



HAL
open science

**Etude des mécanismes de conduction électrique dans des matériaux composites pour application d'anode inerte.
Relation "conductivité-composition/microstructure"**

Guillaume Bes

► **To cite this version:**

Guillaume Bes. Etude des mécanismes de conduction électrique dans des matériaux composites pour application d'anode inerte. Relation "conductivité-composition/microstructure". Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008. Français. NNT: . tel-01086616

HAL Id: tel-01086616

<https://theses.hal.science/tel-01086616v1>

Submitted on 24 Nov 2014

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.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT ÉTIENNE

THÈSE

Présenté par

Guillaume BES

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

de l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT ÉTIENNE

Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS

**ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE DANS DES
MATÉRIAUX COMPOSITES POUR APPLICATION D'ANODE INERTE :
RELATION "CONDUCTIVITÉ – COMPOSITION/MICROSTRUCTURE"**

Soutenu à Saint Etienne le 02 juin 2008

Composition du jury :

Rapporteurs : P.TAILHADES Directeur de Recherches CNRS, LCMIE – CIRIMAT Toulouse
JM.CHAIX Directeur de Recherches CNRS, LTPCM - INP Grenoble

Examineurs : JC.NIEPCE Professeur EMERITE, Nano - ICB Dijon
M.PIJOLAT Professeur, SPIN - ENSM Saint Etienne
JM.VIRICELLE Maître de recherche, SPIN - ENSM Saint Etienne
P.PALAU Docteur-ingénieur de recherche, ALCAN CRV
V.LAURENT Directeur du Laboratoire de recherche EMRA, ALCAN CRV
P.BREUIL Ingénieur de recherche, SPIN - ENSM Saint Etienne

Sommaire

Introduction générale.....	3
Chapitre I - Contexte et introduction.....	3
I.1. Industrie de l'aluminium.....	3
I.1.1. Essor d'un métal polyvalent.....	3
I.1.2. Procédé Hall Héroult.....	3
I.1.3. Inconvénients du procédé de fabrication actuel	3
I.2. A la recherche d'un nouveau matériau d'anode	3
I.2.1. Anode non consommable.....	3
I.2.2. Atout écologique	3
I.2.3. Enjeux économiques	3
I.2.4. Critères de sélection des matériaux d'anodes	3
I.2.5. Matériaux pour anodes inertes	3
I.2.5.1. Les métaux.....	3
I.2.5.2. Les céramiques	3
I.2.5.3. Les cermets	3
Chapitre II - Etude bibliographique	3
II.1. Transport de charges électriques dans les solides	3
II.1.1. Définition de la conductivité électrique.....	3
II.1.2. Théorie des bandes	3
II.1.2.1. Classification des matériaux.....	3
II.1.2.2. Influence de la température	3
II.1.3. Modèle de conduction par saut de "petit polarons"	3
II.1.3.1. Définition du polaron	3
II.1.3.2. Conduction par « saut de polarons »	3

II.2. L'alliage Cu-Ni	3
II.2.1. Structure cristallographique.....	3
II.2.2. Propriétés électriques.....	3
II.2.3. Résistivité électrique à haute température	3
II.3. Les spinelles.....	3
II.3.1. Structure cristallographique.....	3
II.3.2. Distribution cationique	3
II.3.3. Paramètre cristallin	3
II.3.4. Propriétés magnétiques	3
II.3.5. Propriétés électriques.....	3
II.3.6. Conclusion	3
II.4. Les monoxydes de nickel et de fer.....	3
II.4.1. Structure cristallographique.....	3
II.4.2. Propriétés électriques.....	3
II.4.3. Conclusion	3
II.5. Modèles analytiques de conductivité électrique.....	3
II.5.1. Modèles à bornes	3
II.5.1.1. Modèles série et parallèle	3
II.5.1.2. Modèle inclusionnaires de Hashin et Shtrikman	3
II.5.2. Modèles auto-cohérents	3
II.5.2.1. Modèle de Rayleigh.....	3
II.5.2.2. Modèle de Maxwell.....	3
II.5.2.3. Théorie de la percolation du milieu effectif	3
II.5.3. Conclusion	3
Chapitre III - Conductivité électrique en température dans les matériaux céramiques...3	
III.1. Dispositifs expérimentaux pour la mesure de la conductivité électrique.....	3
III.1.1. Mesure Van Der Pauw à température ambiante	3
III.1.2. Conductivité électrique à haute température	3
III.2. Conductivité électrique dans le matériau Cermet « standard »	3
III.2.1. Caractérisation électrique sous atmosphère inerte	3
III.2.2. Influence de la densité de courant	3
III.2.3. Influence du champ électrique	3

Simulation numérique

appliqué aux cas $k = 20$ les
autres longment développés et imprimés
synthèse
simulation 3D avant montée 1 ou 2 axes supplémentaires
dans l'espace très riche par ailleurs

Chapitre IV - Etude des propriétés électriques de chacune des phases « oxyde » du matériau Cermet.....3

IV.1. Phase spinelle – ferrite de nickel non-stoechiométrique $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 3

IV.1.1. Elaboration de ferrite de nickel non-stoechiométrique 3

IV.1.1.1. Mélange et chamottage d’oxydes.....3

IV.1.1.2. Frittage.....3

IV.1.2. Caractérisation morphologique des matériaux frittés..... 3

IV.1.2.1. Densité3

IV.1.2.2. Microstructure.....3

IV.1.3. Caractérisation structurale des ferrites de nickel..... 3

IV.1.3.1. Analyse cristallographique par diffraction des rayons X3

IV.1.3.2. Approche structurale.....3

IV.1.3.3. Analyse microsonde et dosage chimique3

IV.1.3.4. Analyse thermogravimétrique.....3

IV.1.3.4.1. Attribution des étapes d’oxydation aux cations existant dans les différents sites de la structure spinelle..... 3

IV.1.3.4.2. Etude de la teneur en ions Fe^{2+} 3

IV.1.3.5. Spectrométrie Mössbauer.....3

IV.1.3.5.1. Mesures expérimentales..... 3

IV.1.3.5.2. Résultats..... 3

IV.1.3.6. Aimantation à saturation3

IV.1.3.7. Conclusions sur la distribution cationique3

IV.1.4. Modélisation de la conductivité électrique à haute température 3

IV.1.4.1. Conductivité électrique expérimentale.....3

IV.1.4.2. Variation de la conductivité électrique avec le produit $[Fe^{2+}]_B X [Fe^{3+}]_B$3

IV.1.5. Conclusion 3

IV.2. Phase monoxyde – monoxyde de nickel chargé en fer $Ni_{1-y}Fe_yO$ 3

IV.2.1. Elaboration du monoxyde de nickel chargé en fer..... 3

IV.2.1.1. Méthode d’impregnation par un sel3

IV.2.1.2. Choix des conditions de traitement thermique.....3

IV.2.1.2.1. Déliantage..... 3

IV.2.1.2.2. Frittage..... 3

IV.2.1.2.3. Trempe 3

IV.2.1.3. Caractérisation des matériaux élaborés.....3

IV.2.2. Modélisation de la conductivité électrique à haute température	3
IV.2.2.1. Conductivité électrique expérimentale.....	3
IV.2.2.2. Conductivité électrique intrinsèque de la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$	3
IV.2.3. Conclusion	3
Chapitre V - Modélisation de la conductivité électrique dans des matériaux multiphasés à l'aide de modèles analytiques	3
V.1. Matériaux biphasés.....	3
V.1.1. Elaboration de matériaux biphasés (spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$ + monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$)	3
V.1.2. Modélisation de la conductivité électrique par des modèles analytiques	3
V.1.2.1. Conductivité électrique expérimentale	3
V.1.2.2. Comparaison des différents modèles analytiques de conductivité électrique.....	3
V.2. Application des modèles analytiques de conductivité à des matériaux cermet triphasés	3
Chapitre VI - Outil de prédiction de la conductivité électrique dans des matériaux cermet	3
VI.1. Modélisation à partir de clichés 2D	3
VI.1.1. Acquisition des images	3
VI.1.2. Traitement des clichés.....	3
VI.1.3. Première approche.....	3
VI.1.4. Construction d'un réseau d'impédances	3
VI.1.5. Calcul de la résistivité équivalente en 2D	3
VI.2. Simulation 3D de la microstructure de matériaux aléatoires triphasés	3
VI.3. Modélisation 3D de la conductivité électrique dans des matériaux CERMET	3
VI.3.1. Construction d'un réseau d'impédance	3
VI.3.2. Confrontation des résultats expérimentaux, analytiques et numériques	3
VI.3.3. Influence des paramètres physico-chimiques et microstructuraux.....	3
VI.3.3.1. Conductivité électrique intrinsèque de chaque phase	3
VI.3.3.2. Proportion des phases	3
Conclusions générales et perspectives	3
Bibliographie	3
Annexes	3

Introduction générale

Depuis un certain nombre d'années, les recherches visant au développement d'anodes inertes ont un enjeu primordial dans le domaine de l'électrolyse de l'aluminium. Ainsi, l'utilisation d'anodes non-consommables, remplaçant les anodes en carbone actuellement utilisées dans le procédé Hall-Héroult, permettrait de supprimer la consommation de carbone pour la fabrication d'anode et surtout de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre (principalement le CO₂).

Les paramètres d'électrolyse du procédé Hall-Héroult pouvant être difficilement modifiés, les nouvelles anodes doivent impérativement résister aux conditions d'utilisation des anodes carbonées actuelles. Ainsi, le matériau d'anode inerte ne doit pas être soluble dans le bain cryolithique, il doit avoir une bonne résistance à la corrosion et aux espèces fluorées en phase gaz à la température de fonctionnement de 970°C, et il doit posséder une bonne tenue thermomécanique pour résister au choc thermique lors de son insertion dans le bain. D'autre part, les performances en termes de conductivité électrique à haute température doivent rester suffisantes, de l'ordre de 100 S/cm.

Parmi les matériaux envisagés pour les anodes inertes, les oxydes céramiques semblent les mieux appropriés du fait de leur faible solubilité à haute température. Cependant, leur faible conductivité électrique ne permet pas de les utiliser seul. D'un autre côté, les métaux ont une conductivité électrique très élevée mais sont solubles dans le bain cryolithique. Un bon compromis entre les oxydes et les métaux est l'utilisation de matériaux cermets, dans lesquels des particules métalliques sont insérées dans une matrice d'oxydes. Un cermet de ce type a été développé et breveté par la société ALCOA. Ce matériau cermet « standard » est composé de deux oxydes (ferrite de nickel + monoxyde de nickel) et d'une phase métallique Cu.

Dans le cadre du projet KOALA, ce matériau Cermet standard a fait l'objet d'une étude approfondie afin de connaître le comportement de ce matériau en fonctionnement et de mieux comprendre ses mécanismes de dégradations. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans une problématique industrielle visant à définir un nouveau matériau pour anode inerte. Cette étude est essentiellement orientée vers la compréhension des mécanismes de conduction qui régissent la conductivité électrique du cermet standard. Cependant, l'objectif final de ces travaux de thèse est de modéliser la conductivité électrique de matériaux du type

cermet standard et de déterminer l'influence de certains paramètres (microstructure, conductivité intrinsèque des phases...) sur la conductivité électrique effective de ces matériaux denses.

Avant toute chose, nous nous attarderons, dans le premier chapitre, sur le contexte de cette étude et sur les enjeux économiques et environnementaux qu'engendre la recherche d'un matériau d'anode inerte. Nous aborderons, dans cette partie, les différents types de matériaux les plus prometteurs, et notamment le cermet standard breveté par ALCOA.

Le deuxième chapitre fera ensuite le point sur les différents mécanismes de conduction électrique dans les solides. Les connaissances disponibles sur les propriétés électriques de chacune des phases du cermet standard seront abordées en détail. Pour la phase métallique, nous verrons que les données sur les alliages Cu/Ni, et notamment la conductivité électrique à haute température, sont assez nombreuses. Par contre, la bibliographie sur les phases oxydes est moins abondante et ne permet pas d'obtenir les informations nécessaires sur la conductivité de ces phases à 960°C, ce qui donnera lieu à l'étude de leur conductivité dans le Chapitre IV. Nous concluons cette partie en faisant une synthèse des modèles disponibles pouvant être appliqués à la conductivité électrique.

Avant d'entreprendre l'étude de la conductivité électrique des phases oxydes constituant le cermet, nous avons mis en place les outils expérimentaux pour réaliser ces mesures jusqu'à 1000°C. Les moyens de mesure utilisés sont détaillés au Chapitre III. L'influence des paramètres, comme la densité du cermet ou la présence de champ électrique, sur la mesure de conductivité électrique a été étudiée de façon succincte sur le matériau cermet standard.

Etant données les lacunes de la bibliographie concernant la conductivité électrique à haute température (960°C) des phases oxydes, nous avons réalisé une étude poussée du ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et du monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$ (cf Chapitre IV). Pour pouvoir déterminer la conductivité de ces phases à la température de fonctionnement des anodes, nous avons dû synthétiser des échantillons de référence, qui ont été caractérisés pour obtenir leur répartition cationique fine. Cette partie a abouti à la détermination de relations reliant la conductivité électrique à la composition des oxydes.

A partir des données acquises sur chacune des phases, et en s'appuyant sur les modèles de conductivité, le Chapitre V permet de mettre en application les modèles détaillés

au Chapitre II. Pour cette étude, des matériaux biphasés $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ / $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ ont été élaborés afin d'obtenir des céramiques à composition de phase constante mais à proportion de phases variable. Nous verrons que les valeurs de conductivité électrique calculées par les modèles sont assez éloignées. En effet, chaque modèle repose sur des hypothèses géométriques définies, qui ne prennent pas en compte certaines caractéristiques microstructurales.

Enfin, nous présenterons dans le Chapitre VI un modèle prédictif de conductivité électrique basé sur l'analyse d'images et la simulation numérique. La démarche parcourue pour aboutir à cet outil de prédiction débute par la prise en compte de la conductivité à l'aide de modèle 2D. Cependant, les biais engendrés par cette approche ne permettent pas de refléter la réalité des phénomènes physiques, tels que la percolation. Nous avons donc mis au point un outil original de synthèse de microstructure 3D afin de modéliser la conductivité électrique sur des structures plus réalistes.

Chapitre I

Contexte et introduction

1.1. Industrie de l'aluminium

1.1.1. Essor d'un métal polyvalent

L'aluminium est le 3^{ème} élément le plus abondant à la surface de la Terre ; après l'oxygène et le silicium, il constitue 7,3% de la croûte terrestre. Cependant, dans la nature, il n'existe pas sous sa forme métallique, on le trouve seulement sous forme d'oxyde (l'alumine, Al_2O_3) ou de silicate. L'oxyde d'aluminium est essentiellement présent sous forme hydratée dans une roche sédimentaire, appelée la bauxite. Ce minerai contient aussi de la silice, de l'oxyde de titane et entre 30 et 40% d'oxyde de fer, ce qui confère à la roche une couleur rouge. Afin d'en extraire l'alumine, la séparation des oxydes est réalisée suivant un procédé chimique de raffinage appelé procédé Bayer. L'oxyde d'aluminium est ensuite réduit, suivant le procédé Hall-Héroult, dans des cuves d'électrolyse pour obtenir de l'aluminium. Le métal liquide produit, appelé aluminium de première fusion, est transféré dans des fours pour être coulé sous diverses formes (plaques, billettes, lingots). Lors du passage à la fonderie, d'autres éléments métalliques peuvent être éventuellement mélangés avec l'aluminium liquide pour former des alliages qui auront des propriétés bien spécifiques.

L'aluminium est un métal qui a une bonne résistance à la corrosion. Ce caractère durable lui permet d'être recyclé lors d'une seconde fusion et d'avoir d'autres utilisations. Ce second moyen de production de l'aluminium est de plus en plus utilisé car il présente un grand intérêt économique et écologique. En effet, comme le point de fusion de l'aluminium est à 660°C, il est relativement facile à fondre et le recyclage ne nécessite que 5% de l'énergie requise pour produire de l'aluminium primaire.

L'aluminium possède de nombreuses propriétés intéressantes car il est à la fois ultraléger, solide, résistant à la corrosion, antibactérien et durable. Tous ces avantages en font un des métaux les plus polyvalents au monde. Ayant en plus un attrait esthétique, il est devenu un métal employé dans de nombreuses applications. L'aluminium a commencé par avoir un usage domestique à partir du milieu du 19^{ème} siècle. Il est aujourd'hui largement utilisé dans les appareils ménagers tels que les cuisinières et les réfrigérateurs ainsi que sous forme de canettes ou de simples feuilles d'aluminium permettant d'emballer et de conserver les denrées alimentaires. Par ailleurs, au cours de la dernière décennie, son usage a connu un essor important en révolutionnant le domaine des transports. Son caractère ultraléger a permis des avancées technologiques considérables dans la construction des avions et des navettes spatiales. Comme le montre la Figure 1, l'aluminium est aussi utilisé dans d'autres domaines tels que l'électronique pour ses propriétés électriques et dans le bâtiment pour sa légèreté et sa tenue à la corrosion.

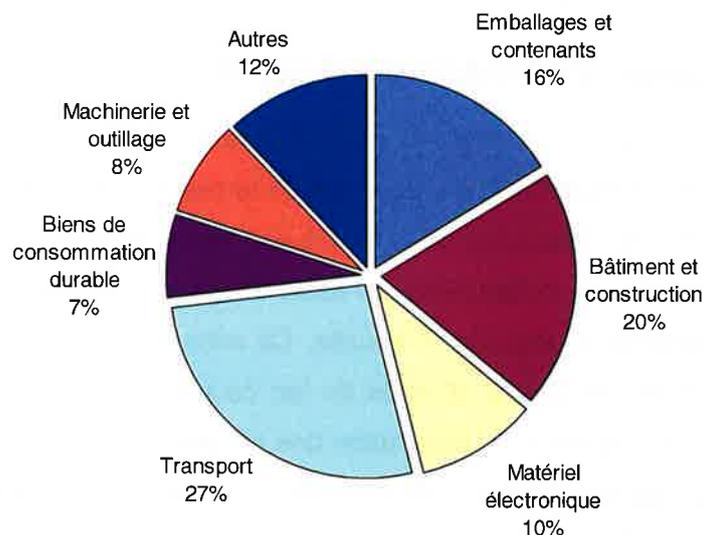


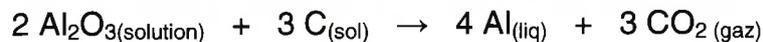
Figure 1 : Répartition mondiale du marché de l'aluminium selon les secteurs d'utilisation [ALC05]

L'aluminium a connu un essor récent car c'est un métal jeune qui n'est produit commercialement que depuis environ 150 ans alors que le cuivre, le plomb et l'étain sont utilisés depuis plusieurs milliers d'années. De nos jours, l'aluminium est produit en quantité supérieure à l'ensemble des autres métaux non-ferreux réunis. Compte tenu de son intérêt, la demande mondiale d'aluminium de première fusion ne cesse de croître chaque année. Malgré une chute de 2 % en Occident, cette croissance est due à l'envolée de la demande d'aluminium primaire en Chine qui a progressé de près de 20 % en 2005. Pour satisfaire à la demande du marché, la production mondiale d'aluminium primaire a atteint 31,8 millions de tonnes en 2005 avec une croissance d'environ 7 %. A l'heure actuelle, la Chine continue à

accentuer sa position de plus important producteur d'aluminium avec une production de 7,7 millions de tonnes et une croissance de 18 % par rapport à 2004. [ALC05].

I.1.2. Procédé Hall Hérout

En 1886, deux jeunes scientifiques P. Hérout (France) et C.M. Hall (USA), travaillant séparément, inventent, la même année, un procédé d'électrolyse pour la production de l'aluminium. Cette innovation, appelée procédé Hall-Hérout, est à la base du procédé de fabrication dans toutes les usines d'électrolyse actuelles. L'aluminium est produit par la réduction électrolytique à 960°C de l'alumine Al_2O_3 suivant la réaction suivante :



Le point de fusion de l'alumine étant très élevé ($t_f = 2030^\circ\text{C}$), la cryolithe (Na_3AlF_6) est utilisée comme solvant et permet de travailler en milieu fondu à des températures plus basses. Le bain électrolytique industriel est composé de 80% de cryolithe, d'un excès de 13% de fluorure d'aluminium (AlF_3), de 5% de fluorure de calcium (CaF_2) et de 2% d'alumine (Al_2O_3). La température d'électrolyse de l'alumine avoisine 960°C.

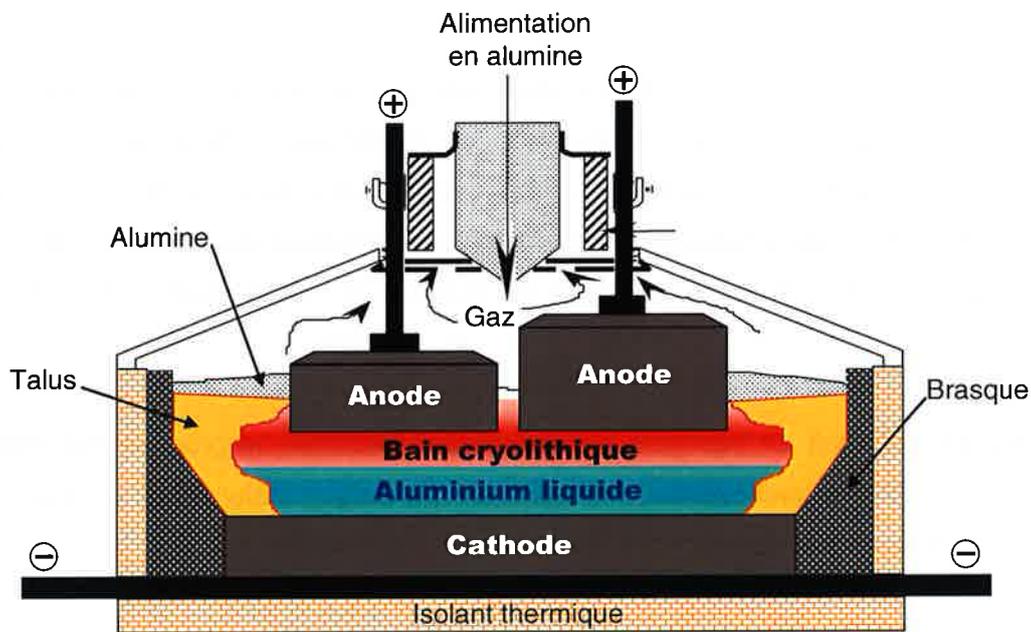
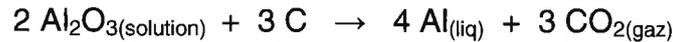


Figure 2 : Schéma d'une cuve d'électrolyse à anodes de carbone précuites (procédé Hall-Hérout)

Comme le montre le schéma de la Figure 2, cet électrolyte est contenu dans une cuve dont les parois sont recouvertes d'une couche de pâte à base de graphite, appelé la brasque. A la surface du bain et contre les parois latérales de la cuve, l'électrolyte solidifié forme une croûte et un talus qui permettent de minimiser les déperditions thermiques. Des blocs anodiques précuits, constitués d'un mélange de coke de pétrole broyé et de brai de

houille, sont plongés verticalement dans le bain. La nappe d'aluminium au contact du graphite en fond de cuve fait office de cathode. Les interfaces anodiques et cathodiques sont le siège de demi-réactions produisant respectivement du dioxyde de carbone et de l'aluminium selon la réaction globale suivante :



La consommation théorique d'énergie nécessaire à la décomposition d'alumine par le carbone est de 1100 kJ.mol^{-1} , ce qui correspond à $5640 \text{ kWh / t d'aluminium}$ [GRJ82]. Cependant, en fonctionnement, l'électrolyse a un rendement énergétique de seulement 30 à 45% [KVA01]. En effet, le procédé demande un surcroît d'énergie causé par les surtensions à la surface des électrodes (680 kWh / t d'Al) mais surtout par les pertes ohmiques importantes ($6400 \text{ kWh / t d'Al}$). La consommation moyenne mondiale atteint donc 15700 kWh d'électricité par tonne d'aluminium produit [IAI06].

Dans les usines, les cuves (présentées par la Figure 2) sont placées en série et fonctionnent sous haute intensité (jusqu'à $350\,000\text{A}$ pour les plus récentes). L'électrolyse, réalisée sous une tension comprise entre 4 et 5 V, produit alors assez d'énergie par effet joule pour maintenir le bain à l'état liquide aux alentours de 960°C .

Au cours de l'électrolyse, de l'alumine est ajoutée au bain et l'aluminium liquide produit est soutiré périodiquement. Dans les cuves modernes, le rendement faraday est de l'ordre de 95%, la perte de productivité étant imputable à des réactions de recombinaison du métal liquide avec le gaz anodique. La consommation anodique est de l'ordre de 430 kg de carbone par tonne d'aluminium [AUG93] ce qui implique un changement d'anode tous les 20 à 30 jours.

Malgré qu'il soit un très gros consommateur d'énergie, le procédé Hall-Héroult est encore aujourd'hui le seul procédé industriel, de production d'aluminium de haute pureté, qui est économiquement viable.

I.1.3. Inconvénients du procédé de fabrication actuel

La production de l'aluminium par les cellules d'électrolyse conventionnelles présente deux handicaps majeurs :

- une forte consommation énergétique,
- des émissions de gaz à effet de serre en quantités significatives.

L'industrie de l'aluminium est en effet un secteur très gourmand en énergie. Les améliorations technologiques ont néanmoins contribué à diminuer significativement le caractère énergivore du procédé : selon l'Institut International de l'Aluminium, la consommation électrique est passée de 21000 kWh / t d'aluminium dans les années 50 à 12800 kWh / t d'aluminium aujourd'hui dans les usines les plus modernes. Vu l'importance du coût énergétique dans le prix de revient de l'aluminium, les producteurs d'aluminium cherchent désormais à implanter les usines d'électrolyse dans des pays où la fourniture d'énergie est à bas coût.

D'autre part, le procédé Hall-Héroult est source d'importantes émissions de gaz à effet de serre (GES). En 2004, près de 1% des émissions de gaz à effet de serre, dans le monde, étaient attribuables à l'industrie de l'aluminium, comme le montre la Figure 3.

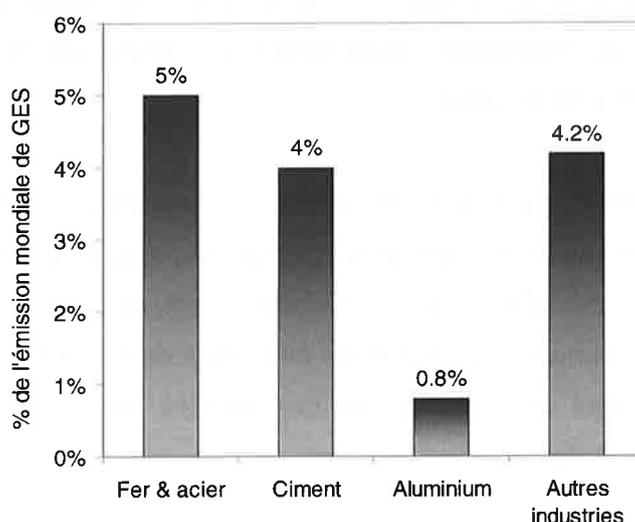


Figure 3 : Contribution des secteurs de l'industrie dans les émissions mondiales de gaz à effet de serre
[BOU05] [MAR06]

En effet, la réaction de réduction de l'alumine entraîne l'émission de CO_2 et de CO par consommation des électrodes de carbone. En fonctionnement, ce phénomène est responsable du dégagement de 1,7 à 2,1 t de CO_2 /t d'aluminium [CHA06]. Cependant, cette production de CO_2 , inhérente au mécanisme de fabrication de l'aluminium, n'est pas la seule source d'émission de gaz à effet de serre. Lorsque l'interface anodique se trouve en défaut d'alumine (situation de sous alimentation de la cuve appelée effet d'anode), l'anode devient le siège d'émissions de perfluorocarbone CF_4 et C_2F_6 par électrolyse de la cryolithe et non plus de l'alumine. Outre les pertes de production qu'ils génèrent (70% de rendement pendant un effet d'anode), ces gaz ont un potentiel de réchauffement global et une durée de vie très supérieurs à celui du CO_2 (1kg de CF_4 équivaut à 6770kg de CO_2 [IAI06]). Ils représentent

40% des émissions directes de gaz à effet de serre du procédé d'électrolyse [CHA06]. Actuellement aux Etats-Unis, la production de l'aluminium primaire est la plus grande source d'émission de composés perfluorés.

Devant le poids économique dû à la forte consommation énergétique et aux problèmes écologiques engendrés par l'électrolyse de l'alumine, les producteurs mondiaux d'aluminium tentent de trouver des solutions technologiques viables afin de minimiser ces lourdes contraintes de fabrication.

1.2. A la recherche d'un nouveau matériau d'anode

Malgré des années de recherche, aucune solution technologique rentable n'a pu être trouvée pour remplacer le procédé Hall-Héroult actuellement utilisé. Seules des avancées technologiques majeures concernant essentiellement l'ampérage des cuves ont permis d'augmenter les capacités de production.

En ce qui concerne la réduction des émissions de perfluorocarbones, les recherches se concentrent majoritairement sur l'efficacité du procédé, c'est à dire, sur la diminution de la fréquence et de la durée des effets d'anode. Parallèlement, des projets de R&D à long terme visent à éliminer complètement du procédé les émissions de CO₂ et de composés perfluorés en remplaçant les anodes de carbone par des anodes inertes vis-à-vis de la réaction électrolytique de réduction de l'alumine.

1.2.1. Anode non consommable

Avec des anodes non consommables, la réaction électrolytique de réduction de l'alumine ne génère pas de dégagement de CO₂, comme le montre la réaction suivante :



Dans ce cas, le potentiel théorique de décomposition de l'alumine, qui est de 2,24V à 960°C, ne bénéficie plus de la réduction de potentiel de 1,03V due à la consommation du carbone à l'anode [KVA01]. Cette réaction d'électrolyse a donc le désavantage de nécessiter un surcoût d'énergie d'environ 3 000 kWh / t d'aluminium par rapport au procédé conventionnel [LOR00]. Afin de palier à ce surcoût énergétique, il est indispensable de coupler cette technologie d'anodes inertes à celle des cathodes mouillées qui permettent de stabiliser la nappe d'aluminium et donc de travailler avec une plus faible couche de métal liquide. La distance anode-cathode peut alors être diminuée pour réduire fortement la perte ohmique dans le bain électrolytique [KVA01].

Depuis plusieurs dizaines d'années, les grands producteurs d'aluminium, tels que Alcoa ou Norsk Hydro, et certains laboratoires scientifiques spécialisés se sont lancés dans des recherches sur le thème des anodes inertes pour l'électrolyse de l'aluminium. Cependant, malgré tous les investissements engagés et les efforts fournis jusqu'à présent, les travaux n'ont toujours pas permis d'aboutir à un matériau d'anode inerte viable. Toutefois, si cette percée technologique aboutit, elle aura des répercussions considérables à l'échelle mondiale, tant sur le plan écologique que sur l'efficacité énergétique [USC03].

I.2.2. Atout écologique

Etant donné que les anodes inertes ne contiennent pas de matières carbonées, les émissions directes de gaz à effet de serre produits dans la cuve en fonctionnement sont entièrement supprimées (cf schéma de la Figure 4). Par ailleurs, les émissions totales inhérentes à la production de l'aluminium sont réduites de plus de 30%. Il est à noter qu'avec l'utilisation couplée d'anodes non consommables et de cathodes mouillées, la diminution de la consommation énergétique permettrait une réduction supplémentaire de près de 25% des GES produits actuellement.

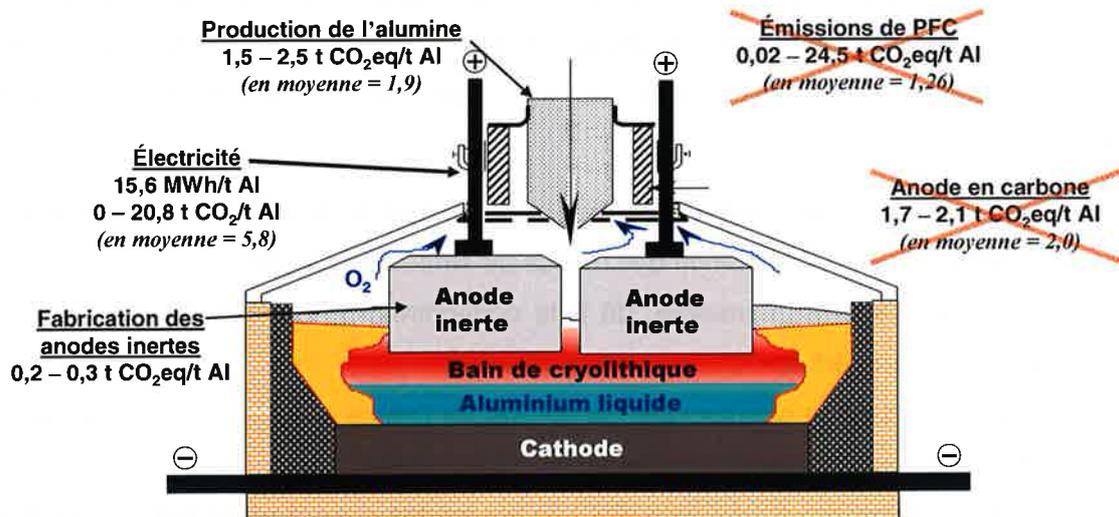


Figure 4 : Emissions de gaz à effet de serre du procédé d'électrolyse Hall-Héroult à anodes inertes (valeurs en tonnes d'équivalent CO₂ par tonne d'aluminium produite) [ALC04] [CHA06] [IAI06]

L'utilisation d'anodes inertes (couplées à la technologie des cathodes mouillées) à l'échelle mondiale entraînerait une réduction des gaz à effet de serre de près de 40 millions de tonnes d'équivalent carbone (soit 147 millions de tonnes d'équivalent CO₂) [ALL98].

Sur la scène internationale, la réduction des émissions des gaz à effet de serre, responsables du changement climatique, est devenue un enjeu vital. Les pays industrialisés incitent donc leurs industries polluantes à travailler sur ce sujet délicat. Au Canada, les producteurs d'aluminium ont été le premier secteur industriel à signer une entente avec le gouvernement du Québec sur la réduction volontaire des émissions de GES [AAC].

I.2.3. Enjeux économiques

Des études de faisabilité, réalisées par des industriels [ALL98] [DEN02] et des chercheurs universitaires [EDW01], ont montré que le succès de la technologie à anode inerte, outre son intérêt écologique indéniable, apporterait aux producteurs d'aluminium des bénéfices économiques considérables grâce à :

- une réduction des coûts de production de plus de 10%,
- une réduction des émissions de gaz à effet de serre.
- une réduction de la consommation énergétique de plus de 25% et une augmentation de la productivité de plus de 5% (si couplé à la technologie de cathode mouillée).

Dans le procédé actuel, le remplacement fréquent des anodes nécessite leur élaboration dans des ateliers spécifiques sur le site même de chaque usine d'électrolyse. Avec les anodes non consommables (ou très faiblement consommables), le coût de production est favorisé car :

- la fabrication de ces anodes peut être regroupée et se faire en dehors des sites des usines d'électrolyse (élimination des usines de carbone polluantes),
- le coût de matières premières, dû à la consommation du carbone (environ 120\$/t d'aluminium), est réduit,
- la durée d'utilisation des anodes inertes est de l'ordre de plusieurs années donc les frais de remplacement (la manutention) sont minimisés,
- la meilleure flexibilité d'utilisation des anodes inertes permet un gain de productivité.

D'autre part, le protocole de Kyoto, adopté en 1997, impose aux pays industrialisés des objectifs contraignants de limitation de leurs émissions de gaz à effet de serre (en moyenne -5,2% entre 1990 et 2012). Depuis son entrée en vigueur le 16 février 2005, les pays, ayant ratifié la convention, doivent mettre en œuvre des politiques nationales de réduction de leurs émissions en distribuant des quotas aux industries les plus polluantes. Pour la période de 2005 à 2007, l'industrie de l'aluminium n'est pas concernée. Toutefois, étant un gros producteur de perfluorocarbones, elle sera annexée aux entreprises taxées à

partir de 2008. En cas de non respect des quotas alloués, les industriels devront soit s'acquitter d'une amende de 40€/t d'équivalent CO₂ en excès (100€ à partir de 2008), soit acheter des droits d'émissions supplémentaires, soit investir dans des projets écologiques [CDD06] [MFE05].

Dans le futur, les politiques de réduction des émissions de GES imposeront vraisemblablement, aux producteurs d'aluminium, des coûts qui ne seront pas supportés par leurs concurrents dans les pays qui ne ratifieront pas le Protocole de Kyoto (comme les USA et l'Australie), ou dans les pays dont les objectifs de réduction des émissions sont beaucoup moins élevés (tel que la Chine, le Brésil) [DIC02]. La taxe sur le carbone est un important fardeau qui peut donc engendrer des problèmes de compétitivité, puisque seulement certains pays seront obligés de répercuter le surcoût dû aux taxes dans le prix de vente de l'aluminium.

Si la contrainte carbone s'intensifie, la tonne de CO₂ deviendra un élément comptable au même titre que les matières premières. Il est donc urgent pour les producteurs d'aluminium de résoudre leur problème d'émission de gaz à effet de serre. La technologie d'anode inerte semble être la solution idéale et, compte tenu des enjeux économiques et environnementaux majeurs, les recherches dans ce domaine sont largement subventionnées par les gouvernements des pays producteurs d'aluminium primaire.

I.2.4. Critères de sélection des matériaux d'anodes

Dans le cadre de la recherche de matériaux pour anode inerte, un certain nombre de contraintes technologiques ont été identifiées. Ainsi, pour fonctionner dans le bain cryolithique à 960°C sous dégagement d'oxygène, le matériau d'anode visé doit respecter, en fonctionnement, les caractéristiques suivantes [ALL98] [SAD01] [DEN02]:

- Faible solubilité dans le bain cryolithique à 960°C,
- Résistance à la corrosion sous oxygène pur à 960°C,
- Résistance aux espèces gazeuses fluorées à 960°C,
- Conductivité électrique élevée à long terme,
- Résistance mécanique aux chocs thermiques,

Les anodes non consommables doivent pouvoir être utilisées en remplacement direct des anodes de carbone, sans autre changement technologique majeur du procédé actuel. Il est indispensable de conserver les paramètres de fonctionnement des cuves d'électrolyse c'est-à-dire la température (960°C) et la composition du bain de cryolithe.

D'autre part, comme le matériau ne peut pas être totalement inerte mais est, en réalité, faiblement consommable, sa vitesse de dissolution et sa composition sont tenues de respecter une contamination acceptable de l'aluminium. La pureté de l'aluminium produit doit être au moins comparable à celle obtenue avec le procédé actuel.

En plus d'avoir des caractéristiques physico-chimiques conformes, le matériau recherché doit impérativement engendrer un coût de fabrication des anodes et un coût de production de l'aluminium économiquement rentables. Pour cela, il est nécessaire que le matériau d'anode puisse être utilisé, dans le procédé d'électrolyse actuel, sans augmentation de la consommation énergétique (15 700 kWh/t d'Al). Cependant, l'utilisation d'anodes inertes nécessite un potentiel de décomposition de l'alumine plus élevé de 1V par rapport aux anodes carbone. Ce handicap doit donc être comblé de multiples façons, notamment en diminuant les pertes ohmiques et la surtension anodique. La solution la plus prometteuse, à ce problème des anodes inertes, serait l'utilisation conjointe de cathodes mouillées qui permettrait de réduire la distance entre les électrodes [HXI96].

I.2.5. Matériaux pour anodes inertes

Compte tenu des critères de sélection précédents, deux grandes familles de matériaux semblent être intéressantes pour l'application « anode inerte ».

1.2.5.1. Les métaux

Parmi les propriétés requises pour le matériau d'anode inerte, les métaux possèdent des avantages faisant d'eux des candidats pertinents. En effet, ils sont connus pour être de très bons conducteurs électroniques et pour avoir une bonne résistance thermomécanique (résistance aux chocs thermiques) [BAI00]. De plus, leur ductilité permet une mise en forme relativement aisée et peu coûteuse de pièces à géométrie complexe qui sont facilement connectables avec les amenées de courant.

Cependant, à l'exception des métaux précieux, les métaux sont instables vis-à-vis de l'oxygène produit à l'anode. En fonctionnement, leur faible résistance à la corrosion entraîne, à la surface des anodes, la formation d'une couche d'oxyde, qui devient alors la surface électrochimique active [SAD01]. Dans le cas où la vitesse d'oxydation est lente, la couche formée est épaisse et dense. Elle protège la phase métallique interne vis-à-vis du bain cryolithique et du dégagement d'oxygène. Cette couche de passivation bloque donc la dissolution du métal et rend le matériau stable chimiquement et électrochimiquement. Toutefois, ce revêtement d'oxyde est malheureusement très résistif et rend l'anode trop peu conductrice. Par contre, lorsque le mécanisme de dissolution de l'oxyde est plus rapide que

celui de corrosion du métal ou lorsque la couche protectrice est trop fine, le bain peut attaquer la partie métallique, qui se dissout alors dans la cryolithe. L'anode est, dans ce cas, consommable et sa durée de vie faible [BAI00].

Les études menées sur l'utilisation des métaux en tant qu'anode inerte se sont orientées vers des alliages composés de Cu, Ni, Fe, qui sont les éléments les plus prometteurs. Ainsi, la société Moltech [DEN02] a développé des anodes métalliques à base d'alliage Fe/Cu/Ni/Al qui semblent être assez performantes mais qui se consomment encore trop rapidement pour être rentables. La solution serait alors de réduire la température du procédé d'électrolyse pour que la dissolution de l'oxyde dans le bain soit plus lente et que la couche passivante se régénère par l'oxydation du fer contenu dans le corps de l'anode. Néanmoins, cette baisse de la température se ferait au détriment de la solubilité de l'alumine dans le bain.

En ce qui concerne les métaux nobles tels que Pt, Au, Ag, Pd et Rh, ils sont de bons conducteurs électroniques et ne forment pas d'oxydes stables. Cependant, le coût de fabrication d'anode avec ce type de matériau étant trop important, l'utilisation des métaux nobles est totalement exclue [LOR00].

1.2.5.2. Les céramiques

Les céramiques de type « oxyde » ont été retenues comme matériau d'anode car ce sont des composés déjà oxydés qui sont donc stables vis-à-vis du dégagement d'oxygène. Ces matériaux ont l'avantage de posséder une large gamme de stabilité électrochimique et d'avoir un haut point de fusion. Cependant, à l'inverse des métaux, la plupart des oxydes frittés ont une faible conductivité électrique et sont très sensibles aux chocs thermiques [BAI00] [DEN02].

Dans cette famille de matériau, de nombreuses études [ALD74] [KLE76], menées par le groupe Alusuisse, montrent que l'oxyde d'étain SnO_2 présente un réel intérêt. Contrairement à la majorité des autres oxydes, SnO_2 a une faible solubilité dans la cryolithe. Il a cependant une faible conductivité et pose des problèmes de densification. Ces deux inconvénients peuvent toutefois être améliorés par l'ajout de dopants. Par exemple, H. Alder et H. Klein ont étudié et breveté [ALD76] un matériau de composition $\text{SnO}_2 - 2\% \text{Sb}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CuO}$ qui présente une conductivité électrique (400 S.cm^{-1}) supérieure à celle des anodes en carbone ($\approx 200 \text{ S.cm}^{-1}$). Mais, en fonctionnement, la contamination en étain (Sn) de l'aluminium produit est trop élevée par rapport à la limite autorisée de 10ppm [SAD01] [COR04].

Certains oxydes mixtes, et notamment les ferrites de structure spinelle tels que NiFe_2O_4 , CrFe_2O_4 et CoFe_2O_4 , ont fait l'objet de nombreuses études prometteuses [COR04] [WEY86] [MCL87]. Ces oxydes de métaux de transition ont la particularité d'avoir une faible solubilité dans la cryolithe et permettent d'atteindre des conductivités électriques de l'ordre de quelques S/cm à 1000°C. Dans le cas de CrFe_2O_4 et CoFe_2O_4 , les éléments métalliques Fe, Cr et Co peuvent être présents sous différents états de valence. Cette caractéristique permet une conductivité électrique par saut d'électrons entre les ions M^{2+} et M^{3+} qui est plus favorable (surtout à haute température) que le mécanisme de conduction par bandes des autres oxydes semi-conducteurs. Dans le cadre de travaux sur les ferrites pour le groupe Alcoa, J.D. Weyand [WEY86] a montré que l'ajout d'un excès de NiO améliore les propriétés physico-chimiques de la céramique. Ainsi, en plus d'avoir favorisé la tenue dans le bain cryolithique, la présence de cette phase NiO facilite le frittage de la céramique et augmente la conductivité électrique en créant des couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans la phase spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Toutefois, ces oxydes mixtes n'ont pas une conductivité électrique suffisante à 960°C pour être utilisés seuls comme matériau d'anode.

1.2.5.3. Les cermets

Comme aucune des familles précédentes ne satisfait pleinement à l'ensemble des critères de sélection du matériau d'anode inerte, les études se sont orientées vers l'utilisation de composites de type « cermet ». L'association d'une phase céramique et d'une phase métallique permet alors de combiner leurs propriétés physico-chimiques. Afin de conserver les avantages de ces familles pour l'application « anode inerte », le cermet doit être constitué d'une matrice céramique, assurant la stabilité chimique, dans laquelle sont dispersées des particules métalliques, qui améliorent la conductivité électrique. Toutefois, certains points faibles, notamment la solubilité dans le bain, subsistent. Dans ce cas, il est recommandé de jouer sur la composition de la cryolithe en la saturant en alumine. En effet, De Young [DDY86] a montré que plus la concentration en alumine dans le bain est élevée, moins il y a dissolution des oxydes de l'anode. D'autre part, étant donné que le métal est dispersé dans la matrice céramique, la microstructure ne permet pas une conduction de type métallique (qui serait de l'ordre 10^4 - 10^5 S/cm à 1000°C). Pourtant, une percolation de la phase métal rendrait le matériau plus conducteur que le carbone et permettraient de contribuer à rattraper le handicap de 1 V dû à l'utilisation d'anode inerte. Cependant, comme l'a constaté Alcoa sur des cermets avec phase métallique Ni [RAY82], ce type de microstructure constitue un chemin de corrosion interne privilégié, qui entraîne une dégradation rapide du matériau. Les propriétés électriques du cermet, à matrice céramique sans métal percolant, sont, tout de même, acceptables puisqu'elles peuvent atteindre 100 S/cm à 1000°C.

Les premiers brevets, concernant l'utilisation de ce genre de matériau multiphasé comme matériau d'anode, ont été déposés par J.J. Duruz [DUR81] et par S.P. Ray [RAY82], il y a plus d'une vingtaine d'années. Depuis, un grand nombre de travaux de recherche ont vu le jour pour tester différents matériaux cermet et se rapprocher de la composition idéale. Dans ce domaine, les études les plus poussées ont été menées par le géant de l'aluminium Alcoa, dans le cadre d'un programme d'innovation financé par le département à l'énergie du gouvernement américain [WEY86]. Le matériau, au centre de ces recherches, est un cermet composé d'une phase métallique cuivre ou nickel dispersée dans une matrice céramique à base de ferrite de nickel et de monoxyde de nickel. A partir des compositions brevetées en 1984 [RAY84], Alcoa a cherché à faire évoluer son matériau « cermet » afin d'optimiser les propriétés de l'anode inerte en fonctionnement. Ainsi, de nombreux autres brevets ont ensuite été déposés sur des plages de compositions d'anodes « cermet » ainsi que sur les conditions d'élaboration et d'utilisation de ce type d'anode. Les travaux menés par Alcoa sur ces cermets ont été repris et poursuivis par le laboratoire Batelle Pacific Northwest. Suite aux tests laboratoires concluants, des essais sur une cellule pilote 6 000A ont été réalisés afin d'évaluer les anodes « cermet » à l'échelle industrielle. La faible résistance thermomécanique du cermet a conduit à la rupture des anodes lors de l'introduction dans le bain cryolithique [WIN93]. Cet échec montre bien la difficulté de trouver un matériau rassemblant l'ensemble des critères requis pour son utilisation en tant qu'anode inerte.

