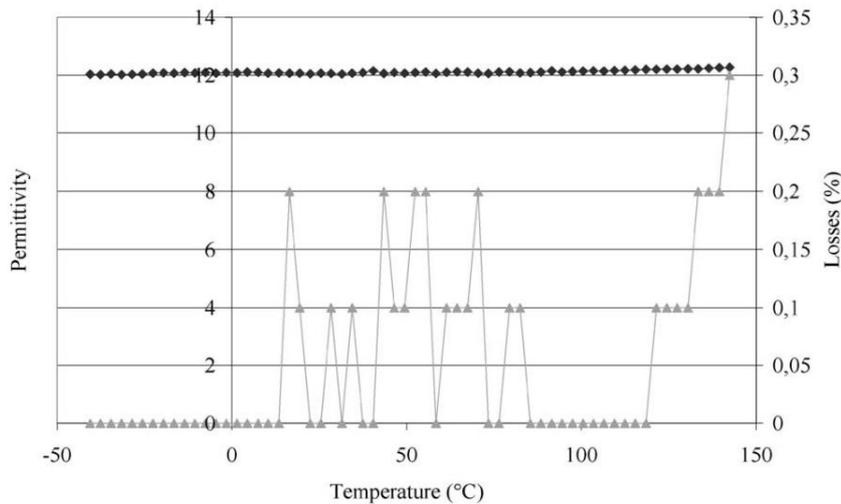


Fig. 11. Dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ sintered at 1300°C in air.

When characterised with the moisture rate in air, the dependence of the capacitance presents a similar behaviour as the one of the magnesium titanate sintered in presence of LiF.

4. Conclusion

This study shows the modification of the properties of MgTiO_3 when sintered in presence of lithium halide and more precisely lithium fluoride. The surface of the samples seems particularly affected by the addition of lithium fluoride. The microstructure and the structure of the material are also affected by these additions. Analyses by TEM point out the formation of complex phases with a rock-salt structure at the surface samples after sintering. In this area, two layers are identified by X-ray diffraction and characterized by transmission electron microscopy.

This study allows evidencing the existence of a new phase with the ideal composition $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. This phase is formed in the course of the densification process of MgTiO_3 using LiF, but can also be synthesized by conventional solid-state reaction at higher temperature. An important point to outline is the observation of diffuse scattered intensity. We have associated these phenomena with SRO mechanisms and disorder. The study of different samples show they are associated to changes in the cationic content and phase transitions. The presence of SRO and disorder mechanisms, detected in the ED pattern of the rock salt-type structure and in connection with the phase transitions, are consistent with the aptitude of both Li and Mg to occupy the same site, and moreover the tetrahedral sites, theoretically empty in a cubic faces centred system adopting the NaCl-type structure. One observes a mesomorphic state, which could be

the source of atomic displacements, suggesting possible ionic conduction properties on the one hand, and possible stabilisation of long range ordering by controlling the synthesis process, on the other hand. New syntheses are in progress.

Moreover, the $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ phase presents a type I dielectric behaviour with a permittivity around 12 and dielectric losses inferior to 0.3% stable with the temperature in the range of -50 to 150°C . The presence of MgO and $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ increases the sensibility of MgTiO_3 to the moisture rate in air and affects both surface resistivity and capacity with an effect of frequency on the sensibility of the material for this last parameter. The presence of the phase $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ conditioned the sensibility to the rate of hygrometry. At the sintering temperature of 1150°C the $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ phase “react” to form an isomorphic phase of Mg_2TiO_4 which induces a fall down in the sensibility to hygrometry of electric and dielectric properties.

Acknowledgements

Authors thanks Dr. Lelièvre Céline of the ERPCB laboratory of the Caen university for providing the atomic absorption analyses.

References

- [1] C. Vigreux, B. Deneuve, J. El Fallah, J.M. Haussonne, Effect of acceptor and donor additives on the properties of MgTiO_3 ceramics sintered under reducing atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10–11 (2001) 1681–1684.
- [2] J. Bernard, F. Belnou, D. Houivet, J.-M. Haussonne, Low sintering temperature of MgTiO_3 for type I capacitors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2779–2783.
- [3] J. Bernard, D. Houivet, J.-M. Haussonne, M. Pollet, F. Roulland, S. Marinell, Type I base metal electrode multilayer ceramic capacitors, *Ceram. Trans.* 157 (2004) 291–310.
- [4] J. Bernard, D. Houivet, J. El Fallah, J.-M. Haussonne, Effect of hygrometry on dielectric materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1509–1511.
- [5] J. Bernard, D. Houivet, J.-M. Haussonne, Surface resistance and sensitivity to hygrometry of various ceramic compositions for multilayer capacitors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2977–2979.
- [6] E. Traversa, Ceramic sensors for humidity detection: the state of the art and future developments, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 135–156.
- [7] K. Katayama, K. Hasegawa, H. Osawa, T. Akiba, H. Yanagida, Effect of alkaline addition on the humidity-sensitivity of Nb_2O_5 doped TiO_2 , *Sensors and Actuators B* 2 (1990) 143–149.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce recueil est composé de trois grandes parties.