Parallèlement aux travaux du géant américain de l'aluminium, de nombreux autres industriels (Norskhydro...), ainsi que des universitaires [LOR00], se sont intéressés à l'étude du fonctionnement et des mécanismes de dégradation de matériaux « cermet » similaires à ceux d'Alcoa. Devant l'enjeu économique d'un tel projet, le groupe Alcan, leader technologique sur le marché des cuves d'électrolyse, a décidé d'accroître ses efforts R&D sur la mise au point d'un matériau d'anode non consommable permettant de remplacer les anodes au carbone actuelles. Il a donc engagé, depuis un peu plus de 5 ans, un vaste programme de recherche en partenariat avec des universités françaises. Dans un premier temps, l'objectif est de comprendre les choix de composition des matériaux prometteurs étudiés par les autres industriels et en particulier le cermet à base de ferrite de nickel, avec excès de NiO, et d'alliage Cu/Ni, breveté par Alcoa. En conséquence, six travaux de thèse ont été successivement engagés sur les problématiques suivantes :

- Elaboration de céramiques à base de ferrite de nickel (S. Corso) [COR04],
- Elaboration d'un cermet conducteur électrique à haute température à base de Fe/Ni/Cu/O (C. Condolf) [CON05],
- Frittage et maîtrise de la microstructure de cermet : réduction, densification, croissance (A. Clauss),

- Mécanisme de dégradation électrochimique d'anodes « cermet » (L. Cassayre) [LCA05],
- Cinétique et mécanisme de corrosion sèche d'un cermet à base d'alliage Cu/Ni (F. Rioult) [RIO05],
- Mécanisme de conduction électrique dans des matériaux composites pour anodes inertes (G. Bes).

Cette dernière thématique fait l'objet des travaux présentés dans ce mémoire. Plus précisément, cette étude vise à comprendre et à établir une relation entre les propriétés électriques, la composition et la microstructure d'un matériau de type « cermet ». Du point de vue industriel, l'objectif ultime de cette thèse est de développer un modèle permettant de prédire la conductivité électrique de matériaux composites pour anode inerte. L'intérêt d'un tel outil est d'identifier et d'optimiser les paramètres favorisant les propriétés électriques du matériau d'anode en fonctionnement. Les éléments d'améliorations apportées serviront donc de pistes dans le choix du matériau idéal.

Avant toute chose, il était souhaitable de se concentrer sur les cermets les plus prometteurs afin de comprendre leurs avantages, notamment en terme de conductivité électrique. Nous nous sommes donc intéressés à un matériau de type cermet composé des trois phases suivantes:

- phase spinelle : ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$, formant la matrice du cermet (avec x de l'ordre de 0,75),
- phase monoxyde : solution solide d'oxydes de nickel et de fer $Ni_{1-y}Fe_yO$ (avec y de l'ordre de 0,11),
- phase métallique : alliage Cu/Ni.

Ce matériau multiphasé, présenté sur la Figure 5 et servant de base à ces travaux de thèse, sera appelé « cermet standard » dans l'ensemble du manuscrit.

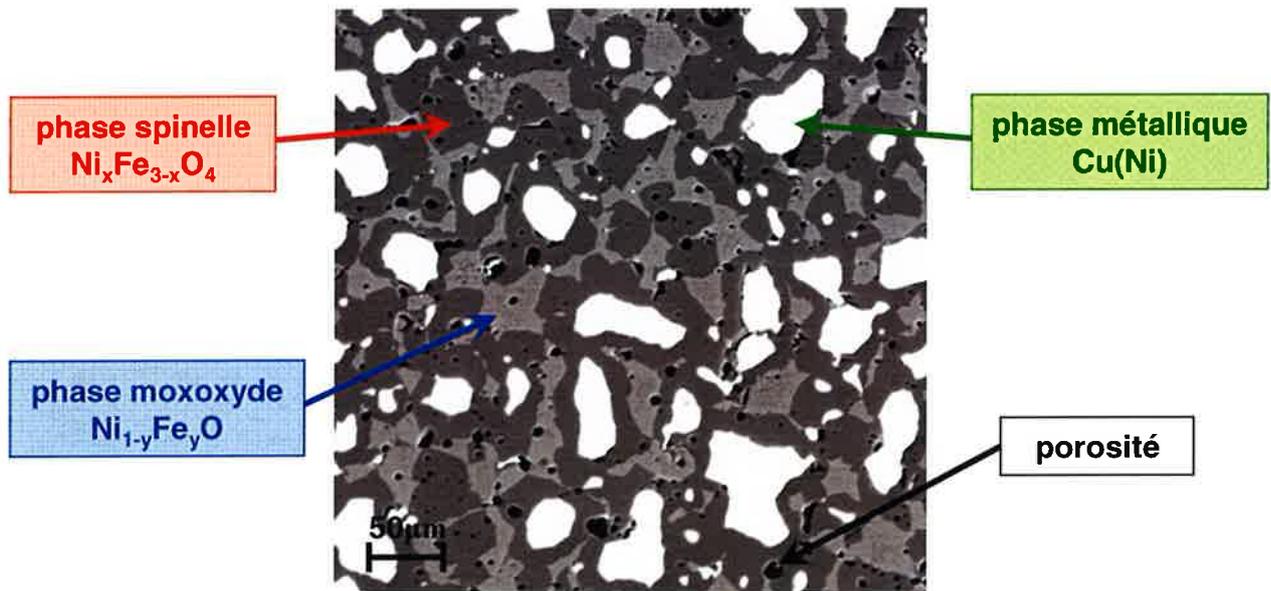


Figure 5 : Matériau cermet E369 F316 à base de ferrite de nickel, de NiO, et d'alliage Cu/Ni

Pour comprendre la conductivité globale de ce cermet, il était important de bien connaître les propriétés conductrices de chacune des phases constituant ce matériau. Ainsi, l'étude bibliographique dans le Chapitre II fait le point sur les propriétés structurales et électriques connues des composés de type ferrite de nickel, oxyde de nickel et alliage Cu/Ni. Nous présentons, entre autres, les mécanismes de conduction associés à ces différentes classes de matériaux.

Les connaissances de la littérature sont ensuite complétées dans le Chapitre IV par l'étude des propriétés électriques à haute température des deux phases oxydes. L'étude des propriétés électriques des différents matériaux étudiés s'appuie sur les méthodes de caractérisation électrique détaillées au Chapitre III.

Dans le Chapitre V, nous souhaitons nous concentrer sur l'association de ces phases entre elles pour former un matériau dense et conducteur. Dans ce cas, nous envisageons une approche plus macroscopique de la conductivité, à travers la théorie de la percolation. Les différents modèles analytiques disponibles sont testés pour notre matériau « standard » et pour d'autres cermets de composition variée.

D'autres approches, actuellement très porteuses, telles que la simulation numérique et l'analyse d'images, sont envisagées pour mettre en place un outil de prédiction de la conductivité électrique. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc utilisé ces méthodes innovantes pour bâtir un modèle de calcul de conductivité électrique applicable au matériau de type cermet. La démarche adoptée ainsi que les premiers résultats intéressants de notre modèle seront détaillés dans le Chapitre VI.

Chapitre II

Etude bibliographique

Avant d'aborder l'étude des différentes phases du matériau cermet, et notamment leurs propriétés électriques, nous allons rappeler brièvement quelques notions sur la conduction électrique et sur les mécanismes de transport de charges dans les solides.

II.1. Transport de charges électriques dans les solides

La conductivité électrique dans les solides est une propriété qui peut être expliquée par différentes théories suivant la nature du matériau. En effet, la conduction du courant dans un solide peut être assurée soit par le déplacement d'électrons (ou de trous d'électrons), soit par la migration d'ions. Concernant les phases du cermet standard, on sait que les métaux et les oxydes de métaux de transition qui le constituent est une conduction à caractère électronique. Par conséquent, nous limiterons notre étude à ce type de conduction. Le transport de charges électroniques dans la structure cristalline peut être décrit par deux théories différentes : la conduction par bandes et la conduction par saut de « polarons ».

II.1.1. Définition de la conductivité électrique

Lorsqu'un solide est placé dans un champ électrique E , les électrons sont soumis à une force constante $\vec{F} = -e \times \vec{E}$. Il en résulte un mouvement d'ensemble des porteurs de charges créant un courant électrique d'intensité I . La densité de courant J , c'est-à-dire le courant traversant une section S , est alors :

$$J = \frac{I}{S} = \sigma \cdot E \quad (1)$$

La conductivité électrique du matériau σ , qui s'exprime en Siemens par mètre ($S.m^{-1}$), est proportionnelle à la densité de charge $n.q$, où n est la concentration en porteurs de charges q :

$$\sigma = \mu.n.q \quad (2)$$

Le coefficient de proportionnalité μ correspond à la mobilité des porteurs de charges. Il définit la propriété que possède un matériau de mettre en mouvement ses porteurs de charges sous l'effet d'un champ électrique.

De façon générale, les porteurs de charges peuvent être représentés par des électrons et des trous d'électrons et la formule précédente devient alors:

$$\sigma = e.(\mu_{e^-}.n + \mu_{h^+}.p) \quad (3)$$

où n et p représentent respectivement la concentration des électrons et des trous d'électrons de mobilité respective μ_{e^-} et μ_{h^+} .

II.1.2. Théorie des bandes

Les propriétés de conduction électrique dans certains solides ordonnés, notamment les métaux et les alliages, peuvent être décrites par le modèle de bandes, développé par Bloch en 1928. On sait que, dans un atome isolé, c'est-à-dire très éloigné des autres atomes comme c'est le cas des gaz, les niveaux d'énergie des électrons sont bien quantifiés. Or, ce n'est plus le cas dans un solide où les interactions électrostatiques entre atomes voisins sont fortes et engendrent des distances inter-atomiques assez faibles (de l'ordre de quelques Å). D'après les principes de mécanique quantique, la périodicité du réseau cristallin impose, par recouvrement des orbitales atomiques, un élargissement des niveaux discrets. Comme le montre la Figure 6, la structure électronique du cristal est alors constituée de bandes d'énergie permises, séparées par des bandes d'énergie interdites.

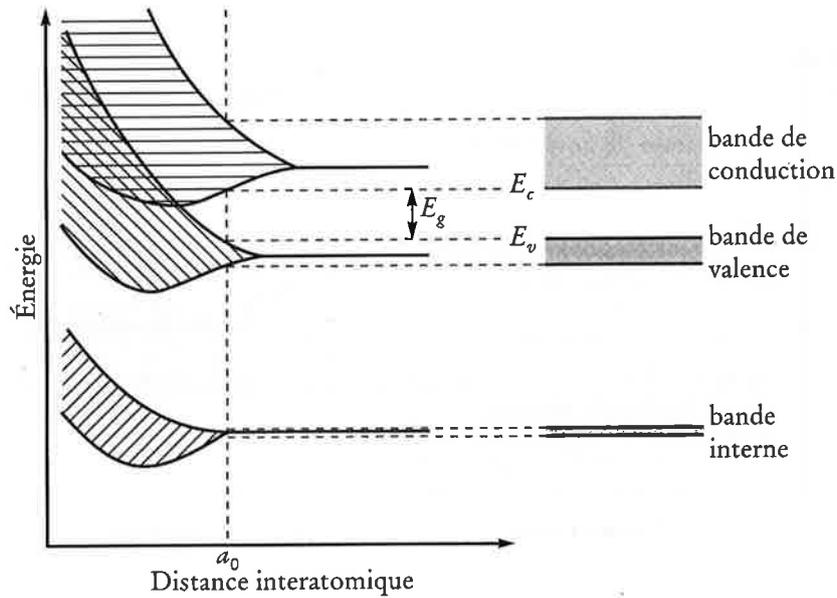


Figure 6 : Structure de bandes d'énergie dans un cristal [BAI00]

Les électrons du système remplissent les niveaux d'énergie par ordre croissant, selon la règle de Klechkowsky (exception pour l'élément cuivre). Les niveaux des couches profondes, constituant les bandes internes, comportent les électrons fortement liés à leur noyau. La dernière bande d'énergie occupée (totalement ou partiellement) correspond à la bande de valence sur laquelle sont situés les électrons des couches externes. La bande d'énergie permise suivante est totalement vide à 0K et est appelée la bande de conduction. Elle est séparée de la bande de valence par une bande interdite (ou gap) de largeur E_g . Le niveau d'énergie le plus élevé occupé par un électron à 0K correspond au niveau de Fermi E_F . Seuls les électrons, qui acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir ce niveau, peuvent participer aux phénomènes physiques, tel que la conduction de courant.

II.1.2.1. Classification des matériaux

La physique du solide permet de distinguer deux familles de matériaux (cf Figure 7) en fonction de leur structure électronique à 0K c'est-à-dire suivant la façon dont sont organisées et remplies leurs bandes de valence et de conduction.

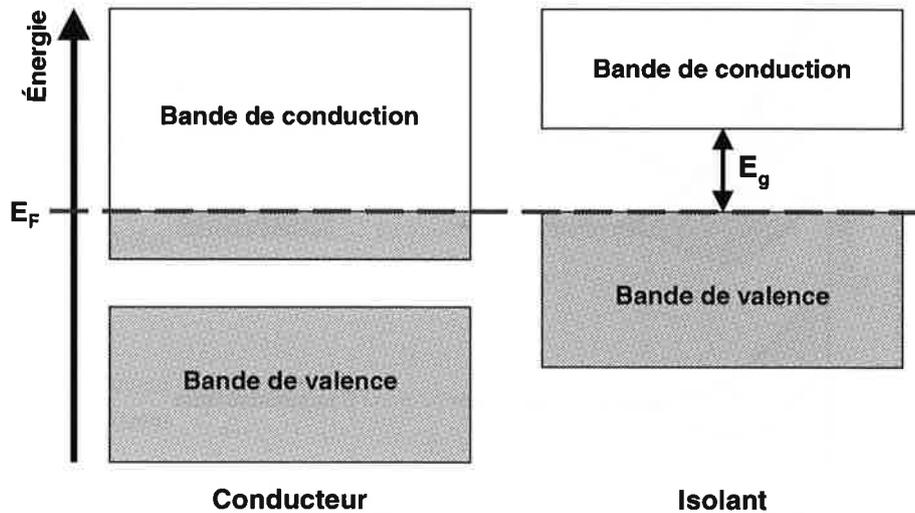


Figure 7 : Schéma de la structure de bandes d'énergie à 0K pour un conducteur et un isolant.

Les matériaux conducteurs métalliques sont caractérisés par une bande de valence partiellement occupée par les électrons à 0K. Puisque tous les niveaux d'énergie ne sont pas occupés, les électrons peuvent passer, sous l'effet d'un champ électrique, à des niveaux d'énergie supérieurs et très proches au sein de la même bande. Ces électrons acquièrent ainsi suffisamment d'énergie cinétique pour devenir libres de se déplacer dans le réseau. Dans la majorité des métaux, et notamment pour les éléments de transition, les niveaux d'énergie de la bande de valence chevauchent ceux de la bande de conduction. Les électrons des couches externes peuvent alors accéder facilement à des niveaux libres très voisins dans la bande de conduction. Les métaux sont donc de bons conducteurs électriques.

Les matériaux à liaisons ioniques ou covalentes possèdent une bande de valence où tous les niveaux d'énergie sont complètement occupés alors que ceux de la bande de conduction sont vides. A 0K, l'application d'un champ électrique ne permet pas de mettre en mouvement les électrons de la bande de valence. En effet, la bande interdite est trop large (E_g) et empêche les électrons d'atteindre la bande de conduction. Comme aucun porteur de charges ne peut se déplacer, le matériau est isolant.

II.1.2.2. Influence de la température

Dans un conducteur métallique, sous l'effet de l'agitation thermique, l'amplitude de vibration de la structure cristalline augmente, ce qui accroît le nombre de collisions entre les électrons et les ions du réseau. Comme l'intervalle de temps entre deux chocs devient plus faible, ce phénomène entraîne une diminution de la mobilité des électrons. Le nombre de

porteurs de charges d'un métal étant indépendant de la température, il en résulte que la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente. L'évolution de la résistivité ρ (et donc aussi de la conductivité σ) d'un métal est donnée par la relation de Curie :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \rho_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad (4)$$

où α est le coefficient de variation thermique ($\alpha > 0$), ρ_0 est la valeur de la résistivité à la température T_0 et $\Delta T = (T - T_0)$.

Cette loi montre donc que la conductivité d'un métal décroît linéairement en fonction de la température.

Pour les matériaux isolants à 0K, si le gap est assez faible ($E_g < 3\text{eV}$), une élévation de la température peut fournir suffisamment d'énergie thermique à certains électrons pour franchir le niveau de Fermi et atteindre la bande de conduction. Ce transfert d'électrons, contrôlé par la largeur de la bande interdite, engendre la création de trous d'électrons (ou lacunes électroniques) dans la bande de valence. Sous l'influence d'un champ électrique, le déplacement en sens opposé des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence assure alors simultanément la conduction électrique (cf Figure 8). Le matériau est dit semi-conducteur intrinsèque. Sa conductivité électrique croît de façon exponentielle en fonction de la température, selon la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (5)$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel proportionnel aux densités de porteurs de charges et aux mobilités μ_{e^-} et μ_{h^+} et où E_a désigne l'énergie d'activation apparente caractérisant le matériau.

La conductivité électrique des semi-conducteurs varie dans une large gamme à température ambiante (entre 10^{-9} et 10^4 S.cm^{-1}) selon la densité de porteurs de charges [DUP04].

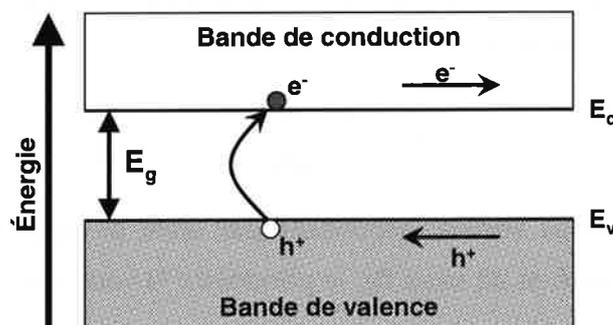


Figure 8 : Schéma des bandes d'énergie électroniques dans un semi-conducteur intrinsèque

Pour les matériaux isolants, qui ont un gap important, l'agitation thermique ne permet pas aux électrons d'être suffisamment excités pour passer dans la bande de conduction. Ce sont donc des matériaux isolants dont la conductivité à température ambiante est inférieure à $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$. Dans ce cas, mais aussi pour les semi-conducteurs intrinsèques, l'ajout de dopant peut permettre d'améliorer leurs propriétés électriques. Le mécanisme de conduction de ces matériaux, appelés semi-conducteurs extrinsèques, est décrit en Annexe 1.

II.1.3. Modèle de conduction par saut de "petit polarons"

Dans le modèle de bandes précédent, la conduction électronique est assurée par des électrons situés sur des niveaux d'énergie communs à tous les atomes du réseau. Par contre, selon la théorie du champ cristallin, certains électrons n'occupent pas en permanence les états délocalisés, mais restent situés sur des orbitales atomiques (ou orbitales moléculaires) localisées. Le transport des porteurs de charge s'effectue alors par sauts électroniques entre atomes voisins. Ce mécanisme de conduction est appelé saut de « petits polarons » ou « hopping ».

II.1.3.1. Définition du polaron

La notion de polaron a été introduite par H. Fröhlich en 1954 [FRO54]. Lorsqu'un électron est localisé sur une position atomique discrète, sa charge provoque une modification des distributions électroniques qui l'environnent. La distorsion du réseau autour de l'électron permet alors de stabiliser le système (cf Figure 9). Par définition, la quasi-particule formée par le porteur de charge et la polarisation qui l'entourent dans un rayon r_p forme le polaron. Ce rayon dépend de la force de couplage électron-polarisation. Dans les oxydes de métaux de transition, l'interaction électron-phonon est forte, ce qui engendre la formation de puits de potentiel dans lesquels les électrons du réseau peuvent être piégés. Dans ce cas, H. Fröhlich a montré que la région perturbée autour de la charge est inférieure à la distance inter-atomique. Il s'agit alors d'un « petit polaron ». Le rayon du polaron peut être calculé par la relation suivante :

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3} \quad (6)$$

où N est le nombre de sites voisins disponibles par unité de volume. Dans un ferrite de structure spinelle (64 sites A et 32 sites B), le paramètre N vaut $96/a^3$ (a étant le paramètre de maille de la structure spinelle).

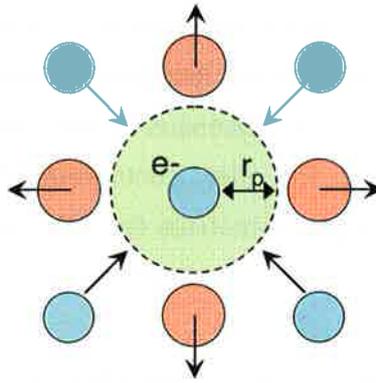


Figure 9 : Schéma d'un petit polaron composé d'un électron central et de la distorsion du réseau qui l'entoure.

II.1.3.2. Conduction par « saut de polarons »

I.G.Austin et N.F.Mott [AUS69] ont utilisé cette théorie pour décrire la conduction électrique dans les matériaux cristallins, et notamment dans les oxydes de métaux de transition. Ce type de mécanisme de conduction se produit souvent dans les composés ayant un élément à valence mixte, tels que la magnétite Fe_3O_4 pour laquelle les électrons se déplacent entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques (cf Figure 10) [DEP94].

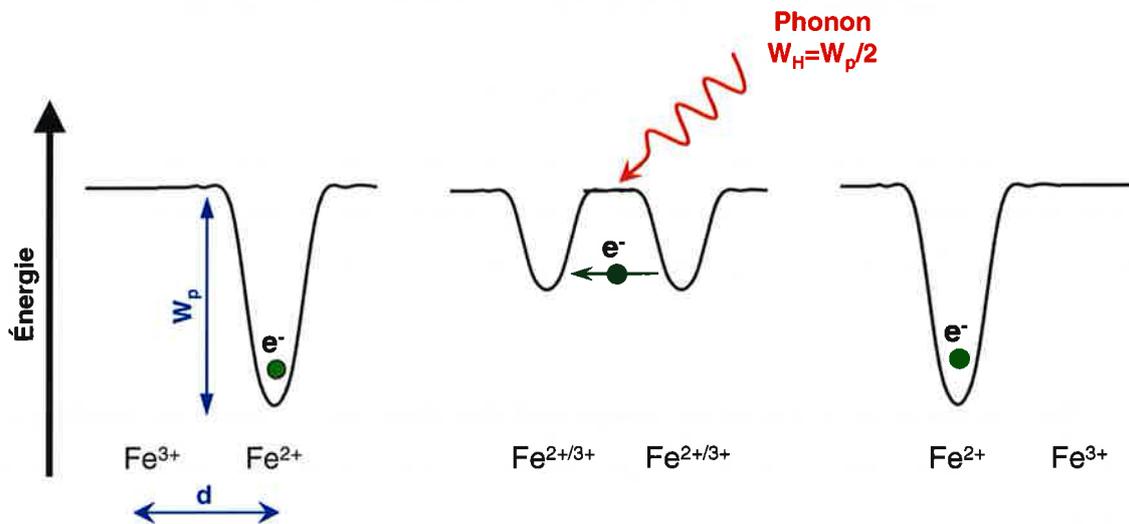


Figure 10 : Schéma du mécanisme de transfert d'électrons par le modèle du « petit polaron » [DEP94]

En effet, le polaron est une charge mobile qui n'est que momentanément piégée sur un site atomique. Les électrons peuvent se déplacer par effet tunnel entre états localisés. Ce transport de charge d'un site à un autre nécessite l'absorption de phonons pour franchir une barrière de potentiel d'énergie $W_p/2$ où W_p représente l'énergie d'ionisation. Comme le montre la Figure 10, les vibrations thermiques du réseau égalisent temporairement les niveaux énergétiques de deux sites voisins (dont un est occupé par un électron). Dans cette

situation, le polaron peut « sauter » sur le site adjacent. Il est à noter que l'on fait l'hypothèse que l'énergie thermique du site distordu est dissipée rapidement dans le réseau de façon à piéger le porteur dans le site voisin. Le processus de saut de « petits polarons » est un donc mécanisme thermiquement activé. En effet, contrairement au transport par bandes, les vibrations du réseau ne diminuent pas la mobilité des électrons mais elles favorisent plutôt le hopping.

La mobilité apparente μ de l'électron localisé obéit à la loi suivante :

$$\mu = \frac{e \cdot d^2}{k \cdot T} \cdot \nu_{\text{eff}} \quad (7)$$

où e est la charge de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), d est la distance entre deux sites voisins et ν_{eff} est la fréquence de saut effective entre les deux sites.

Le saut d'électrons est possible si les deux conditions suivantes sont remplies :

- un site voisin est occupé par un élément accepteur,
- un phonon assure la distorsion locale permettant l'égalisation momentanée des niveaux donneurs et accepteurs.

La fréquence de saut effective ν_{eff} peut donc s'écrire sous la forme du produit :

$$\nu_{\text{eff}} = C \cdot \nu_0 \cdot e^{-\frac{W_H}{kT}} \quad (8)$$

où C est la fraction de sites voisins occupés par des cations accepteurs d'électron, ν_0 est la fréquence de vibration du réseau et W_H est l'énergie d'activation du saut d'électrons (environ la moitié de la différence d'énergie initiale entre les niveaux donneurs et accepteurs $W_H \approx W_p/2$).

Dans le cas où les porteurs de charge sont des électrons, la conduction électrique est de type n. La conductivité électronique par saut de « petits polarons » suit donc l'équation suivante :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu = n \cdot C \cdot \frac{e^2 \cdot d^2}{k \cdot T} \cdot \nu_0 \cdot e^{-\frac{W_H}{kT}} \quad (9)$$

où n est le nombre de porteurs de charge (c'est-à-dire le nombre de sites donneurs) par unité de volume.

Cette relation confirme que l'agitation thermique favorise le déplacement des polarons par « sauts » d'une position à une autre du cristal.

Dans un domaine réduit de température, cette expression peut être assimilée à une simple loi activée du type :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W_H}{kT}} \quad (10)$$

Bien que cette expression soit formellement semblable à celle caractéristique d'un semi-conducteur, les significations physiques du terme pré-exponentiel σ_0 et de l'énergie d'activation apparente W_H sont cependant complètement différentes.

II.2. L'alliage Cu-Ni

Les alliages cuivre-nickel possèdent des propriétés remarquables, notamment concernant la résistance à la corrosion aqueuse. Ils présentent aussi une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage. C'est pourquoi ces alliages trouvent beaucoup d'applications dans le domaine maritime (hélices de navire, gouvernails, pompes...) et dans l'industrie chimique. Par ailleurs, les cupro-nickels possèdent un intérêt industriel important du fait de leurs propriétés électriques. En effet, ils ont la particularité d'avoir un faible coefficient de variation de la conductivité en fonction de la température, ce qui se révèle intéressant pour certaines applications électriques.

Les alliages binaires, tels que Cu-Ni, peuvent être obtenus soit par fusion suivi d'une cristallisation, soit par frittage de poudres métalliques à fortes pressions. Comme illustré sur le diagramme d'équilibre de la Figure 11, le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions, en accord avec la règle de Hume Rothery (ou règle du facteur de maille). En effet, le rapport des rayons atomiques $r_{Cu}/r_{Ni}=1,03$ est compris entre 0,93 et 1,07. Dans l'alliage Cu-Ni, la miscibilité totale vient du fait que les structures électroniques des couches externes des deux éléments Cu et Ni sont voisines.

II.2.1. Structure cristallographique

Ces alliages sont des solutions solides désordonnées, qui possèdent une structure cristallographique cubique à face centrée. Leurs propriétés physico-chimiques varient donc régulièrement avec la composition. Leur paramètre cristallin suit une loi de Vegard entre $a_{Cu}=3,61\text{Å}$ et $a_{Ni}=3,52\text{Å}$ et leur densité évolue entre 8,89 et 8,93. Par contre, le magnétisme se modifie de façon discontinue. En effet, comme le nickel est un métal de transition magnétique, les alliages Cu-Ni, où Ni est majoritaire, sont ferromagnétiques à basse température.

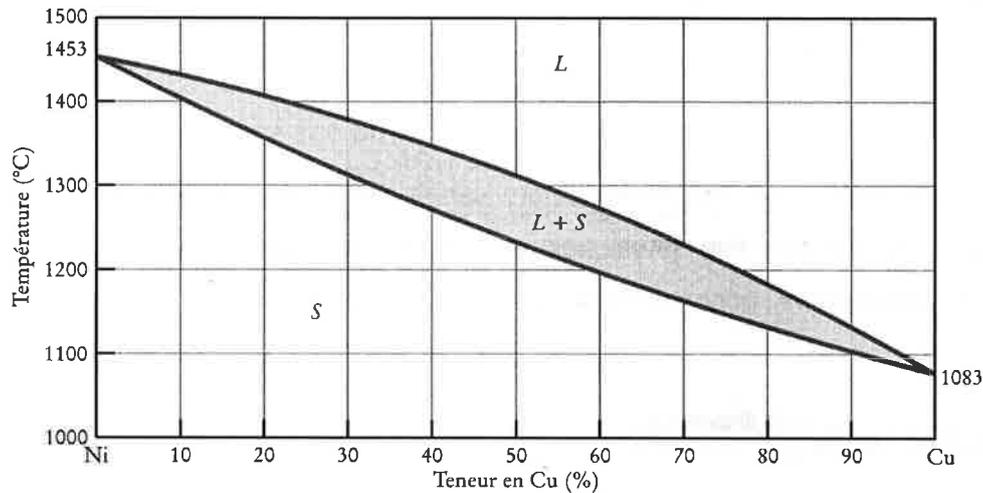


Figure 11 : Diagramme d'équilibre du système binaire Cu-Ni [DUP04]

II.2.2. Propriétés électriques

La conduction électrique dans les métaux peut être décrite très facilement par le modèle des bandes, qui a été présenté au paragraphe II.1.2. Comme le montre la Figure 12, le cuivre et le nickel ont une structure électronique composée d'une bande 3d étroite (quelques eV) de forte densité électronique qui chevauche la bande 4s étalée en énergie. Selon la théorie de Mott [MOT64], la conduction de ces métaux de transition est principalement attribuée aux électrons de la bande 4s. Dans le cuivre, la bande 3d est pleine alors que la bande de valence 4s possède des états vides. Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons de cette bande peuvent se déplacer entre ces états et engendrer une conductivité électrique. Pour le nickel, la structure électronique est légèrement différente. Le niveau de Fermi est à cheval sur les bandes 3d et 4s, qui sont incomplètement remplies. Ces deux bandes servent à la fois de bande de valence et de bande de conduction. La conduction est donc assurée par les électrons libres de la bande 4s ainsi que par les transitions électroniques s-d.

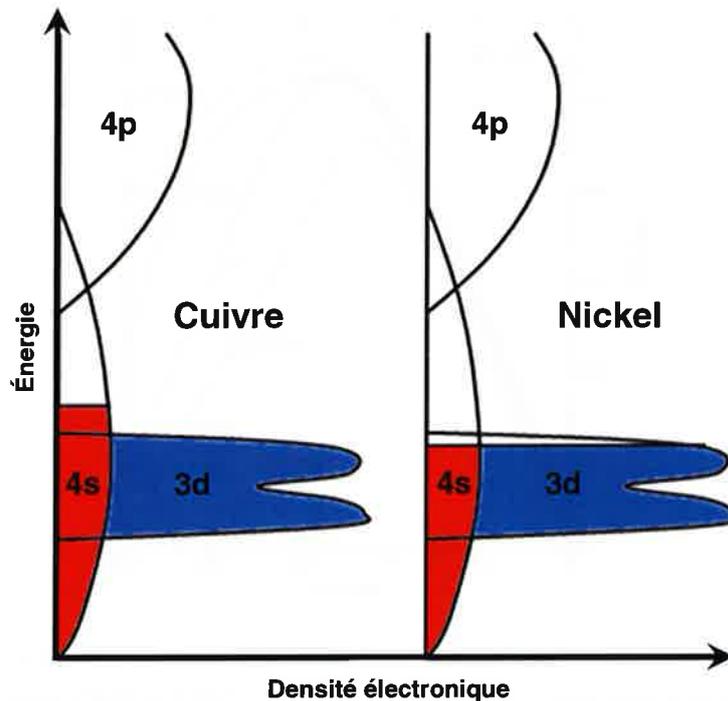


Figure 12 : Structure électronique du cuivre et du nickel

Dans le cas des alliages de métaux de transition, la conduction peut être interprétée par le modèle de bande rigide développé par Mott et Jones [MOT36]. Cette théorie s'applique pour des éléments voisins dans la classification périodique, tels que Ni et Cu. Elle consiste à placer le niveau de Fermi en fonction de la proportion des éléments présents.

Si l'on s'intéresse aux métaux purs, le cuivre possède, du fait de sa structure électronique, d'excellentes propriétés électriques. Il est ainsi le meilleur métal conducteur juste après l'argent. Il est à noter que les propriétés électriques des métaux sont généralement caractérisées par leur résistivité. Ainsi, à 25°C, la résistivité du cuivre pur est de $1,71 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ et celle du nickel pur est de $7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Concernant les alliages Cu/Ni, de nombreux travaux ont montré, conformément à la Figure 13 [SCH83] que les propriétés électriques des alliages sont moins bonnes que celles des métaux purs. Dans la gamme de température 0K-773K, la résistivité électrique des cupro-nickels augmente linéairement en fonction de la teneur en Ni, jusqu'à environ 38%_{at} de Ni. Le coefficient de proportionnalité est de l'ordre de $1,1 \mu\Omega \cdot \text{cm} / \%_{\text{Ni}}$ quelle que soit la température sur cette plage de composition.

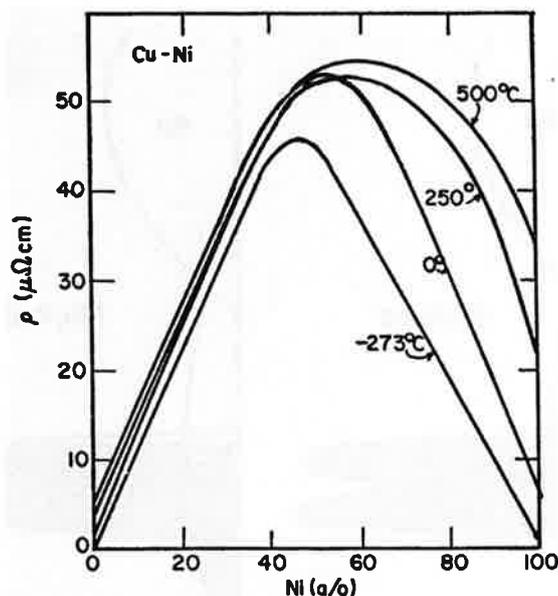


Figure 13 : Variation de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ni en fonction de la teneur en Ni pour différentes températures de mesure (-273°C , 0°C , 250°C et 500°C) [SCH83]

Pour un alliage à faible teneur en Ni, on constate sur les profils de la Figure 14 que la variation de résistivité électrique en fonction de la température est relativement faible. Ainsi, pour l'alliage industriel Cu-Ni30, le coefficient de variation thermique α (cf équation (4)) est de l'ordre de $4,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dans la gamme de température 20°C - 500°C [SMI67].

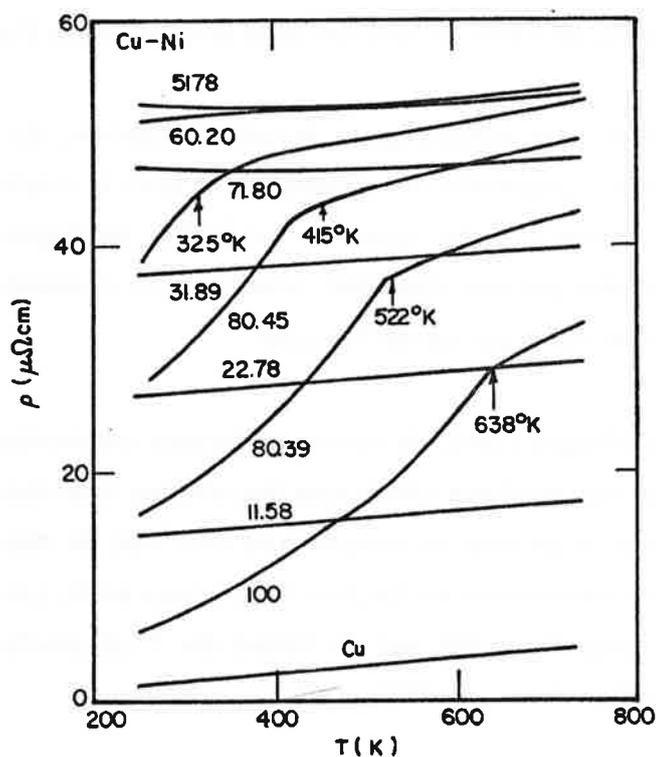


Figure 14 : Variation de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ni en fonction de la température pour différents %at de Ni [SCH83]

II.2.3. Résistivité électrique à haute température

Dans la littérature, les données sur la résistivité d'alliages Cu-Ni ne sont disponibles que jusqu'à 500°C. Cependant, le matériau d'anode contenant l'alliage cupro-nickel doit fonctionner à 960°C. Pour des teneurs inférieures à 38%_{at} de Ni, si l'on considère que le coefficient de variation thermique α reste constant au-delà de 500°C, l'équation (4) permet d'obtenir les valeurs de la résistivité électrique à plus haute température. Ainsi, par cette méthode et par extrapolation des courbes de la Figure 14, nous avons pu estimer l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la teneur en Ni pour une température de 960°C (cf Figure 15).

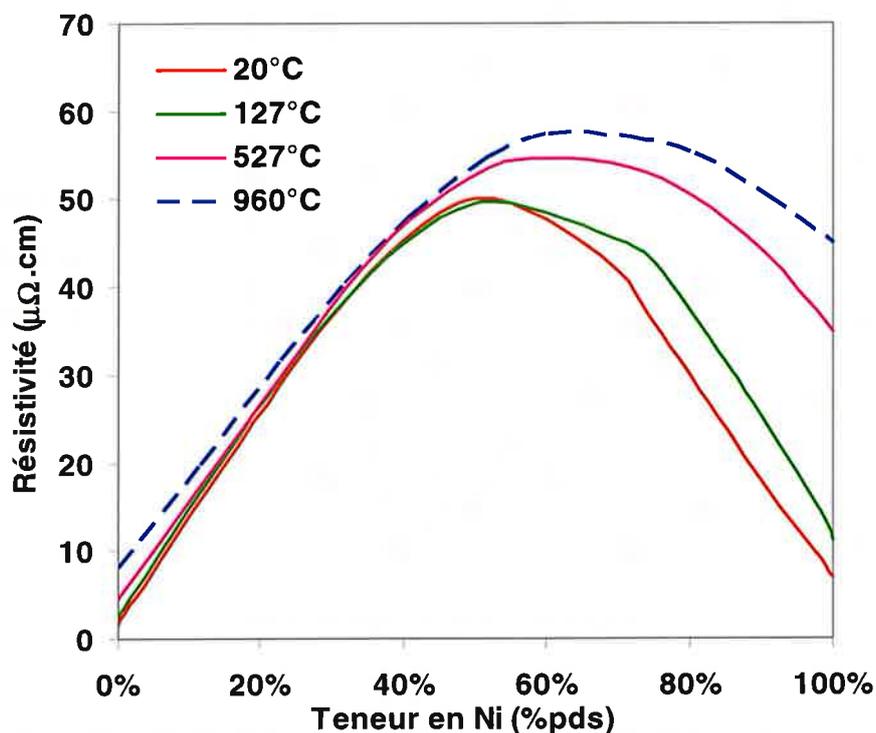


Figure 15 : Variation de la résistivité électrique de l'alliage Cu-Ni en fonction de sa teneur Ni pour différentes températures de mesure (20°C, 127°C et 527°C) et extrapolation à 960°C [SCH83]

Dans le cas du matériau Cermet standard, l'alliage Cu-Ni contient environ 33%_{pds} de Ni. Pour cette composition, la résistivité électrique à 960°C est de l'ordre de 43.1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur varie peu avec la température car le coefficient de variation thermique est seulement de $4,82 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. La courbe de la Figure 15 servira, dans le chapitre final de modélisation, à estimer la conductivité intrinsèque de la phase métallique (Cu/Ni) présente dans divers cermets.

II.3. Les spinelles

II.3.1. Structure cristallographique

Les ferrites de nickel sont des oxydes, majoritairement constitués de fer, qui appartiennent à la famille des spinelles. Ces composés ont une structure cristalline de la forme AB_2O_4 , semblable au composé minéral $MgAl_2O_4$. La maille élémentaire du réseau spinelle contient 8 unités formulaires AB_2O_4 , comme le décrit la Figure 16. Le paramètre a définit le paramètre de maille de la structure spinelle.

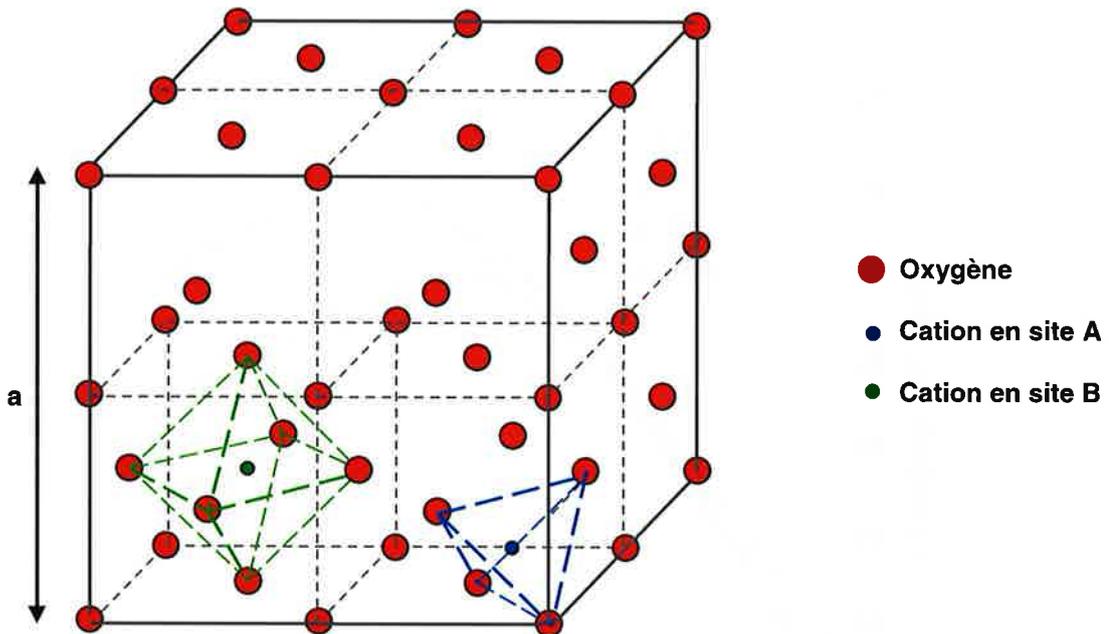


Figure 16: Structure spinelle AB_2O_4

Les 32 ions oxygène, dont les dimensions sont relativement grandes devant celles des cations métalliques, forment un réseau cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fd3m$). Cet arrangement cubique compact définit deux sortes de sites interstitiels. Les cations métalliques se répartissent alors sur $1/8$ des 64 sites tétraédriques (sites A) et sur la moitié des 32 sites octaédriques (sites B) disponibles. Suivant cette configuration structurale, chaque ion en site A est entouré de 4 atomes d'oxygène situés à une distance de $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ et chaque ion en site B est entouré de 6 atomes d'oxygène situés à une distance de $a/4$.

II.3.2. Distribution cationique

La présence dans le réseau spinelle de deux sortes de sites cristallographiques géométriquement différents pose le problème de la répartition des cations dans ces sites. Il

existe ainsi 2 structures spinelles idéales. Dans la structure spinelle normale, tous les cations divalents occupent les sites A, comme par exemple dans $(Zn^{2+})[Fe^{3+}]_2O_4$. Pour d'autres spinelles, tels que Fe_3O_4 et $NiFe_2O_4$, la structure est dite « inverse ». Dans ce cas, la moitié des ions trivalents sont en sites A alors que l'autre moitié se répartit sur les sites B avec les ions divalents. Enfin, certains spinelles, tels que $MgFe_2O_4$ et $CoFe_2O_4$, ont une structure « mixte », où les deux types de cations occupent à la fois des sites A et des sites B. La structure cationique des ferrites est donc généralement représentée par la formule suivante :



où Me est un cation métallique divalent et δ correspond au degré d'inversion de la structure spinelle.

Pour certaines applications particulières, la composition du ferrite est plus complexe. Le spinelle peut ainsi contenir plusieurs types de cations qui sont aussi bien divalents (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ...) que trivalents (Al^{3+} , Cr^{3+}) ou tétravalents (Ti^{4+} ou Sn^{4+}).

La répartition cationique dans les ferrites est un sujet étudié depuis longtemps et suscitant beaucoup d'intérêt car leurs propriétés physiques, telles que la conductivité, dépendent en grande partie de l'arrangement des cations dans la structure [VER47] [SAW69a] [SRI79] [DOR90].

Expérimentalement, la détermination de la distribution cationique s'appuie généralement sur 3 techniques :

- la diffraction de rayons X qui utilise les différents facteurs de diffraction des atomes,
- la diffraction de neutrons, qui est sensible au moment magnétique du noyau,
- la mesure de l'aimantation à saturation à basse température, qui prend en compte la théorie de Néel sur les sous-réseaux magnétiques.

Dans le cas particulier des ferrites de nickel, la diffraction de rayons X conventionnelles ne permet pas d'estimer la répartition des cations dans la structure puisque l'amplitude de diffusion atomique caractéristique du Ni est très proche de celle du Fe. Toutefois, la diffraction de neutrons rend la distinction possible entre ces deux éléments voisins.

D'autres caractérisations, telles que la spectrométrie Mössbauer ou la thermogravimétrie, peuvent aussi être intéressantes. En effet, elles permettent d'évaluer l'état de valence du fer suivant sa localisation dans la structure spinelle.

La répartition cationique fait intervenir plusieurs facteurs, tels que le rayon des cations. Dans la structure spinelle, les sites A sont plus petits que les sites B. Comme les cations trivalents ont en général un rayon ionique inférieur à celui des ions divalents, ils ont donc tendance à se placer en site A, ce qui favorise la structure spinelle inverse. C'est le cas du ferrite de nickel pour lequel $r_{\text{Fe}^{3+}} < r_{\text{Ni}^{2+}} < r_{\text{Fe}^{2+}}$.

L'arrangement des cations est aussi influencé par l'énergie électrostatique du réseau, appelée énergie de Madelung. A. Navrotsky et O.J. Kleppa [NAV67] ont ainsi établi un modèle pour évaluer l'énergie de stabilisation des cations sur un site préférentiel. Cette approche, reprise plus tard par H.S.C. O'Neill et A. Navrotsky [ONE83] [ONE84], prend en compte différents paramètres physiques qui influent sur l'énergie interne du réseau (distances inter-atomiques, configuration électronique...). Comme le montre la Figure 17, ce modèle a permis de déterminer, pour un certain nombre de spinelles simples, l'énergie nécessaire à la migration d'un ion d'un site A vers un site B.

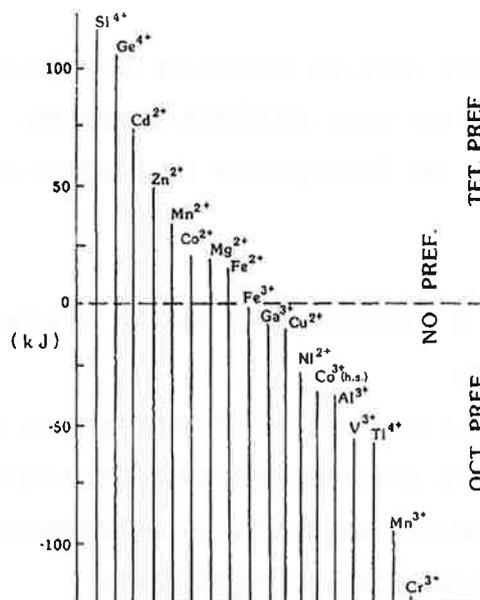


Figure 17 : Diagramme d'énergie de stabilisation sur un site préférentiel pour quelques ions de spinelles simples [NAV67]

D'après ce diagramme, les ions Ni^{2+} ont une forte affinité pour les sites B alors que les ions Fe^{2+} préfèrent plutôt les sites A. Quant aux ions Fe^{3+} , ils possèdent une énergie d'occupation préférentielle nulle. Ils sont donc localisés aussi bien en site A qu'en site B.

Dans la majorité des travaux publiés sur les ferrites de nickel, la structure spinelle est considérée comme complètement inverse. Dans une étude récente, K. Tsukimura [TSU97] a confirmé que, pour des céramiques $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, les ions Ni^{2+} et Fe^{2+} sont

localisés uniquement en sites B. Les analyses par diffraction de neutrons n'ont pas permis pas de détecter la présence de Ni^{2+} en sites A dans les échantillons examinés. Toutefois, J.M. Robertson et A.J. Pointon [ROB66] ont proposé, sur la base de mesures de moment magnétique, que certains Ni^{2+} pouvait être situés en site A. Ils ont montré que le degré d'inversion du spinelle est fonction des conditions de frittage et de refroidissement. D'après A.M. Gilleo [GIL58], il se produit une migration des ions Ni^{2+} vers les sites A. Le taux d'inversion δ entre les ions Ni^{2+} en site B et les ions Fe^{3+} en site A, est fonction de la température. Il suit une loi d'Arrhenius, qui peut se réduire à l'équation simplifiée suivante pour $\delta \ll 1$:

$$\delta = \delta_{\text{Ni}}^{\text{A}} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (11)$$

Pour le ferrite de nickel NiFe_2O_4 , la mesure du moment magnétique donne une énergie d'inversion cationique de $0,8 \pm 0,05$ eV. Par conséquent, d'après la relation précédente, la proportion de Ni^{2+} présent en site A à 960°C est de seulement 0,055%. A cette température de fonctionnement du matériau d'anode, la structure spinelle du ferrite de nickel peut donc être considérée comme totalement inverse.

Par ailleurs, il est à noter que, dans certains ferrites, le ratio entre cations et anions est légèrement différent de $\frac{3}{4}$. Ces spinelles possèdent alors des propriétés électriques et magnétiques que les composés parfaitement stoechiométriques n'ont pas [WOO97]. Un excès ou un manque de cations implique que la structure contienne des lacunes. Cependant, il n'existe dans la littérature que très peu d'études concernant les lacunes. Leur localisation préférentielle n'est généralement pas clairement définie. Toutefois, d'après les travaux de E.J.W. Verwey et G.A. Ferguson, la structure spinelle est plus stable lorsque que les lacunes cationiques sont placées en sites octaédriques [VER41] [FER58].

II.3.3. Paramètre cristallin

Le paramètre cristallin mesuré expérimentalement par diffraction de rayons X peut être calculé par la méthode de Poix. Ainsi, en se basant sur le caractère invariant de la distance « cation-anion », P. Poix a établi une formule permettant d'évaluer la valeur théorique du paramètre cristallin dans les spinelles [POI65][POI69] :

$$a = \frac{40\alpha + \sqrt{33\beta^2 - 8\alpha^2}}{11\sqrt{3}} \quad (12)$$

où α et β sont les distances moyennes « cation-oxygène » respectivement pour les sites A et pour les sites B.

Puisque les cations n'ont pas le même rayon suivant la nature de l'élément et son état de valence, le paramètre cristallin est sensible à la distribution cationique. Les paramètres α et β peuvent donc être explicités en fonction de la distribution cationique comme la moyenne pondérée des distances M-O sur chaque site. Plusieurs études, réalisées notamment par P. Poix [POI65][POI75], R. Shannon [SHA76] et H.C.S O'Neill [ONE83], ont permis d'évaluer les distances cation-oxygène dans un grand nombre de spinelles. Les valeurs de ces distances, rassemblées dans le Tableau 1, ont été calculées pour un rayon ionique d'oxygène de 1,38Å.

	(Ni ²⁺) _A	(Fe ²⁺) _A	(Fe ³⁺) _A	V _A	(Ni ²⁺) _B	(Fe ²⁺) _B	(Fe ³⁺) _B	V _B
P. Poix	1,97	2,012	1,858	2,078	2,008	2,132	2,02	2,24
R. Shannon	1,93	2,01	1,87		2,07	2,16	2,025	
H.S.C. O'Neill	1,945	1,995	1,865		2,07	2,12	2,025	

Tableau 1 : Distances cation-oxygène et lacune-oxygène calculées à partir de différents spinelles (valeurs en Å) [POI65] [POI75] [SHA76] [ONE83]

Expérimentalement, les couples α et β sont obtenus en étudiant la position des ions oxygène. L'affinement de diagrammes de diffraction de rayons X, par la méthode Rietveld, permet d'évaluer à la fois le paramètre cristallin a et la position u des ions oxygène par rapport à une position idéale : $u = \delta + 3/8$ (δ est l'écart par rapport à la position idéale).

$$\alpha = a\sqrt{3}\left(\frac{1}{8} + \delta\right) \quad (13)$$

$$\beta = a\sqrt{\left(\frac{1}{16} - \frac{\delta}{2} + 3\delta^2\right)} \quad (14)$$

K. Tsukimura [TSU97] a réussi, en utilisant la diffraction de neutrons, à calculer les distances moyennes cation-oxygène en sites A et en sites B, pour des poudres de magnétite et de ferrites de nickel chamottées à 1030°C pendant 3 jours.

	Fe ₃ O ₄	Ni _{0,4} Fe _{2,6} O ₄	Ni _{0,6} Fe _{2,4} O ₄
A-O	1,89 (1)	1,89 (1)	1,88 (2)
B-O	2,057 (7)	2,052 (7)	2,050 (9)

Tableau 2 : Distances moyennes cation-oxygène dans la magnétite et dans deux ferrites de nickel [TSU97]

II.3.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du ferrite de nickel découlent des ions Ni^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} qui ont un moment magnétique non nul. En effet, comme toute charge électrique en mouvement, les électrons en auto-rotation engendrent autour d'eux un champ magnétique (spin). Le moment magnétique de spin du cation est imposé par les électrons célibataires de la couche d partiellement remplie. Dans le cas du Fe^{3+} , de configuration électronique (Ar) $3d^5$, l'aimantation de l'ion est égale $5\mu_B$, où μ_B est le magnéton de Bohr. De même, on peut connaître le moment magnétique des ions Fe^{2+} et Ni^{2+} par le même principe (cf Tableau 3).

Nature de l'ion	Configuration électronique		Nombre d'électrons célibataires	Moment magnétique
Fe^{3+}	(Ar) $3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5e-	$5\mu_B$
Fe^{2+}	(Ar) $3d^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4e-	$4\mu_B$
Ni^{2+}	(Ar) $3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2e-	$2\mu_B$

Tableau 3 : Moment magnétique de chaque ion Fe^{3+} , Fe^{2+} et Ni^{2+}

La répartition de ces cations dans la structure spinelle implique que les deux sous-réseaux cationiques n'ont pas la même aimantation. Les ferrites de nickel possèdent donc un ordre magnétique spécial appelé le ferrimagnétisme. Leurs propriétés magnétiques particulières ont été interprétées en 1948 par L. Néel [NEE48][NEE49].

Dans les ferrites, les interactions d'échange sont de type "super-échange" c'est-à-dire que le couplage entre les cations voisins s'effectue par l'intermédiaire d'un ion oxygène. Par conséquent, l'énergie d'échange dépend de la distance entre ces ions et l'ion oxygène, ainsi que de l'angle Me-O-Me. Cette énergie, due au couplage A-B majoritaire, est négative, ce qui conduit à un antiparallélisme entre les moments magnétiques des ions en sites A et B (cf Figure 18).

A 0K, tous les moments magnétiques atomiques sont colinéaires. A cette température, l'aimantation résultante, appelée aimantation à saturation, est alors égale à la différence entre l'aimantation des deux sous-réseaux [TAI99]:

$$M_S = M_B - M_A = \sum m_B - \sum m_A \quad (15)$$

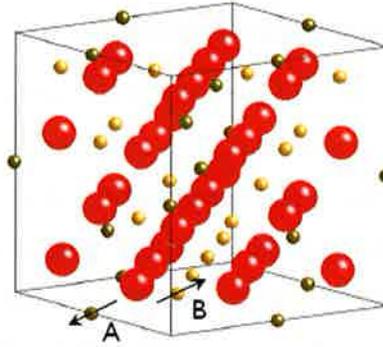


Figure 18 : Moments magnétiques des ions en sites A et en sites B dans une structure spinelle [ZIE01]

Au-delà d'une certaine température, appelée température de Curie T_C , les matériaux ferrimagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques. Ainsi, sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes deviennent plus mobiles et moins stables. A partir de T_C , les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles que le matériau perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique. Selon L. Néel [NEE48], la magnétite a un moment magnétique à saturation de $98,1 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 0K et sa température de Curie est $T_C=577^\circ\text{C}$ [DOR03]. Dans le cas du ferrite de nickel, la présence d'ions Ni^{2+} de moment magnétique plus faible conduit à une diminution de l'aimantation. L'aimantation du sous-réseau octaédrique est affaiblie et l'aimantation résultant de la différence entre les deux sous-réseaux s'en trouve diminuée. A l'inverse, la température de Curie augmente en fonction de la teneur en Ni. A saturation, l'aimantation de NiFe_2O_4 vaut $52,4 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ et sa température de Curie est de 585°C [UEN88].

D'autre part, il est connu que, pour des ferrites de même composition, les propriétés magnétiques peuvent différer à cause de la technique de préparation (méthode de synthèse, trempe ou refroidissement lent). Une des raisons principales de ces différences est la taille des particules. En effet, une diminution de la taille des grains engendre une augmentation de l'ordre magnétique à la surface des particules.

II.3.5. Propriétés électriques

La conductivité électrique des ferrites varie entre 10^{-11} et 10^2 S.cm^{-1} à température ambiante. Leur mécanisme de conduction est de type semi-conducteur. En effet, la mobilité des porteurs de charge augmente en fonction de la température, ce qui engendre une augmentation de la conductivité électrique. Par contre, dans les ferrites, la densité de porteurs de charges n'est pas affectée par les variations thermiques. Contrairement aux semi-conducteurs classiques où les charges occupent de larges bandes d'énergie, les

porteurs de charges sont localisés sur les ions magnétiques. Ainsi, d'après la majorité des publications [BGR70] [PNI70] [WHA84], la conduction électrique dans les ferrites de nickel s'effectue principalement selon le mécanisme de sauts de "petits polarons" et non pas selon un modèle de conduction par bandes.

D'après le paragraphe II.1.3.2, l'expression de la conductivité définissant le mécanisme de hopping est donnée par la relation [9] :

$$\sigma = n.e.\mu = n.C.\frac{e^2.d^2}{k.T}.v_0.e^{-\frac{W_H}{kT}}$$

Dans les ferrites de nickel, le saut d'électrons a lieu entre cations des sites B et les cations donneurs sont les ions Fe^{2+} ; donc le nombre de porteurs de charges, par unité de volume, peut s'écrire :

$$n = \frac{8.[Fe^{2+}]_B}{a^3} \quad (16)$$

où $[Fe^{2+}]_B$ est le nombre de Fe^{2+} en site B par unité formulaire et a est le paramètre de maille. Le facteur 8 correspond au nombre d'unités formulaires AB_2O_4 par maille élémentaire.

D'autre part, les cations accepteurs en sites B sont les ions Fe^{3+} donc :

$$C = \frac{[Fe^{3+}]_B}{2} \quad (17)$$

où $[Fe^{3+}]_B$ est le nombre de Fe^{3+} en site B par unité formulaire. Le facteur diviseur 2 correspond au nombre de sites B disponibles dans une unité formulaire AB_2O_4 .

Dans la structure spinelle, la distance entre deux sites B adjacents vaut :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad (18)$$

Finalement, l'expression de la conductivité électrique pour le mécanisme de saut de petits polarons dans les ferrites de nickel peut s'écrire :

$$\sigma = [Fe^{2+}]_B.[Fe^{3+}]_B.\frac{e^2.d}{2a.k.T}.v_0.e^{-\frac{W_H}{kT}} \quad (19)$$

Cette expression établit une relation entre la conductivité électrique et le produit des fractions en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présents en sites B. Elle confirme donc que la conductivité est fonction de la distribution cationique du ferrite.

Une des premières études sur le mécanisme de conductivité électrique dans le spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$ a été menée par P. Nicolau pour des températures allant de 20°C à 400°C [NIC70]. Ses travaux permettent de valider le modèle de conduction par saut d'électrons en comparant les valeurs de fréquence de transition calculées (à partir de l'expression théorique de la mobilité issue du modèle de saut d'électrons, cf équation (7)) et mesurées par spectroscopie infrarouge. Pour des échantillons conducteurs de type n, la fréquence de transition entre deux sites B voisins est de l'ordre $3,7 \times 10^{-13} - 8,6 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ [NIC70]. Cette gamme de fréquence est caractéristique du mécanisme de hopping. De plus, cette fréquence varie peu en fonction de la concentration en Fe^{2+} car la proportion d'éléments en sites B reste constante. La variation de la mobilité avec la composition est donc due à la dépendance de l'énergie d'activation avec la concentration en Fe^{2+} (cf Figure 19). Cependant, P. Nicolau observe un écart entre le modèle et l'expérience pour $x < 0,8$ et le modèle n'est plus valable pour $x < 0,6$. Une autre conclusion importante de l'étude est que, dans le domaine de validité du modèle, les propriétés électriques ne sont dépendantes que de la concentration en Fe^{2+} et pas des concentrations en lacunes cationiques ou anioniques.

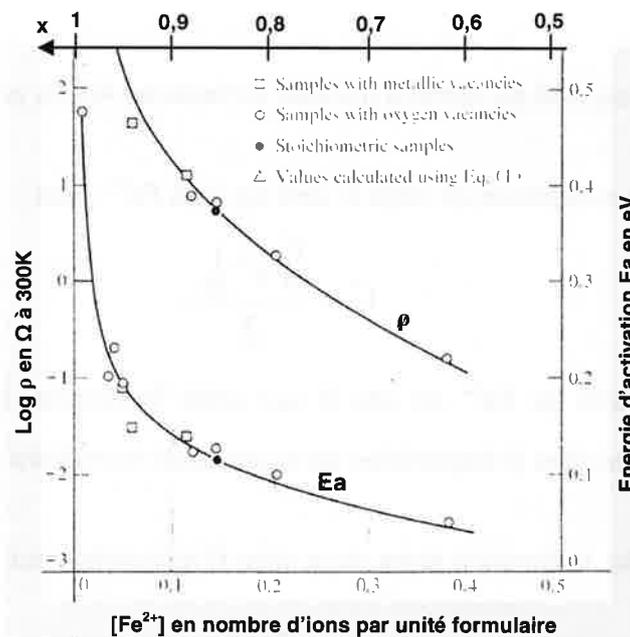


Figure 19 : Résistivité électrique et énergie d'activation du mécanisme de hopping en fonction de la teneur en ions Fe^{2+} dans des ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ [NIC70]

L'étude la plus intéressante pour nos travaux est celle menée par T.E. Whall [WHA84]. Dans son étude, il a caractérisé les propriétés électriques des ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) dans la gamme de température comprise entre 27°C et 827°C. Les courbes $\log(\sigma.T)=f(T^{-1})$ présentent deux parties linéaires (cf Figure 20). Le changement de pente entre les deux domaines traduit un changement d'état magnétique : le ferrite de nickel présente une transition d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique à la température de Curie (T_c). Il en résulte que le mécanisme de hopping présente une énergie d'activation

pour chacun des différents domaines magnétiques. Les valeurs de l'énergie d'activation sont de l'ordre de 0,2 - 0,6 eV. Au-delà de la température de Curie, l'énergie d'activation est plus élevée qu'en dessous et la conductivité électrique augmente plus rapidement. Par ailleurs, plus la teneur en Ni est faible, plus l'énergie d'activation est faible. A 800°C, les valeurs de conductivité mesurées pour $0 \leq x \leq 0,9$ se situent dans la gamme 10-250 S.cm⁻¹.

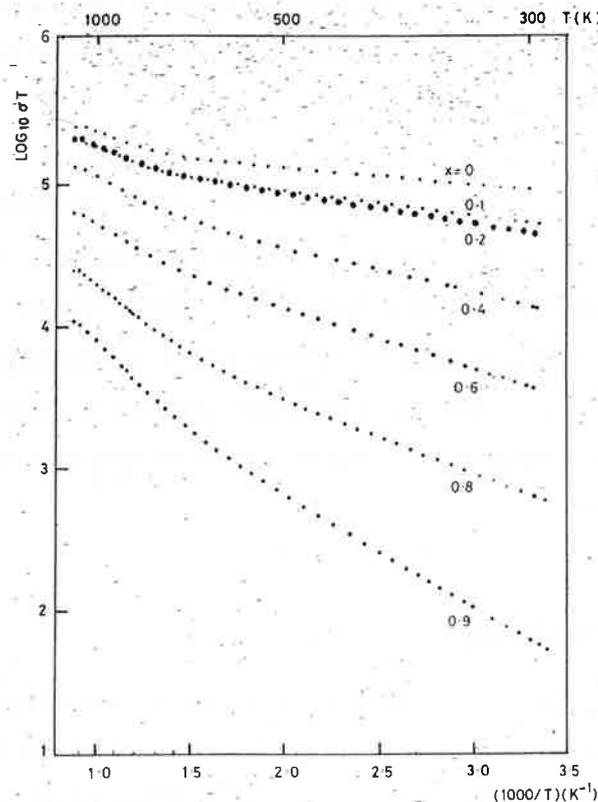


Figure 20 : Courbe de $\log(\sigma.T)=f(T^{-1})$ dans la gamme de température 27°C-827°C pour différentes compositions de ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) [WHA84]

Certains auteurs [BLU57][CHO70][PON02] proposent toutefois que les 2 types de conductivité "n" ou "p" peuvent exister : le premier type "n" s'explique par un mécanisme de saut d'électrons par échange électronique entre proches voisins Fe^{2+}/Fe^{3+} en sites octaédriques, alors que le second type "p" serait lié à une conduction par transfert de trous d'électrons entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} .

Ainsi, les travaux de S.L. Blum et J.E. Zneimer [BLU57] montrent que la conductivité d'un ferrite de nickel fritté à 1250°C croît fortement lorsque l'on passe d'un excès de nickel à un excès de fer. Ce changement de comportement s'explique par le passage d'un mécanisme dominant Ni^{2+}/Ni^{3+} à Fe^{2+}/Fe^{3+} . D'après J.S.Choi et K.H.Yoon [CHO70], le frittage sous forte pression d'oxygène limite la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par rapport à un frittage sous air. La conductivité électrique est alors plus faible que sous air car le matériau est, dans ces conditions, conducteur de type p.

Par ailleurs, concernant l'influence des conditions de préparation, les travaux de D.R. Secrist et H.L. Turk [SEC70] montrent, pour des ferrites de nickel-zinc, que l'augmentation de la température de frittage conduit à une meilleure densification. Par conséquent, plus le taux de porosité est faible, plus la quantité d'oxygène gazeux au cœur du matériau est faible, ce qui favorise la formation d'ions Fe^{2+} . Il en résulte alors une augmentation de la conductivité électrique. L'ensemble de ces travaux révèle le rôle important de la température et de l'atmosphère de frittage qui agissent principalement sur la quantité de couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

En outre, les conditions de refroidissement à la fin du cycle de frittage sont très importantes et conditionnent la stabilité de la conductivité électrique. En effet, les travaux de N. Relescu [REZ72][REZ99] sur des ferrites de cobalt, nickel, manganèse, cuivre et magnésium indiquent que le problème de stabilité est lié à l'existence d'états métastables. Un refroidissement rapide peut geler la distribution cationique, mais une redistribution des cations sur les sites A et B est ensuite possible. Toutefois, elle sera d'autant plus rapide que la température sera élevée.

II.3.6. Conclusion

D'après la bibliographie, les différentes études sur les spinelles possédant des cations divalents démontrent que la conductivité électrique de ce type de matériau repose sur le mécanisme de saut de petits polarons. Dans le cas des ferrites de nickel, la conduction est assurée par le saut d'électrons entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présents en sites octaédriques. Il ressort que la conductivité électrique est directement liée au produit des concentrations en $[\text{Fe}^{2+}]_B$ et $[\text{Fe}^{3+}]_B$. Il est donc important de veiller au choix des conditions de préparation (nature des réactifs, température et atmosphère de frittage) qui peuvent influencer sur la distribution cationique et donc sur les propriétés de conduction. D'autre part, le facteur microstructure est un élément qui est souvent peu pris en compte, car difficile à quantifier, mais il se révèle avoir un impact déterminant sur la conductivité électrique. Compte tenu de tous ces paramètres, les valeurs de conductivité diffèrent donc assez fortement selon les auteurs. Par ailleurs, malgré les nombreuses études sur les propriétés électriques dans les ferrites de nickel, les données de la bibliographie concernant la conductivité de ces matériaux à haute température (aux alentours de 1000°C) ne nous semble pas suffisante. En outre, il faut souligner que tous les auteurs, qui ont abordé cette problématique, ont considéré l'hypothèse d'une distribution cationique sans lacunes cationiques dans la structure spinelle. Nous avons donc été amenés à réaliser des investigations plus poussées pour évaluer la conductivité électrique à 960°C de ferrites de nickel dont la composition est proche de celle du ferrite présent dans le cermet standard.

II.4. Les monoxydes de nickel et de fer

II.4.1. Structure cristallographique

Le monoxyde de Ni et le monoxyde de Fe sont tous les deux des oxydes de structure cubique à faces centrées de type Na-Cl (groupe d'espace Fm3M) (cf Figure 21). Leur paramètre cristallin est respectivement $a_{\text{NiO}}=4,19 \text{ \AA}$ et $a_{\text{FeO}}=4,32 \text{ \AA}$.

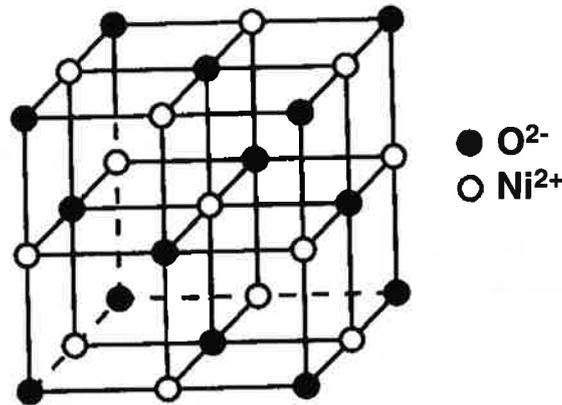


Figure 21 : Structure cubique à faces centrées du NiO

Dans les oxydes simples, les défauts prédominants sont généralement les lacunes cationiques qui sont simplement ou doublement chargées et qui sont compensées par des trous d'électrons.. En effet, ces composés ont la particularité d'avoir un déficit en cations métalliques d'où la formulation $M_{1-x}O$. Cette non-stœchiométrie est plus prononcée pour $Fe_{1-x}O$ ($x \approx 0,01-0,15$) que pour $Ni_{1-x}O$ ($x \approx 0,001$). En présence d'oxygène, les ions Fe^{2+} de l'oxyde simple FeO s'oxydent en ions Fe^{3+} , ce qui engendre la formation de lacunes cationiques. La wüstite est donc un oxyde à lacunes cationiques dont la formule s'écrit :



Contrairement à beaucoup d'autres oxydes, l'écart δ à la stœchiométrie de $Fe_{1-\delta}O$ augmente lorsque la température augmente, à pression partielle d'oxygène constante ($Fe_{0,89}O$ à $1000^{\circ}C$ et $Fe_{0,96}O$ à $600^{\circ}C$). Jusqu'à $\delta=0,04$, les lacunes cationiques sont doublement chargées, puis jusqu'à $\delta=0,08$, elles sont simplement chargées et au dessus de cette valeur, elles sont neutres. Des études structurales ont révélé que les sites tétraédriques pouvaient être occupés par du Fe interstitiel [SOR81].

La wüstite $Fe_{1-x}O$ est un composé stable seulement au dessus de $560^{\circ}C$. D'après le diagramme de phase du système Ni-Fe-O représenté sur la Figure 22, l'oxyde de nickel NiO et l'oxyde de fer FeO présentent une faible solubilité mutuelle. Leur miscibilité n'est favorisée qu'à très haute température. La solution solide NiO-FeO est, sur une grande partie du domaine de température, en équilibre avec la phase ferrite de nickel.

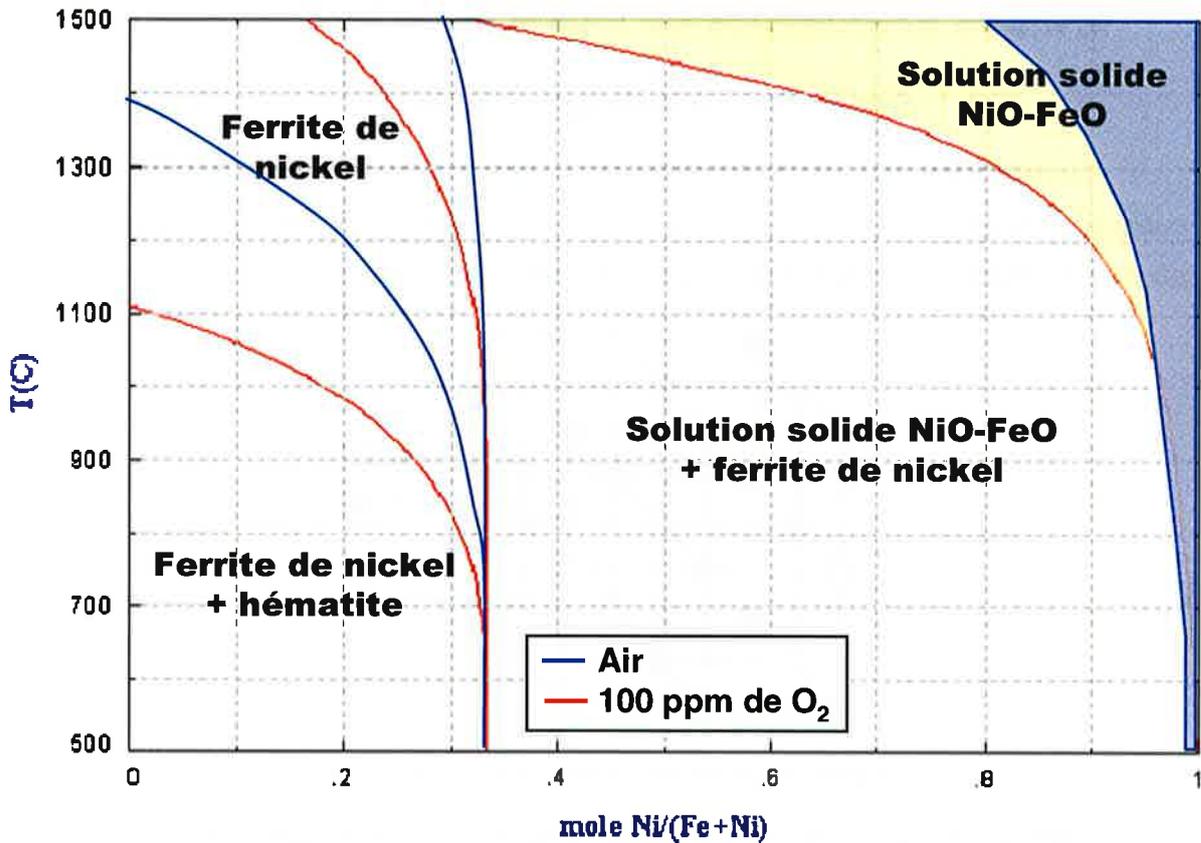
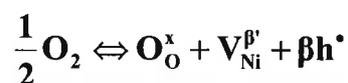


Figure 22 : Diagramme d'équilibre du système binaire Ni-Fe-O (données Facstage)

II.4.2. Propriétés électriques

Les oxydes simples, tels que NiO et FeO, sont considérés comme des isolants. En effet, d'après la théorie des bandes, si leur cristal est parfait, leur bande de valence est pleine et leurs porteurs de charges restent donc immobiles. Leurs propriétés de semi-conductivité ne peuvent être engendrées que par la présence de défauts dans le réseau.

Les propriétés électriques de l'oxyde de nickel ont fait l'objet de très nombreuses études qui ont révélé un comportement complexe en fonction de la pression d'oxygène et de la température [MEU79]. L'oxyde de nickel est un oxyde semi-conducteur de type p, dont l'équilibre avec l'oxygène s'écrit, d'après la notation de Kröger-Vink [KRO64] :



où $\text{V}_\text{Ni}^{\beta'}$ désigne une lacune de nickel simplement ou doublement ionisée ($\beta=1$ ou 2) et h^\bullet est un trou d'électron.

Selon le modèle de conduction par bande et l'équation précédente, la conductivité électrique devrait varier en fonction de la température suivant une loi d'Arrhenius, et en fonction de la pression d'oxygène suivant une loi croissante de type $P_{O_2}^{\frac{1}{n}}$. S'il apparaît qu'une telle loi est vérifiée pour les variations en fonction de la pression d'oxygène, les valeurs de « n » sont toutefois très différentes selon les études (de 3 à 8), et dépendantes de la température.

Concernant les variations de la conductivité en fonction de la température, la loi d'Arrhenius n'est pas suivie globalement et les valeurs d'énergie d'activation apparente locale (c'est-à-dire en exploitant la loi d'Arrhenius sur un petit domaine de température) sont croissantes avec la température [CAR88]. Les valeurs de conductivité sont elles-mêmes très variables et dépendantes de l'histoire du solide (cf Figure 23). Une augmentation de la température de recuit d'un échantillon polycristallin conduit à une diminution de la conductivité et à une augmentation de l'énergie d'activation apparente. Pour une même température de recuit (1360°C), un échantillon refroidi lentement sous air (en 5 jours) est deux fois plus conducteur qu'un échantillon ayant subi une trempe, mais leur énergie d'activation est identique. D'une façon générale, une trempe conduit à un état métastable et la conductivité dépend ensuite de la température maximale à laquelle le matériau est soumis.

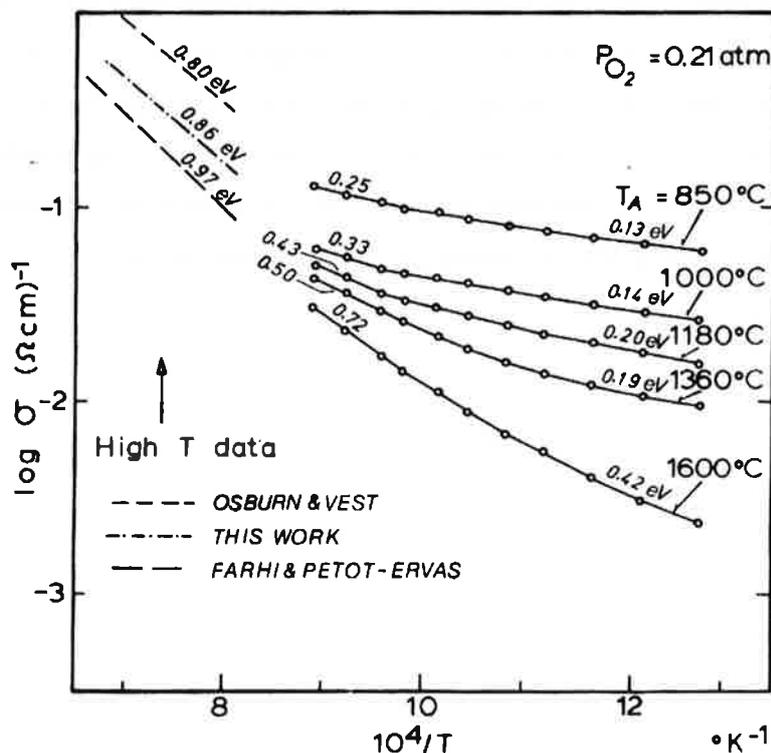


Figure 23 : Conductivité électrique sous air de l'oxyde de nickel et valeurs "locales" d'énergies d'activation (eV) - T_A : température de recuit des échantillons [WCA88]

Pour des températures intermédiaires (500-900°C) pour lesquelles la diffusion de l'oxygène et du nickel à cœur du matériau est lente, l'oxyde NiO n'est pas en équilibre avec l'atmosphère gazeuse et les propriétés électriques sont très dépendantes de l'histoire thermique du solide. Les énergies d'activation plus faibles et les valeurs de conductivités plus élevées, observées pour les échantillons recuits à températures plus basses, s'expliquent par une accumulation de défauts ponctuels aux joints de grains. La conduction électrique a donc lieu préférentiellement aux joints de grains. Les valeurs de conductivité électrique de NiO à 1000°C se situent dans la gamme 0.1-1 S/cm.

II.4.3. Conclusion

Malgré les nombreux travaux sur le NiO, la bibliographie ne nous a pas fourni de données sur la conductivité électrique de solutions solides NiO-FeO. Si l'on prend les oxydes simples séparément, les auteurs s'accordent sur le fait que la conduction des monoxydes est fonction de la pression d'oxygène suivant une loi puissance de type $P_{O_2}^{\frac{1}{n}}$. Cependant, les interprétations diffèrent en ce qui concerne le mécanisme de conduction.

En vue de modéliser la conductivité électrique du cermet standard, la connaissance de chacune des phases, et notamment de la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$ est un point indispensable. Ainsi, faute de données de la bibliographie, nous avons donc été contraints d'explorer, dans le cadre du Chapitre IV, le domaine de la conductivité électrique des solutions solides NiO-FeO. Pour se faire, il faut prendre en compte que cette solution solide n'est pas stable à température ambiante et que seule une trempe peut permettre d'obtenir un matériau fritté monophasé qu'il sera ensuite possible de caractériser.

II.5. Modèles analytiques de conductivité électrique

Dans la bibliographie, les modèles de prédiction du comportement effectif d'un matériau multiphasé sont assez nombreux. Compte tenu de la diversité en science des matériaux, il n'existe pas de modèle universel applicable à toutes les problématiques. Les méthodes et les hypothèses de calcul peuvent être très variables d'un modèle à l'autre suivant la morphologie et les propriétés du milieu que l'on souhaite modéliser. En effet, la conductivité électrique effective d'un matériau dense multiphasé dépend de nombreux paramètres : la conductivité électrique intrinsèque de chacune des phases, la proportion volumique des phases, le taux de porosité, la microstructure. L'estimation de la conductivité électrique d'un échantillon donné nécessite donc de disposer d'un maximum d'informations sur le matériau afin de choisir le modèle le mieux adapté.

Basé essentiellement sur les lois d'homogénéisation, les modèles permettent de relier les propriétés effectives d'un matériau hétérogène aux propriétés intrinsèques de chacun de ses constituants et à leurs proportions relatives. Les interactions physiques éventuelles entre les différentes phases sont ici négligées et l'on peut considérer que le comportement d'une phase au sein du matériau est similaire à celui qu'elle aurait si elle était considérée séparément. Parmi les modèles d'homogénéisation, la conductivité électrique de systèmes multiphasés peut être estimée de manière analytique soit par une approche variationnelle, soit par une approche auto-cohérente. Dans le premier cas, la méthode repose sur des hypothèses de géométrie simple et permettent de définir un encadrement de la conductivité électrique réelle. Avec ce type de modèle, aucune estimation précise n'est possible. Par contre, les approches auto-cohérentes visent à donner une valeur simulée représentative du matériau considéré en tenant compte de la morphologie et de la répartition spatiale des phases. D'une manière générale, tous les modèles sont basés sur des hypothèses géométriques qui engendrent des simplifications de calcul. La pertinence et la précision de la conductivité électrique estimée dépend donc des hypothèses géométriques représentant la microstructure réelle. Dans le cas de matériaux biphasés, certains modèles, tels que les modèles de Hashin-Shtrikman, Rayleigh et Maxwell font l'hypothèse d'inclusions isolées dans une matrice continue [HAS62a] [RAY92] [MAX04]. D'autres modèles, comme ceux de Bruggeman et Landauer [BRU35] [LAN52], sont basés sur la théorie de la percolation de milieu effectif. Dans ce type d'approche, le matériau est considéré comme un mélange de phases continues et interconnectées.

Quel que soit le modèle utilisé, tous ont pour hypothèse commune que le matériau considéré est parfaitement isotrope et que chacune des phases est homogène en composition. D'autre part, les contacts entre phases sont supposés purement résistifs.

De nombreux modèles analytiques permettent ainsi de calculer la conductivité électrique effective σ_{eff} de matériaux biphasés en fonction des conductivités électriques σ_1 et σ_2 des deux phases présentes et de leur fraction volumique respective v_1 et v_2 . Dans cette partie, nous décrivons uniquement les modèles analytiques les plus couramment utilisés. Nous aborderons, tout d'abord, l'approche variationnelle en développant les modèles simples à bornes, tels que les modèles "séries" et "parallèles" et le modèle de Hashin-Shtrikman. Nous présenterons ensuite les modèles auto-cohérents dont les plus connus sont ceux de Maxwell, Rayleigh, Bruggeman et Landauer.

II.5.1. Modèles à bornes

On rappelle que, pour tous les modèles présentés dans cette partie, σ_i désigne la conductivité électrique de la phase i présente dans le matériau multiphasé et v_i correspond à sa fraction volumique.

II.5.1.1. Modèles série et parallèle

Les modèles les plus simples et les plus connus sont les modèles série et parallèle, représentés sur la Figure 24. Ils considèrent un empilement de couches de différents constituants à travers lequel un courant électrique \vec{j} traverse perpendiculairement ou parallèlement à l'arrangement. Dans ce type d'approche, la résistance électrique de contact entre les différentes phases est supposée nulle. Pour un matériau biphasé, la conductivité électrique effective σ_{eff} peut être déterminée respectivement par les équations (20) (modèle série) et (21) (modèle parallèle).

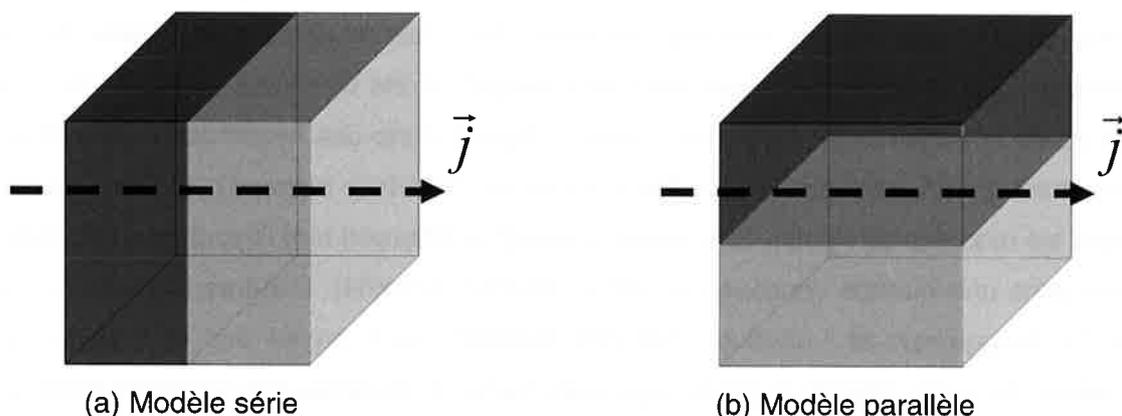


Figure 24 : Représentation des modèles série et parallèle

$$\text{Modèle série : } \frac{1}{\sigma_{\text{eff}}} = \frac{V_1}{\sigma_1} + \frac{V_2}{\sigma_2} \quad (20)$$

$$\text{Modèle parallèle : } \sigma_{\text{eff}} = V_1 \cdot \sigma_1 + V_2 \cdot \sigma_2 \quad (21)$$

Ces modèles sont parmi les seuls à disposer d'une solution généralisée à n phases, proposée en 1912 par Wiener [WIE12].

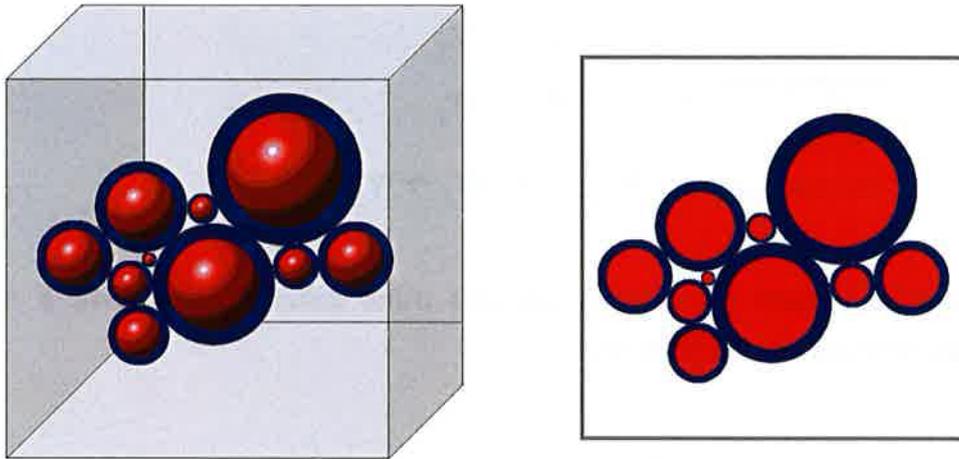
$$\text{Modèle série : } \frac{1}{\sigma_{\text{eff}}} = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{\sigma_i} \quad (22)$$

$$\text{Modèle parallèle : } \sigma_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^n V_i \cdot \sigma_i \quad (23)$$

Ces valeurs données par ces équations correspondent à la borne supérieure (modèle parallèle) et à la borne inférieure (modèle série) de la conductivité électrique effective d'un matériau multiphasé quelconque. La plage de valeurs délimitée par ces deux configurations englobe obligatoirement la conductivité électrique de tout matériau réel de proportion de phases donnée et ceci quel que soit sa microstructure. Ces modèles ne permettent pas d'obtenir une description du comportement de matériau complexe.

II.5.1.2. Modèle inclusionnaires de Hashin et Shtrikman

Le modèle des sphères composites fut introduit par Z. Hashin et S. Shtrikman en 1962 [HAS62a] [HAS62b] [HAS63]. Ce modèle considère un assemblage de particules sphériques incluent dans une matrice homogène continue. Les sphères diphasiques sont constituées d'un noyau sphérique de phase (1), englobées dans une coquille de phase (2) correspondant à la matrice. Comme le montre la Figure 25, le modèle impose une distribution décroissante de diamètres de sphères de façon à construire une architecture dense. Les contacts entre les inclusions composites sont uniquement tangentiels et aucun recouvrement n'est autorisé. Le milieu homogène équivalent obtenu est donc constitué d'une infinité de sphères diphasiques dont les diamètres peuvent atteindre des valeurs très faibles afin de remplir la totalité du volume considéré. Il est à noter que le rapport r_1/r_2 entre les rayons des particules et des couronnes est identique pour toutes les sphères composites et cela, quelle que soit leur taille. Ce modèle suppose que l'inclusion ne perturbe pas les propriétés électriques à son voisinage [HAS62b].



**Figure 25 : Modèle de Hashin correspondant à un assemblage de sphères composites [HAS62a]
(phase 1 en bleu et phase 2 en rouge)**

A partir de ce principe variationnel, Z. Hashin et S. Shtrikman ont montré que les propriétés effectives d'un composite à deux phases sont bornées par les expressions suivantes :

$$\sigma_{\text{eff,min}} = \sigma_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{v_1}{3\sigma_1}} \quad (24)$$

$$\sigma_{\text{eff,max}} = \sigma_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{v_2}{3\sigma_2}} \quad (25)$$

avec $\sigma_1 < \sigma_2$ et $v_1 < v_2$.

Les valeurs calculées grâce aux équations (24) et (25) donnent un encadrement plus restrictif de la conductivité électrique effective d'un matériau biphasé que les modèles série et parallèle. D'après le principe même du modèle de Z. Hashin et S. Shtrikman, cette approche ne permet pas de donner des résultats satisfaisants pour des matériaux contenant une concentration élevée d'inclusions mono-diamètres.

II.5.2. Modèles auto-cohérents

Comme nous l'avons présenté au paragraphe précédent, les modèles variationnels ne fournissent qu'un encadrement de la conductivité électrique d'un matériau hétérogène. Afin d'obtenir une valeur unique de conductivité électrique effective, il est nécessaire d'utiliser les méthodes auto-cohérentes.

II.5.2.1. Modèle de Rayleigh

Le modèle établie en 1892 par L. Rayleigh considère un réseau d'inclusions identiques et périodiquement ordonnées dans une matrice [RAY92]. Comme le montre la Figure 26, les particules peuvent soit être des sphères, soit des cylindres parallèles entre eux. Compte tenu de la périodicité de l'assemblage, cette méthode n'est valable que pour de faibles teneurs en particules.

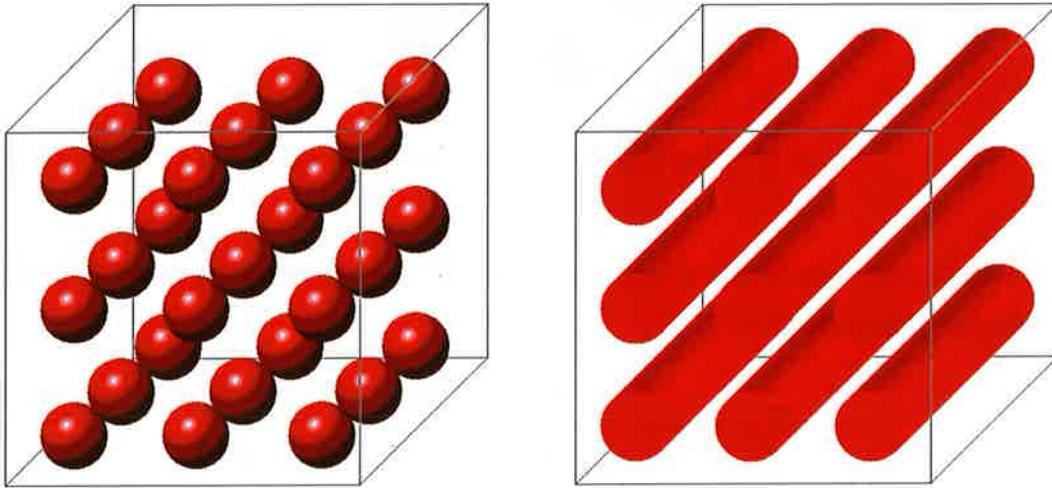


Figure 26 : Modèle de Rayleigh avec inclusions sphériques ou cylindriques

La conductivité électrique effective peut être calculée à partir de l'équation (26) :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_1 \cdot \frac{\sigma_2 + \sigma_1 + v_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_2 + \sigma_1 + v_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (26)$$

Il est à noter que la valeur donnée par ce modèle correspond à la borne inférieure du modèle de Hashin et Shtrikman calculé pour un matériau diphasique.

II.5.2.2. Modèle de Maxwell

Le modèle de J. C. Maxwell considère le cas d'inclusions sphériques mono-diamètres isolées dans une matrice [MAW04]. A la différence du modèle de L. Rayleigh, le diamètre des particules est variables (cf Figure 27). Afin que le champ électrique d'une particule ne perturbe pas celui de ses voisines, la distance inter-particule doit être supérieure au rayon des particules. Cette règle impose des fractions d'inclusions faibles qui n'excèdent pas 15%.

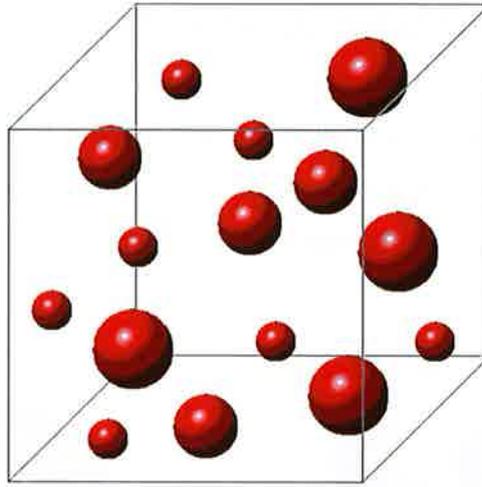


Figure 27 : Modèle de Maxwell avec inclusions sphériques

La conductivité électrique effective est calculée, à partir du modèle de J. C. Maxwell, est donnée par l'équation (27) :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_1 \cdot \frac{\sigma_2 + 2\sigma_1 + 2v_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_2 + 2\sigma_1 + v_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (27)$$

II.5.2.3. Théorie de la percolation du milieu effectif

La théorie du milieu effectif auto-cohérent a été initiée par D. A. G. Bruggeman [BRU35] en 1935 puis a été repris par R. Landauer [LAN52] en 1952. L'étude de D. A. G. Bruggeman visait à estimer la conductivité thermique effective d'un matériau biphasé. Cette approche, applicable à la conductivité électrique, considère chaque particule comme isolée dans un milieu de conductivité effective. A l'inverse des modèles présentés précédemment, les phases sont toutes les deux continues et ont une importance équivalente sur la conductivité. Ce modèle n'est donc pas limité à des fractions volumiques restreintes, comme pour les modèles de L. Rayleigh et J. C. Maxwell, et permet de traiter des matériaux ayant une teneur élevée en deuxième phase. La conductivité électrique effective du matériau hétérogène est calculée à partir de l'équation suivante :

$$v_1 \frac{\sigma_1 - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_1 + 2\sigma_{\text{eff}}} + v_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_{\text{eff}}}{\sigma_2 + 2\sigma_{\text{eff}}} = 0 \quad (28)$$

R. Landauer a établi en 1952 une expression (cf équation (29)) permettant de calculer la conductivité électrique effective de matériaux constitués de particules sphériques baignant dans une matrice conductrice. Cette approche, basée sur la théorie de la

percolation du milieu effectif, prend en compte la distribution des phases et les contacts possibles entre particules.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[\sigma_2(3v_2 - 1) + \sigma_1(3v_1 - 1) + \left([\sigma_2(3v_2 - 1) + \sigma_1(3v_1 - 1)]^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right)^{1/2} \right] \quad (29)$$

Cependant, ce n'est pourtant qu'en 1953 que S.R. Broadbent et J.M. Hammersley [BRO57] introduisent la notion de percolation en étudiant la trajectoire d'un fluide à travers un milieu poreux. Le phénomène de percolation est établi comme le passage d'une information ou d'un flux entre deux extrémités d'un système. Dans le cas de la conductivité électrique dans un matériau dense, la percolation représente la circulation d'un courant entre deux faces du matériau à matrice conductrice.