Dans la première partie CV j'ai pu retracer ma carrière de chercheur depuis les dix années qui me séparent de la soutenance de ma thèse. Je retiendrai personnellement le plaisir d'exercer ce métier d'enseignant chercheur ou l'on acquière de jour en jour des connaissances qu'il faut faire partager aussi bien à la communauté scientifique, qu'à nos étudiants. Le bilan de ces 10 ans me semble respectable compte tenu de la taille de notre structure, de son isolement et du manque de moyens humains. Je mettrai en avant mes encadrements de thèses (2 soutenues et 3 en cours), ma production scientifique, mes responsabilités dans l'organisation de conférences sur le site de Cherbourg et notamment le congrès Electroceramics en 2004 qui fut une extraordinaire aventure et ma responsabilité dans l'animation de l'équipe de recherche CCCP depuis maintenant 5 ans. Je tiens encore une fois à préciser que la plupart des travaux de recherche menés dans l'équipe ont été des sujets industriels traités en collaboration avec l'industrie. J'ai réussi à prendre la relève de Jean Marie au pied levé, trouver de nouveaux financements (contrats industriels et surtout le projet ANR « cheapcomponents ») et donner une taille critique à l'équipe. J'espère que l'équipe pourra continuer sa progression dans l'avenir incertain du LUSAC.

J'ai choisi de développer plus particulièrement la seconde partie concernant le mélange et broyage des compositions céramiques que je considère comme la réelle spécificité de l'équipe céramique du LUSAC. Après un rappel des principales considérations théoriques sur la dispersion des poudres minérales dans les barbotines, nous avons présenté des études du mélangeage et broyage des poudres sur des applications de céramiques pour l'électronique : des résonateurs hyperfréquence, des céramiques CTN ou encore des compositions diélectriques pour condensateurs.

Dans tous les cas, nous avons pu montrer qu'il était primordial dans une phase préliminaire au broyage d'essayer de disperser au mieux les barbotines de façon à éliminer les floculats et agglomérats, d'obtenir une barbotine suffisamment fluide pour pouvoir entreprendre l'étape de broyage avec une bonne efficacité et ce en jouant conjointement sur le contrôle du pH de la barbotine et/ou l'ajout de dispersant. La rhéologie s'avère alors un outil extrêmement efficace pour le céramiste.

Ensuite au cours du broyage, il faut également veiller à maintenir les conditions de dispersion de la barbotine constantes (par un contrôle de la barbotine et un ajustement du pH ou des ajouts de dispersant) pour garder une bonne efficacité de broyage, pour éviter la réagglomération quand les contraintes de cisaillement diminuent (soit en sortie de broyeur continu, soit à l'arrêt du broyeur) ou pour éviter tout simplement une forte agglomération pendant le broyage : « la prise en masse ».

Il est alors possible d'obtenir des mélanges de poudres bien homogène, à grains fins (taille nanométrique) qui seront plus réactives et pourront conduire à la formation de phases pures quand celles-ci sont en général difficiles à obtenir, à de meilleures frittabilités, à des microstructures nanométriques dans le cadre de frittage rapide ultérieur (frittage flash, SPS ou micro-onde...).

Les perspectives de la démarche que nous avons entreprise au laboratoire (maîtrise des conditions de dispersion, puis broyage avec des broyeurs à haute énergie) sont alors sans limite car applicables à toutes les compositions céramiques.

La troisième partie est un recueil de publications ou de travaux non encore publiés sur les études autres que les études de mélangeage broyage.

Nous y retrouvons des travaux sur les résonateurs hyperfréquence où sont relatées les études sur les mélanges de phases $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3\text{-(Zr,Sn,Ti)O}_4$ qui permettent d'obtenir des matériaux avec des permittivités variant entre 35 et 70. Nous sommes engagés pour les années à venir, dans le cadre d'un projet ANR « cheapcomponents » en partenariat avec l'entreprise TEMEX, à travailler sur l'optimisation des propriétés hyperfréquence des compositions de permittivité 30 pour remplacer le $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dont le cout de production devient trop élevé. Il y a une thèse en cours sur ce sujet, celle de Brahim Itaalit, dont j'assure l'encadrement.

Les études sur les thermistances CTN dans la gamme de température ambiante - 1000°C ont également débuté au LUSAC via un partenariat industriel avec Valéo et Vishay (ex BC component). Nous avons pu montrer la faisabilité de tel capteurs de températures et déterminer la façon de moduler les propriétés électriques, en étudiant des compositions complexes de formulation $a\text{Y}_2\text{O}_3 - (1-a)\text{Y}(\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$. Il y a eu une thèse soutenue, celle d'Alexis Ngueteu Kamlo, sur ce sujet que j'ai pleinement encadré. Les perspectives d'études portent sur la compréhension des mécanismes de vieillissements de ces capteurs.

Les travaux sur les condensateurs multicouches à base de MgTiO_3 ont également été traités de façon contractuelle, à travers deux grands contrats avec TEMEX. Le premier contrat portait sur la faisabilité de condensateurs avec des électrodes en métal non noble, et Jérôme Bernard que j'ai encadré au cours de sa thèse, a pu montrer cette faisabilité grâce à des ajouts de LiF et l'utilisation du Cuivre comme électrode interne. Le second contrat est en cours dans le cadre du second volet du projet ANR. La thèse de Régis Quercioli, dont j'assure une partie de l'encadrement, porte sur la possibilité d'utiliser l'Argent comme électrode interne.

Enfin certaines opportunités peuvent donner de nouvelles voies à étudier, c'est ainsi que les études précédemment évoquées sur les condensateurs ont pu déboucher sur un sujet concernant le développement de capteurs d'humidité céramique qui est le sujet actuel de thèse d'Ahmad Kassas. Cette étude est inscrite dans un projet CPER (GR²TC).

Les perspectives futures de recherche personnelle et de l'équipe CCCP sont donc toutes tracées pour les quelques années à venir puisque inscrites dans de grands projets ANR et CPER.