Afin d'appréhender le phénomène de percolation, il suffit de suivre les variations de la conductivité électrique d'un matériau composite constitué d'une phase métallique et d'une phase isolante. La Figure 28 représente ainsi l'évolution de la conductivité électrique effective pour un matériau hétérogène dont la phase conductrice et la phase isolante ont respectivement les conductivités intrinsèques suivantes : $\sigma_1=10 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_2=0,5 \text{ S.cm}^{-1}$.

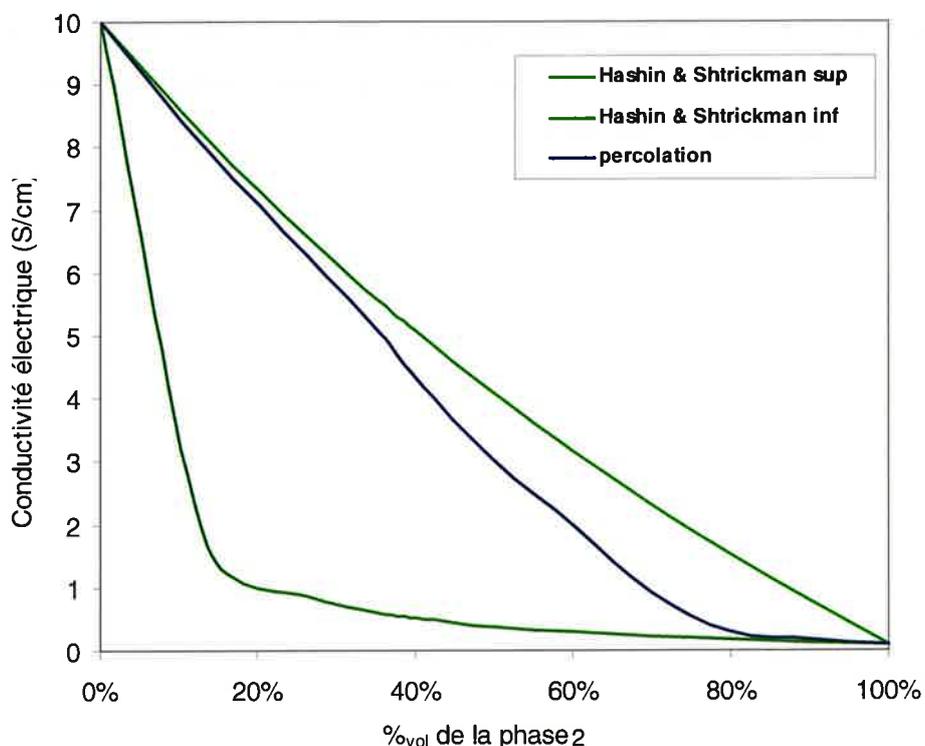


Figure 28 : Conductivité électrique effective calculée d'après le modèle de percolation de Landauer et de Hashin et Shtrickman avec $\sigma_1=10 \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma_2=0,5 \text{ S.cm}^{-1}$

Lorsque la fraction volumique de phase métallique est faible, le matériau se comporte comme un isolant. Par contre, à partir d'une certaine fraction volumique appelée seuil de percolation (de l'ordre de 70%), la conductivité électrique augmente de façon exponentielle. On peut constater que le modèle de percolation donne bien des valeurs encadrées les bornes du modèle de Z. Hashin et S. Shtrikman.

II.5.3. Conclusion

Les prédictions de la conductivité électrique effective obtenue par des calculs analytiques sont fortement influencées par les hypothèses faites par les modèles sur la structure du matériau multiphasé. Les modèles analytiques sont classés en deux catégories suivant que l'on considère des inclusions isolées dans une matrice ou un mélange de deux phases interconnectées et plus ou moins continues suivant leur fraction volumique. L'ensemble de ces modèles seront testés, au Chapitre V, sur des matériaux biphasés ainsi que sur le cermet standard.

De nos jours, les modèles numériques se développent afin d'évaluer l'importance de certains paramètres sur la conductivité électrique effective tels que l'organisation des phases, leur forme et leur taille. Cette approche de la modélisation sera abordée, au Chapitre IV, sur le matériau cermet standard ainsi que sur d'autres matériaux cermets de microstructures et de compositions différentes.

Chapitre III

Conductivité électrique en température dans les matériaux céramiques

III.1. Dispositifs expérimentaux pour la mesure de la conductivité électrique

La mesure expérimentale de la conductivité électrique est un point important de notre étude. En effet, nous souhaitons quantifier cette grandeur physique à 960°C pour le cermet standard mais aussi pour les phases oxydes qui le composent. Le dispositif expérimental doit donc être adapté à une grande dispersion de valeurs de conductivité (10^{-7} à 10^4 S.cm⁻¹). Pour cela, de nombreuses méthodes sont disponibles mais les techniques employées pour caractériser les matériaux isolants sont assez différentes de celles utilisées pour les systèmes conducteurs. Pour des matériaux assez bon conducteurs, il faut éviter d'introduire dans la mesure les résistances de contacts entre les fils de mesure et l'échantillon, ou même la résistance due aux fils de mesure eux-mêmes. Dans ce cas, il est souhaitable d'utiliser une configuration appelée mesure "4 pointes".

Dans notre protocole expérimental, la conductivité électrique à haute température est déterminée en 2 étapes successives. Tout d'abord, des mesures de résistance, effectuées suivant la méthode Van Der Pauw, permettent d'accéder à la conductivité du matériau à température ambiante. Puis, une deuxième étape consiste à suivre l'évolution de la résistance de notre échantillon dans une configuration haute température afin de déterminer sa conductivité en fonction de la température.

III.1.1. Mesure Van Der Pauw à température ambiante

La méthode Van Der Pauw, utilisée pour notre application, repose sur un dispositif de mesure "4 pointes". C'est une des méthodes les plus fiables sur la mesure de la conductivité électrique. Cette méthode a, par ailleurs, l'avantage de s'adapter à des échantillons de forme quelconque mais sans discontinuité de surface (porosité, fissures...). L'échantillon doit posséder une épaisseur homogène et petite devant les autres dimensions. Dans ces conditions, nous avons choisi de travailler avec des échantillons de forme parallélépipédique c'est-à-dire des plaquettes de longueur 10mm et de largeur 5mm pour une épaisseur d'environ 1mm [VIR02]. Cette épaisseur est mesurée de façon précise (environ 5 μ m) par un palpeur pour chaque échantillon puisqu'elle est une donnée essentielle du calcul de sa conductivité.

Le caractère hétérogène de certains échantillons étudiés, tels que les cermets, ne pose pas de véritables problèmes de mesure car les dimensions des grains (qq μ m) sont beaucoup plus petites que l'épaisseur des échantillons.

La méthode Van Der Pauw est simple de mise en œuvre puisqu'elle consiste à effectuer seulement deux mesures de résistance dans deux configurations données (cf Figure 29) [RAM94] [VAN58] [CHA01].

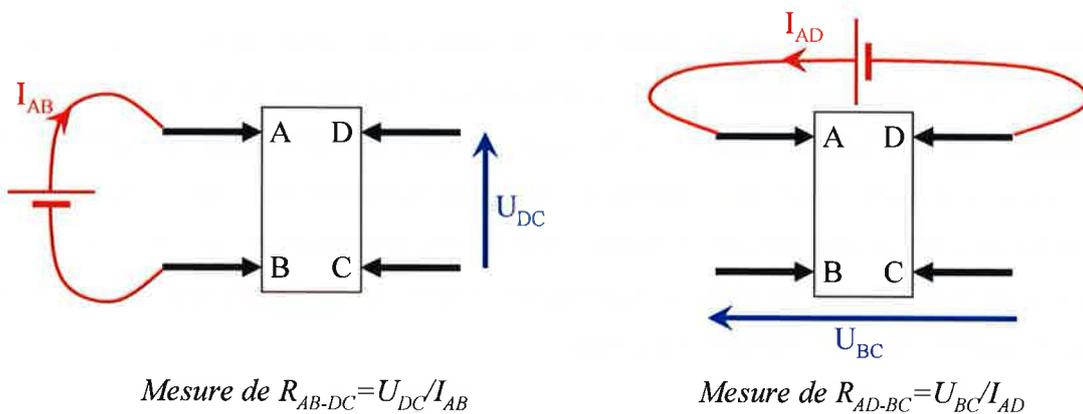


Figure 29 : Configurations de mesure de la méthode Van Der Pauw

On définit la résistance R_{AB-DC} comme étant la différence de potentiel $V_D - V_C$ par unité de courant à travers les contacts A et B. De façon analogue, on définit R_{AD-BC} . Sur la base de ces définitions, le calcul de la conductivité électrique à la température ambiante σ_0 s'obtient par résolution numérique de l'équation suivante [RAM94]:

$$\exp(-\pi \cdot e \cdot R_{AB-DC} \cdot \sigma_0) + \exp(-\pi \cdot e \cdot R_{AD-BC} \cdot \sigma_0) = 1 \quad (30)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Cette formule est valable si les conditions suivantes sont remplies :

- les contacts doivent se trouver sur la tranche de l'échantillon,
- les contacts doivent être de petites dimensions,
- l'échantillon doit être d'épaisseur homogène.

Notre dispositif expérimental comprend un Keitley 2400, qui peut fournir un courant continu dans une gamme allant de 100nA à 100mA et un Keitley 2000 qui indique la tension de mesure. Dans le montage expérimental que nous avons mis au point au centre SPIN, la régulation du courant appliqué à l'échantillon et l'acquisition de la tension sont contrôlées automatiquement par ordinateur. L'utilisation d'une interface de contrôle (programme sous Labview) permet de programmer un cycle de mesure Van Der Pauw ayant plusieurs paliers de courant. Dans le cadre de mesures standards, nous effectuons, pour chacune des deux configurations, un cycle de mesure comprenant quatre valeurs différentes de courant. Pour chaque palier de courant, la polarité est inversée afin d'éviter les effets de polarisation de l'échantillon. Par ailleurs, il est important de vérifier que les valeurs de résistance suivent bien la loi d'ohm. En effet, une intensité trop élevée peut provoquer un échauffement des contacts entre les pointes et l'échantillon, ce qui implique une diminution de la résistance électrique.

III.1.2. Conductivité électrique à haute température

Cette mesure a pour but de déterminer la conductivité de notre matériau à la température de fonctionnement des anodes inertes (960°C). L'expérience consiste en une simple mesure de résistance utilisant une méthode « 4 pointes » afin d'éviter les résistances de contact qu'engendre une méthode « 2 pointes ». A partir de cette mesure dynamique de résistance et connaissant la conductivité à température ambiante (mesurée par la méthode Van Der Pauw), on peut obtenir la conductivité de l'échantillon en température.

Par rapport à la méthode Van Der Pauw, la forme de l'échantillon est conservée mais la géométrie des contacts est différente. Comme les mesures sont effectuées à haute température, il est difficile de maintenir des contacts de façon mécanique. Deux fils de platine ($\varnothing=25\mu\text{m}$) sont donc collés avec de la pâte de platine pour assurer la circulation du courant entre les extrémités de l'échantillon. Deux autres fils collés à la surface de l'échantillon permettent de mesurer la tension entre deux contacts ponctuels (cf Figure 30). La réalisation du collage des fils est une étape délicate et contraignante dans la préparation de la mesure.

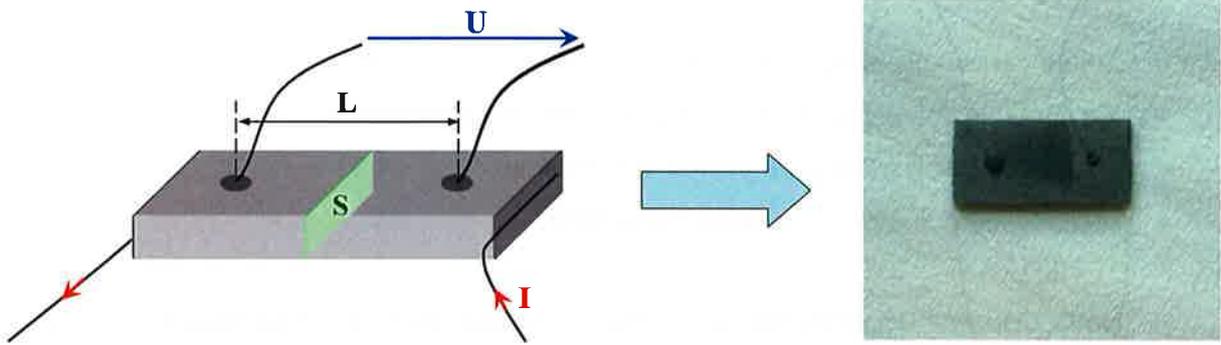


Figure 30 : Configuration de l'échantillon pour la mesure de conductivité par la méthode 4 points

Avec cette nouvelle configuration, on a alors la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S} \quad (31)$$

Si on considère que nos échantillons sont isotropes, les dilatations thermiques entraînent des déformations uniformes sur toutes les dimensions de l'échantillon. Ainsi, sachant que l'on ne modifie pas la géométrie de l'échantillon entre la mesure Van Der Pauw à température ambiante et la mesure de conductivité en température, le facteur géométrique $\frac{L}{S}$ reste constant quelle que soit la température. On a alors la relation suivante :

$$\sigma_0 \times R_0 = \sigma_T \times R_T \quad (32)$$

où R_0 et σ_0 sont respectivement la résistance et la conductivité électrique à la température ambiante (σ_0 : mesure Van Der Pauw), et R_T et σ_T sont respectivement la résistance et conductivité à la température T donnée.

La mesure dynamique de la résistance R de l'échantillon permet alors de suivre l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température grâce à la relation suivante :

$$\sigma_T = \sigma_0 \times \frac{R_0}{R_T} \quad (33)$$

Dans la configuration haute température, il est nécessaire de veiller à ce que la taille "d" des contacts soit petite par rapport à la longueur de l'échantillon afin de limiter l'erreur due à la préparation de l'échantillon :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = \frac{d}{L} \quad (34)$$

Notre banc de mesure de conductivité est équipé d'un four horizontal, d'une pompe primaire (permettant d'éliminer rapidement l'air du réacteur avant la mise sous flux gazeux) et d'une centrale de gestion des gaz. La mesure de conductivité électrique peut ainsi être effectuée sous atmosphère contrôlée (température jusqu'à 1000°C et différents flux gazeux : argon, azote, air, oxygène...). Une sonde « zircon » permet de contrôler la valeur de la pression partielle en oxygène au cours de la mesure.



Figure 31 : Banc de mesure de conductivité électrique

Ce banc a été automatisé pour que la mesure de conductivité s'effectue en complète autonomie suivant les paramètres qui ont été introduits dans l'interface Labview de pilotage. Il est donc possible de réaliser des cycles de vieillissement de plusieurs jours sans intervention d'un opérateur. De manière habituelle, le protocole expérimental de mesure de conductivité à chaud consiste en une montée en température à 3,3°C/min jusqu'à 960°C où l'on fait un palier de 1 heure avant de laisser refroidir librement le dispositif (1°C/min environ) jusqu'à la température ambiante. Grâce à l'interface Labview, en introduisant la valeur de conductivité de l'échantillon mesurée à température ambiante par la méthode Van Der Pauw, nous pouvons visualiser la courbe $\sigma = f(T)$ en temps réel.

III.2. Conductivité électrique dans le matériau Cermet « standard »

III.2.1. Caractérisation électrique sous atmosphère inerte

Comme il a été décrit au paragraphe I.2.5.3, le matériau d'étude est un cermet composé d'une phase métallique Cu/Ni contenue dans une matrice céramique spinelle/monoxyde. Sa conductivité électrique a été mesurée suivant le protocole détaillé précédemment.

Tout d'abord, des mesures, par la méthode Van Der Pauw, ont donné la conductivité électrique à température ambiante de 16.7 S.cm^{-1} ($\pm 0.8 \text{ S.cm}^{-1}$). Cette valeur est très élevée par rapport à la conductivité de NiFe_2O_4 ($6.65 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) ou de NiO ($10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). Elle reste toutefois très faible par rapport aux conducteurs métalliques ($\approx 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$).

Ensuite, nous avons réalisé une mesure de l'évolution de la conductivité en fonction de la température (cf Figure 32). Le profil thermique consiste en une montée en température à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 960°C , suivie d'un palier de 5 minutes à cette température et d'une descente en température programmée à $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette étape de refroidissement est lente car elle est limitée expérimentalement par l'inertie du four.

Par ailleurs, d'après l'étude de F. Rioult [RIO05], la dégradation à 960°C du cermet standard est assez lente si la pression partielle d'oxygène est faible. Par contre, sous flux d'air ou d'oxygène pur, il a remarqué que la surface du matériau s'appauvrit en phase métallique et qu'il se forme des couches d'oxydes CuO et $(\text{NiFeCu})\text{O}$ isolantes. Par conséquent, les mesures de conductivité en température ont été réalisées sous atmosphère inerte (flux d'argon, 5L.h^{-1}) afin de limiter les phénomènes d'oxydation du matériau.

D'après la Figure 32, l'allure de la courbe met en évidence un comportement semi-conducteur puisque la conductivité augmente avec la température. A 960°C , la conductivité électrique du cermet standard atteint 129 S.cm^{-1} ($\pm 9 \text{ S.cm}^{-1}$).

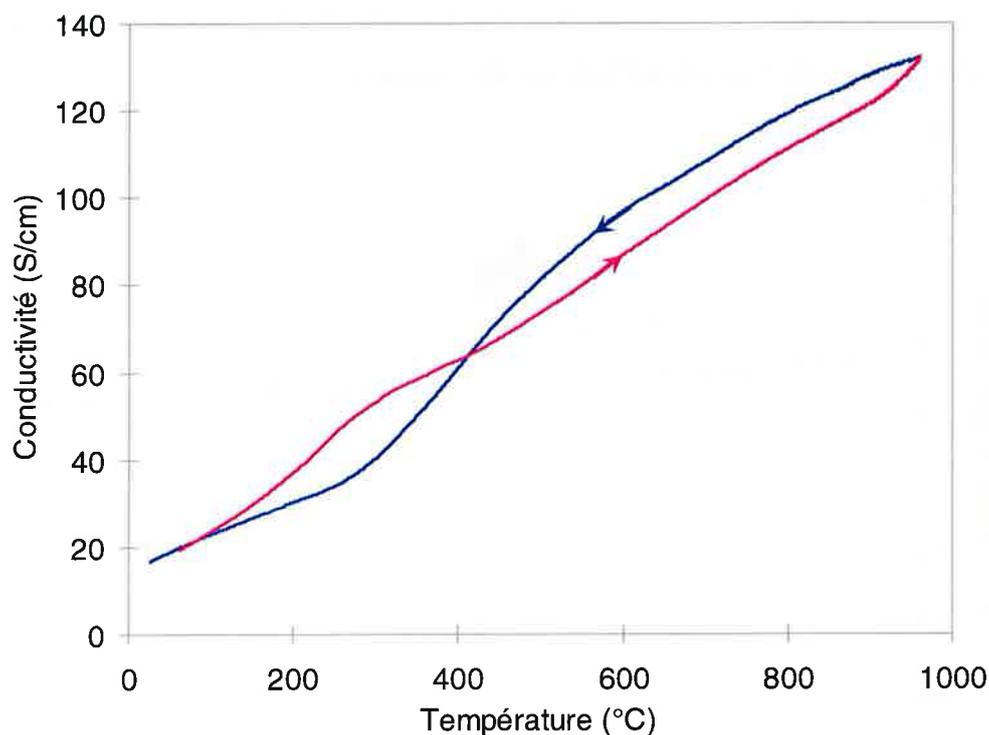


Figure 32 : Variation de la conductivité électrique d'un échantillon de cermet standard lors d'un cycle de température sous flux d'Argon pur (5l/h)

Les mesures réalisées sur plusieurs échantillons de cermet standard montrent des différences qui peuvent atteindre 7% en valeur relative sur la conductivité à 960°C. Ces différences peuvent s'expliquer par le cumul des erreurs liées facteurs suivants :

- différence sur la mesure Van Der Pauw à l'ambiante,
- influence du contact électrique, liée à la qualité et à la taille des contacts ainsi qu'à leurs positions sur le matériau,
- hétérogénéité du matériau (microfissures, porosité...).

III.2.2. Influence de la densité de courant

En-dessous d'une certaine valeur de courant, tout matériau conducteur électrique suit un comportement ohmique, c'est-à-dire que sa conductivité reste constante si on fait varier l'intensité appliquée. Lorsque le courant devient intense, il se produit un échauffement des pointes de mesure, ce qui engendre une augmentation locale de la conductivité pour un matériau semi-conducteur. Par contre, à haute température, ce phénomène ne peut pas avoir lieu. Pour vérifier le comportement ohmique à haute température, nous avons donc effectué des mesures de conductivité électrique en palier à 400°C pour différentes densités de courant. La Figure 33 confirme que ce paramètre n'a pas d'effet significatif sur les

mesures de conductivité. La variation de la conductivité électrique n'est que de 4%, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur les mesures.

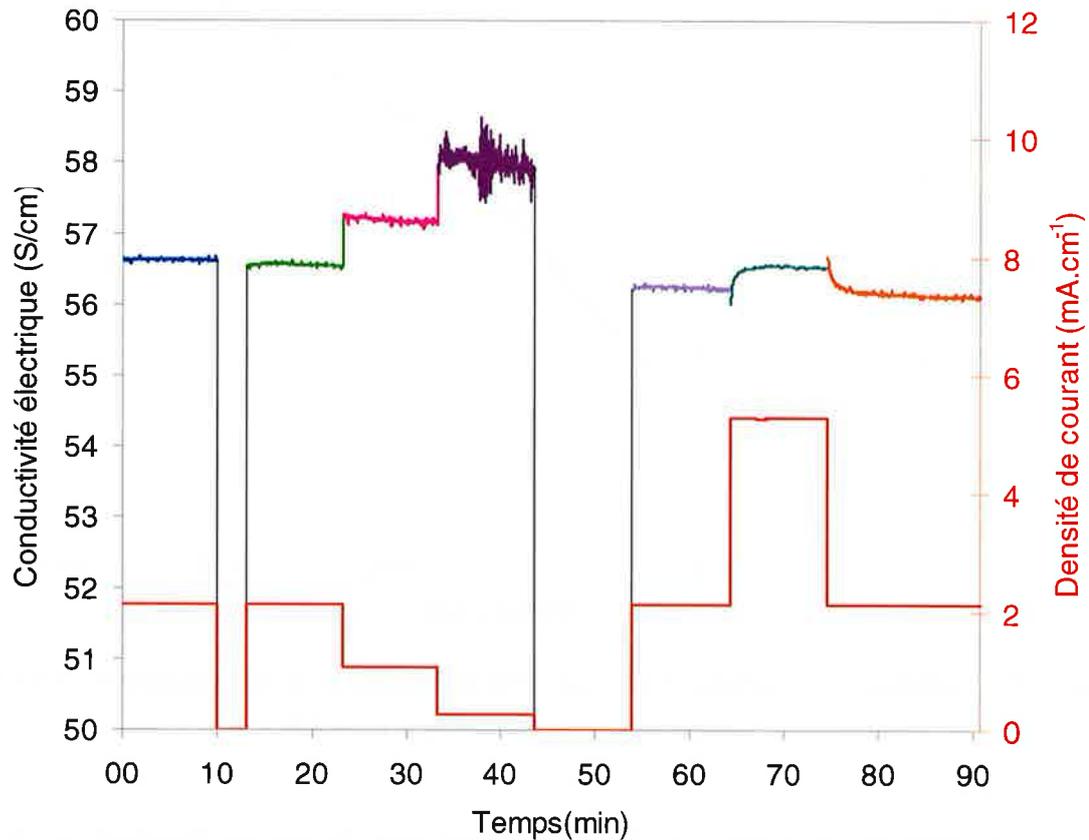


Figure 33 : Conductivité électrique d'un échantillon de cermet standard pour différentes densités de courant (entre 0.3 et 5.3mA.cm⁻¹) à 400°C sous flux argon

III.2.3. Influence du champ électrique

Un autre point important concernant les mesures de conductivité est l'influence du champ électrique. Dans notre protocole de mesure, la conductivité en fonction de la température est suivie depuis la température ambiante jusqu'à 960°C. Or, le passage du courant tout au long du cycle de mesure pourrait engendrer une dégradation du matériau. Nous avons donc comparé (cf Figure 34) l'évolution de la conductivité mesurée en continu à des mesures ponctuelles. On remarque que les deux essais donnent la même allure de courbe, et des valeurs de conductivité relativement proches (à l'incertitude près).

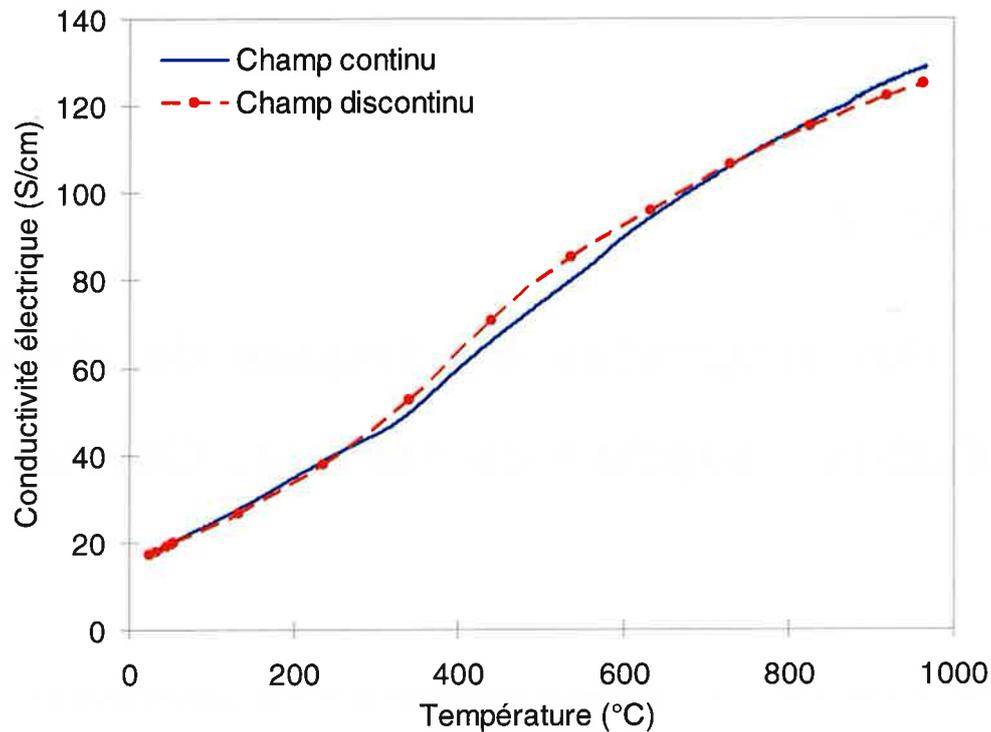


Figure 34 : Variation de la conductivité électrique d'un échantillon de cermet standard lors d'un cycle de température sous flux d'argon pur (5l/h) – Comparaison entre une mesure en continue et une mesure ponctuelle

Par ailleurs, après ces caractérisations électriques, la surface des deux matériaux a été observée par microsonde. Aucune différence morphologique ou chimique n'a été mise en évidence. Par conséquent, nous pouvons en déduire que le champ électrique, dans les conditions d'expérience, n'a pas d'effet notable sur la dégradation du matériau cermet.

Chapitre IV

Etude des propriétés électriques de chacune des phases « oxyde » du matériau Cermet

Dans le cermet standard, les différentes phases présentes ont été choisies pour leurs propriétés respectives et chacune doit assurer un rôle important au sein du matériau global (ferrite $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: bonne conductivité, faible solubilité dans la cryolithe ; monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$: bonne frittabilité ; Cu/Ni : très bonne conductivité). Ainsi, l'association des deux phases « oxyde » avec la phase métallique Cu/Ni confère au cermet la conductivité électrique indispensable à son utilisation en tant qu'anode inerte. Pour comprendre les mécanismes de conductivité au sein du cermet et expliquer les valeurs mesurées à 960°C (de l'ordre de 100 S/cm), il est, avant tout, indispensable de bien connaître les propriétés électriques intrinsèques de chacune des phases. Plus précisément, il s'agit de déterminer l'influence de la composition et de la température sur la conductivité électrique.

Pour ce qui est des alliages cuivre-nickel, comme cela a été détaillé dans le paragraphe II.2, des données de conductivité électrique en fonction de la composition et de la température sont disponibles dans la bibliographie. Par contre, les connaissances sur les propriétés électriques des autres phases oxydes sont insuffisantes. Ce chapitre est donc dédié à l'étude de la conductivité électrique à haute température du ferrite de nickel et du monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$. Pour chacune de ces phases, nous détaillerons, dans un premier temps, les méthodes d'élaboration employées. Nous nous concentrerons ensuite sur la caractérisation structurale des phases synthétisées. Enfin, des mesures de conductivité permettront de relier les propriétés électriques à la composition des différents matériaux.

IV.1. Phase spinelle – ferrite de nickel non-stoechiométrique $Ni_xFe_{3-x}O_4$

Dans le Cermet standard, le spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$ représente la phase majoritaire puisqu'il occupe plus de 50% du volume. Il constitue ainsi une matrice continue dans laquelle sont dispersées les phases minoritaires ($Ni_{1-y}Fe_yO$ et Cu/Ni) et la porosité. Le caractère « percolant » du spinelle lui confère un rôle important vis-à-vis de la conductivité électrique du matériau global. L'étude de ses propriétés électriques est donc un point clé de notre travail. L'élaboration et la caractérisation morphologique et structurale de ferrites de nickel non-stoechiométriques constituent la première partie de l'étude de cette phase. Etant donné que leur conductivité électrique est directement liée à la répartition des cations dans la structure spinelle (cf paragraphe II.3.5), plusieurs méthodes de caractérisation ont été abordées pour déterminer de façon précise leur distribution cationique. Des mesures électriques à haute température (960°C) permettent ensuite de proposer une corrélation entre la conductivité électrique de ces spinelles et leur structure cationique. Cette partie aboutit donc à une relation $\sigma = f([\text{cations}])$ qui sera utilisé au Chapitre V pour la modélisation de la conductivité électrique de matériaux multiphasés.

IV.1.1. Elaboration de ferrite de nickel non-stoechiométrique

Avec l'essor de l'utilisation des ferrites, de nombreux travaux ont porté sur les propriétés et sur les voies de synthèse de ce type de spinelle. Ainsi, suivant le type de morphologie visée (poudre divisée, couche mince ou céramique massive), plusieurs méthodes de préparation peuvent être envisagées. Avant toute chose, il est indispensable de bien choisir la méthode de synthèse car elle a un rôle déterminant sur les propriétés du matériau final. En effet, les conditions de préparation vont influencer aussi bien sur les propriétés physico-chimiques du matériau que sur sa microstructure.

Les voies de synthèse par chimie douce, telles que la coprécipitation d'hydroxydes et la décomposition thermique de précurseurs oxaliques [COR04], sont des techniques souvent utilisées pour obtenir des poudres finement divisées. En ajustant les divers paramètres d'élaboration (pH, concentration, température...), il est possible de conditionner la forme et la taille des grains pour atteindre des poudres nanométriques. Bien que ces méthodes aient l'avantage d'être réalisées à basse température, elles reposent, toutefois, sur des protocoles difficiles à mettre en œuvre.

Dans la littérature, on trouve aussi d'autres méthodes plus spécifiques comme le broyage à haute énergie, le co-broyage de précurseurs oxydes suivi d'une calcination sous atmosphère contrôlée, la synthèse sol-gel ou la synthèse par chauffage micro-ondes...

Toutefois, la technique d'élaboration la plus ancienne est la voie céramique. Cette méthode de synthèse consiste à calciner à haute température (supérieure à 1000°C) un mélange de poudres d'oxydes. Lors de la réaction solide-solide entre les différents oxydes précurseurs, il se produit une diffusion des différents ions pour former un système d'oxydes stables thermodynamiquement. Cette technique, facile à mettre en œuvre, a l'inconvénient de produire des poudres, souvent multiphasées, avec des grains de plusieurs microns dans une large distribution cationique. Un broyage peut alors permettre d'aboutir à des particules submicroniques monodispersées. La voie céramique est la méthode de synthèse que nous avons retenue car elle permet d'obtenir des matériaux massifs pour l'étude des propriétés électriques des ferrites de nickel. Dans notre cas, la céramique élaborée doit avoir une microstructure homogène et un taux de densification assez élevé (supérieur à 90%). De plus, il est indispensable que ce matériau soit monophasé afin de caractériser uniquement la phase spinelle.

Dans notre étude, nous avons choisi de réaliser, par la méthode céramique, une série de quatre échantillons massifs de ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$, de différente teneur en Ni. Les compositions chimiques visées ont été choisies de manière à encadrer celle de la phase spinelle présente dans le matériau cermet standard (c'est-à-dire proche de $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$) :

- $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$
- $Ni_{0,65}Fe_{2,35}O_4$
- $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$
- $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$

Les travaux de synthèse de spinelle, réalisés dans le cadre de la thèse de S.Corso [COR04], ont été une base de connaissances et d'expériences utiles pour établir certaines étapes de notre protocole d'élaboration. En complément, des données thermodynamiques, obtenues grâce à la base Factsage, ont permis d'affiner les paramètres de chamottage et de frittage. Ces différentes étapes de l'élaboration sont détaillées dans les deux paragraphes suivants IV.1.1.1 et IV.1.1.2. Il est à noter que les quatre compositions de matériaux massifs citées précédemment, ont été réalisées grâce aux moyens de synthèse de céramiques mis à notre disposition par le Centre de Recherche ALCAN de Voreppe.

IV.1.1.1. Mélange et chamottage d'oxydes

Lors du choix des poudres d'oxydes précurseurs, il est important de prendre en compte que la composition chimique et la nature (granulométrie, surface spécifique) des poudres de départ ont un impact sur les mécanismes de frittage (croissance/densification). Les caractéristiques des poudres auront donc une influence sur la microstructure (densité, taille de phase...) et, par conséquent, sur les propriétés, notamment électriques, du matériau final. Les matières premières utilisées pour nos élaborations sont de la poudre de ferrite de nickel stoechiométrique NiFe_2O_4 (fourni par Pharmacie Centrale de France) ainsi que de la poudre d'hématite Fe_2O_3 (granulométrie moyenne = $5\mu\text{m}$).

Dans un premier temps, ces poudres sont mélangées par voie humide (eau) par agitation mécanique, grâce à un homogénéiseur Ultra-Turrax. A l'issue d'un séchage en étuve de 12h à 115°C , le mélange pulvérulent obtenu est relativement homogène. Une étape de calcination fait ensuite réagir les oxydes entre eux pour évoluer vers un nouvel équilibre. Cette opération de chamottage consiste à se rapprocher au maximum de la composition visée sans commencer l'étape de frittage. L'analyse du diagramme de phases du système Fe-Ni-O permet alors de préciser les domaines de pression partielle d'oxygène et de température pouvant conduire aux compositions souhaitées.

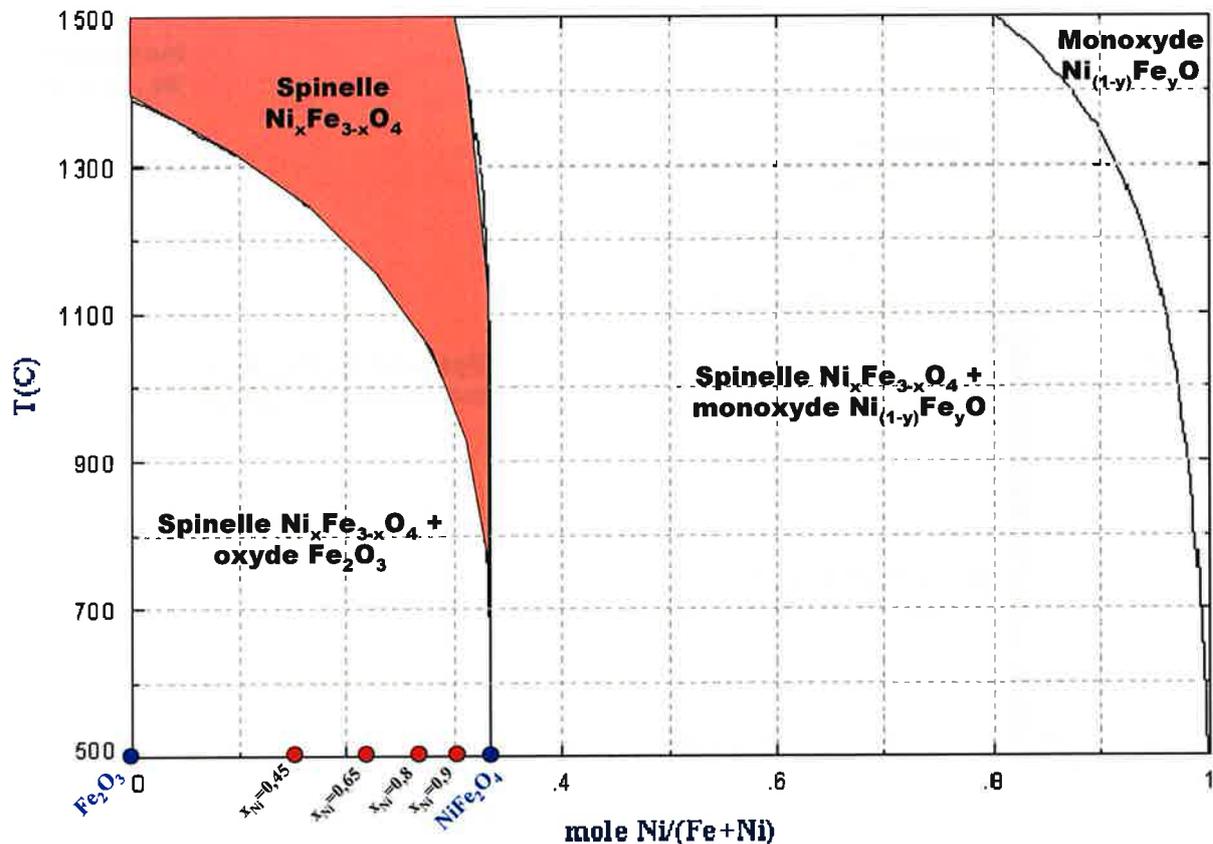


Figure 35 : Diagramme de phases du système Fe-Ni-O sous air ($P_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$) - Domaine de stabilité de la phase spinelle (zone en rouge)

Dans le système Fe-Ni-O, le choix des conditions du cycle thermique appliqué (température de chamottage et pression partielle d'oxygène) est déterminant. Pour une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm, le diagramme de phases de la Figure 35 montre qu'une calcination sous air implique une température de chamottage assez élevée. Elle doit être supérieure à 1250°C pour la composition $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$. Dans ce domaine de haute température, l'étape de frittage a déjà débuté et le mécanisme de densification est favorisé. Des liaisons (joints de grains ou ponts solides) s'établissent entre les grains et la porosité ouverte s'éliminent progressivement. Après fermeture de la porosité, la pression partielle d'oxygène interne est imposée par l'oxygène des phases en équilibre. Cependant, le cœur de la matrice n'a pas forcément eu le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique correspondant à la pression partielle du four. Le matériau, qui présente alors un gradient de composition, sera difficile à homogénéiser puisque seuls des mécanismes lents de diffusion aux joints de grains ou en volume pourront faire évoluer le système. Une calcination sous air est, par conséquent, défavorable pour le chamottage de nos poudres.

D'après le diagramme de phases du système Ni-Fe-O pour une pression d'oxygène de 10^{-4} atm (cf Figure 36), la zone de stabilité du spinelle s'étend à des températures plus basses que sous 0,21atm d'oxygène.

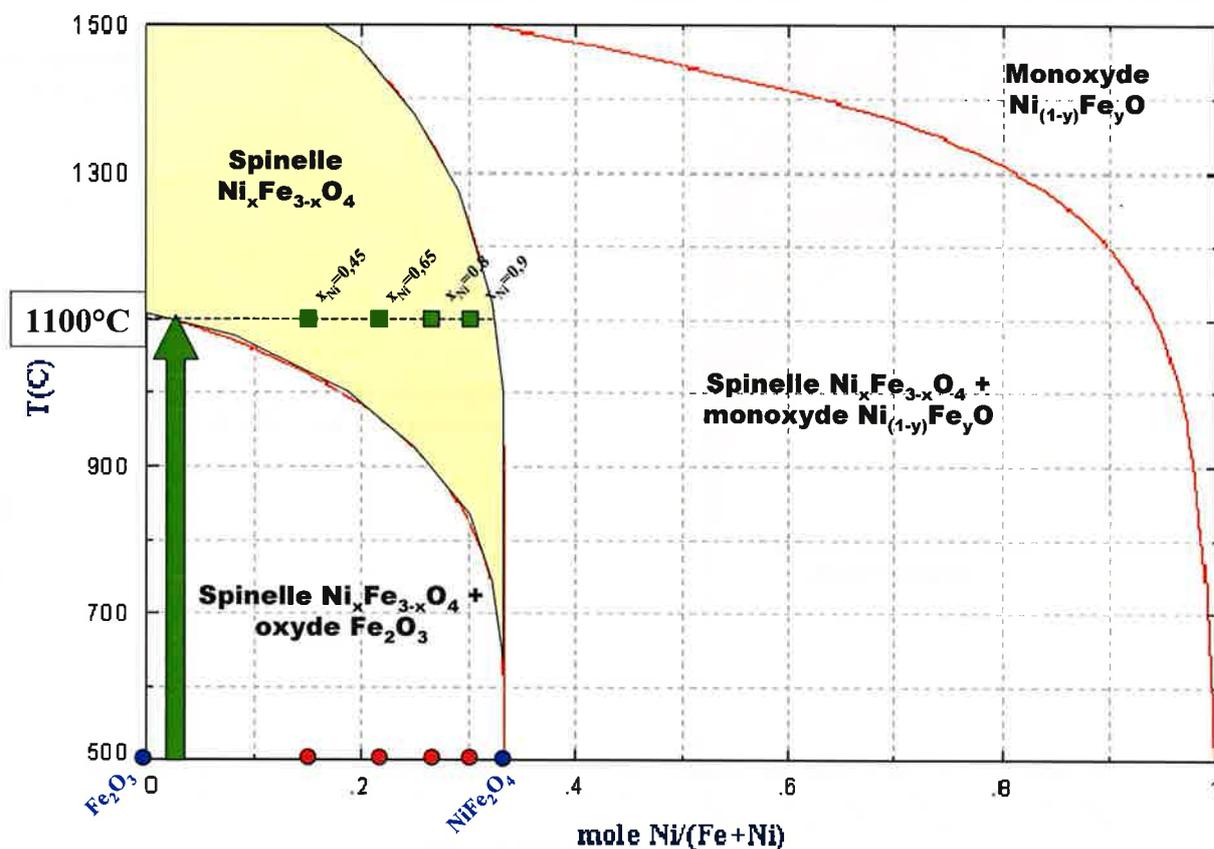
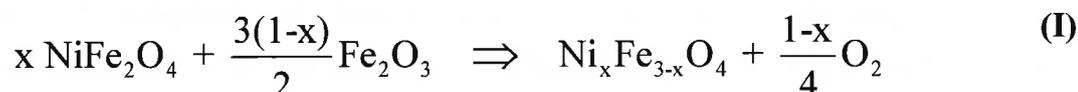


Figure 36: Diagramme de phase du système Fe-Ni-O sous $P_{O_2}=10^{-4}$ atm - Plage de stabilité de la phase spinelle (zone en jaune) et température de chamottage choisie pour la calcination de nos poudres

Pour les quatre compositions de ferrite visées, la calcination des poudres a donc été réalisée à 1100°C sous flux d'argon contenant 10⁻⁴atm d'oxygène. Dans ces conditions de pression et de température, l'équilibre du système est situé dans le domaine « spinelle monophasé » et le mécanisme de densification, néfaste pour cette étape de chamottage, est limité.

Lors de la montée en température, la réaction entre les deux oxydes NiFe₂O₄ et Fe₂O₃ conduit à un ferrite sous stœchiométrique en nickel, selon la réaction suivante :



Lors de la montée en température (150°C/h), le chamottage va favoriser le grossissement des grains. Malheureusement, cette croissance de grains est néfaste pour la phase ultérieure de densification [PIC02] [CLA04]. L'étape de calcination doit donc être la plus courte possible tout en permettant de se rapprocher des compositions visées.

Une série de tests de chamottage a été effectuée sur 1g de chacun des mélanges pour différents temps de palier (2h, 6h et 12h) à 1100°C. Les diagrammes de diffraction RX des poudres calcinées, présentés en Annexe 2, attestent de la disparition ou de la présence de phase hématite (précision de la mesure ~3-4%). Ces observations ont permis de fixer, pour chaque mélange, le temps de palier de chamottage optimal (cf Tableau 4) :

Composition finale souhaitée	Temps de palier de chamottage à 1100°C
Ni _{0,45} Fe _{2,55} O ₄	12h
Ni _{0,65} Fe _{2,35} O ₄	2h
Ni _{0,8} Fe _{2,2} O ₄	2h
Ni _{0,9} Fe _{2,1} O ₄	2h

Tableau 4 : Temps de chamottage optimal à 1100°C

Après avoir appliqué les conditions de chamottage choisies à 300g de chaque mélange, de nouvelles analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées (cf Annexe 3). Les diagrammes montrent que, pour les compositions les plus riches en fer, la phase α-Fe₂O₃ n'a pas totalement disparu. Toutefois, il s'avère que l'hématite résiduelle finira d'être consommée lors de l'étape de frittage.

Suite à l'étape de chamottage, un liant organique (Alcool PolyVinyle OPTAPIX, noté APV dans la suite, 2%_{pds} de la masse de solide) est ajouté et mélangé à chacune des poudres. Le rôle du liant est de :

- favoriser l'agglomération des grains pour obtenir une bonne tenue mécanique de pièces mises en forme et compactées,
- accélérer le mécanisme de densification à basse température.

Le mélange solide-liquide (poudre et APV + eau) est homogénéisé pendant 15min à l'aide d'un mélangeur Ultra-Turrax. L'eau est ensuite éliminée par étuvage à 110°C pendant 12h. On obtient alors, pour chaque composition, une poudre qui est utilisée pour mettre en forme des barreaux cylindriques d'environ 20mm de diamètre et de 25mm de hauteur. Ces barreaux subissent un pressage isostatique à 150 MPa afin d'atteindre un taux de densification de l'ordre de 70%. Les barreaux sont alors prêts à être frittés.

IV.1.1.2. Frittage

Le cycle d'élaboration d'une céramique se termine par un traitement thermique de frittage. Au cours de la cuisson, le matériau constitué de poudre compactée se consolide en formant des liaisons entre les grains, tout en gardant sa forme initiale. Contrairement au chamottage, l'étape de frittage a pour but de densifier le matériau. L'intérêt de ce processus est de réduire au maximum le taux de porosité. Pour cette densification, il est impératif que le traitement thermique soit effectué dans des conditions de température et de pression partielle d'oxygène pour lesquelles la composition visée est stable. Dans ce cas, le diagramme de phase sous 0,21atm d'oxygène (cf Figure 35) présente un domaine de stabilité du spinelle monophasé à plus haute température que pour une atmosphère moins riche en oxygène (cf Figure 36). La cuisson sous air est donc plus favorable au frittage.

Une fois densifié, le matériau doit être ramené à la température ambiante. Cependant, lors du refroidissement, le diagramme thermodynamique sous 0,21atm d'oxygène prévoit une précipitation de phase hématite. Le passage à une atmosphère moins oxydante (10^{-4} atm d'oxygène) permet d'abaisser la température de formation de l'hématite. Cependant, pour éviter la précipitation de cette phase indésirable pour notre étude, il convient de réaliser une trempe. Ce refroidissement rapide permet de figer la structure cristalline du ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ dans un état métastable.

Le cycle thermique de frittage choisi a été réalisé au Laboratoire de EMRA du Centre de Recherche Alcan de Voreppe. Le processus se compose de 4 étapes successives schématisées sur la Figure 37:

1. **Etape de déliantage** (montée en température à 3°C/min sous air suivie d'un palier de 1h à 600°C) : en présence d'oxygène, la montée en température entraîne la décomposition et l'élimination, sous forme de produits organiques gazeux, du liant organique présent à la surface des grains [PIC02].
2. **Etape de frittage** (montée en température à 3°C/min sous Air suivie d'un palier de 1h à 1400°C ou 1300°C selon l'échantillon): en augmentant la température jusqu'au domaine de stabilité de la phase spinelle, la phase hématite résiduelle disparaît et la composition du spinelle finit d'évoluer vers sa composition d'équilibre imposée par l'atmosphère. Au cours de cette étape, le matériau se densifie par l'élimination de la porosité ouverte puis fermée. Avant d'effectuer un changement de gaz, la température est abaissée jusqu'à 1300°C ou 1150°C, selon l'échantillon, afin de rester dans un domaine « spinelle monophasée » aussi bien sous air que pour un mélange argon + 10⁻⁴atm d'oxygène.
3. **Etape d'homogénéisation** (palier de 10h à 1050°C ou 1200°C sous argon-oxygène (10⁻⁴atm)) : les échantillons ayant subi des cycles thermiques variés sont soumis à un palier de 10h afin d'homogénéiser la microstructure (distribution de la porosité et taille de grains) dans l'ensemble du matériau [COR04]. Pour ne pas être trop proche des zones biphasées, les températures de frittage et d'homogénéisation choisies sont différentes suivant la composition visée et sont indiquées dans le Tableau 5.

	$\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$
T°C de frittage	1400°C		1300°C	
T°C d'homogénéisation	1200°C		1050°C	

Tableau 5 : Conditions de frittage et d'homogénéisation en fonction de la composition du ferrite de nickel

4. **Etape de trempe** (descente rapide de la température sous jet d'argon) : la structure du matériau est figée et la composition du spinelle est alors bloquée dans un état métastable.

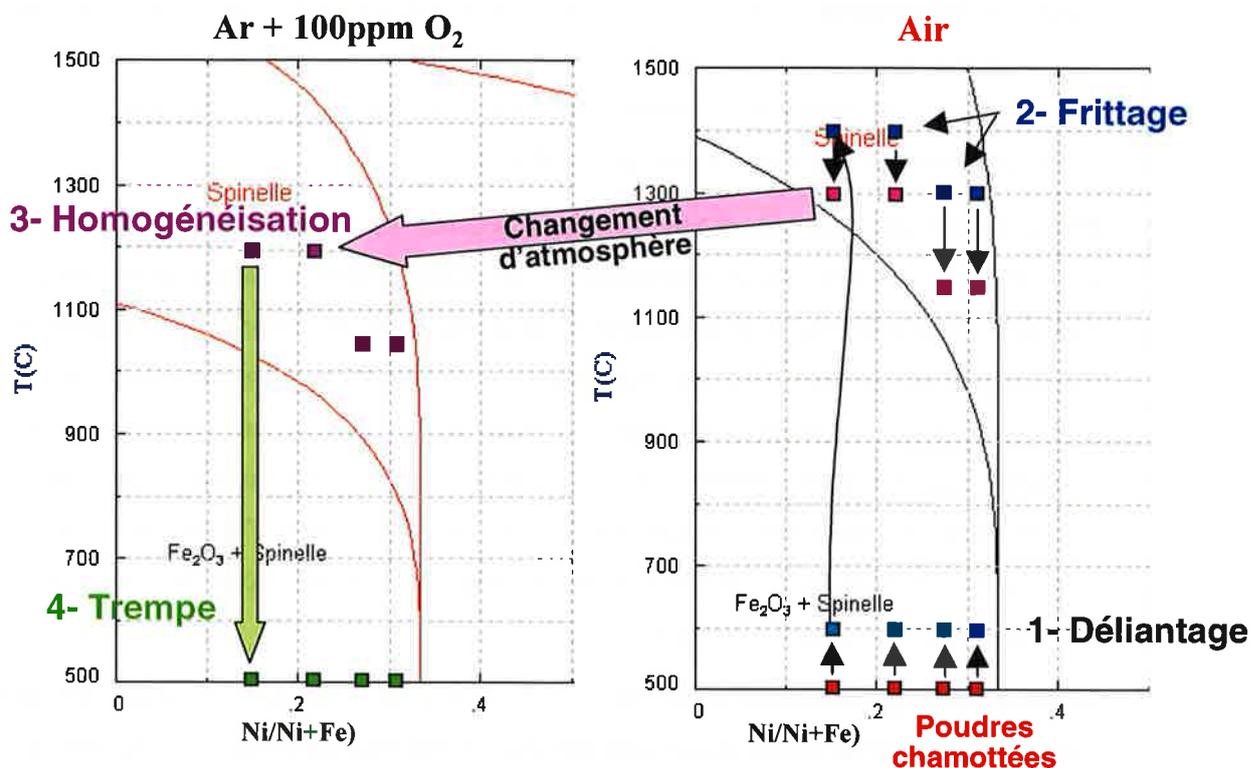


Figure 37 : Etapes du cycle de traitement thermique : (1) déliantage, (2) frittage, (3) homogénéisation et (4) trempe.

Une fois les différents cycles thermiques terminés, une partie des barreaux frittés est broyée manuellement dans un petit mortier. Les poudres obtenues sont analysées par diffraction de rayons X pour évaluer la composition des différents matériaux synthésés (cf Annexe 4). Dans le cadre de l'élaboration de $Ni_xFe_{3-x}O_4$, la seule phase que l'on pourrait éventuellement retrouver dans le matériau fritté en présence de la phase spinelle est la phase hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cependant, au vu des diagrammes DRX tel que celui du matériau $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ de la Figure 38, on ne constate pas de pic à l'emplacement théorique du pic majoritaire de la phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 33,16^\circ$; seuil de détection $\sim 3\text{-}4\%$). La caractérisation par diffraction de rayons X ne met donc en évidence que la présence d'une phase spinelle.

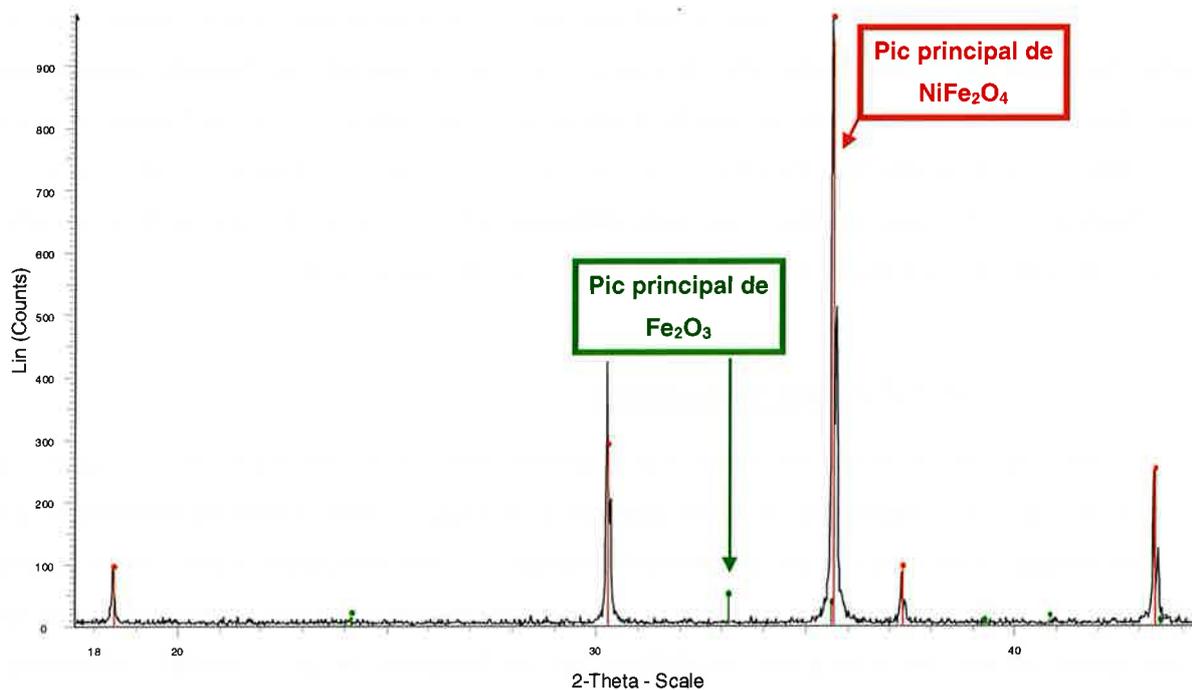


Figure 38 : Diagramme DRX du matériau fritté $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$

IV.1.2. Caractérisation morphologique des matériaux frittés

IV.1.2.1. Densité

De nombreuses propriétés, notamment électriques, dépendent du taux de porosité. La densité de nos échantillons est donc un paramètre important à quantifier. Etant donné que la mesure géométrique de la densité manque souvent de précision, la densité expérimentale a été évaluée par la méthode d'Archimède :

$$\rho_{rel} = \frac{m_{sec}}{m_{H_2O}} \times \rho_{H_2O(T)} \quad (35)$$

où m_{sec} est la masse du matériau à sec et m_{H_2O} est la masse d'eau correspondant au volume apparent de l'échantillon.

Composition finale visée	Densité théorique (g/cm ³)	Taux de densification (± 0,3%)
$\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	5,28	92,1%
$\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$	5,31	94,4%
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	5,34	94,0%
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$	5,35	92,7%

Tableau 6 : Densité des matériaux spinelles élaborés

La densité théorique du matériau est calculée à partir de la masse et du volume d'une maille de ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ de composition et de paramètre cristallin déterminés expérimentalement. Comme le montre le Tableau 6, la densification des échantillons n'est pas totale mais le traitement thermique a, tout de même, permis d'atteindre des taux de densification élevés. Les quatre matériaux élaborés ont donc une densité suffisante pour pouvoir évaluer correctement la conductivité électrique de ces spinelles.

IV.1.2.2. Microstructure

Bien que les échantillons aient été élaborés avec la même méthode de synthèse (c'est-à-dire la voie céramique), ils n'ont pas tout à fait subi la même histoire thermique. En effet, le frittage, ainsi que l'étape d'homogénéisation, ont été effectués à des températures différentes suivant la composition visée. Les micrographies de la Figure 39 montrent que les céramiques ont été impactées par les différences de température de traitement thermique. Les clichés mettent en évidence deux types de morphologie différentes par la taille des grains et des porosités.

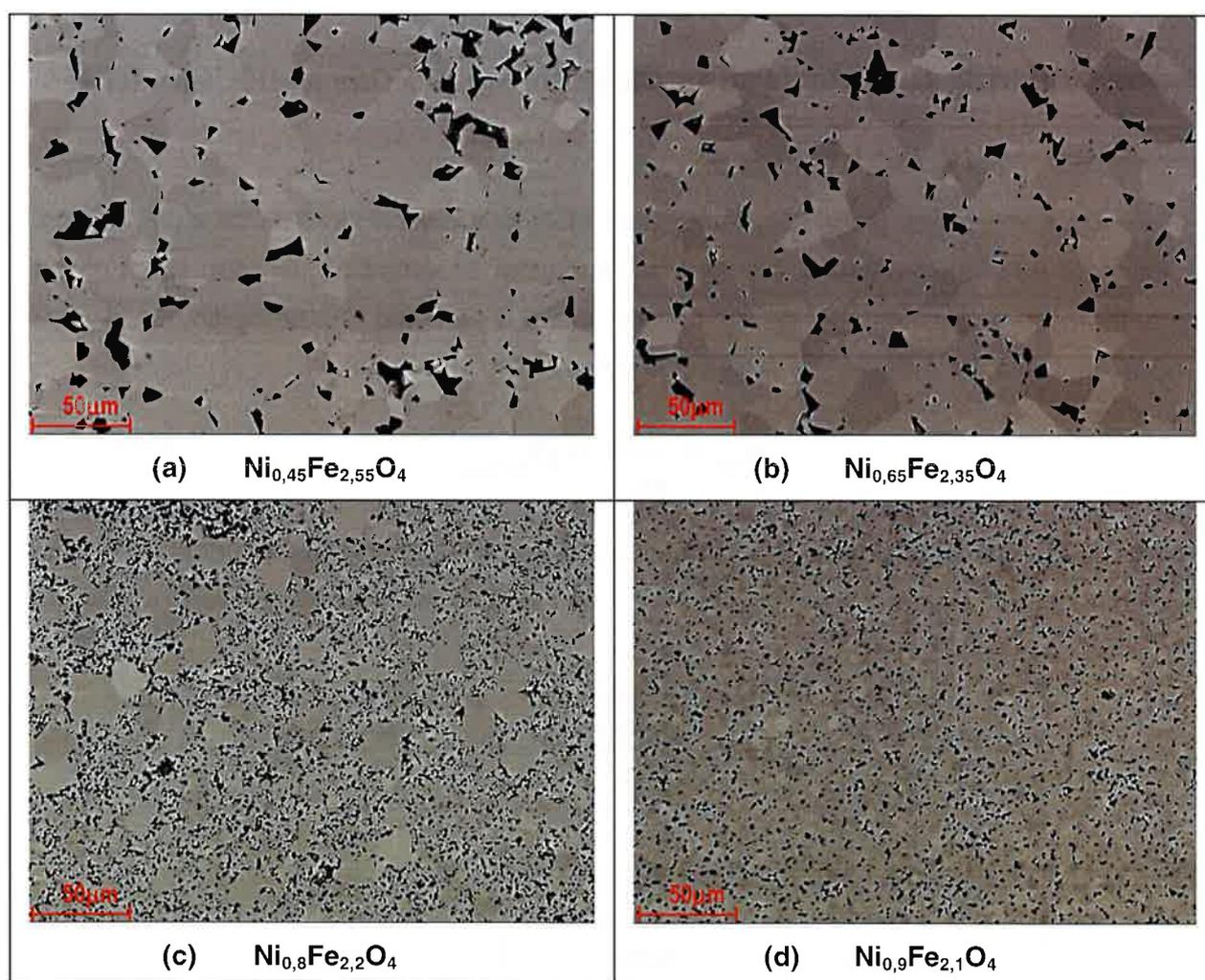


Figure 39 : Micrographies des échantillons frittés de ferrite de nickel (images 300µm x 225µm)

Dans le cas des ferrites riches en Ni (frittage à 1300°C et homogénéisation à 1050°C), les micrographies (Figure 39 : c et d) montrent une porosité finement divisée de taille 1 à 2µm. La population de grains est majoritairement de petite taille (1 à 5µm). Cependant, l'échantillon $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ présente une deuxième population de grains dans la gamme 20 à 30µm. Cette particularité s'explique par une croissance anormale des grains ce qui se traduit par le grossissement de quelques grains aux dépens des petits grains par mûrissement d'Ostwald.

Pour les autres ferrites pauvres en Ni (frittage à 1400°C et homogénéisation à 1150°C), les grains sont beaucoup plus gros (de l'ordre de 20 à 100µm) et la taille des pores est plus importante (de 10 à 20µm). Comme la température de frittage était plus élevée que pour les ferrites riches en Ni, le mécanisme de croissance granulaire a été favorisé. Le déplacement des joints de grains entraîne alors un grossissement des pores par coalescence avec d'autres pores au cours du mécanisme de croissance des grains.

Ces caractérisations préliminaires ont permis de valider que les matériaux élaborés sont conformes à ceux qui étaient visés. Une étude plus poussée a ensuite été réalisée afin de caractériser au mieux la distribution cationique des ferrites de nickel ainsi élaborés. Les résultats de cette étude sont présentés au paragraphe IV.1.3 suivant.

IV.1.3. Caractérisation structurale des ferrites de nickel

IV.1.3.1. Analyse cristallographique par diffraction des rayons X

Outre les observations qualitatives sur la composition d'un matériau, l'analyse d'un diagramme de diffraction de rayons X peut donner des renseignements plus poussés sur la structure des phases. En effet, l'affinement, par la méthode de Rietveld, des positions de pics permet de calculer avec précision le paramètre cristallin de chaque phase. Dans cette étude, les valeurs estimées, pour les différentes compositions, sont représentées, sur la Figure 40, en fonction de la fraction cationique en nickel (x_{Ni}). D'autre part, la base de données cristallographiques JCPDS fournit la valeur du paramètre cristallin des composés extrêmes : ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ (fiche 44-1485, $a=8,3393\text{Å}$) et magnétite Fe_3O_4 (fiche 19-0629, $a=8,3960\text{Å}$).

On remarque que la substitution du fer par le nickel dans la structure Fe_3O_4 provoque une diminution du paramètre de maille des ferrites, ce qui correspond à une contraction du réseau cristallin. La linéarité de l'évolution du paramètre de maille avec le taux de

substitution indique que sa variation obéit à la loi de Végard et qu'il y a formation d'une solution solide continue entre Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 .

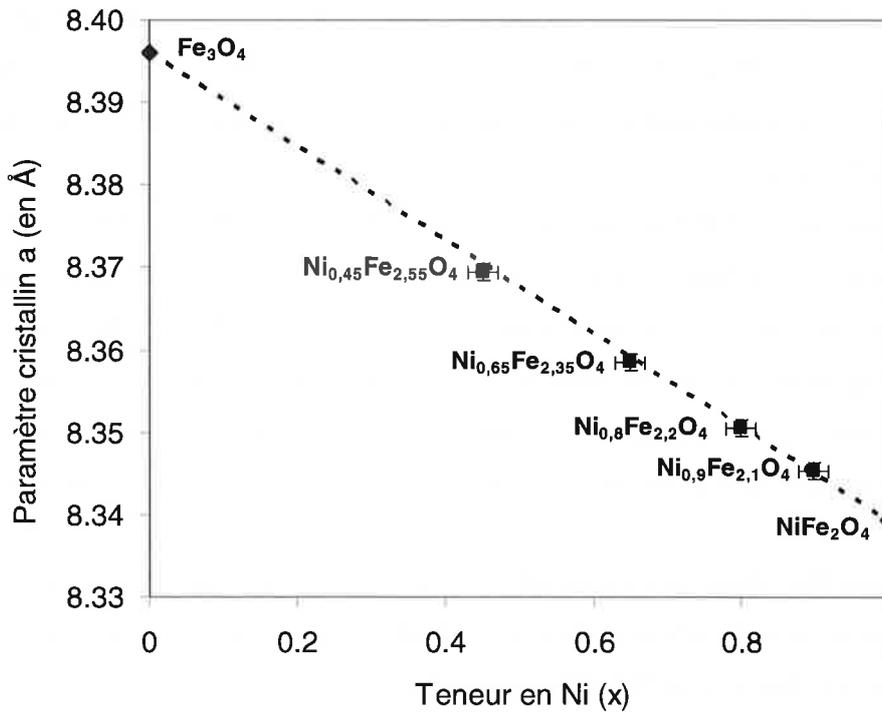
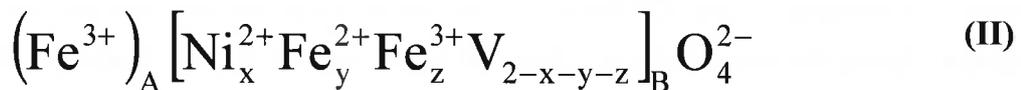


Figure 40 : Evolution du paramètre cristallin des ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en fonction de la teneur en nickel x

IV.1.3.2. Approche structurale

Comme cela a été décrit dans le paragraphe II.3.5, l'ensemble des publications sur les ferrites de nickel tendent à prouver que la conduction électrique dans ces spinelles s'effectue principalement selon le mécanisme du saut de petits polarons. Ce phénomène, qui a lieu pour des ions de valence mixte, se caractérise, dans les ferrites, par l'échange d'électrons entre les ions Fe^{2+} en sites octaédriques et les ions Fe^{3+} en sites octaédriques. Conformément à la bibliographie, la structure spinelle inverse des ferrites de nickel implique que les cations divalents occupent préférentiellement les sites octaédriques. Par conséquent, la formule des ferrites de nickel peut s'écrire :



où V représente une lacune cationique.

D'après cette répartition cationique, les sites tétraédriques ne sont occupés que par des cations Fe^{3+} . Cette hypothèse implique donc que la distance cations-oxygène α pour les sites tétraédriques doit être constante. D'après les données de P. Poix [POI65], la distance

moyenne $(\text{Fe}^{3+}\text{-O})_A$ dans les ferrites est de 1,858 Å. A partir de calculs thermodynamiques, H.C.S. O'Neill et A. Navrotsky [ONE83] évaluent cette distance à 1,865 Å. Pour nos ferrites, les distances moyennes cation-oxygène pour les sites tétraédriques et octaédriques, respectivement notées α et β , sont représentées sur la Figure 41 en fonction de la teneur en Ni. Ces valeurs ont été calculées à partir des diffractogrammes de rayons X obtenus sur les matériaux frittés.

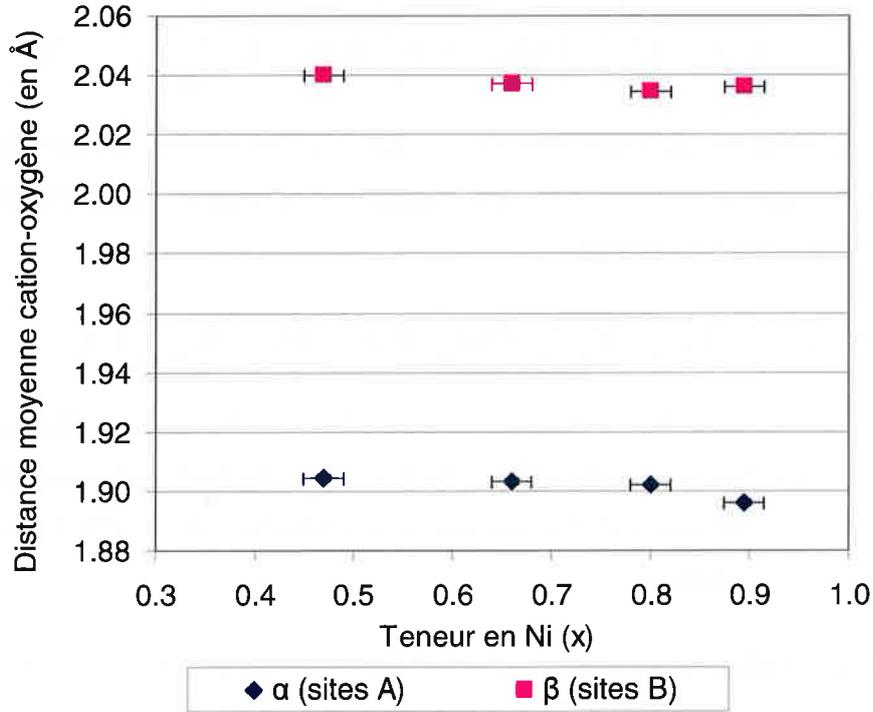
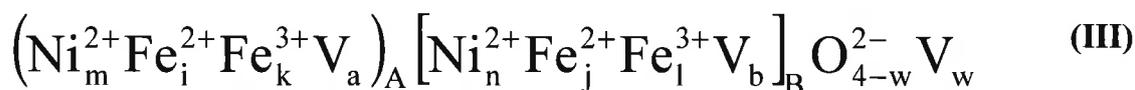


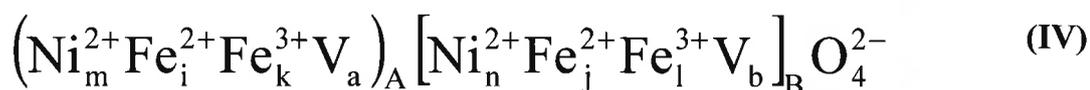
Figure 41 : Evolution des distances moyennes cation-oxygène des ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en fonction de la teneur en nickel (α pour les sites tétraédriques et β pour les sites octaédriques)

On constate que le paramètre α évolue légèrement suivant la teneur en Ni dans le spinelle et qu'il est supérieur à 1,88 Å quelle que soit la valeur de x. Il atteint 1,9045 Å pour l'échantillon $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$. Ainsi, les distances cations-oxygène calculées pour nos ferrites ne sont pas compatibles avec l'hypothèse d'occupation des sites tétraédriques par les cations Fe^{3+} seuls. Il est probable que d'autres éléments de structure soient présents en sites tétraédriques dans la structure spinelle. Cette hypothèse pourrait avoir une incidence sur la quantité d'ions Fe^{2+} et de Fe^{3+} présents en sites octaédriques et donc sur la conductivité électrique (cf équation (19). De plus, il pourrait s'avérer que des ions Fe^{2+} en quantité non négligeable soient localisés en sites tétraédriques et contribuent à la conduction électrique par hopping entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites tétraédriques, comme c'est d'ailleurs le cas dans les ferrites de titane [BAS98] ou de molybdène [DOM94] [GIL99].

Pour lever l'incertitude sur l'occupation des sites tétraédriques, il est nécessaire de connaître, avec précision, la localisation des cations dans la structure spinelle. Cette détermination de la répartition cationique est un problème complexe. Cela implique d'envisager un système complet dans lequel tous les éléments de structure possibles sont présents. Si l'on se rapporte à une unité formulaireire de type AB_2O_4 , la formule complète du ferrite de nickel peut s'écrire:



Compte tenu des données bibliographiques sur l'ensemble des spinelles, la présence de lacunes d'oxygène semble être une hypothèse à écarter. La distribution cationique envisageable est donc la suivante :



Dans ce cas, la détermination de la proportion de chacun des éléments de structure nécessite de définir huit équations indépendantes reliant les huit inconnues m, i, k, a, n, j, l et b . Dès lors, trois équations sont immédiates si on considère les règles d'électroneutralité et de conservation de la matière :

- **l'électroneutralité du matériau** qui se traduit par l'équation suivante :

$$2(m+n) + 2(i+j) + 3(k+l) = 8 \quad (\text{Équation 1})$$

- **la conservation du nombre de sites cationiques** conformément à la stœchiométrie du la structure spinelle AB_2O_4 :

➤ **Somme des éléments en sites tétraédriques (sites A) :**

$$m + i + k + a = 1 \quad (\text{Équation 2})$$

➤ **Somme des éléments en sites octaédriques (sites B) :**

$$n + j + l + b = 2 \quad (\text{Équation 3})$$

Disposant de ces trois premières équations, il est nécessaire de trouver des caractérisations complémentaires permettant de fournir cinq autres équations indépendantes.

IV.1.3.3. Analyse microsonde et dosage chimique

D'après les analyses par diffractions de rayons X, les matériaux synthétisés sont tous monophasés et sont composés exclusivement de phase ferrite de nickel. Il est dès lors important de vérifier leur composition et d'évaluer leur degré de non-stoechiométrie en nickel. Le dosage des éléments métalliques a été effectué à la fois par microanalyse X et par analyse chimique.

La microsonde électronique utilisée est une microsonde CAMECA SX100 localisée au Centre de Recherche Alcan de Voreppe. Cette technique de microanalyse X fournit une analyse quantitative des éléments présents dans un volume localisé (de l'ordre du micron) d'un matériau solide. Ce dosage consiste à réaliser une série de vingt pointés à différents endroits de la surface polie afin d'obtenir une valeur moyenne de la teneur en éléments chimiques présents, c'est-à-dire en fer, nickel et oxygène.

Quant à l'analyse chimique des matériaux, elle a été confiée au Service Central d'Analyse du CNRS. Cette méthode d'évaluation de la concentration en éléments métalliques est basée sur la technique de spectrométrie d'émission plasma.

D'après le Tableau 7, l'ensemble des résultats confirme que les compositions visées ont bien été atteintes.

Echantillons	Teneurs visées		Analyse chimique		Analyse microsonde	
	%Fe	%Ni	%Fe (±1%)	%Ni (±0,5%)	%Fe (±1%)	%Ni (±0,5%)
Ni _{0,45} Fe _{2,55} O ₄	61,2%	11,3%	59,5%	11,5%	62,7%	11,4%
Ni _{0,65} Fe _{2,35} O ₄	56,2%	16,3%	55,1%	16,4%	58,1%	16,2%
Ni _{0,8} Fe _{2,2} O ₄	52,5%	20,1%	51,9%	20,0%	54,0%	19,8%
Ni _{0,9} Fe _{2,1} O ₄	50,1%	22,6%	49,8%	22,4%	51,9%	22,2%

Tableau 7 : Dosage chimique et analyse microsonde de la teneur en nickel et en fer des ferrites Ni_xFe_{3-x}O₄ (% massique)

A partir de ces données sur la teneur en nickel et en fer, on peut extraire une équation supplémentaire concernant la répartition cationique du ferrite de nickel. Cette relation exprime le rapport entre les teneurs en fer et en nickel :

$$R_{\text{Fe}/\text{Ni}} = \frac{i + j + k + l}{m + n} \quad (\text{Équation 4})$$

La Figure 42 représente les valeurs de $R_{\text{Fe}/\text{Ni}}$ obtenues par l'analyse microsonde et par l'analyse chimique de nos ferrites.

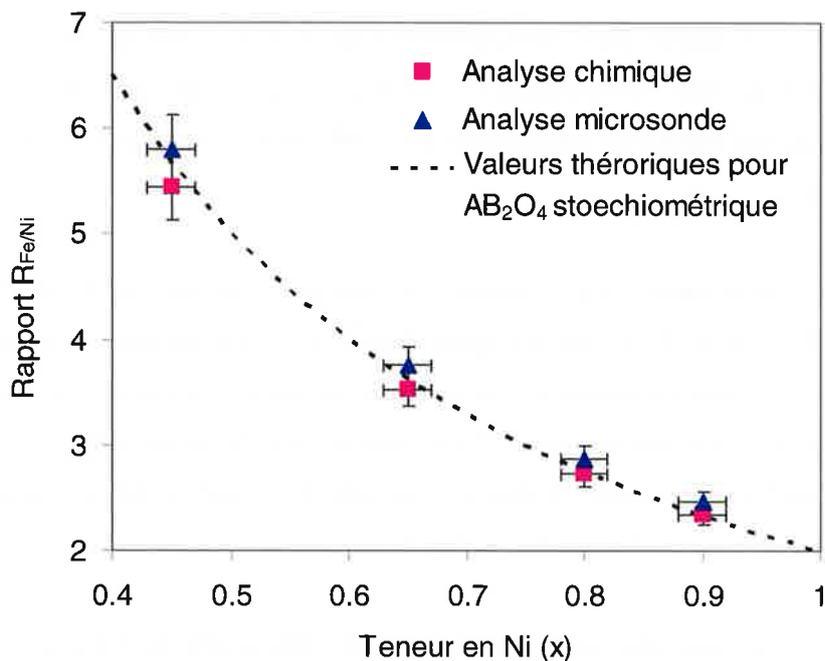


Figure 42 : Rapport $R_{\text{Fe}/\text{Ni}}$ en fonction de la teneur en nickel des ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

IV.1.3.4. Analyse thermogravimétrique

Compte tenu de la présence d'éléments de valence multiple ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), les ferrites sont des composés oxydables en température. Dans le cas du ferrite de nickel, l'hypothèse faite sur sa distribution cationique au paragraphe IV.1.3.2, indique que les seuls ions oxydables sont les ions Fe^{2+} qui peuvent, a priori, être localisés aussi bien en sites octaédriques qu'en sites tétraédriques. L'oxydation de ces ions Fe^{2+} engendre à la fois une augmentation de la masse du solide et à la fois une modification de la distribution cationique. Afin de mettre en évidence les mécanismes d'oxydation qui ont lieu lors d'une montée en température, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques sur des échantillons broyés (broyage manuel au mortier). L'échantillon à analyser doit être assez finement divisé afin que l'ensemble du matériau soit soumis à la pression partielle d'oxygène imposée par la thermobalance. Ainsi, une surface réactionnelle importante facilite les échanges gazeux liés aux mécanismes d'oxydo-réduction. Le cycle thermique appliqué est constitué d'une montée en température de 20°C à 1200°C, à 5°C/min, suivie d'un palier de 1h et enfin, une redescente à température ambiante à 5°C/min. Durant le traitement thermique, l'échantillon est balayé par un mélange 20% oxygène-80% hélium avec un débit de 2 litres par heure. Les résultats sont représentés dans le graphique de la Figure 43.

Le suivi de la prise de masse des échantillons montre que plusieurs étapes réactionnelles ont lieu au cours de l'oxydation. En effet, on constate des variations de vitesse de la prise de masse au cours de la montée en température. Cette oxydation se produit jusqu'à environ 1000°C, puis au-delà de cette température, on constate une diminution de la masse qui correspond à la réduction de l'échantillon. Ce phénomène d'inversion de l'oxydation à la réduction au-delà d'une certaine température est bien connu dans ce type de composés [TAI97][PER97].

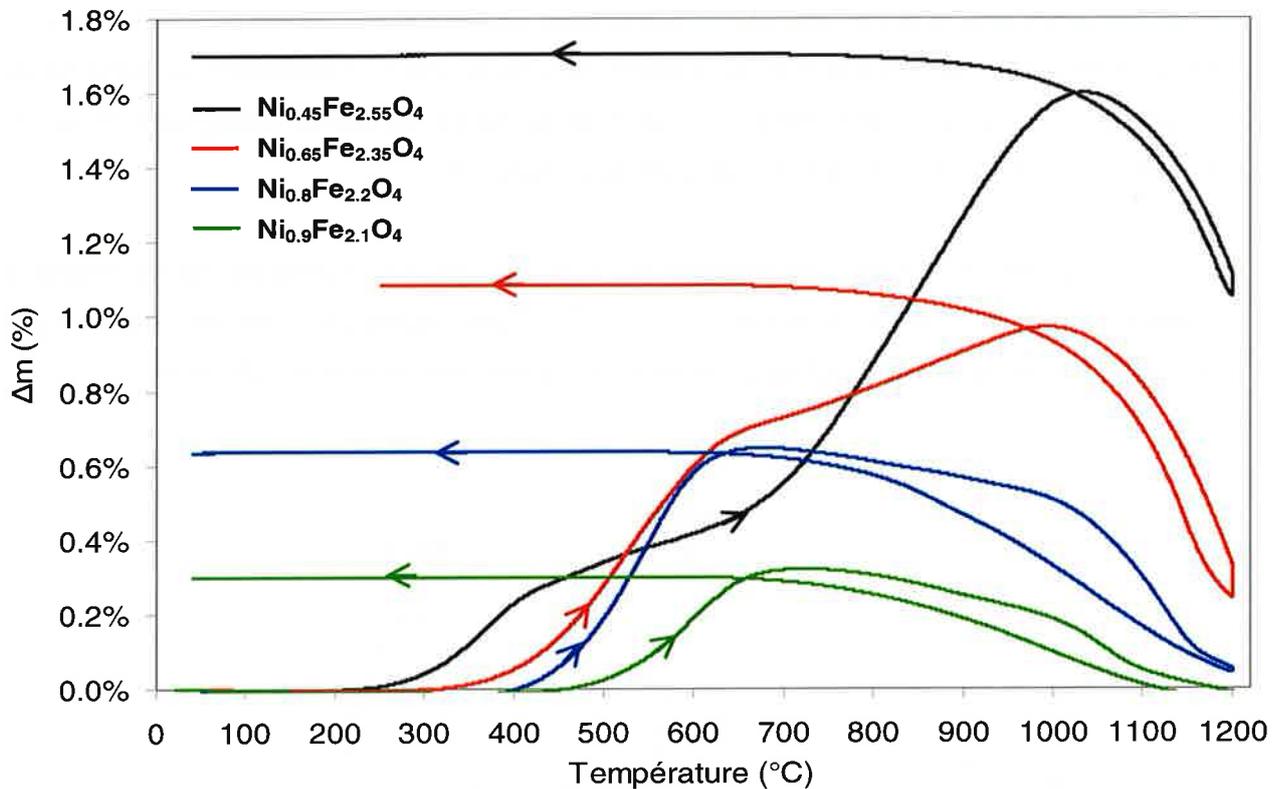


Figure 43 : Analyse thermogravimétrique des ferrites $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (échantillons broyés)

IV.1.3.4.1. Attribution des étapes d'oxydation aux cations existant dans les différents sites de la structure spinelle

Pour cette partie, nous avons choisi de nous concentrer sur le ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ pour lequel les étapes d'oxydation sont assez distinctes et la prise de masse est plus importante qu'avec les autres échantillons. Ce comportement est dû à la présence d'une plus grande quantité de cations Fe^{2+} oxydables présents initialement dans la structure spinelle.

L'étude de la réactivité des spinelles est un sujet qui a été largement exploré dans les années 90, notamment par B. Gillot et E. Kester au Laboratoire de Recherches sur la

Réactivité des Solides de l'université de Dijon et par P.Tailhades et A. Rousset au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'université de Toulouse. Les nombreux travaux réalisés dans ce domaine montrent que la thermogravimétrie s'avère une méthode performante pour l'analyse structurale. En effet, grâce à la différence de réactivité des ions vis-à-vis de l'oxygène, l'analyse thermique permet de distinguer les différentes sortes de cations ainsi que leur coordinance. Cette approche intéressante a ainsi été utilisée dans l'étude de la distribution cationique d'un certain nombre de ferrites substitués au Cu [KES97], Mn [GIL97], Mo [DOM93] [BOU93] ou Ti [BAS98]. Ces travaux ont mis en évidence que l'oxydation des ions Fe^{2+} en sites octaédriques se produit à partir de $100^{\circ}C$ alors qu'en sites tétraédriques, ils s'oxydent généralement au-delà de $350^{\circ}C$. Cependant, le domaine de température d'oxydation des ferrites dépend de la nature du cation substituant et de sa teneur ainsi que de l'état de division de la poudre analysée.

La courbe de la Figure 44 présente la courbe de vitesse de prise de masse relative à l'oxydation d'un échantillon de ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$. Cette courbe peut être décomposée par désommmation en quatre pics correspondant à des étapes réactionnelles différentes.

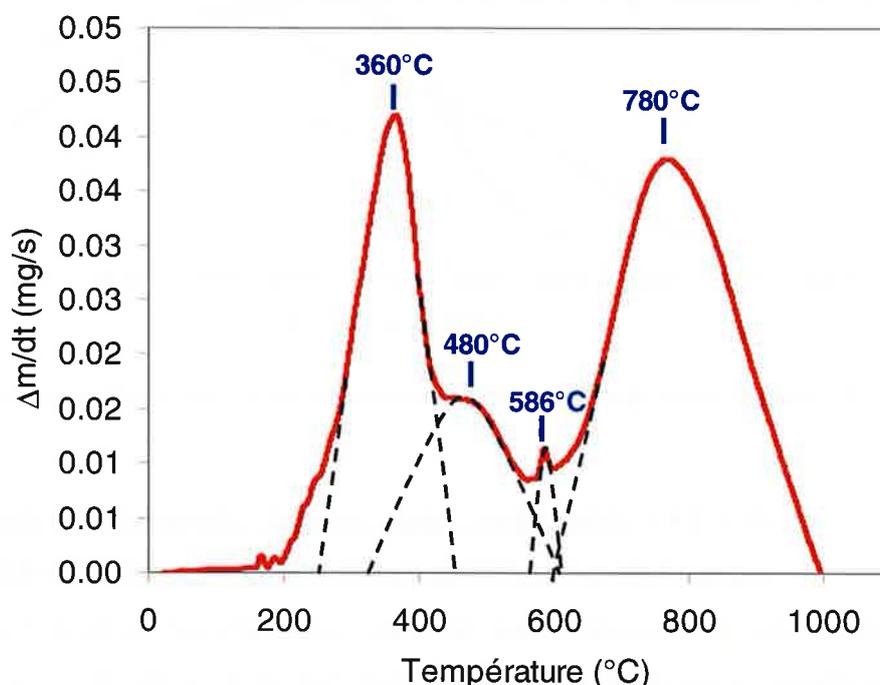


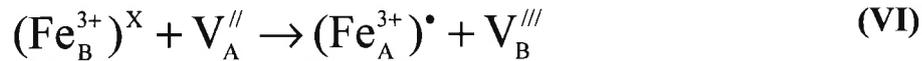
Figure 44 : Courbe de vitesse de prise de masse ($\Delta m/dt$) relative à l'oxydation du ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ au cours d'une montée linéaire en température ($5^{\circ}C/min$ sous air)

Etant donné que les ions ferreux sont les seuls ions oxydables de la structure, le premier pic, qui apparaît vers $200^{\circ}C$ (centré sur $360^{\circ}C$), peut être attribué à l'oxydation des ions Fe^{2+} métastables. Dans la structure spinelle, les distances « cation-oxygène » étant plus

courtes pour les cations en sites tétraédriques, les liaisons sont plus fortes pour les cations en sites A que pour ceux en site B. L'oxydation d'un cation se produit donc à plus basse température lorsqu'il se situe en site octaédrique que lorsqu'il est en site tétraédrique. Par conséquent, on peut attribuer le premier pic de vitesse de prise de masse à l'oxydation des ions Fe^{2+} en sites octaédriques. D'après les règles d'écriture des défauts ponctuels [KRO64] et en considérant qu'il n'y a pas de lacunes d'oxygène, la réaction d'oxydation des Fe^{2+} en site B peut s'écrire :



D'après le diagramme de diffraction RX du ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ oxydé 12h à 360°C (cf Annexe 5), l'oxydation des ions Fe^{2+} se produit sans transformation de phase. Elle induit donc simplement une réorganisation interne des cations dans la structure spinelle avec la création de lacunes. Si l'on considère que les lacunes sont plus stables en sites B qu'en sites A, comme l'indique E.J.W. Verwey et G.A. Ferguson [VER41] [FER58], la structure va se réorganiser suivant l'équation suivante :



La réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} métastables en sites octaédriques peut alors s'écrire :



La Figure 45 présente la prise de masse du ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ lors d'un maintien de 12h à 360°C (température optimum d'oxydation des ions Fe^{2+} en sites B). A cette température, on constate que l'oxydation des ions Fe^{2+} n'est pas totale puisque la prise de masse maximum est de l'ordre de 0,64% alors qu'elle atteint 1,78% à 1000°C (cf Figure 43). Par conséquent, à 360°C, la structure spinelle contient encore 65% des ions Fe^{2+} initialement présents dans le ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$.

L'oxydation incomplète du ferrite peut être expliquée par les hypothèses suivantes :

- présence d'ions Fe^{2+} en sites tétraédriques qui s'oxydent à plus haute température,
- existence d'une quantité seuil de lacunes à partir de laquelle la réorganisation cationique interne de la structure spinelle n'est plus possible à cette température et les ions Fe^{2+} ne peuvent plus s'oxyder.

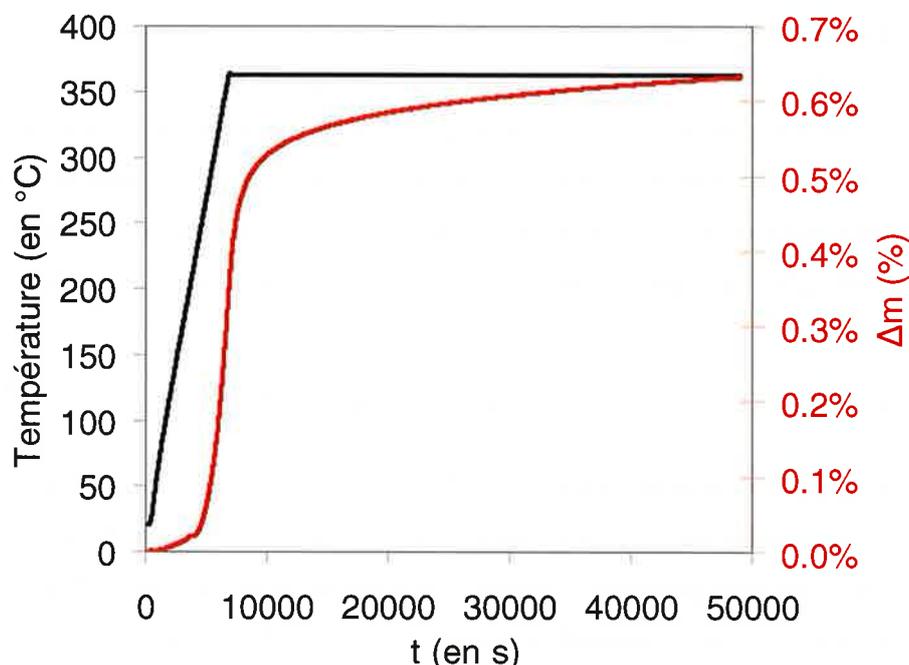


Figure 45 : Analyse thermogravimétrique durant l'oxydation du ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ au cours d'une montée linéaire en température ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) et d'un palier isotherme de 12h à 360°C sous air

La courbe de la Figure 44 fait ensuite apparaître un 2^{ème} pic de vitesse de prise de masse qui débute vers 400°C (centré sur la température de 480°C). Pour déterminer plus précisément l'origine et la position de ce pic, un échantillon de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ a subi une pré-oxydation isotherme de 20h à 380°C . Ce traitement thermique a pour but d'éliminer le 1^{er} pic de vitesse de prise de masse. Une fois l'échantillon refroidi, une nouvelle montée en température permet alors de visualiser plus nettement le début de la 2^{ème} réaction d'oxydation, comme le montre la Figure 46.

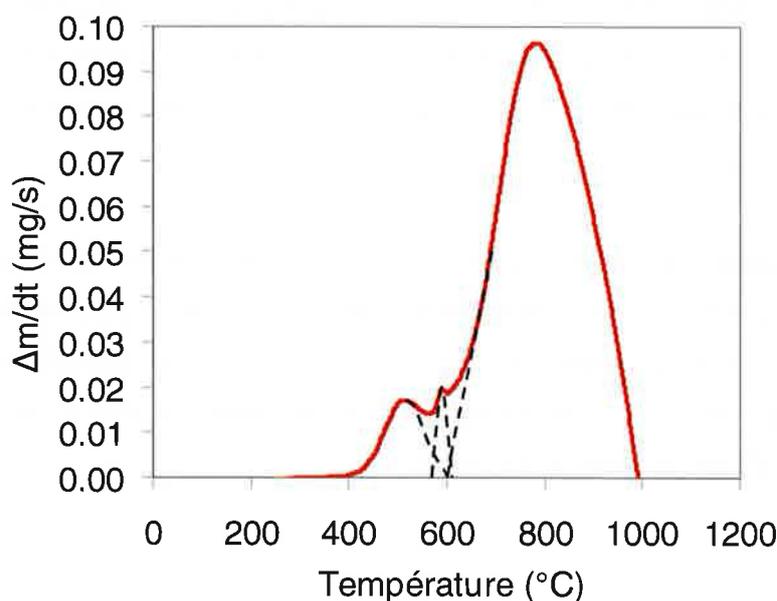
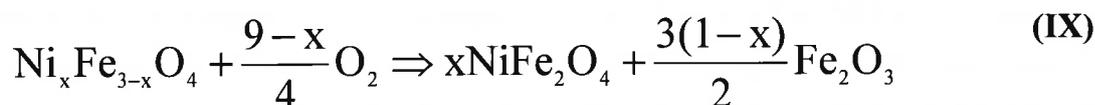


Figure 46 : Courbe de vitesse de prise de masse ($\Delta m/dt$) du ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ pré-oxydé pendant 20h à 380°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air)

La prise de masse de seulement 0,07%, engendrée par cette réaction, pourrait être attribuée à l'oxydation d'une faible quantité d'ions Fe^{2+} présents en sites tétraédriques. Ce gain de masse correspond à environ 3-4% de la proportion d'ions Fe^{2+} initialement présent dans le ferrite. Dans ce cas, l'oxydation des ions Fe^{2+} en sites tétraédriques a lieu selon la réaction suivante :



Cependant, l'analyse par diffraction de rayons X d'un échantillon de ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ ayant subi une oxydation isotherme à 480°C (cf Annexe 5) permet d'observer l'apparition de la phase hématite Fe_2O_3 . Ainsi, à partir de 390°C, la température est suffisante pour permettre la transformation des ferrites lacunaires, qui ne sont pas thermodynamiquement stables à cette température (à $P_{O_2}=0,21\text{atm}$). Cette constatation est en accord avec l'hypothèse, énoncée précédemment, d'existence d'une quantité maximum de lacunes. Dans ce cas, les ions Fe^{2+} encore présents en sites octaédriques peuvent s'oxyder via le mécanisme de germination-croissance de la phase hématite $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. La composition chimique de la phase ferrite évolue alors vers celle du ferrite de nickel stoechiométrique. L'équation bilan de cette réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} métastables en Fe^{3+} s'écrit donc :



Le pic de vitesse de prise de masse situé à 586°C est assez atypique car sa forme très étroite n'est pas caractéristique des réactions conventionnelles d'oxydation. Pour interpréter ce pic, il est important de noter que les ferrites possèdent des propriétés magnétiques qui évoluent avec la température. En effet, comme il a été montré au paragraphe II.3.4, les ferrites passent d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique à la température de Curie qui est de 577°C pour Fe_3O_4 et de 585°C pour $NiFe_2O_4$. Or, le 3^{ème} pic de vitesse de prise de masse de la Figure 44 est situé dans cette plage de température. Le changement d'état magnétique pourrait donc avoir un impact ponctuel sur l'oxydation du ferrite.

Afin de valider cette hypothèse, un échantillon de ferrite $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ a été analysé par calorimétrie différentielle sous flux d'hélium He. La Figure 47 présente le flux de chaleur ainsi que la dérivé du flux de chaleur par rapport au temps pour une montée en température sous flux d'hélium. La courbe dérivée présente une discontinuité, aux alentours de 586°C, qui est caractéristique des transformations du 2^{ème} ordre tel que le passage de l'état ferromagnétique à un état paramagnétique.

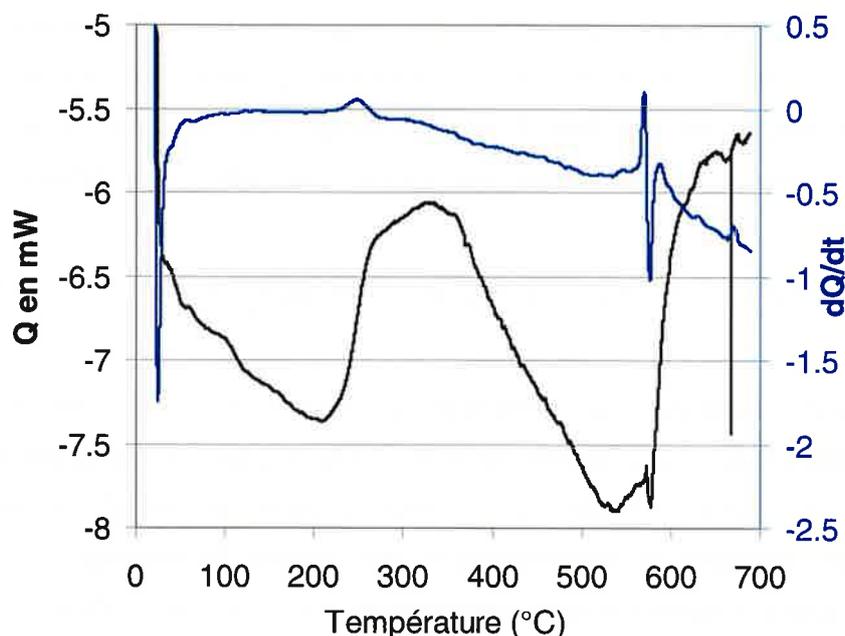


Figure 47 : Analyse calorimétrique différentielle DSC du ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ au cours d'une montée linéaire en température sous flux d'hélium

Toutefois, la transition magnétique ne concerne que le passage d'un état où les spins sont parallèles à un état où ils ont une orientation aléatoire. Elle n'a pas d'effet direct sur la masse du matériau. Par contre, si l'on compare la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur mesurés par TG-DSC lors d'une montée en température sous oxygène pur (cf Figure 48), on constate que, dans la plage 575-585°C, l'accélération de prise de masse coïncide avec un flux positif de chaleur. La transition magnétique doit ainsi favoriser le mécanisme d'oxydation des ions Fe^{2+} qui est en cours.

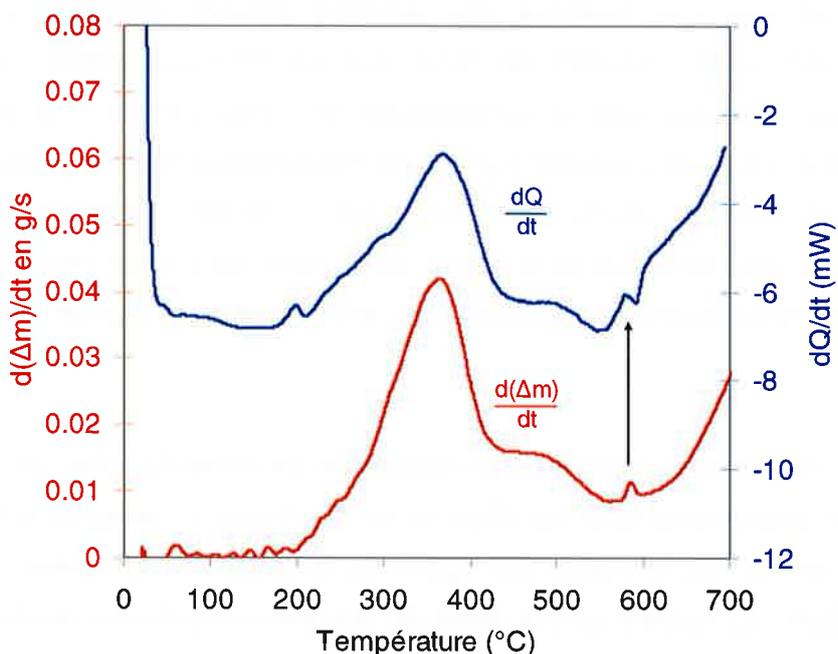


Figure 48 : Comparaison de la vitesse de prise de masse et du flux de chaleur mesurés par TG-DSC sur un échantillon de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ au cours d'une montée linéaire en température sous flux d'oxygène pur

Enfin, la dernière composante de la Figure 44 (pic à ~780°C) met en évidence une autre étape d'oxydation dans la plage de température 550-1000°C. L'analyse par diffraction de rayons X d'un échantillon de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ oxydé jusqu'à 780°C montre une augmentation de la proportion d'hématite et un décalage des pics de la phase spinelle vers ceux correspondant au ferrite de nickel NiFe_2O_4 (cf Annexe 5). Le mécanisme d'oxydation à haute température est donc comparable à celui de la réaction qui se produit entre 450°C et 600°C (cf équation bilan (IX)). Ces deux phénomènes similaires décalés en température (450-600°C et 550-1000°C) pourraient être attribués à l'oxydation de deux populations de grains. En effet, le cliché MEB de la Figure 39 (a) montre une importante proportion de très gros grains mais présente aussi des grains de petites tailles.

En conclusion, pour le ferrite le plus riche en ions Fe^{2+} , il n'a pas été possible, par analyse thermogravimétrique, de mettre clairement en évidence l'oxydation et donc la présence d'ion Fe^{2+} en sites tétraédriques d'autant plus que l'oxydation de ces cations pourrait avoir été masquée par la prise de masse liée aux réactions d'oxydation en hématite. La présence d'une faible quantité de Fe^{2+} en site tétraédrique ne doit pas être écartée et une autre technique plus adéquate devra être utilisée en complément pour valider cette observation.

IV.1.3.4.2. Etude de la teneur en ions Fe^{2+}

Etant donné que les réactions d'oxydation du ferrite concernent exclusivement les ions Fe^{2+} , l'augmentation de la masse du ferrite est directement proportionnelle à sa concentration en Fe^{2+} . Lors d'un cycle de montée linéaire en température, la prise de masse maximale de l'échantillon correspond donc à l'oxydation totale des ions Fe^{2+} . A ce stade d'avancement de la réaction, le matériau n'est plus composé que de phase hématite et de ferrite de nickel stoechiométrique. Le bilan massique des réactions (VII) et (VIII) permet alors de déterminer la quantité d'ions Fe^{2+} présents initialement dans le ferrite, d'après la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{0,5 \times [\text{Fe}^{2+}] \times M_{\text{O}}}{[\text{Ni}^{2+}] \times M_{\text{Ni}} + ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]) \times M_{\text{Fe}} + 4M_{\text{O}}} \quad (36)$$

où Δm est le gain de masse (en g) et m_0 est la masse initiale du ferrite (en g) ; M_{O} , M_{Ni} et M_{Fe} sont respectivement les masses atomiques de l'oxygène, du nickel et du fer.

A partir des courbes thermogravimétriques de la Figure 43, nous avons ainsi évalué la teneur en ions Fe^{2+} présents à température ambiante dans chacun des échantillons de

ferrite. Les teneurs ainsi calculées sont présentées sur la Figure 49 en fonction de la teneur en Ni.

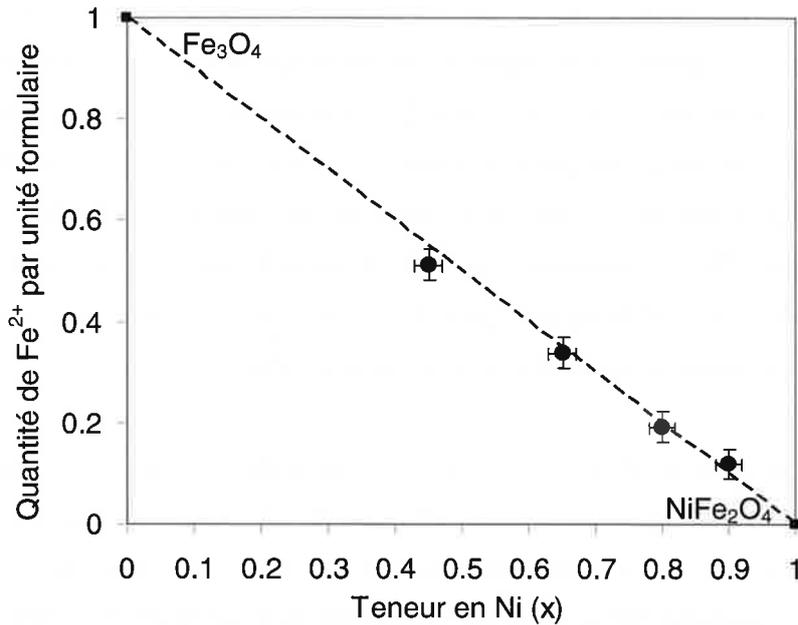


Figure 49 : Quantification de la teneur en Fe²⁺ du ferrite Ni_xFe_{3-x}O₄ en fonction de la teneur en nickel, à partir de l'analyse thermogravimétrique

En respectant la notation utilisée pour la formule générale du ferrite de nickel, cette caractérisation fournit donc une équation supplémentaire pour la détermination de la distribution cationique :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{0,5 \times (i + j) \times M_O}{(m + n) \times M_{Ni} + (i + j + k + l) M_{Fe} + 4M_O} \quad (\text{Équation 5})$$

IV.1.3.5. Spectrométrie Mössbauer

L'étude bibliographique des ferrites a montré que l'une des techniques les plus utilisées afin d'appréhender leur structure cationique est la spectrométrie Mössbauer du fer [LON84]. Cette méthode est un moyen d'investigation à la fois local, sélectif et qui est sensible à l'environnement immédiat des noyaux de certains isotopes choisis, principalement le ⁵⁷Fe. Cette technique semble donc être bien adaptée pour localiser et quantifier les ions Fe²⁺ et Fe³⁺ dans les ferrites de nickel. Pour plus de détails, le principe de la spectrométrie Mössbauer est décrit en Annexe 6. Les principaux résultats Mössbauer de la littérature, concernant les composés spinelles Fe₃O₄ et NiFe₂O₄, sont rassemblés en Annexe 7.

IV.1.3.5.1. Mesures expérimentales

Les études par spectrométrie Mössbauer ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé – UMR6087 de l'Université du Maine (LE MANS) grâce à la collaboration avec J. M. Grenèche. La démarche expérimentale d'acquisition des spectres Mössbauer est détaillée en Annexe 6.

Une fois les mesures obtenues, les spectres Mössbauer sont déconvolués en utilisant le logiciel MOSFIT, écrit par J. Teillet et F. Varret (non commercialisé, Université du Mans). Ce traitement consiste à diagonaliser l'hamiltonien et à calculer les vecteurs propres et valeurs propres conduisant aux énergies des niveaux nucléaires. Ainsi, on peut décrire le spectre expérimental comme une superposition de composantes élémentaires telles que des singulets, doublets, sextuplets constitués de raies à profil lorentzien.

L'affinement du spectre permet alors d'obtenir les paramètres hyperfins (cf Annexe 6) relatifs à chaque composante. Les valeurs du déplacement isomérique δ nous renseignent alors sur l'état d'oxydation du fer ainsi que sur sa distribution dans les sites octaédriques et tétraédriques. Dans les ferrites, le déplacement isomérique à 300K pour les ions Fe^{3+} est de l'ordre de 0,14-0,25mm.s⁻¹ pour les sites A et de 0,25-0,65mm.s⁻¹ pour les sites B.

La précision des paramètres hyperfins est fonction de la résolution spectrale. Pour la présente étude, les incertitudes sont de 0,02 mm/s pour le déplacement isomérique, de 0,5T pour le champ hyperfin et entre 1 et 2 % pour les proportions cationiques. A noter que l'interaction quadripolaire pour les composantes relatives à Fe^{3+} est nulle.

Le champ magnétique effectif d'un atome de fer résulte de la somme vectorielle de son champ hyperfin et du champ magnétique appliqué. Les valeurs moyennes du champ hyperfin sont donc estimées à partir de leur champ magnétique effectif en utilisant la relation suivante :

$$\langle B_{\text{HF}}^2 \rangle = \langle B_{\text{eff}}^2 \rangle + B_{\text{app}}^2 - 2 \times \langle B_{\text{eff}} \rangle \times B_{\text{app}} \times \cos\theta \quad (37)$$

où θ est l'angle du champ effectif par rapport à la direction du rayonnement γ lorsque celui-ci est parallèle au champ magnétique extérieur [GRE03].

Il est à noter que les aires des pics obéissent à un ratio d'intensité 3:2x:1:1:2x:3, avec $x=2(\sin^2\theta)/(1+\cos^2\theta)$ et θ l'angle entre le faisceau et le champ résultant [VIA01] (cf Figure 50).

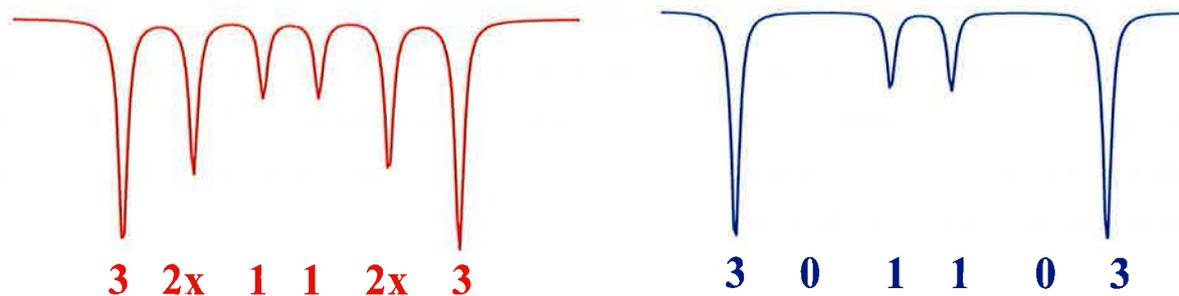


Figure 50 : Intensité des aires de pics d'une composante sextuplet d'un spectre Mössbauer

L'extinction des pics intermédiaires a lieu lorsque, en présence d'un champ magnétique extérieur, le champ effectif est colinéaire à la direction du rayonnement gamma d'analyse. D'après l'équation (37), le champ effectif est alors parallèle à la direction du champ appliqué.

IV.1.3.5.2. Résultats

Des mesures Mössbauer ont été réalisées à différentes températures sur l'ensemble des échantillons de ferrites de nickel. Les spectres enregistrés ont la forme de sextuplets avec des raies larges et non lorentziennes. Cette caractéristique indique une levée totale de dégénérescence des niveaux nucléaires. Cet éclatement des raies spectrales est dû à la fois à une asymétrie de la distribution des charges électroniques et nucléaires et à la présence d'un champ magnétique interne, comme cela est le cas pour les ferrites au-dessous de la température de Curie.

Le nombre de composantes nécessaire à l'affinement des spectres Mössbauer est variable d'un échantillon à l'autre et dépend des conditions d'acquisition (température, champ magnétique). Par exemple, en l'absence de champ magnétique interne, le spectre obtenu à température ambiante de l'échantillon $Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ peut être décrit avec seulement deux composantes alors que pour les spectres obtenus à 77K et 4,2K, il faut utiliser respectivement au moins cinq et trois sextuplets, comme le montre la Figure 51. L'existence de plusieurs composantes indique que le fer est présent sous différents états de valence et dans différents sites non-équivalents (sites A et B). Les spectres Mössbauer hors champ mettent donc en évidence une structure hyperfine complexe, dont le manque de résolution ne permet pas d'estimer avec précision d'une part les paramètres hyperfins, c'est-à-dire le déplacement isomérique et le champ hyperfin, et d'autre part, les proportions de fer sur chacun des sites.

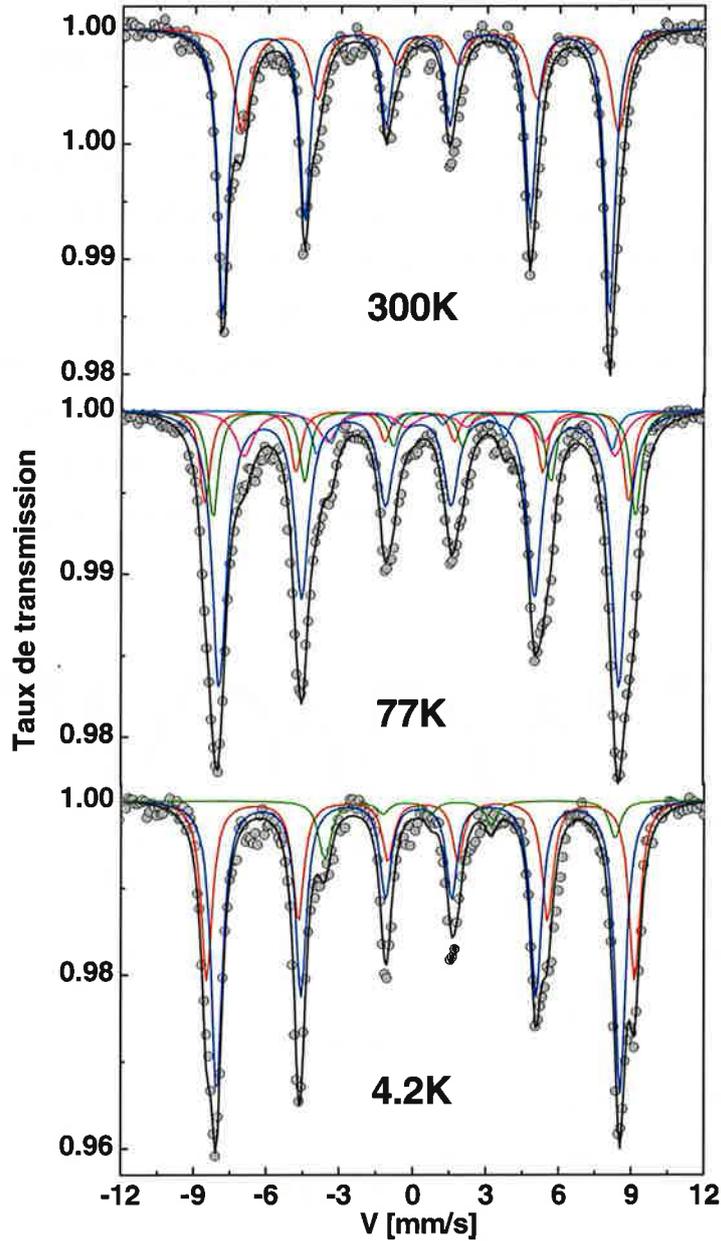


Figure 51 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe réalisés sur la poudre de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ à 300K, 77K et à 4,2K sans champ magnétique extérieur.

Toutefois, l'analyse Mössbauer sous champ permet une meilleure résolution de la structure hyperfine. Le spectre de la Figure 52 obtenu à 15K montre que l'application d'un champ magnétique externe de 8T permet de distinguer aisément deux contributions importantes, dont l'une est associée à des pics fins et très bien définis alors que l'autre présente des pics larges et asymétriques.

La première composante peut être décrite par un seul sextuplet dont les pics intermédiaires, c'est-à-dire en position 2 et 5 sont éteints. Compte tenu de la valeur du déplacement isomérique ($\delta_{\text{A}(\text{Fe}^{3+})} = 0,35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), il apparaît clairement que ces pics correspondent aux ions Fe^{3+} localisés en sites tétraédriques.

En ce qui concerne la 2^{ème} composante, plusieurs sextuplets sont nécessaires à l'affinement du spectre. Ces différentes contributions sont attribuées à des ions Fe^{2+} (z variant entre 2 et 3) qui sont localisés en sites octaédriques d'après la valeur du déplacement isomérique δ_B compris entre $\sim 0,48$ et $1,1 \text{ mm.s}^{-1}$. L'hypothèse de l'existence d'ions de valence intermédiaire repose sur le phénomène de saut électronique entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites B. En effet, le temps de transition électronique lors du hopping, qui est de l'ordre 10^{-9} s, est légèrement inférieur au temps caractéristique de mesure Mössbauer, qui est 5×10^{-8} s [COE71]. Ainsi, durant une transition Mössbauer, les électrons libres sont mobiles et passent d'un ion à un autre. L'estimation du degré de valence de l'ion Fe^{2+} se fait alors par comparaison de son déplacement isomérique avec ceux du Fe^{2+} et du Fe^{3+} bien localisés en sites octaédriques (c'est-à-dire respectivement $\delta_{B(\text{Fe}^{3+})} = 0,48 \text{ mm.s}^{-1}$ et $\delta_{B(\text{Fe}^{2+})} = 1,1 \text{ mm.s}^{-1}$).

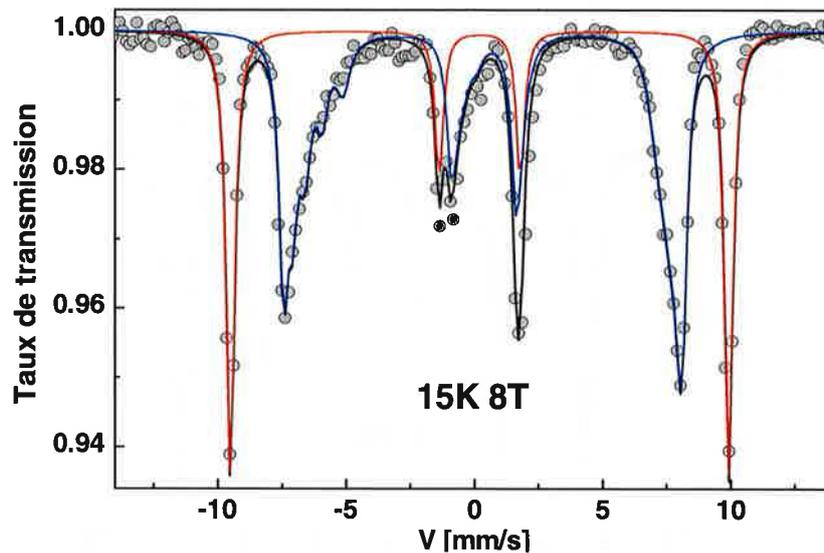


Figure 52 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe réalisés sur poudre de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ à 15K sous un champ magnétique extérieur de 8T

D'autre part, l'interprétation des spectres n'est pas évidente et reste dépendante du mode d'affinement utilisé, surtout lorsque certains pics sont larges et asymétriques. Cependant, il est important de souligner que l'estimation des valeurs moyennes du déplacement isomérique et du champ effectif n'est pas sensible au modèle mathématique utilisé au cours de l'ajustement.

Comme le montre la Figure 53, l'évolution du déplacement isomérique en fonction de la teneur en nickel est différente suivant le type de site considéré. Ce paramètre pour les sites A reste sensiblement constant, ce qui implique que la valence du fer présent en sites tétraédriques est la même pour toutes les compositions de ferrite. Pour les ions fer en sites

octaédriques, la diminution du déplacement isomérique moyen met en évidence une augmentation de la valence moyenne du fer sur les sites B. La quantité d'ions Fe^{2+} chute à cause de la substitution par les ions Ni^{2+} , alors que la proportion de Fe^{3+} reste constante. Ces résultats confirment donc que les ions nickel sont localisés préférentiellement dans les sites octaédriques.

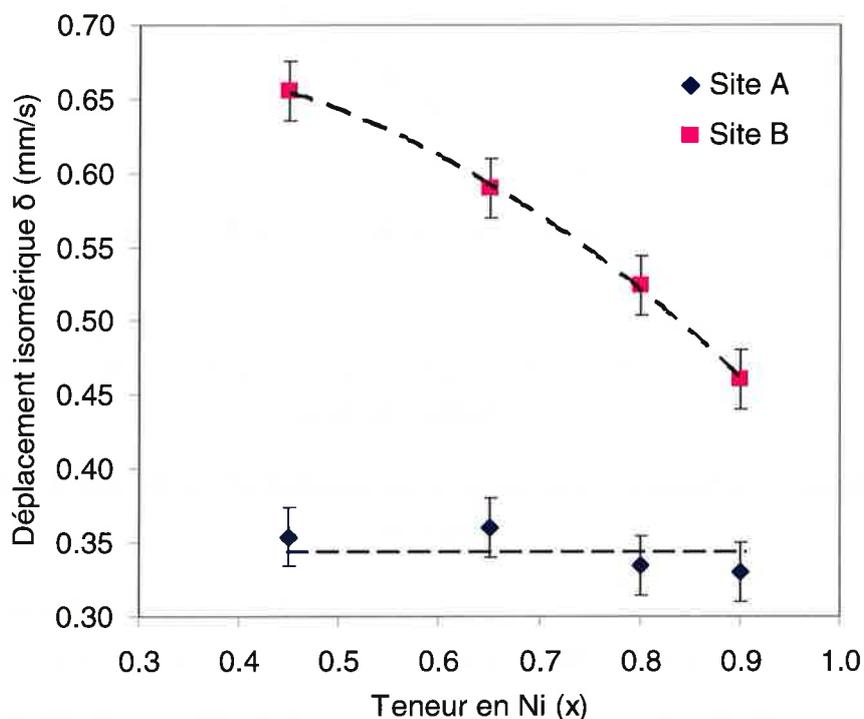


Figure 53 : Influence de la teneur en nickel sur le déplacement isomérique moyen du fer présent sur chaque site

D'après la Figure 54, l'insertion de nickel dans la structure spinelle n'a pas d'influence sur le champ magnétique hyperfin du fer en sites A. La valence des atomes de fer présents dans cet environnement reste donc inchangée. Cela montre que, dans la limite de détection de ces mesures Mössbauer qui est de 2-3 %, les ions Fe^{3+} sont les seuls éléments fer à occuper les sites tétraédriques. Les cations Fe^{2+} ne sont pas présents en sites tétraédriques. Cette observation nous fournit donc une équation supplémentaire pour la détermination de la distribution cationique :

$$i = [\text{Fe}^{2+}]_A = 0 \quad (\text{Équation 6})$$

Par contre, la substitution du fer par le nickel sur les sites B du réseau entraîne une augmentation du champ magnétique hyperfin moyen (cf Figure 54). Ce phénomène se traduit par un renforcement des forces d'interaction magnétique dans les sites octaédriques et un éloignement des niveaux d'énergie nucléaires.

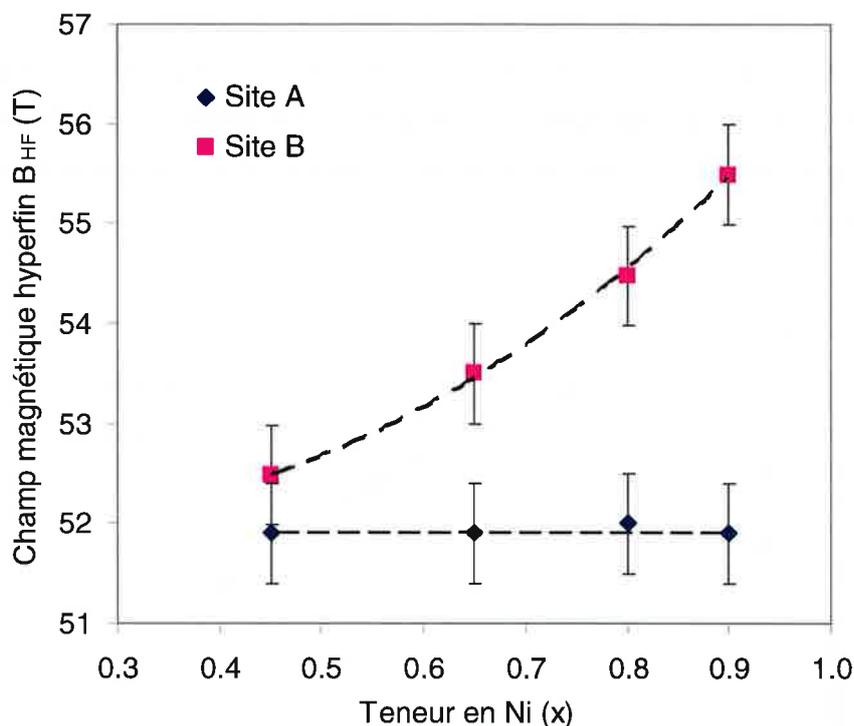


Figure 54 : Influence de la teneur en nickel sur le champ magnétique hyperfin moyen du fer présent sur chaque site

Il est important de noter que la présence d'ions Ni^{2+} en sites tétraédriques ne peut pas être décelée par les mesures Mössbauer. En effet, les cations Ni^{2+} n'ont pas d'influence directe sur la valeur du déplacement isomérique et du champ hyperfin du fer présent en sites A. Seul des atomes de fer de valence différente peuvent faire varier ces paramètres.

En plus de fournir des informations qualitatives sur le degré de valence et sur la localisation du fer dans la structure spinelle, les spectres Mössbauer sous champ permettent une quantification des proportions de chaque type de fer. D'après la littérature [DEG79][SAW69b], à basse température, les fractions de noyaux résonants en sites A et en sites B dans les ferrites sont sensiblement équivalentes. Ainsi, l'aire de chacune des deux contributions de la Figure 52 (en rouge et en bleu) est proportionnelle aux taux d'occupation des sites respectifs. Cette quantification nous apporte une 7^{ème} équation pour déterminer la distribution cationique en exprimant le rapport de la quantité de fer en sites tétraédriques à la quantité totale de fer :

$$\frac{[Fe]_A}{[Fe]_{total}} = \frac{i+k}{(i+k)+(j+1)} \quad (\text{Équation 7})$$

Nous avons vu précédemment que la composante correspondant au fer localisé en sites octaédriques (cf en bleu sur le spectre de la Figure 52) peut être désommée en plusieurs sextuplets. Pour chaque sextuplet, les proportions d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont

déterminées en fonction du déplacement isomérique de l'ion de valence intermédiaire. Comme le montre le schéma de la Figure 55, la quantité d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est une pondération de la quantité d'ions Fe^{2+} en fonction de la valeur $\delta_{\text{B}(\text{Fe}^{2+})}$ par rapport aux déplacements isomériques δ_{B} des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} bien localisés.

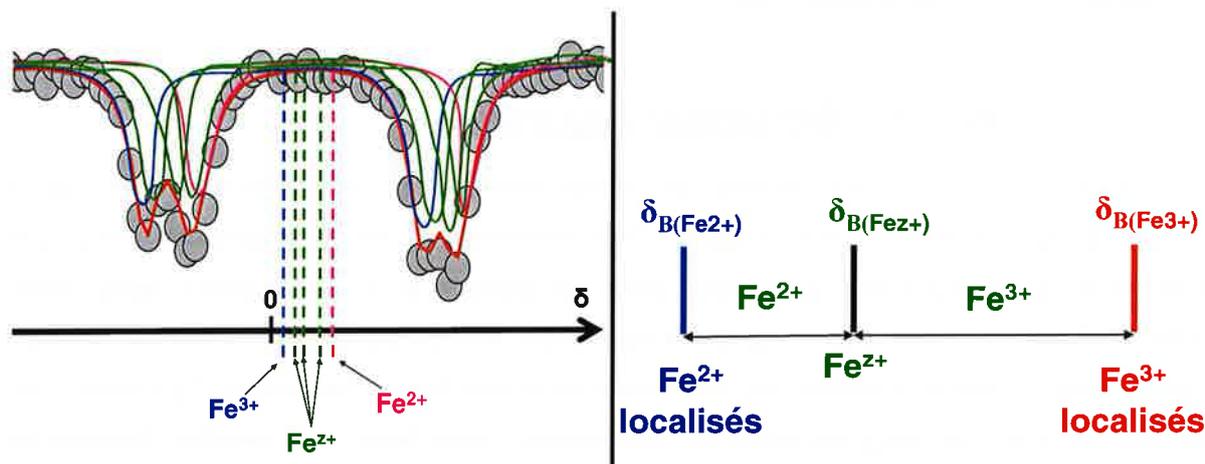


Figure 55 : Méthode d'évaluation de la proportion d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les contributions Fe^{Z+} en fonction de leur déplacement isomérique δ

Les quantités totales d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présents en sites octaédriques sont alors obtenues en additionnant toutes les contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} correspondant aux ions de valence intermédiaire et aux ions bien localisés. Sur la base de cette règle et d'après les affinements des spectres Mössbauer, la répartition cationique du Fe dans la structure spinelle est donnée par la Figure 56.

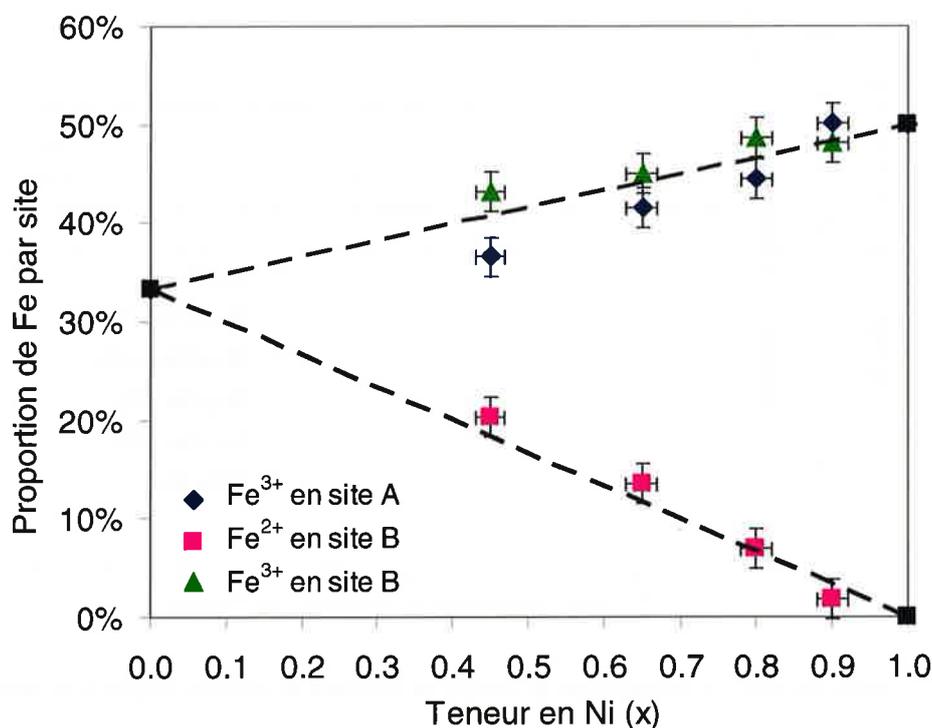


Figure 56 : Distribution cationique du fer dans le ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

En conclusion, les spectres Mössbauer font apparaître la composante du Fe^{3+} en sites tétraédriques, ainsi que des composantes correspondant aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques pour lesquelles les paramètres hyperfins sont en bon accord avec les données de la bibliographie. Par contre, aucun spectre n'a permis de mettre en évidence la présence de cations Fe^{2+} en sites tétraédriques.

IV.1.3.6. Aimantation à saturation

Etant donné que les ferrites de nickel contiennent des éléments métalliques possédant des propriétés magnétiques, leur aimantation est une propriété physique dépendante de la répartition cationique entre les sites A et B. Nous avons donc choisi d'effectuer des mesures d'aimantation à saturation afin d'acquérir une dernière relation physique nécessaire à la détermination précise de la distribution cationique. Ces essais ont été réalisés avec un magnétomètre au Laboratoire Louis Néel de Grenoble (laboratoire CNRS-UPR 5051). Le principe cette technique est détaillé en Annexe 8.

Pour vérifier que l'aimantation arrive bien à la saturation, les échantillons ont été soumis à un champ magnétique variant entre 0 et 10 Tesla. La Figure 57 montre ainsi que l'aimantation atteint rapidement une valeur maximale M_s .

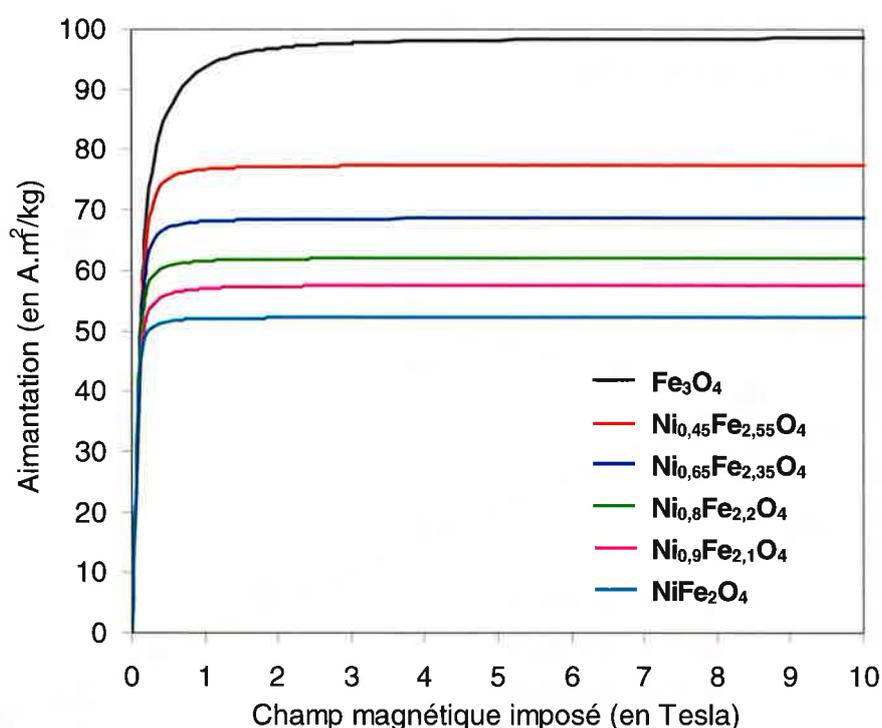


Figure 57 : Aimantation des échantillons de ferrite en fonction du champ magnétique imposé (2K)

Ces mesures ont été effectuées pour des températures allant de 50K à 2K et montrent que l'aimantation à saturation reste constante sur toute cette gamme de température. Cette observation découle du caractère ferrimagnétique du ferrite de nickel. En effet, selon la théorie de Néel [NEE48], au-dessus de la température de transition de Verwey ($T_v=120^\circ\text{C}$ pour Fe_3O_4 [VER39]), les ions Ni^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sont totalement ordonnés dans la structure spinelle. Les interactions magnétiques d'échange obligent tous les moments magnétiques atomiques à s'aligner. Ainsi, sous l'influence du couplage, essentiellement antiferromagnétique, entre les cations des sous-réseaux A et B, le spin des cations en sites B s'oriente parallèlement au champ appliqué alors que le spin des cations en sites A lui est anti-parallèle. L'aimantation à saturation résulte donc de la différence entre la composante magnétique en site B et celle en site A. Elle peut être facilement calculée, pour le ferrite de nickel, à partir de la relation suivante :

$$M_s = \left([\text{Ni}_B^{2+}] \cdot \mu_{\text{Ni}^{2+}} + [\text{Fe}_B^{2+}] \cdot \mu_{\text{Fe}^{2+}} + [\text{Fe}_B^{3+}] \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}} \right) - \left([\text{Ni}_A^{2+}] \cdot \mu_{\text{Ni}^{2+}} + [\text{Fe}_A^{2+}] \cdot \mu_{\text{Fe}^{2+}} + [\text{Fe}_A^{3+}] \cdot \mu_{\text{Fe}^{3+}} \right) \quad (38)$$

où les moments magnétiques atomiques valent $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2\mu_B$, $\mu_{\text{Fe}^{2+}} = 4\mu_B$ et $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ (cf II.3.4).

Les valeurs obtenues pour les différentes compositions sont représentées en fonction de la teneur en nickel sur la Figure 58. La droite en pointillés désigne l'aimantation théorique pour une structure spinelle totalement inverse et dépourvue de lacunes cationiques.

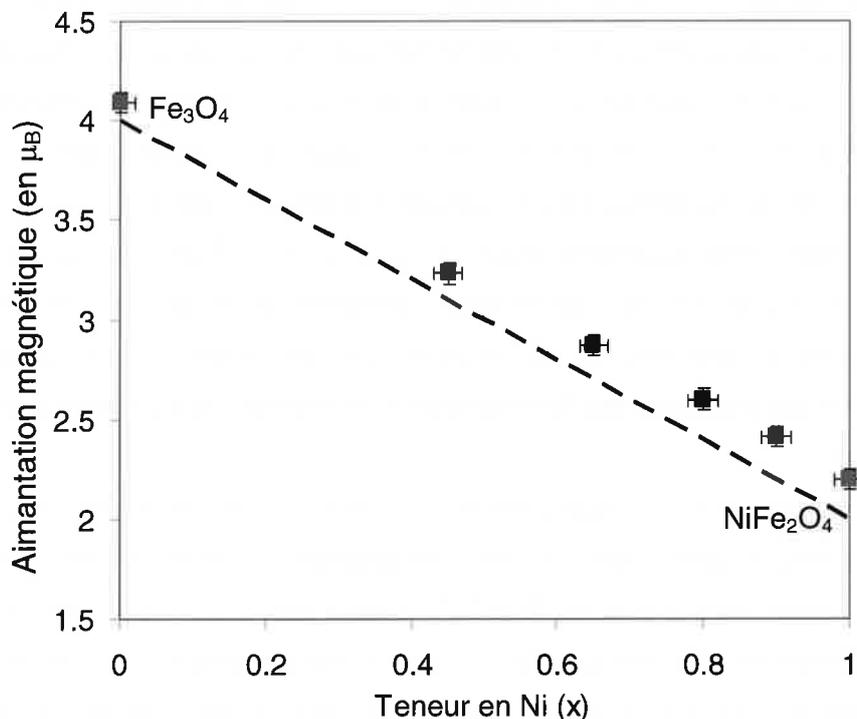


Figure 58 : Aimantation magnétique à saturation, mesurée à 2K sous 10T, en fonction de la teneur en nickel dans le spinelle

On constate que les valeurs expérimentales d'aimantation à saturation sont systématiquement plus élevées que les valeurs calculées pour un spinelle totalement inverse et dépourvu de lacunes cationiques. Même dans le cas des échantillons de référence de magnétite et de ferrite de nickel stœchiométrique, les valeurs expérimentales diffèrent des valeurs calculées. Cette observation est, toutefois, en accord avec les résultats de la bibliographie [NEE48] [NEE49] [SAW69b] et peut provenir de diverses origines.

Cet écart peut ainsi s'expliquer par :

- un alignement non parfaitement colinéaire des moments de spins, qui entraîne une déviation (appelée « canting ») des moments magnétiques atomiques et une diminution de l'aimantation ;
- la présence de lacunes cationiques en sites A, qui fait diminuer le nombre de cations magnétiques en sites A. Il y a alors moins de spins antiferromagnétiques pour s'opposer à la composante magnétique positive des sites B ;
- la présence d'ions Ni^{2+} en sites A, due à une inversion partielle entre les ions Fe^{3+} des sites A et les ions Ni^{2+} des sites B. Cette distribution cationique particulière a déjà été observée dans le cas de matériaux céramiques trempés ou de nano-poudres.
- l'intervention d'un moment magnétique orbital, non négligeable, des cations Ni^{2+} et Fe^{2+} , qui s'ajoute à la composante des moments magnétiques de spin.

Dans le cas extrême de la magnétite, une multitude de travaux a été menée sur ce matériau, montrant que la phase Fe_3O_4 est totalement inverse. Ainsi, tous les ions divalents, c'est-à-dire les ions Fe^{2+} , sont situés en sites B et engendrent une aimantation à saturation de $4\mu_B$. D'autre part, comme les ions Fe^{3+} sont localisés à moitié en sites A et à moitié en sites B, leurs moments magnétiques anti-parallèles s'annulent deux à deux. L'aimantation à saturation est donc théoriquement égale à $\mu_{\text{Fe}^{2+}} = 4\mu_B$. Toutefois, la mesure sur un échantillon de Fe_3O_4 donne une aimantation résultante de $4,09\mu_B$ (L. Néel donne $4,07\mu_B$ [NEE48]). Comme la structure de la magnétite est très bien connue, la raison la plus vraisemblable de cet excédent est l'intervention d'un moment magnétique orbital de $0,09\mu_B$ pour les ions Fe^{2+} .

De même pour la phase stœchiométrique NiFe_2O_4 , les résultantes magnétiques des ions ferreux se neutralisent. Dans ce cas, l'aimantation à saturation, par unité formulaire, devrait donc correspondre à celle de l'ion Ni^{2+} , c'est-à-dire $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2\mu_B$. Cependant, à cause d'un moment orbital non nul des ions Ni^{2+} , la valeur expérimentale, mesurée à 2K, s'élève à $2,20\mu_B$. Cette observation est en accord avec les données expérimentales publiées par G.A. Sawatzky [SAW69b] et par V.A.M. Brabers [BRA95] pour des matériaux massifs et non-trempés de ferrite de nickel.

D'après les constatations précédentes, les moments magnétiques orbitaux ne sont pas totalement bloqués et leurs composantes s'ajoutent à celle des spins. L'aimantation globale des ions Ni^{2+} et des ions Fe^{2+} est donc respectivement de $2,20\mu_B$ et de $4,09\mu_B$. En tenant compte de ces contributions et en utilisant notre notation d'indice de cations (cf paragraphe IV.1.3.2), la relation donnant la valeur d'aimantation à saturation en fonction de la distribution cationique dans le ferrite de nickel devient :

$$2,2(n - m) + 4,09(j - i) + 5(1 - k) = Ms \quad (\text{Équation 8})$$

Pour les échantillons de ferrite de nickel, si l'on effectue le calcul en supposant que leur structure spinelle est totalement inverse et ne présente pas de lacunes cationiques, les valeurs obtenues sont proches de l'expérience (cf droite en pointillés sur la Figure 58). Toutefois, il n'est pas possible d'affirmer que cette hypothèse correspond à la répartition réelle puisque plusieurs distributions cationiques peuvent fournir la même valeur d'aimantation à saturation.

IV.1.3.7. Conclusions sur la distribution cationique

Après avoir défini une 8^{ème} et dernière équation, suffisamment de relations indépendantes ont été rassemblées afin de préciser la répartition des éléments dans la structure spinelle suivante :



Les diverses caractérisations réalisées sur les échantillons de ferrites de nickel ont ainsi apporté un certain nombre d'indications et de relations concernant la distribution des cations sur les différents sites du spinelle. En particulier, au cours de l'étude de la réactivité thermique et des propriétés magnétiques, la présence d'ions Fe^{2+} en sites tétraédriques n'a été décelée dans aucune des compositions étudiées. Ce constat confirme que les ions Fe^{2+} se localisent préférentiellement en sites octaédriques.

En plus du respect des règles de structure et d'équilibre des charges, les investigations physico-chimiques ont permis de constituer le système d'équations suivant :

- $2(m+n) + 2(i+j) + 3(k+l) = 8$ Électroneutralité
- $m + i + k + a = 1$ Somme des éléments en sites A
- $n + j + l + b = 2$ Somme des éléments en sites B

- $R_{\text{Fe}/\text{Ni}} = \frac{i+j+k+l}{m+n}$ Analyse Microsonde et analyse chimique
- $\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{0,5 \times j \times M_o}{(m+n) \times M_{\text{Ni}} + (i+j+k+l)M_{\text{Fe}} + 4M_o}$ Analyse thermogravimétrique
- $\left. \begin{aligned} \frac{[\text{Fe}]_A}{[\text{Fe}]_{\text{total}}} &= \frac{i+k}{(i+k)+(j+l)} \\ i &= [\text{Fe}^{2+}]_A = 0 \end{aligned} \right\}$ Analyse Mössbauer sous champ magnétique
- $2.2(n-m) + 4.09(j-i) + 5(l-k) = Ms$ Mesure d'aimantation à saturation

Pour chaque composition $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, la résolution de ce système d'équations permet de déterminer la proportion de chaque ion présent sur chaque site de la structure spinelle et ainsi de proposer une distribution cationique précise pour les ferrites de nickel.

Dans un premier temps, la résolution du système des 8 équations précédentes à 8 inconnues (m, i, k, a, n, j, l et b) fournit des valeurs faiblement négatives pour les lacunes en site tétraédrique (inconnue a). Par conséquent, il semble que les ferrites de nickel ne comportent pas de lacunes tétraédriques. Cette observation est bien en accord avec le fait que les lacunes en sites A sont moins stables qu'en sites B. En fixant alors la teneur en lacunes tétraédriques V_A à zéro ($i = 0$), la résolution du système conduit à la répartition cationique de chacun des échantillons $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les teneurs de chaque élément de structure sont présentées dans le Tableau 8.

Composition visée	$(\text{Ni}^{2+})_A$	$(\text{Fe}^{2+})_A$	$(\text{Fe}^{3+})_A$	V_A	$(\text{Ni}^{2+})_B$	$(\text{Fe}^{2+})_B$	$(\text{Fe}^{3+})_B$	V_B
	m	i	k	a	n	j	l	b
$\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	0,004	0,000	0,996	0,000	0,447	0,513	1,028	0,012
$\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$	0,002	0,000	0,998	0,000	0,642	0,338	1,014	0,006
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	0,003	0,000	0,997	0,000	0,786	0,193	1,015	0,006
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$	0,000	0,000	1,000	0,000	0,881	0,119	1,000	0,000

Tableau 8 : Distribution cationique dans les ferrites de nickel étudiés

Tout d'abord, contrairement à la majorité des études portant sur les ferrites de nickel, on constate que les ions Ni^{2+} semblent être présents en très faible proportion en site A. Cette inversion partielle entre les ions $(\text{Ni}^{2+})_B$ et les ions $(\text{Fe}^{3+})_A$ pourrait avoir été engendrée par la trempe (sous gaz inerte) réalisée lors de l'élaboration de matériaux massifs. En effet, une telle migration des ions Ni^{2+} des sites B vers les sites A a déjà été constatée par J.M. Robertson et A.J. Pointon [ROB66] pour des céramiques NiFe_2O_4 trempées à l'eau. Dans ce cas, l'étape de trempe fournirait ainsi assez d'énergie pour compenser l'énergie d'occupation

préférentielle des sites B par les ions Ni^{2+} . Sur la base de l'équation de J.M. Robertson (cf équation (11) au paragraphe II.3.2), on peut estimer que les sites tétraédriques contiennent $0,39\%_{\text{cat}}$ ou $0,27\%_{\text{cat}}$ de Ni suivant que le frittage a été effectué respectivement à 1400°C ou à 1300°C . D'après les mesures expérimentales, la proportion de sites tétraédriques occupées par des cations Ni^{2+} est inférieure à $0,4\%_{\text{cat}}$. Les valeurs calculées pour les ferrites de nickel de notre étude sont donc en bon accord avec l'équation de de J.M. Robertson.

D'autre part, les répartitions cationiques obtenues révèlent que les ferrites de nickel sont faiblement lacunaires en sites B (inconnue b). Conformément à l'équation d'électroneutralité, l'apparition de ces lacunes octaédriques s'accompagne d'une diminution de la quantité d'ions Fe^{2+} au profit des ions Fe^{3+} . D'après la théorie du saut de petit polaron (cf équation (30) au paragraphe II.3.5), comme le produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$ est plus faible par rapport à une structure dépourvue de lacunes, le matériau est plus résistif. La présence de ce type de défauts est donc néfaste pour la conductivité électrique du ferrite.

Il est à noter que les distributions cationiques présentées dans le Tableau 8 ont été obtenues sur la base de résultats « expérimentaux ». Ainsi, il est important de répercuter les erreurs d'analyse sur les teneurs calculées en cations et en lacunes. Pour tenir compte de possibles erreurs cumulées, la résolution du système d'équations a été réalisée par itérations en faisant varier simultanément les valeurs des mesures expérimentales à l'intérieur de leur barre d'erreur. La Figure 59 représente l'évolution des proportions de cations et de lacunes en faisant apparaître les erreurs engendrées par l'association des techniques d'analyse.

Pour ce qui est des éléments minoritaires ou non décelés par analyse, le Tableau 9 indique les teneurs maximales admises compte tenu des erreurs expérimentales. Enfin, il est important de noter que, pour toutes les compositions étudiées, la distribution simplifiée $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$ fait partie des solutions possibles.

	$(\text{Ni}^{2+})_{\text{A}}$	$(\text{Fe}^{2+})_{\text{A}}$	V_{A}	V_{B}
$\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	0,016	0,02	0,009	0,026
$\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$	0,015	0,02	0,005	0,022
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	0,015	0,02	0,005	0,023
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$	0,005	0,02	0,003	0,019

Tableau 9 : Teneurs maximales possibles en éléments minoritaires dans la structure spinelle des ferrites de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

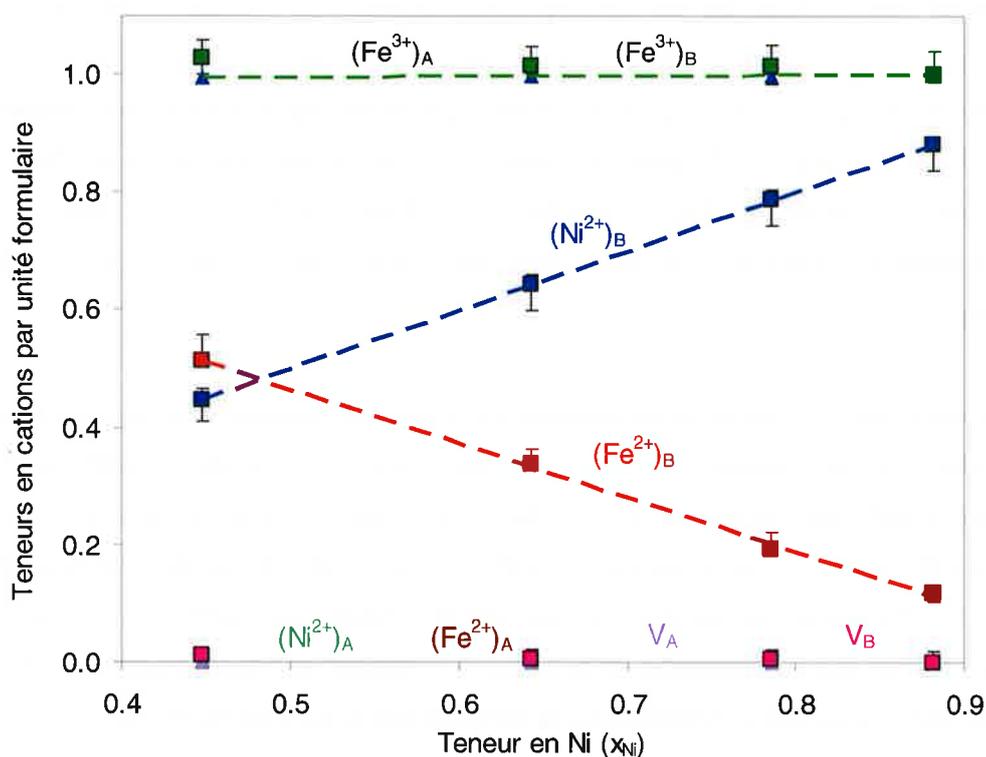


Figure 59 : Evolution de la distribution cationique en fonction de la teneur en nickel présent dans les spinelles $Ni_xFe_{3-x}O_4$ étudiés

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des propriétés électriques des ferrites de nickel, cette étude structurale préliminaire a permis de préciser la répartition cationique des échantillons de ferrite de nickel élaborés.

Connaissant la distribution cationique du spinelle, la formule de P. Poix exposée au paragraphe II.3.3 permet alors de calculer son paramètre cristallin à partir des distances moyennes cation-oxygène. Le paramètre cristallin calculé pour chaque répartition cationique des ferrites de nickel est présenté sur la Figure 60. On constate que les valeurs calculées sont pour les trois compositions les moins riches en nickel, légèrement plus faibles que les mesures obtenues par diffraction de rayons X sur les échantillons de ferrite de nickel. Toutefois, ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui permet de valider la répartition cationique déterminée pour les ferrites de nickel à partir du système d'équations précédent.

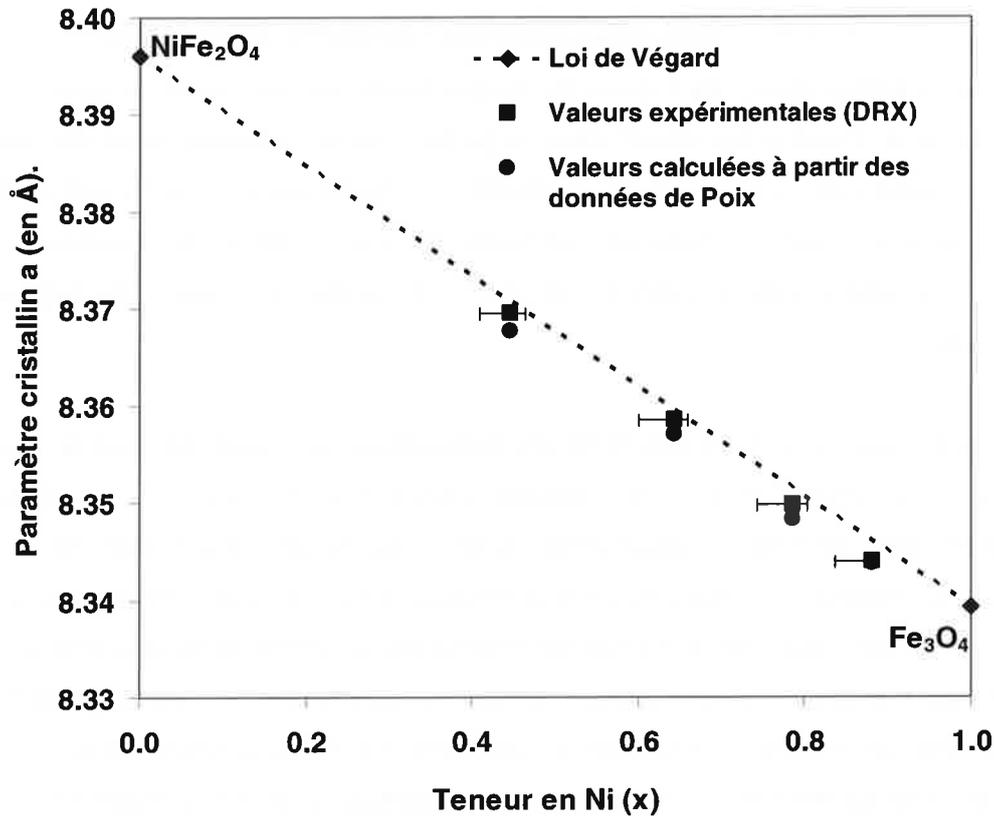


Figure 60 : Comparaison du paramètre cristallin calculé par la méthode de Poix avec la distribution cationique déterminée par le système d'équations précédent et avec les valeurs expérimentales obtenues par DRX

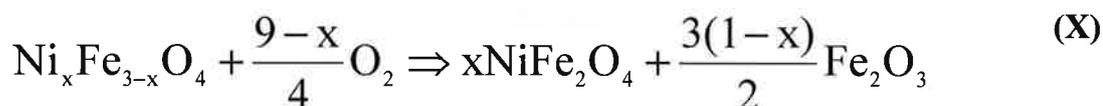
IV.1.4. Modélisation de la conductivité électrique à haute température

Grâce aux nombreux travaux déjà réalisés sur l'étude des propriétés électriques des ferrites, leur mécanisme de conduction semble être assez bien connu. Ainsi, l'étude bibliographique indique que la conductivité par saut de petits polarons est souvent proposée pour des spinelles d'élément de valence mixte tels que les ferrites. On a vu que la conductivité électrique est intimement liée à la composition et à la distribution cationique du spinelle. Toutefois, les données disponibles concernant la relation entre la structure fine de $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et sa conductivité à haute température (aux alentours de 1000°C) sont assez rares. Les seules investigations expérimentales, à notre connaissance, ont été réalisées par T.E. Whall [WHA84] et récemment par S. Corso [COR04], dans une étude liée à ce projet. Ces travaux reposent sur une hypothèse simple de structure $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$ sans lacunes et avec une teneur en Fe^{3+} accepteurs d'électrons indépendante de la valeur de x . Cependant, la mise en évidence de lacunes cationiques en sites octaédriques dans $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ pourrait influencer sur les propriétés électriques et nécessite des mesures électriques complémentaires.

IV.1.4.1. Conductivité électrique expérimentale

Les caractérisations électriques de chaque ferrite ont été réalisées, selon la méthode détaillée dans le chapitre précédent, dans la gamme de température allant de l'ambiante à 960°C. L'évolution de la conductivité en fonction de la température est représentée sur la Figure 61 pour les quatre échantillons de ferrite élaborés. L'allure des courbes confirme le comportement semi-conducteur des ferrites de nickel puisque la conductivité augmente avec la température.

D'autre part, lors de la descente en température, on remarque que la valeur de la conductivité est inférieure à celle mesurée pendant la montée, ce qui atteste d'une dégradation des propriétés électriques. Cette observation s'explique par l'évolution structurale du matériau au cours du cycle thermique. En effet, l'étape de trempé, qui conclut le protocole d'élaboration des échantillons céramiques, a permis de figer la structure spinelle dans un état métastable à température ambiante. Lors d'une montée en température, le matériau fritté tend alors à retourner à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, même si la mesure de conductivité a lieu sous flux d'argon, la pression partielle d'oxygène résiduelle (de l'ordre de 2×10^{-5} à 10^{-4} atm d'oxygène) engendre, à partir d'une certaine température, l'oxydation du ferrite de nickel. La réaction qui a lieu est la suivante :



Cette réaction génère probablement à la surface du matériau une fine couche d'hématite et de ferrite de nickel stoechiométrique. Ces composés, étant faiblement conducteurs, la mesure de conductivité électrique pourrait être biaisée par ces phases annexes. Toutefois, le diagramme de phases du système Fe-Ni-O sous 10^{-4} atm d'oxygène (cf Figure 36 au paragraphe IV.1.1.2) prévoit que les trois compositions les plus riches en Ni sont dans un domaine monophasé à 960°C. L'hématite et le ferrite de nickel stoechiométrique réagiront alors suivant la réaction opposée à la réaction (X). Par contre, pour l'échantillon $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$, on peut s'attendre, à l'équilibre thermodynamique à 960°C, à avoir une phase secondaire Fe_2O_3 . Cette supposition semble être confirmée puisque l'on remarque une discontinuité dans la progression de la courbe de conductivité à partir 840°C pour cet échantillon (cf Figure 61). Dans ce cas, la conductivité électrique à 960°C semble être abaissée par la présence de phase hématite isolante. De plus, pour cette composition, on note une diminution de la conductivité beaucoup plus importante que pour les autres, lors du cycle de refroidissement. Il est toutefois difficile de pouvoir extraire la contribution résistive de cette phase secondaire de la conductivité globale.

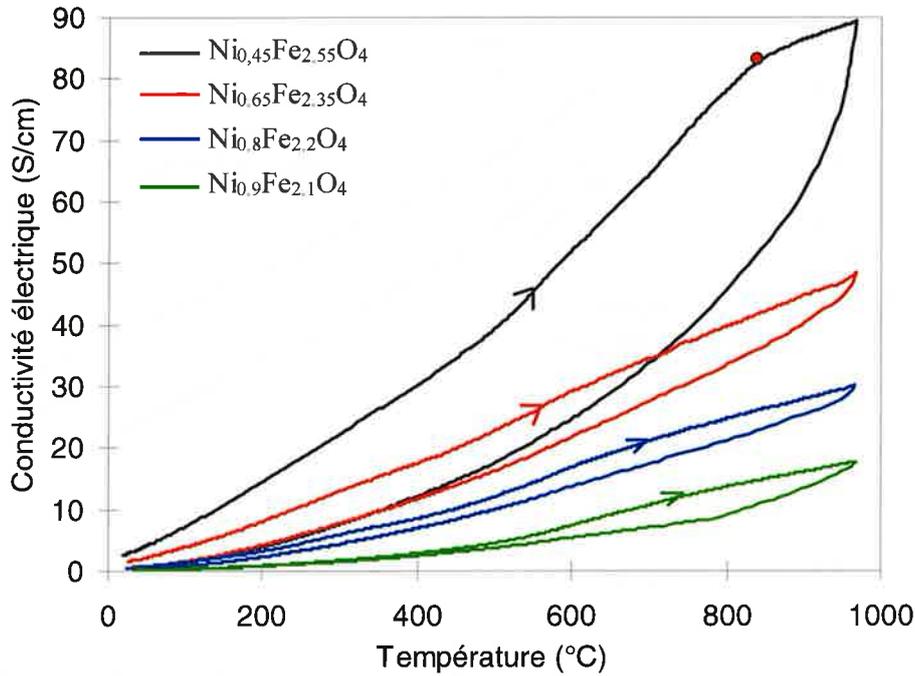


Figure 61 : Evolution de la conductivité électrique de la phase $Ni_xFe_{3-x}O_4$ en fonction de la température (vitesse de chauffe = $3^\circ C/min$ et vitesse de refroidissement = $10^\circ C/min$) sous flux d'argon

Afin de préciser le mécanisme de conduction, il est intéressant d'étudier l'allure des courbes $\log(\sigma.T)=f(1/T)$ représentées sur la Figure 62. Toutes les courbes ont la même forme, ce qui indique que tous les ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$, de la gamme $0,45 \leq x \leq 0,9$, présentent le même type de conduction. Conformément à la bibliographie (cf équation (19) au paragraphe II.3.5) la conductivité électrique de ces spinelles est un processus thermiquement activé, et suit une loi exponentielle de la forme :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} . e^{-\frac{W_H}{kT}} \quad (39)$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel et W_H est l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction du matériau considéré.

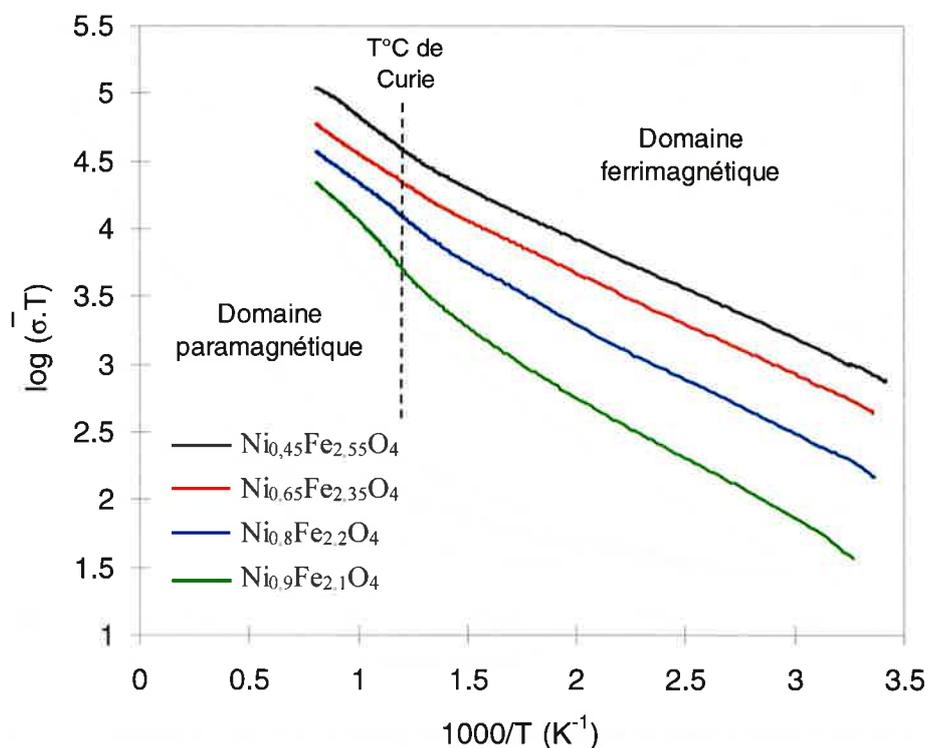


Figure 62 : Courbes $\log(\sigma.T)$ en fonction de $1/T$ pour les ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$

Toutes les courbes de conductivité font apparaître un changement de pente dans la zone 550-610°C. Cette transition correspond au passage de l'état ferrimagnétique à l'état paramagnétique qui se produit à la température de Curie (entre 577°C pour Fe_3O_4 et 585°C pour $NiFe_2O_4$).

L'énergie d'activation dans les deux domaines magnétiques peut être calculée à partir de la pente de la courbe $\log(\sigma.T)=f(1/T)$. Les valeurs, présentées sur la Figure 63 en fonction de la teneur en nickel, sont en bon accord avec les données de la bibliographie ($W_H=0,15$ eV à 300K pour Fe_3O_4 [WHA84]). On constate que l'énergie d'activation est plus importante lorsque que le solide est paramagnétique. En accord avec la théorie des semi-conducteurs magnétiques, l'augmentation de l'énergie d'activation peut être expliquée par le changement d'état magnétique. Lors du passage d'un état ordonné à un état désordonné, les interactions de couplage entre les cations en sites octaédriques diminuent. Une énergie plus importante est alors nécessaire pour assurer la conduction par sauts d'électrons entre cations voisins.

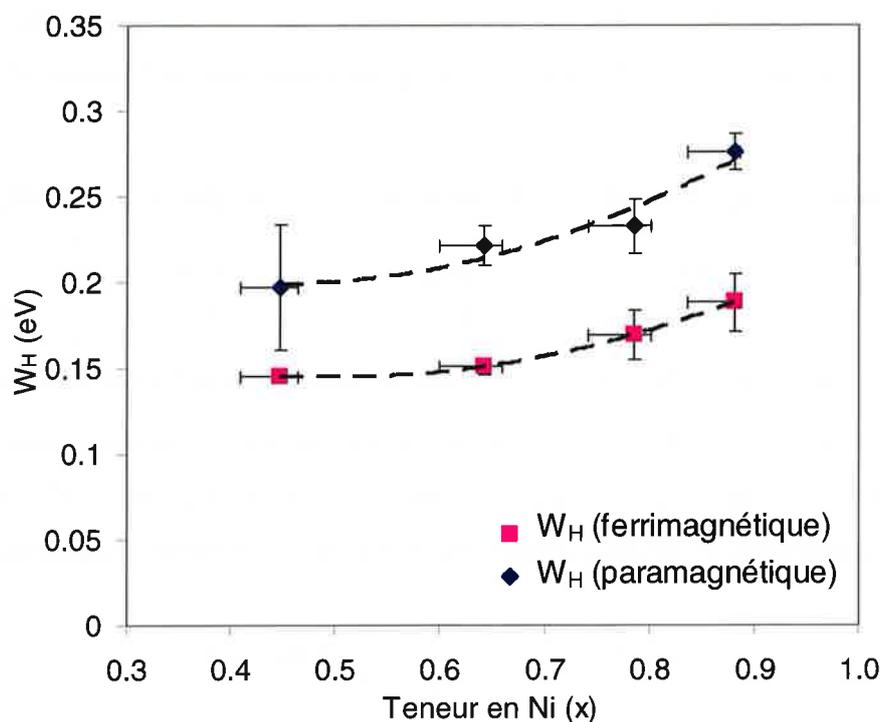


Figure 63 : Energie d'activation W_H de mécanisme de hopping dans la phase $Ni_xFe_{3-x}O_4$ en fonction de la teneur en Ni

Compte tenu des valeurs d'énergie d'activation assez faibles ($W_H < 0,3$ eV), la conduction par bandes semble totalement exclue. En effet, selon ce modèle, pour assurer le passage du courant, les porteurs de charges doivent franchir le gap entre la bande de valence et la bande de conduction, qui est de l'ordre de 1,2 eV dans le cas de $NiFe_2O_4$. Ces faibles valeurs d'énergie d'activation confirment donc que le modèle de saut de petits polarons est le mécanisme de conduction en vigueur dans les ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$, ($0,45 \leq x \leq 0,9$).

D'après l'étude bibliographique présentée au paragraphe II.3.5, le modèle de conduction par saut de petits polarons consiste, pour les ferrites, en un échange d'électrons entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques. Dans ce cas, l'expression de la conductivité électrique est donnée par l'équation (19) ré-écrite ci-dessous :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{W_H}{kT}} \text{ avec } \sigma_0 = [Fe^{2+}]_B \cdot [Fe^{3+}]_B \cdot \frac{e^2 \cdot d}{2a \cdot k} \cdot v_0$$

Ce mécanisme implique que la conductivité (cf équation (7) au paragraphe II.1.3.2) est proportionnelle au produit des concentrations en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques.

Les valeurs du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$, qui sont issue des concentrations $[Fe^{2+}]_B$ et $[Fe^{3+}]_B$ précédemment déterminées (cf Tableau 8), sont présentées dans le Tableau 10 :

Composition	$Ni_{0,45}Fe_{2,55}O_4$	$Ni_{0,65}Fe_{2,35}O_4$	$Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	$Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$
$[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$	0,54 (-0,01/+0,03)	0,35 (-0,01/+0,02)	0,21 (-0,01/+0,02)	0,12 (-0,01/+0,01)

Tableau 10 : Valeurs du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$ pour les échantillons de ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$

D'après l'équation (39), le facteur pré-exponentiel σ_0 peut être calculé à partir des courbes $\log(\sigma.T)=f(1/T)$ de la Figure 62. Il se déduit, comme le montre l'équation (40), de l'ordonnée à l'origine des segments de droite correspondant aux deux domaines magnétiques.

$$\ln(\sigma.T) = \left(-\frac{W_H}{k} \right) \frac{1}{T} + \ln(\sigma_0) \quad (40)$$

Les variations du facteur pré-exponentiel sont représentées en fonction du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$ sur la Figure 64. Les droites en pointillé confirment que le facteur pré-exponentiel est fonction du nombre de Fe^{2+} et de Fe^{3+} présent en sites B.

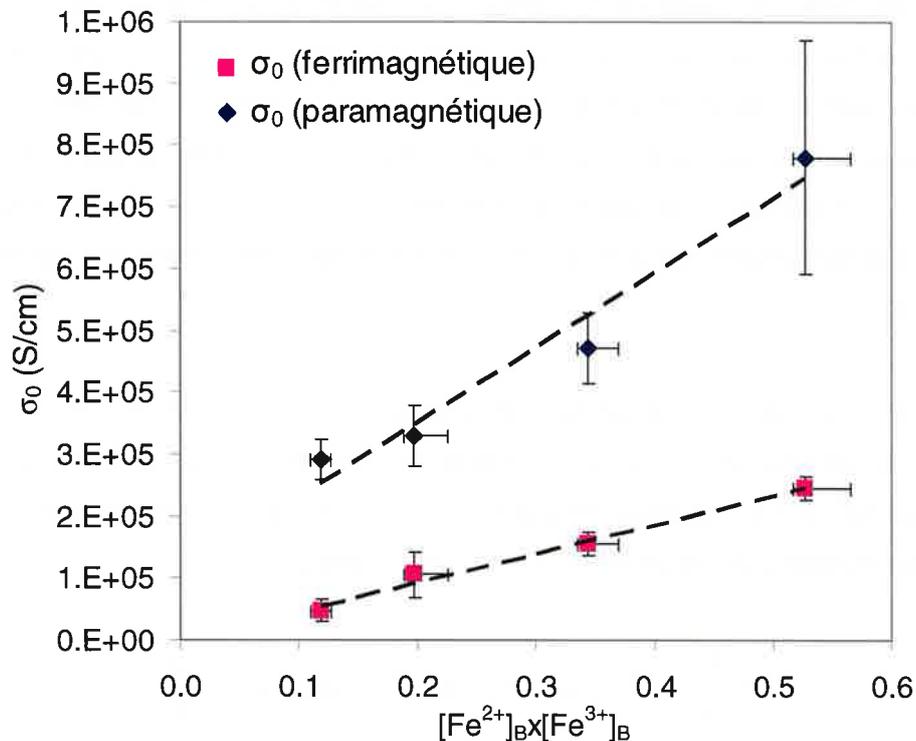


Figure 64 : Facteur pré-exponentiel de l'expression de la conductivité électrique (équation (19)) en fonction du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$ pour les ferrites $Ni_xFe_{3-x}O_4$

Comme pour l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel est différent suivant le domaine magnétique. Cela s'explique par le fait que le désordre magnétique, qui apparaît au-delà de la température de Curie, engendre une fréquence de vibration ν_0 du réseau cristallin plus important que dans le domaine ferrimagnétique.

Les mesures de conductivité électrique permettent donc de vérifier que le mécanisme de conduction prédominant est le hopping d'électrons entre les Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques. Ce phénomène est valable pour les compositions $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, ($0,45 \leq x \leq 0,9$) dans toute la gamme de température allant de 25°C à 960°C .

IV.1.4.2. Variation de la conductivité électrique avec le produit $[\text{Fe}^{2+}]_B x [\text{Fe}^{3+}]_B$

A partir des mesures électriques et connaissant la répartition cationique dans les ferrites de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, nous avons représenté, sur la Figure 65, la conductivité électrique des ferrites à 960°C en fonction de leur produit $[\text{Fe}^{2+}]_B x [\text{Fe}^{3+}]_B$. Ces résultats expérimentaux permettent de compléter ceux de S. Corso [COR04] obtenus sur des ferrites de nickel, élaborés par voie oxalate.

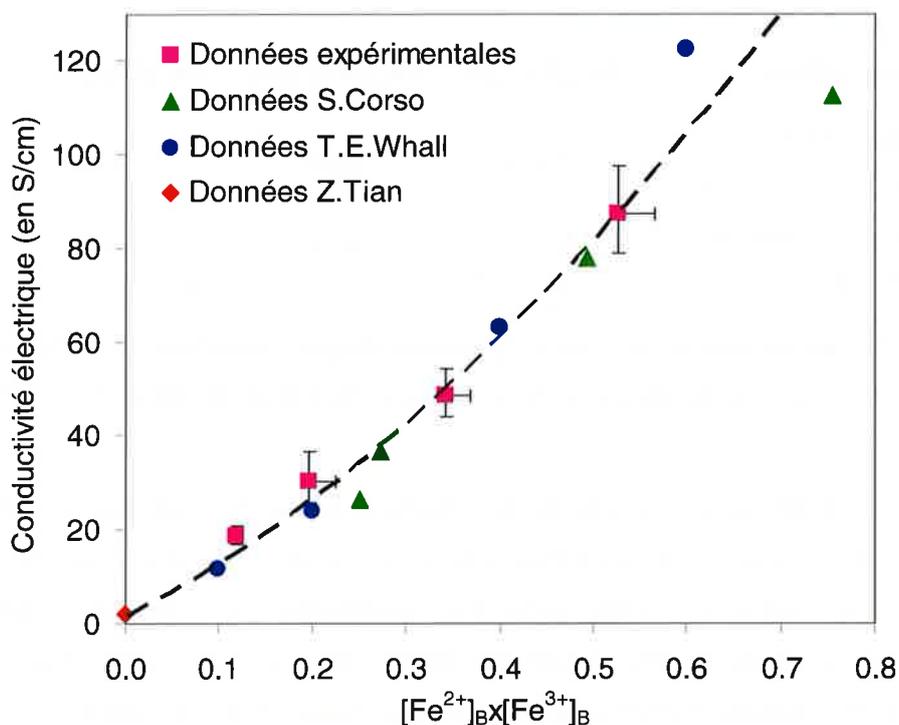


Figure 65 : Relation entre la conductivité électrique de la phase $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à 960°C et le produit $[\text{Fe}^{2+}]_B x [\text{Fe}^{3+}]_B$ en sites octaédriques [COR04] [WHA84] [TIA04]

D'autre part, l'extrapolation des données de T.E. Whall [WHA84], ainsi que la valeur de la conductivité de la trévorite NiFe_2O_4 d'après Z. Tian [TIA04], confirment l'allure de la courbe de variation de la conductivité électrique à 960°C avec le produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$.

On constate d'après la Figure 65 que la relation $\sigma_{960^\circ\text{C}} = f([\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}})$ n'est pas linéaire. En effet, la conductivité électrique des ferrites dépend aussi de l'énergie d'activation du mécanisme de hopping de petits polarons (cf équation (19)) et ce paramètre varie en fonction de la teneur en Ni (cf Figure 63) et donc du produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$. A 960°C , la conductivité électrique des ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ suit la relation suivante, dans le domaine de composition ($0,45 \leq x \leq 1$) :

$$\sigma_{960^\circ\text{C}} = A. [\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}} \cdot \exp(B. W_{\text{H}([\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}})}) \quad (41)$$

où A et B sont des constantes

Il est à noter que les données des études de S. Corso et de T.E. Whall reposent sur l'hypothèse de structure $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$ alors que notre approche prend en compte l'existence de nickel en site tétraédrique et surtout de lacunes cationiques en sites octaédriques. Les valeurs du produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$ calculées d'après les deux hypothèses sont regroupées dans le Tableau 11 :

Composition	$\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$
Hypothèse $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{3-x}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$	0,55	0,35	0,20	0,10
Résultats expérimentaux $(\text{Ni}^{2+}_k\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_n\text{Fe}^{2+}_j\text{Fe}^{3+}_l\text{V}_b]_{\text{B}}\text{O}_4$	0,54 (-0,01/+0,03)	0,35 (-0,01/+0,02)	0,21 (-0,01/+0,02)	0,12 (-0,01/+0,01)

Tableau 11 : Valeurs du produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}} \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$ calculées d'après l'hypothèse $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$ et d'après les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de ferrites de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Ainsi, compte tenu des très faibles proportions de Ni^{2+} en site tétraédrique et de lacunes en sites octaédriques, les différences entre les résultats des deux séries de valeurs ne sont pas significatives, compte tenu des incertitudes expérimentales. Notre effort de caractérisation de la distribution cationique était motivé par les écarts observés entre les distances cation-oxygène déterminées à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et celles de la bibliographie. Les résultats obtenus (cf Tableau 11) ne permettent pas de donner une explication à ces écarts puisque l'hypothèse de la formulation simplifiée $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4$ est tout à fait en accord avec nos résultats expérimentaux. Il est fort probable que les valeurs de distances cation-oxygène déduites des affinements Rietveld

soient erronées. Cependant, nous n'avons pas fait d'études complémentaires qui auraient pu permettre d'en déterminer la cause.

IV.1.5. Conclusion

Comme nous avons pu le voir au paragraphe II.3, les ferrites sont des composées qui ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Cependant, il était important pour notre étude du ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ de bien identifier et surtout de quantifier les porteurs de charge responsables de la conductivité électrique. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis d'investiguer et d'obtenir la distribution cationique de différents échantillons de ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ synthétisés. Les résultats confirment que les ions Fe^{2+} sont exclusivement localisés en site octaédrique et que la présence de lacunes en site octaédrique est possible. Néanmoins, l'hypothèse simplifiée $(Fe^{3+})_A[Ni^{2+}_xFe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}]_BO_4$ donne une approximation satisfaisante de la répartition cationique dans la structure du spinelle. La conductivité électrique est assurée par un mécanisme de saut de polarons entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en site octaédriques. Les mesures de conductivité électrique en température montrent que ce phénomène est thermiquement activé et obéit à la relation suivant :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{W_H}{kT}}$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel et W_H est l'énergie d'activation apparente du mécanisme de conduction du matériau considéré. Dans cette équation, le facteur pré-exponentiel est fonction du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$ en sites octaédriques.

Etant donné que les ferrites sont des composées ferromagnétiques, nous avons pu observer un changement d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel à partir de la température de Curie. Ce mécanisme de conduction est valable pour les ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ avec $0,45 \leq x \leq 0,9$ sur l'ensemble de la plage de température allant de l'ambient à $960^\circ C$.

L'apport des données de la bibliographie complété par nos résultats expérimentaux a permis d'obtenir une relation entre le produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$ en sites octaédriques et la conductivité électrique à $960^\circ C$. Cette courbe permet donc d'estimer la conductivité électrique de phase ferrite de nickel connaissant sa composition. Cette relation est un élément indispensable pour le calcul de la conductivité électrique de matériau multiphasé à partir de modèles analytiques ou par simulation numérique.

IV.2. Phase monoxyde – monoxyde de nickel chargé en fer $Ni_{1-y}Fe_yO$

Dans les cermets à base de ferrite de nickel, le monoxyde de nickel est une phase secondaire indispensable pour l'obtention de matériaux denses. En effet, l'intersolubilité du ferrite de nickel et du monoxyde autorise un échange d'ions entre les oxydes, ce qui facilite le frittage et permet une meilleure densification du matériau final [SAX02]. Toutefois, comme l'atteste l'étude bibliographique du paragraphe II.4.2, le monoxyde de nickel NiO pur possède de faibles propriétés de conduction électrique. Dans le cermet standard, l'équilibre thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O impose la présence de Fe dans la phase monoxyde. Comme la wüstite FeO est meilleure conductrice que NiO, la substitution du nickel par le fer pourrait avoir un effet bénéfique sur les propriétés électriques du monoxyde.

Dans cette partie, nous avons tout d'abord détaillé le protocole mis en place pour fabriquer des céramiques de NiO contenant du Fe. Ensuite, nous avons alors cherché à comprendre l'influence de la teneur en élément Fe sur les propriétés électriques de la phase monoxyde, et notamment sur sa conductivité à haute température.

Il est important de souligner que, pour cette étude de la phase monoxyde, l'intégralité de la partie élaboration a été réalisée au centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Notre laboratoire n'étant pas spécialisé dans la synthèse de matériaux, nous avons dû développer, dans le cadre de la thèse, de nouvelles installations pour chacune des étapes de la fabrication des céramiques.

IV.2.1. Elaboration du monoxyde de nickel chargé en fer

Cette première partie est donc consacrée aux travaux visant à synthétiser des matériaux denses de solution solide NiO-FeO, notés $Ni_{1-y}Fe_yO$. Afin de fabriquer ce type de céramique, plusieurs méthodes, telles que la voie céramique (mélange de poudres de NiO et de $NiFe_2O_4$) et la décomposition d'oxalates, sont envisageables. Toutefois, la voie de synthèse retenue est une méthode d'imprégnation par un sel. Dans notre cas, cette technique semble être bien adaptée à l'introduction, dans le monoxyde NiO, de teneurs en fer relativement faibles. Toutefois, il est à noter que les proportions visées doivent atteindre jusqu'à 15% massique de fer afin d'être proche de la composition de la phase monoxyde présente dans le matériau cermet standard ($Ni_{0,84}Fe_{0,16}O$ soit 11% massique de fer).

IV.2.1.1. Méthode d'imprégnation par un sel

Cette méthode a pour intérêt d'utiliser la surface spécifique élevée de la poudre de NiO (environ 30 m²/g). Elle consiste à imprégner la poudre d'une solution de nitrate de fer. Puis, un traitement thermique permet de faire diffuser le cation substituant au sein de la matrice de NiO.

Préalablement à l'imprégnation, nous avons déterminé le volume de rétention de la poudre, c'est-à-dire le volume d'eau qu'elle peut absorber dans sa porosité. Pour la poudre commerciale de monoxyde de nickel utilisée (poudre fournie par Pharmacie Centrale de France), ce volume est de 0,7ml/g. D'autre part, pour éviter une quelconque influence de l'anion NO₃⁻, nous avons choisi d'imposer une teneur fixée en ions nitrates dans chaque mélange élaboré, grâce à l'ajout d'acide nitrique (cf Tableau 12).

Référence	y (% _{cat} de Fe)	m _{NiO}	m _{Nitrate de fer}	% _{pds} Fe	Volume de HNO ₃	Volume d'eau
PNX00	0%	15 g	0,00 g	0,0%	9,60 ml	0,90 ml
PNX05	5%	15 g	4,27 g	3,5%	7,58 ml	2,92 ml
PNX10	10%	15 g	9,02 g	7,0%	5,33 ml	5,17 ml
PNX15	15%	15 g	14,32 g	10,6%	2,82 ml	7,68 ml
PNX20	20%	15 g	20,28 g	14,2%	0,00 ml	10,50 ml
PNX25	25%	15 g	27,05 g	17,8%	0,00 ml	10,50 ml

Tableau 12 : Conditions expérimentales d'imprégnation et compositions visées en monoxyde Ni_{1-y}Fe_yO

La poudre NiO précurseur est ensuite introduite dans la solution aqueuse de nitrate de fer et la pâte ainsi obtenue est homogénéisée par agitation manuelle à l'aide d'une spatule. Après élimination de l'eau par séchage dans une étuve à 100°C pendant 20h, les agglomérats sont broyés au mortier et tamisés afin d'obtenir une poudre homogène et fine.

Enfin, la dernière étape de la méthode d'imprégnation consiste à calciner sous air, la poudre pour décomposer les nitrates et assurer la diffusion du dopant dans le réseau du monoxyde de nickel.

Des essais préliminaires d'imprégnation ont permis de mettre en évidence que le seuil de solubilité du sel nitrate dans l'eau est de 2,6g/ml à température ambiante. Compte tenu du volume de rétention de la poudre de NiO et des conditions d'imprégnation employées (température ambiante), le taux de substitution est limité à 25% cationique de Fe.

Ainsi, nous avons choisi de synthétiser cinq compositions $Ni_{1-y}Fe_yO$, y variant de 0 à 0,25. Le Tableau 12 rassemble les données expérimentales relatives à chacune des élaborations.

Suite à l'étape de séchage, une étude thermogravimétrique a été réalisée dans le but de connaître la plage de température de décomposition des nitrates et ainsi d'optimiser le traitement thermique de la poudre. Le thermogramme de la Figure 66 met en évidence plusieurs réactions lors de la montée en température. Dans un premier temps, l'échantillon commence par subir une perte de masse due à la désorption de l'eau. Puis, à plus haute température (150-500°C), il vient se superposer une deuxième perte de masse importante relative à l'élimination des ions nitrates. Cette décomposition se produit jusqu'à 500°C, température à laquelle la masse de l'échantillon devient stable. Nous avons donc choisi de calciner les poudres à 600°C pendant 1h sous air.

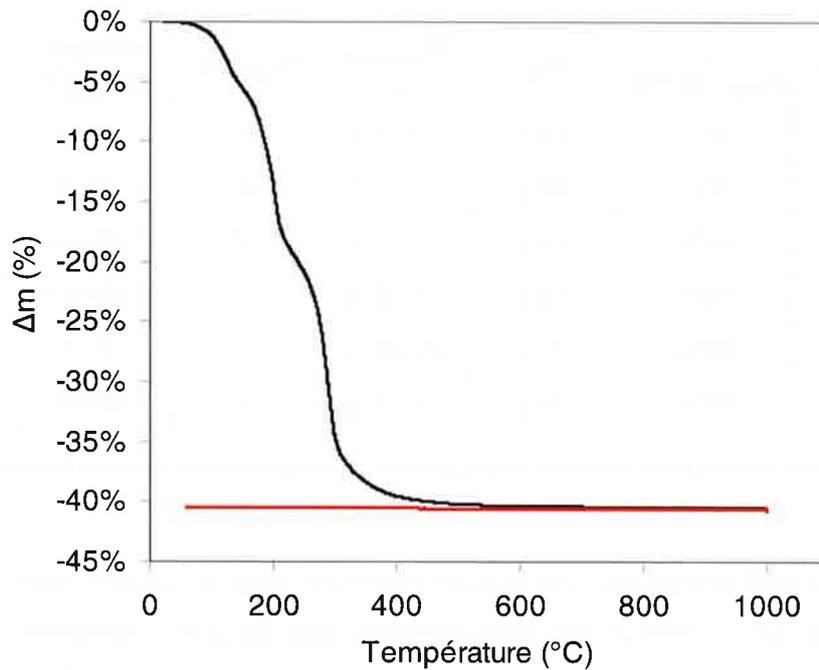


Figure 66 : Analyse thermogravimétrique sous air d'un échantillon $NiO + 10,6\%_{pds}$ de Fe (montée en température à $3^{\circ}C/min$, palier de 1h à $1000^{\circ}C$, descente à $10^{\circ}C/min$)

Après la calcination, il est alors important de détecter et de quantifier la teneur en impuretés résiduelles. L'analyse par chromatographie ionique des résidus solubles de la poudre calcinée indique que les traces de nitrates représentent seulement 0,005% de la masse de poudre. Par conséquent, à l'issue du traitement thermique à $600^{\circ}C$, l'eau et les ions nitrates ont été totalement éliminés.

L'analyse par diffraction de rayons X (cf Figure 67), des échantillons calcinés 1h à 600°C, met en évidence la présence de ferrite de nickel pour les échantillons les plus riches en Fe (>10,6%_{pds} de Fe – réf PNX15). En effet, bien que les pics principaux de diffraction du spinelle soient superposés à ceux du monoxyde, il existe un pic de faible intensité ($2\theta = 35,74^\circ$) qui est très large et qui correspond au plan (331) du spinelle. Cette observation est en accord avec la thermodynamique du système Fe-Ni-O qui prévoit un mélange de phases spinelle et monoxyde pour des températures inférieures à 600°C sous air (cf Figure 35 au paragraphe IV.1.1.2). La largeur du pic (331) semble indiquer que les grains correspondants sont de dimensions extrêmement faibles. Dans ce cas, il est difficile de quantifier la proportion de chacune des phases. On constate toutefois un léger décalage des pics de la phase monoxyde par rapport à ceux de NiO indiquant l'insertion de fer en solution solide.

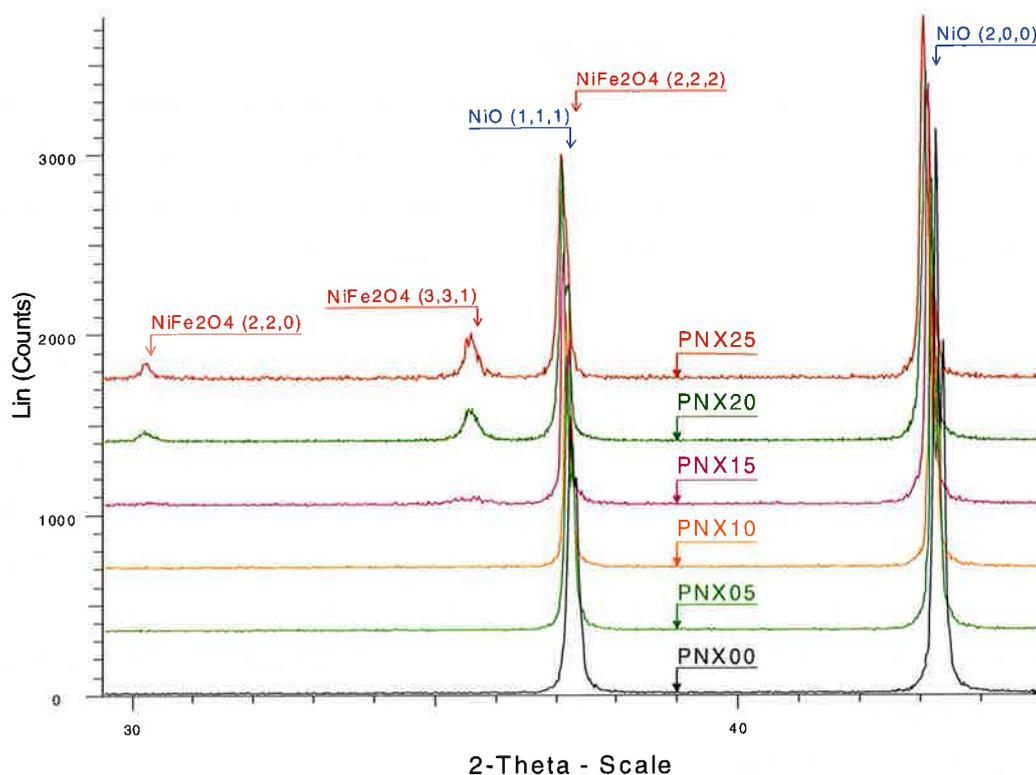


Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des poudres $Ni_{1-y}Fe_yO$ calcinées à 1h à 600°C.

IV.2.1.2. Choix des conditions de traitement thermique

En vue de caractériser la conductivité électrique de la phase $Ni_{1-y}Fe_yO$, il est nécessaire d'obtenir des matériaux denses et monophasés.

Ainsi, afin de favoriser la densification, chaque poudre calcinée est mélangée à une solution aqueuse d'alcool polyvinylique (APV, 3%_{pds} de la masse de solide). L'eau est ensuite éliminée par étuvage des mélanges à 100°C pendant 24h. Après un pressage

uniaxial à 150MPa de la poudre ainsi obtenue, les pastilles compactées ($\varnothing=22\text{mm}$ et $e\approx 1\text{mm}$) possèdent une bonne tenue mécanique à cru. Grâce à l'utilisation du liant, la densité des échantillons atteint 40 à 50% et la porosité devrait être plus facilement éliminée lors de l'étape de frittage [SAX02].

Pour ce qui est de la composition du matériau final, il est important de bien choisir les conditions du traitement thermique appliqué aux pastilles. En effet, la température et l'atmosphère gazeuse utilisées permettent d'ajuster la proportion et la nature des phases, ainsi que la microstructure et le taux de porosité de la céramique que l'on souhaite obtenir. Cette partie de l'étude est donc consacrée à la réalisation des opérations de déliantage, frittage et trempe.

IV.2.1.2.1. Déliantage

L'étape de déliantage a pour but d'éliminer le liant APV présent dans la poudre. Il est préférable que le liant soit totalement décomposé avant la fermeture des pores afin d'éviter l'emprisonnement de gaz réducteurs à l'intérieur du matériau. D'après une étude de V. Picot [PIC02], la décomposition du liant APV a lieu au-dessous de 500°C.

Le déroulement de l'étape de déliantage a été suivi par thermogravimétrie pour deux atmosphères différentes : 80% hélium + 20% oxygène et hélium seul. Ces analyses, présentées sur la Figure 68, ont été réalisées sur des cylindres de poudre compactée de composition NiO + 10,6%_{pds} de Fe ($\varnothing=8\text{mm}$ et $e\approx 10\text{mm}$). On constate que, quelle que soit l'atmosphère, la perte de masse est nettement supérieure à 3%, c'est-à-dire à la quantité de liant initialement introduite. Par conséquent, il semble que d'autres réactions entrent en jeu lors de la montée en température. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette observation :

- départ d'eau résiduelle,
- élimination d'ions hydroxydes produits préalablement par réaction entre la poudre et l'eau ajoutée au mélange [PIC02],
- élimination de composés organiques formés entre le liant et l'eau [PIC02],
- réduction des oxydes (monoxyde et/ou spinelle) par le carbone du liant en cours de décomposition.

Ceci explique la présence de plusieurs pertes de masse successives sur les courbes de la Figure 68. Cependant, il est très difficile de les attribuer précisément à l'une ou l'autre des hypothèses précédentes.

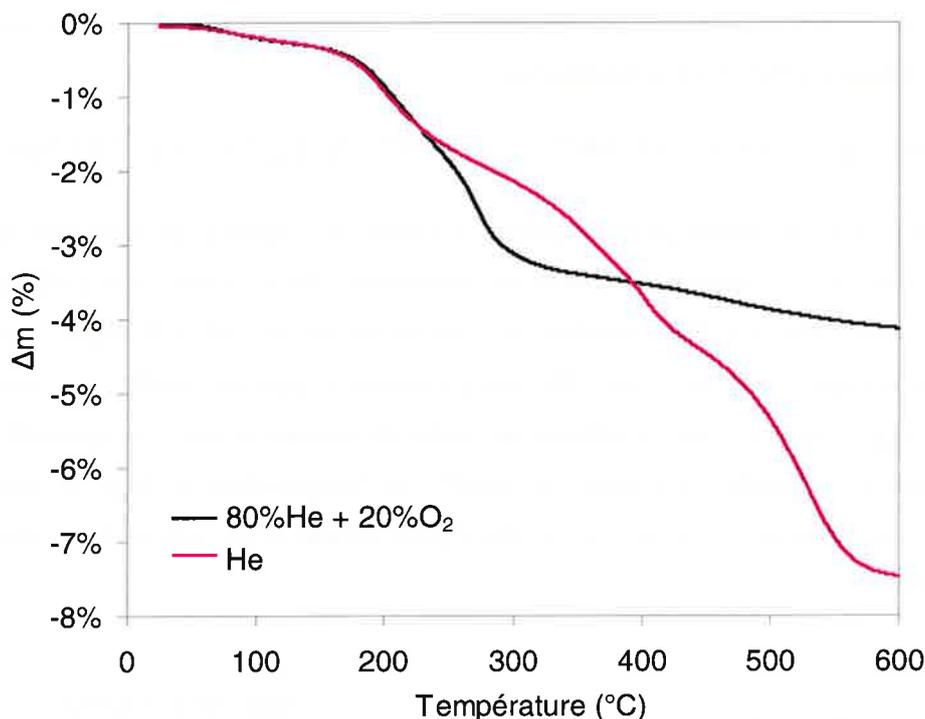


Figure 68 : Analyses thermogravimétriques lors du déliantage sous 80%He + 20%O₂ et sous 100%He pour un comprimé de composition NiO + 10,6%_{pds} de Fe

Au début de la montée en température (<150°C), l'échantillon perd 0,34% de sa masse par l'élimination de l'eau résiduelle. Puis, au-delà de 150°C, le liant APV se décompose et est éliminé sous forme gazeuse (3%_{pds}). Cependant, sous flux d'hélium, la perte de masse atteint 7,5% à 600°C. Il y a donc 4,16% de la masse de l'échantillon qui correspond à une réaction annexe au déliantage. L'analyse par diffraction de rayons X, après traitement thermique de l'échantillon, révèle l'apparition de nickel métallique. On constate aussi que la phase spinelle, formée lors de l'imprégnation, a totalement disparu. Ces observations laissent supposer que, sous cette atmosphère, la décomposition du liant APV au cœur du comprimé a pour effet d'entraîner la réduction des oxydes. Si l'on poursuit la montée en température jusqu'à 1400°C, le nickel métallique ne se réoxyde pas car il est toujours détecté par diffraction de rayons X. Par conséquent, l'atmosphère de déliantage 100% hélium ne convient pas pour la suite de l'élaboration.

Sous un mélange 80%He+20%O₂, la perte de masse est beaucoup plus faible que sous hélium seul (~3,5%_{pds} à 600°C). Pour l'échantillon délianté sous 80%He+20%O₂, l'analyse par diffraction de rayons X révèle toujours la présence de ferrite de nickel en plus de la phase monoxyde (cf Annexe 9). La décomposition du liant n'a donc pas engendré de réduction des oxydes. D'après l'affinement Rietveld du diffractogramme présenté en Annexe 9, la teneur en ferrite de nickel atteint 20,6%_{pds}. Selon la réaction (42), l'oxydation du

mélange NiO + 10,6%_{pds} de Fe est pratiquement totale puisque la quantité maximum de spinelle qui peut être formée est de 23,3%_{pds}.



L'apparition de cette phase spinelle annexe est néfaste et doit être limitée pour pouvoir atteindre les compositions visées en monoxyde. Dans ce but, une étude comparative avec différentes vitesses de montée en température a été effectuée. Les courbes thermogravimétriques de la Figure 69 ne permettent pas de mettre en évidence des différences significatives dans la vitesse de perte de masse et dans la quantité de spinelle NiFe₂O₄ présent à 600°C. La vitesse de montée en température du four ne peut donc pas être considérée comme un facteur intéressant pour limiter la formation de la phase spinelle au déliantage.

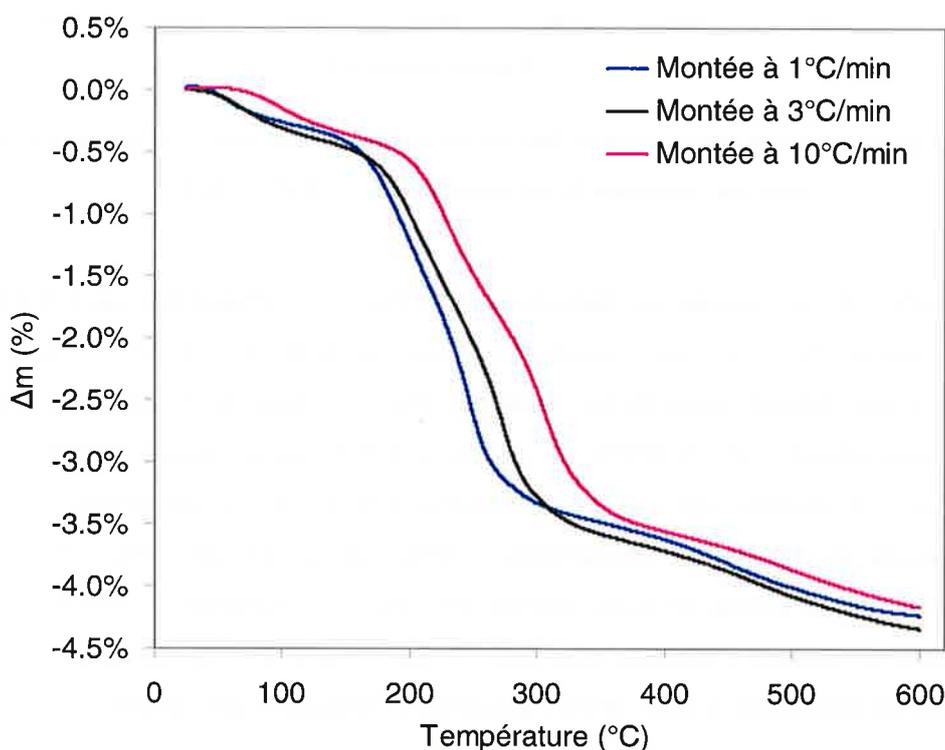


Figure 69 : Analyses thermogravimétriques lors du déliantage sous 80%He + 20%O₂ pour un comprimé de composition NiO + 10,6%_{pds} de Fe

En conclusion, le traitement thermique de déliantage doit obligatoirement être réalisé sous atmosphère oxydante (air) afin d'éviter la réduction de NiO en Ni métallique suite à la décomposition du liant organique. La phase spinelle minoritaire devra donc être éliminée lors du traitement thermique de frittage afin d'aboutir à la solution solide Ni_(1-y)Fe_yO visée.

IV.2.1.2.2. Frittage

Le diagramme de phases du système Ni-Fe-O, représenté sur la Figure 70, montre que le domaine de stabilité de la phase monoxyde sous air est très réduit. D'après les données du logiciel FactSage, pour une température de frittage de 1400°C, la phase monoxyde ne peut pas contenir plus de 13%_{cat} de Fe tout en restant monophasée.

Par contre, on remarque que pour une atmosphère de frittage de faible teneur en oxygène (10^{-4} atm O₂), le domaine de stabilité du monoxyde est beaucoup plus important que sous air et contient à 1400°C l'ensemble des compositions visées.

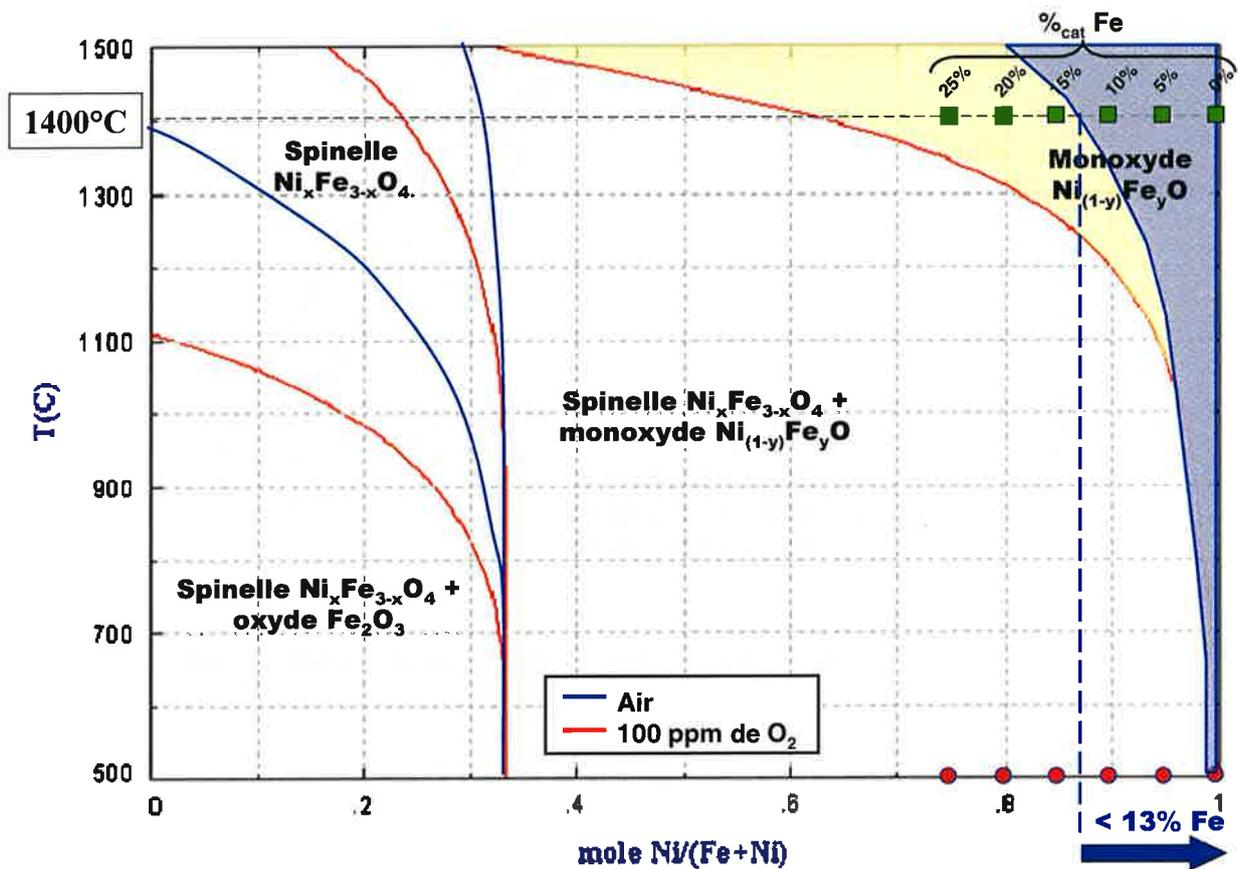


Figure 70 : Diagramme de phase du système Fe-Ni-O sous air (P_{O₂}=0,21 atm) et sous 10⁻⁴ atm d'oxygène (P_{O₂}=10⁻³ atm) d'après les données FactSage

Cependant, avant d'atteindre le domaine « monoxyde » à haute température, il existe un domaine biphasé « spinelle + monoxyde ». Parallèlement à la densification et à la croissance des grains, la montée en température favorise donc l'apparition de la solution solide. Dans ce cas, le frittage est appelé « frittage réactif ».

Le suivi dilatométrique d'une montée jusqu'à 1400°C, présenté sur la Figure 71, met en évidence plusieurs étapes de densification du matériau. Des ponts entre grains commencent à se former à partir de 700°C quelle que soit la composition des poudres (0 ; 3,5 ; 10,6 et 17,8%pds de Fe). La densification se poursuit par la fermeture des pores, qui défavorise l'élimination de la phase spinelle. En effet, la disparition de la porosité ouverte va entraîner une augmentation de la pression partielle d'oxygène à cœur du matériau, correspondant à un équilibre thermodynamique dans le domaine biphasé (spinelle + monoxyde). Le retrait des échantillons est maximum aux alentours de 1300-1350°C.

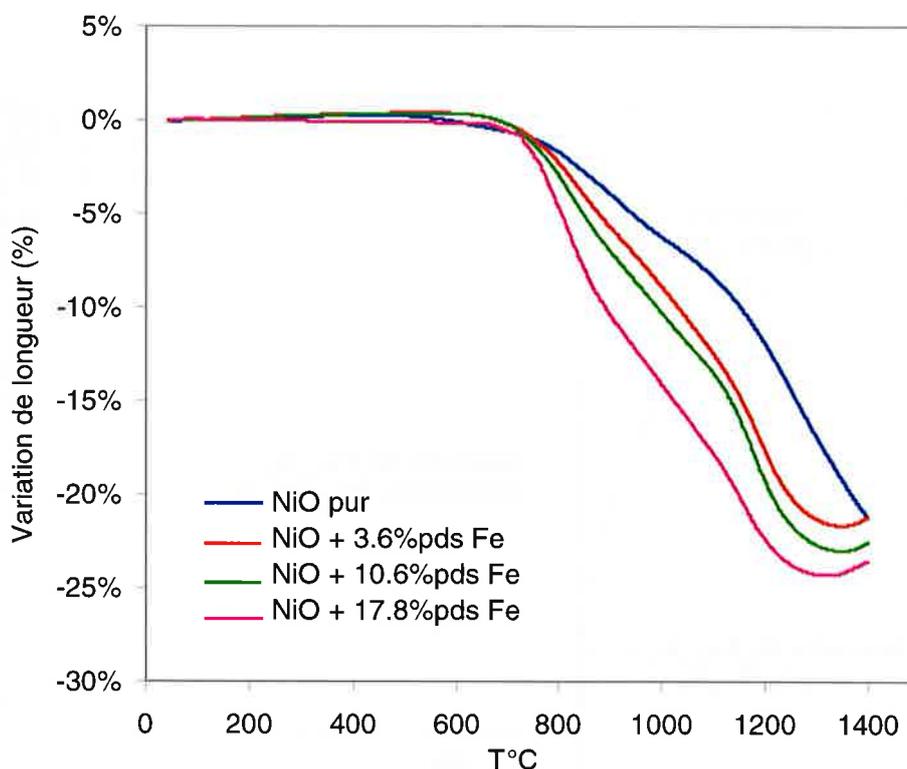


Figure 71 : Analyse dilatométrique lors du frittage de poudres de $Ni_{1-y}Fe_yO$

Afin de suivre les réactions chimiques se produisant, à l'état solide, lors de l'étape de frittage, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur une pastille (diamètre 8mm – épaisseur 1mm) suivant le cycle :

- Montée à 3°C/min jusqu'à 600°C sous air et palier de 1h : étape de déliantage,
- Montée à 3°C/min jusqu'à 1400°C sous argon + oxygène (10^{-4} atm) et palier de 40h : étape de frittage,
- Refroidissement rapide à 50°C/min.

Le temps de palier à 1400°C est fixé à 40h afin de vérifier si l'on atteint l'équilibre thermodynamique. En plus de l'élimination de l'eau et de l'APV lors de l'étape de déliantage

sous air, le thermogramme de la Figure 72 montre une perte de masse de 1,4% pendant le frittage sous 10^{-4} atm d'oxygène. Pour cette valeur de perte de masse, la réaction de formation du monoxyde $Ni_{0,85}Fe_{0,15}O$, qui est la réaction inverse de la réaction (42), est totale. Ces conditions d'élaboration devraient donc conduire à des matériaux ne contenant pas de phase spinelle.

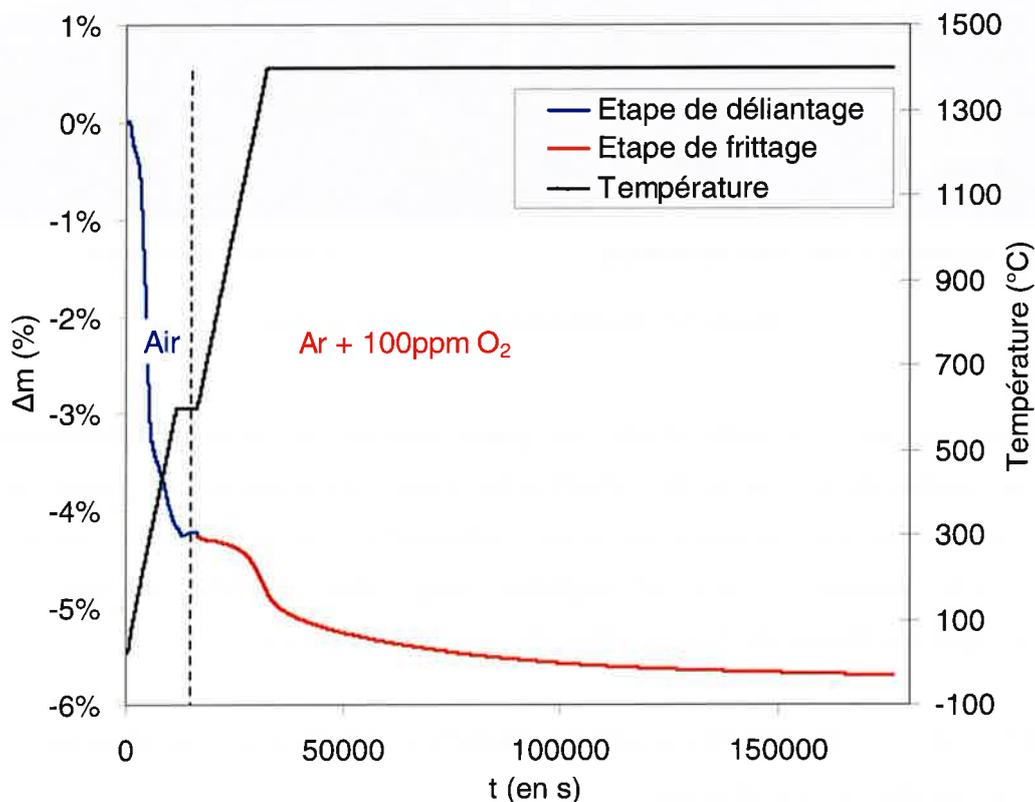


Figure 72 : Analyse thermogravimétrique lors du traitement thermique d'élaboration d'une pastille de monoxyde de composition $NiO + 10,6\%_{pds}$ de Fe (suivi du déliantage et du frittage)

IV.2.1.2.3. Trempe

D'après le diagramme de phases du système Fe-Ni-O sous 10^{-4} atm d'oxygène de la Figure 70, il est à noter que, lors de la descente en température, la phase $Ni_{1-y}Fe_yO$ se décompose en spinelle. Il est donc important de tremper les échantillons afin de conserver la structure du matériau stable à 1400°C. Pour permettre l'élaboration complète de matériaux frittés au centre SPIN de L'Ecole des Mines de St Etienne, nous avons développé une chambre de trempe (cf Figure 73), sur le même principe que celle utilisée au CRV. L'étape de trempe consiste à évacuer l'échantillon de la zone chaude du four en le faisant glisser jusque dans une chambre dans laquelle il est refroidi par des jets d'argon. La structure et la composition du matériau sont alors figées dans un état métastable. Le refroidissement rapide sous argon vise à empêcher l'oxydation du monoxyde et la formation de phase spinelle annexe.

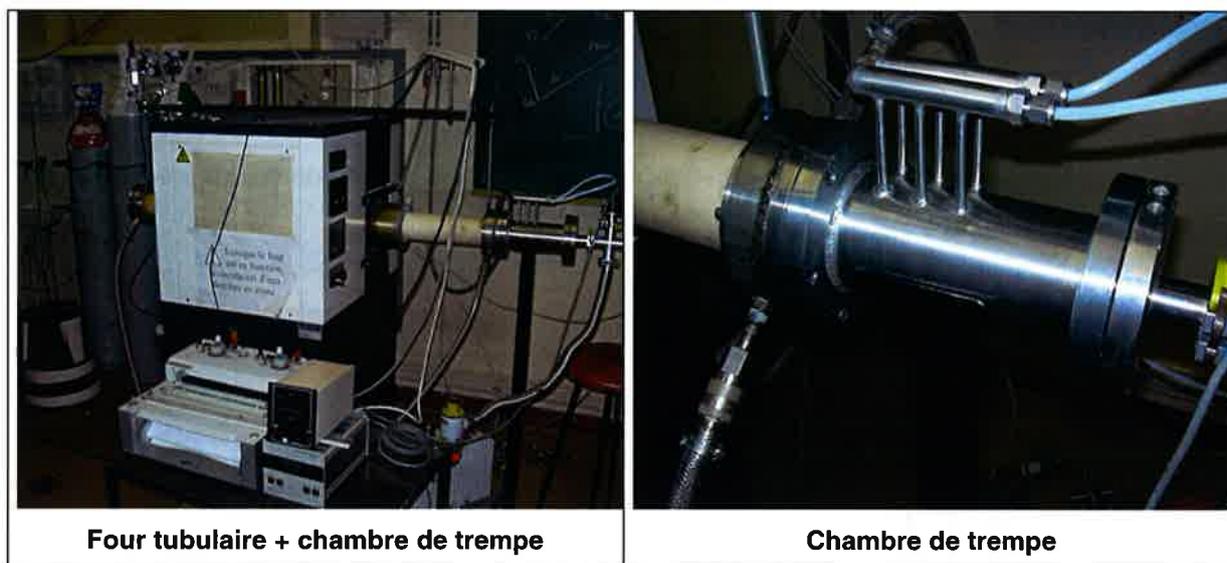


Figure 73 : Dispositif de frittage et de trempe

Dans le cadre de cette étude, un grand nombre de tentatives d'élaboration de matériaux denses de monoxyde $Ni_{(1-y)}Fe_yO$ a été réalisé. Ces essais ont permis de mieux comprendre les réactions et mécanismes se produisant lors de la synthèse. Les conditions des différentes étapes du cycle (atmosphère, température et temps de palier) ont été optimisées grâce à l'étude de chaque étape du traitement thermique.

En tenant compte des conclusions précédentes, le protocole final appliqué à la série de pastilles compactées est le suivant :

- Montée à 3 °C/min jusqu'à 600 °C sous air et palier de 1h : étape de déliantage,
- Montée à 3 °C/min jusqu'à 1400 °C sous argon + oxygène (10^{-4} atm) et palier de 40h : étape de frittage,
- Trempe sous flux d'argon.

IV.2.1.3. Caractérisation des matériaux élaborés

Suite à la synthèse des matériaux, les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X (cf Annexe 10). Pour NiO et pour les deux compositions les plus pauvres en fer, les diffractogrammes ne mettent en évidence que les pics de la phase monoxyde. Par contre, on constate que, pour les trois autres échantillons les plus riches en fer, les matériaux frittés contiennent du ferrite de nickel. Pourtant, d'après l'étude thermogravimétrique de la Figure 72, la perte de masse lors du frittage correspond à la réduction complète du spinelle. Cette observation n'a toutefois pas été confirmée par caractérisation structurale car la thermobalance ne permet pas de réaliser une trempe. Par ailleurs, le diagramme de phases de la Figure 70 indique que la plage de stabilité du

monoxyde est extrêmement sensible à la pression partielle d'oxygène. Ainsi, les différences de configuration et de taille entre le four ATG et le four de frittage peuvent expliquer les écarts de composition entre les deux essais. Cependant, il est difficile de savoir si cette phase minoritaire n'a pas été totalement éliminée lors du palier à 1400°C ou si elle a précipité lors de la trempe.

Un affinement, par la méthode Rietveld, des diagrammes de diffraction a permis de déterminer la proportion de chacune des phases. Les résultats sont présentés sur la Figure 74. La teneur en spinelle atteint jusqu'à 15%pds, ce qui correspond seulement à 5,3% mol, la masse molaire du ferrite de nickel étant trois fois plus élevée que celle du monoxyde. Par conséquent, cette faible quantité de spinelle peut vraisemblablement être apparue lors de la trempe.

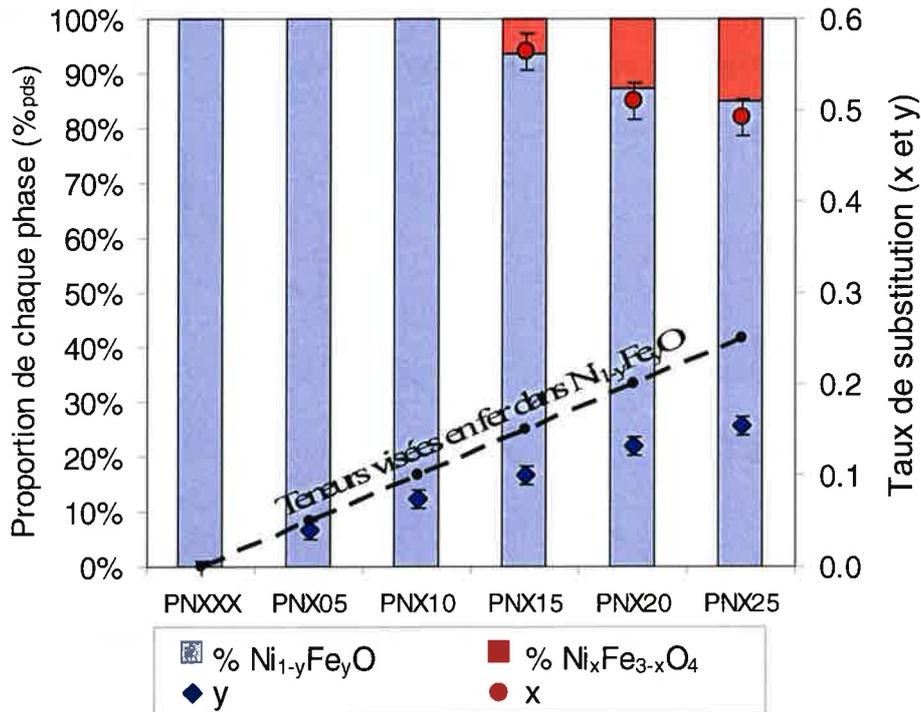
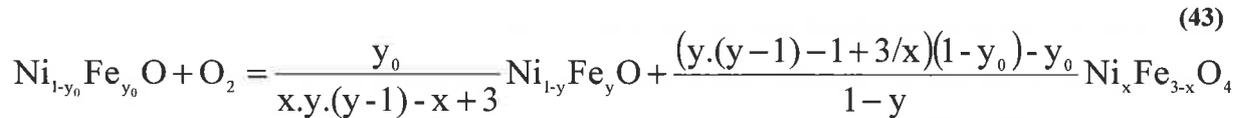


Figure 74 : Composition des matériaux " $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ " élaborés

En considérant que le ferrite de nickel formé est faiblement lacunaire, son paramètre cristallin suit la loi de Végard, d'après la Figure 60 au paragraphe IV.1.4.2. La composition du ferrite présent dans les matériaux $\text{NiO}+10,6\%_{\text{pds}}\text{Fe}$ (PNX15), $\text{NiO}+14,2\%_{\text{pds}}\text{Fe}$ (PNX20) et $\text{NiO}+17,8\%_{\text{pds}}\text{Fe}$ (PNX25) est donc respectivement $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,51}\text{Fe}_{2,49}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0,49}\text{Fe}_{2,51}\text{O}_4$.

En ce qui concerne la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$, la solubilité de FeO dans NiO n'a fait l'objet que de peu de travaux. D'après une étude de M.C. Trinel-Dufour [TRI78], l'évolution du paramètre cristallin de solutions solides NiO-FeO suit la loi de Végard seulement pour des teneurs inférieures à 8% en moles de FeO. Au delà, la taille de la maille cristalline est plus faible que la valeur donnée par la loi de Végard. Pour les échantillons biphasés élaborés, les proportions de phase et le taux de substitution du spinelle sont connus. Ainsi, connaissant la teneur initiale en fer (y_0), un bilan de matière de la réaction (43) permet d'évaluer la teneur en fer (y) présent dans la phase monoxyde de la solution solide :



La Figure 75 représente les valeurs expérimentales du paramètre cristallin a_{monoxyde} en fonction de la teneur en fer dans le monoxyde. Compte tenu des barres d'erreur, il semble que l'évolution du paramètre cristallin de la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$ suive la loi de Végard, même pour des teneurs en fer allant jusqu'à 15%_{cat.}

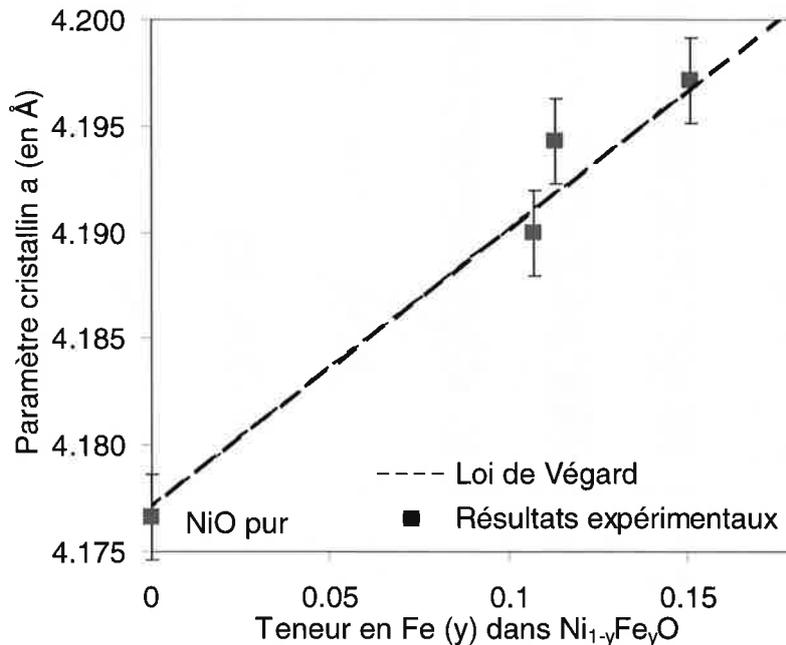


Figure 75 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide $Ni_{1-y}Fe_yO$ en fonction de la teneur en fer

Par ailleurs, d'après la Figure 74, on constate que la phase monoxyde est toujours plus pauvre en fer que dans les compositions visées. Cette observation s'explique par la formation de spinelle, qui nécessite plus de fer que de nickel. Ainsi, même les échantillons $NiO+3,5\%_{\text{pds}}Fe$ (PNX5) et $NiO+7\%_{\text{pds}}Fe$ (PNX10) doivent contenir de très faibles quantités de spinelle (respectivement environ 1,5%_{pds} et 3,6%_{pds}), qui ne sont pas détectables sur les diffractogrammes.

Bien que les analyses diffraction de rayons X révèlent la présence de spinelle pour les échantillons les plus riches en Fe, les micrographies, comme celle de la Figure 76, ne permettent pas de visualiser cette phase annexe. Les grains de spinelle semblent donc être de taille nanométrique.

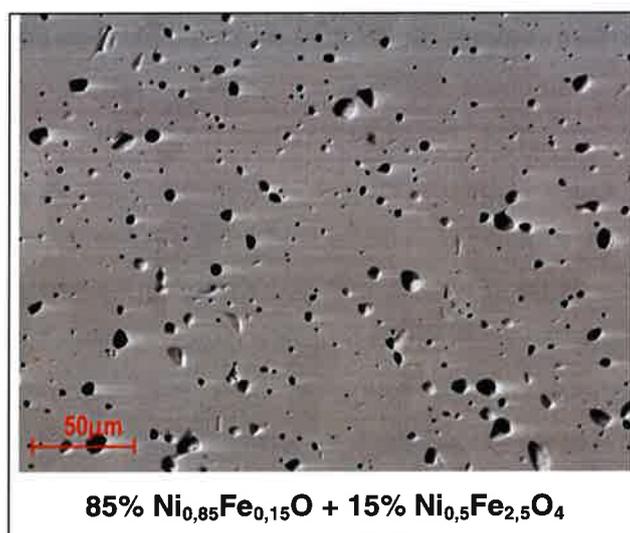


Figure 76 : Micrographie de l'échantillon fritté 85% $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$ + 15% $\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (PNX25)
(image 300µm x 225µm)

Comme on le constate sur la micrographie précédente, les échantillons contiennent une porosité assez importante avec des tailles de pores de l'ordre de 10 microns. Les taux de densification des échantillons obtenus, présentés dans le Tableau 13, ont été calculés à partir des masses volumiques mesurées par poussée d'Archimède.

Référence	Composition finale	Masse volumique mesurée (g/cc)	Taux de densification (± 5%)
PNX00	NiO	6,36	93%
PNX05	$\text{Ni}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}$	6,03	89%
PNX10	$\text{Ni}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}\text{O}$	5,77	87%
PNX15	$\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}$ + 6,3% _{pds} spinelle	5,43	82%
PNX20	$\text{Ni}_{0,87}\text{Fe}_{0,13}\text{O}$ + 12,7% _{pds} spinelle	5,27	81%
PNX25	$\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$ + 15,0% _{pds} spinelle	5,61	87%

Tableau 13 : Densité des matériaux élaborés à base de monoxyde de nickel chargé en Fe

Les taux de densification sont assez faibles pour les compositions contenant du fer. La présence de porosité risque donc d'influer sur les propriétés électriques globales du matériau et d'abaisser la valeur de la conductivité mesurée pour le monoxyde. Toutefois, il n'a pas été possible, au cours d'essais préliminaires, d'atteindre des densités supérieures à 90% (excepté pour NiO). Notons que l'incertitude sur le taux de densification est relativement

élevée (environ $\pm 5\%$) car le calcul de la masse volumique théorique est basé sur l'estimation des proportions de phases, de leur taux de substitution ainsi que sur des paramètres cristallins.

De manière à vérifier le degré de valence du fer en solution solide dans le monoxyde, certains des échantillons élaborés ont été analysés par spectrométrie Mössbauer. Ces caractérisations ont été réalisées, comme pour les ferrites du paragraphe précédent, au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé – UMR6087 de l'Université du Maine (LE MANS). Le spectre de la Figure 77, correspondant à l'échantillon $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O} + 15\%_{\text{pds}}$ spinelle contenant le plus de fer (PNX25), met clairement en évidence les deux contributions du fer de la phase spinelle. En effet, les valeurs de déplacements isomériques ($0,31 \text{ mm.s}^{-1}$ et de $0,43 \text{ mm.s}^{-1}$) des sextuplets rouge et bleu sont caractéristiques du fer situé respectivement en sites A et en sites B dans du ferrite de nickel (cf Annexe 7).

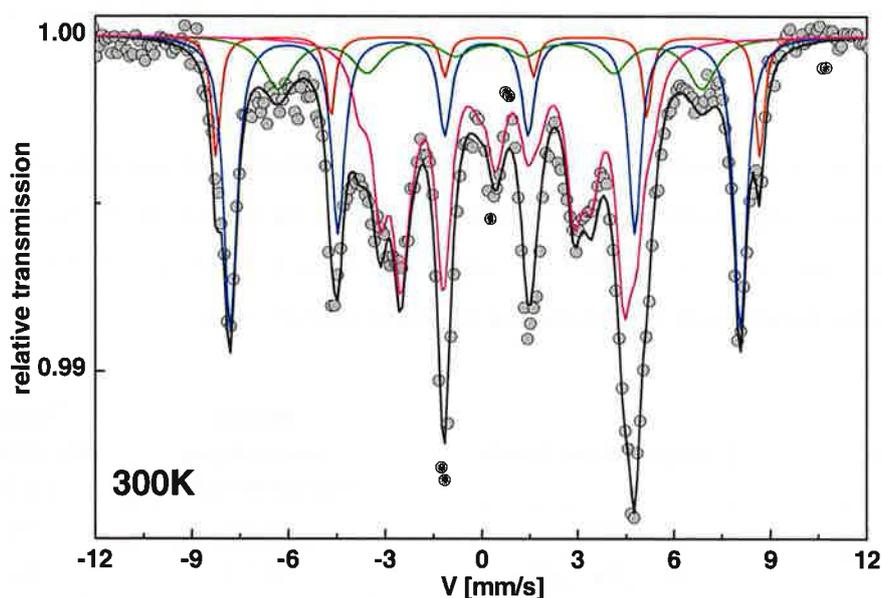


Figure 77 : Spectre Mössbauer du ^{57}Fe réalisés à 300K sur l'échantillon $\text{Ni}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O} + 15\%_{\text{pds}}$ spinelle

De plus, la déconvolution du spectre montre une autre composante importante (courbe rose de la Figure 77). D'après sa valeur de déplacement isomérique (aux alentours de $1,1 \text{ mm.s}^{-1}$), nous pouvons attribuer ce sextuplet à la contribution des ions Fe^{2+} dans la phase monoxyde. Par conséquent, on peut affirmer que l'insertion du Fe dans la matrice de NiO s'effectue par la substitution des ions Ni^{2+} par des ions Fe^{2+} .

Malgré une durée d'acquisition du spectre Mössbauer de 48h, la statistique de comptage est assez faible car l'échantillon contient trop peu de fer. De ce fait, il est

impossible de quantifier, avec précision, les différentes contributions. Nous pouvons seulement confirmer, de façon qualitative, la présence de spinelle dans les trois échantillons les plus riches en fer.

IV.2.2. Modélisation de la conductivité électrique à haute température

D'après l'étude bibliographique du paragraphe II.4.2, les interprétations concernant les propriétés électriques de NiO sont très nombreuses. Compte tenu de sa sensibilité à la pression partielle d'oxygène, le monoxyde de nickel est souvent considéré comme un semi-conducteur de type-p. Toutefois, d'autres auteurs ont introduit la notion de mobilité activée, à travers le mécanisme de saut de polarons. Suivant les conditions d'élaboration, les résultats expérimentaux sur la conductivité de NiO sont assez variables. En effet, elles influent sur la taille des grains et surtout sur le taux de lacunes cationiques. Dans le monoxyde de fer FeO, la sous-stœchiométrie en fer induit la présence de lacunes cationiques et d'ions Fe³⁺. La conduction est alors généralement attribuée à un mécanisme de hopping d'électrons entre les ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

Concernant la conductivité de solutions solides Ni_yFe_{1-y}O, les seuls travaux sur ce sujet ont été réalisés par D.L. Ricoult et H. Schmalzried [RIC87]. Ils considèrent que la conduction est assurée par l'échange d'électrons à la fois entre les ions Fe²⁺/Fe³⁺ et à la fois entre les ions Ni²⁺/Ni³⁺. Toutefois, cette étude ne concerne que de faibles teneurs en fer (inférieures à 4,6%_{cat}).

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur nos échantillons frittés de manière à évaluer la conductivité intrinsèque du monoxyde Ni_{1-y}Fe_yO à 960°C.

IV.2.2.1. Conductivité électrique expérimentale

Comme décrit dans le paragraphe III.1, les mesures de conductivité en fonction de la température ont été précédées par des caractérisations électriques à température ambiante suivant la méthode Van Der Pauw. Cependant, la conductivité électrique de l'échantillon de NiO n'a pas pu être déterminée. En effet, cet oxyde est très isolant et possède une conductivité, d'après la littérature [GSA73], de l'ordre 10⁻⁸ S.cm⁻¹ à température ambiante. Or, le dispositif de mesures expérimentales, dont nous disposons à l'EMSE, est limité à une conductivité minimale de 10⁻⁷ S.cm⁻¹. Toutefois, l'étude réalisée par J. Meunier [JME79] donne pour NiO une conductivité électrique de l'ordre de 7x10⁻³ S.cm⁻¹ à 960°C.

Pour les autres matériaux, la caractérisation électrique a pu être réalisée dans la gamme de températures allant de la température ambiante à 960°C (cf Figure 78). Afin d'éviter au maximum la précipitation de spinelle supplémentaire, comme le prévoit le diagramme de la Figure 70, il s'est avéré nécessaire de travailler à une pression partielle d'oxygène suffisamment faible. C'est pourquoi les mesures ont été réalisées sous flux d'argon. L'utilisation d'une sonde à oxygène de contrôle a toutefois révélé une pression partielle d'oxygène résiduel de 2×10^{-5} atm.

D'après la Figure 78, on constate que la conductivité électrique des échantillons frittés augmente avec le taux de fer et atteint jusqu'à 2 S.cm^{-1} à 960°C.

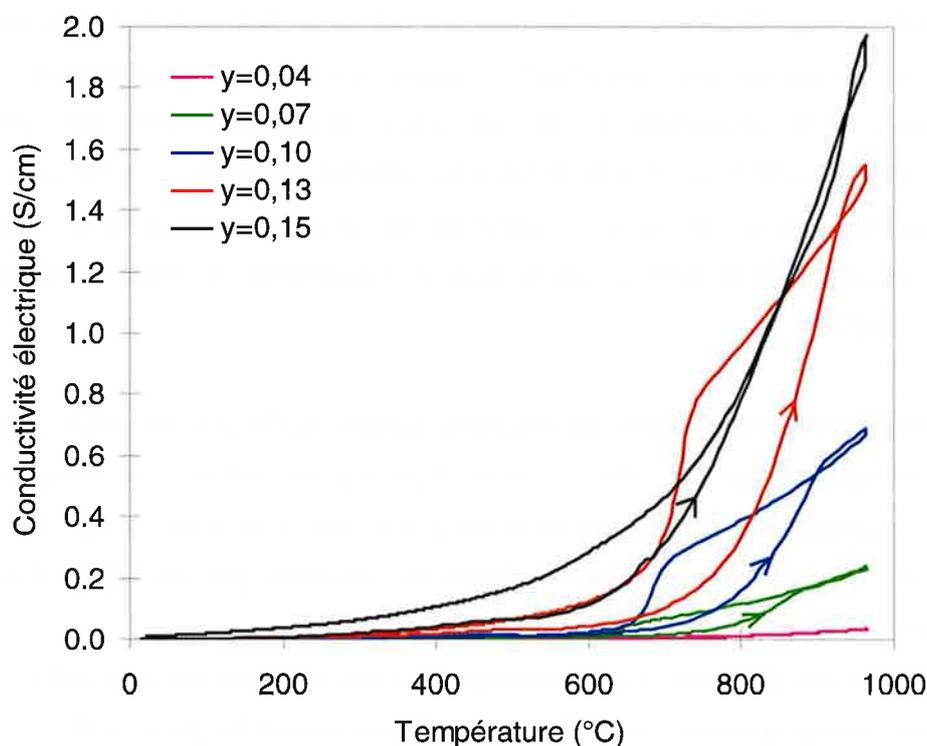


Figure 78 : Evolution de la conductivité électrique des échantillons $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ en fonction de la température (vitesse de chauffe = $3^\circ\text{C}/\text{min}$ et vitesse de descente = $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

De manière à appréhender les mécanismes qui régissent la conduction électrique dans les matériaux élaborés, nous avons tracé les courbes $\log(\sigma.T)=f(1/T)$ sur la Figure 79. On remarque que tous les matériaux possèdent le même comportement conducteur. La partie linéaire des courbes indique une augmentation exponentielle de la conductivité en fonction de $1/T$, ce qui révèle que le mécanisme de conduction est activé.

Au-dessus de $480\text{-}520^\circ\text{C}$, on remarque une rupture de pente de la courbe $\log(\sigma.T)=f(1/T)$. Ce comportement transitoire se traduit par une légère diminution de la conductivité avant d'augmenter à nouveau et de reprendre, semble-t-il, un régime

exponentiel jusqu'à 960°C. Ce changement de mécanisme de conduction est plus marqué pour les échantillons pauvres en fer. Cependant, ce comportement électrique est difficile à interpréter car il pourrait être aussi bien dû à un changement de mécanisme de conduction qu'à une modification des phases en présence induisant une modification du nombre de porteurs de charges.

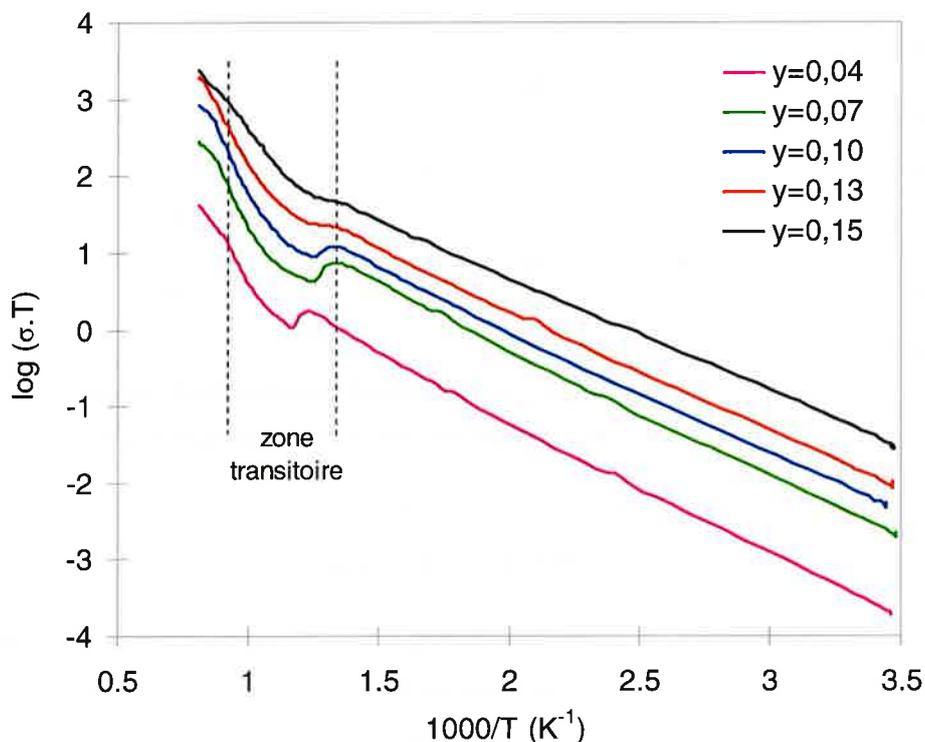


Figure 79 : Evolution de $\log(\sigma.T) = f(T^{-1})$ pour les échantillons $Ni_{1-y}Fe_yO$

Les énergies d'activation des deux domaines qui suivent une loi d'Arrhénius sont représentées sur la Figure 80. A basse température, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation (entre 0,35 et 0,29eV) laisse penser que le transport de charge est dû à un mécanisme de hopping. Dans ce cas, la conduction pourrait être assurée par le saut d'électrons à la fois entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et à la fois entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} présents dans le monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$. Comme l'énergie d'activation est faible, la conductivité est extrêmement dépendante de la densité de porteurs de charges et donc de la non-stœchiométrie de la solution solide.

Après une zone transitoire, la conductivité à haute température semble suivre, à nouveau, une loi exponentielle. Comme le montre la Figure 80, son énergie d'activation, qui varie entre 0,85 et 0,4eV, diminue lorsque la teneur en Fe^{2+} dans le monoxyde augmente. Le mécanisme semble donc plutôt du type conduction par porteurs libres (trous d'électrons).

Nos investigations n'ont pas pu être approfondies pour vérifier cette interprétation, qui n'est pas la seule envisageable.

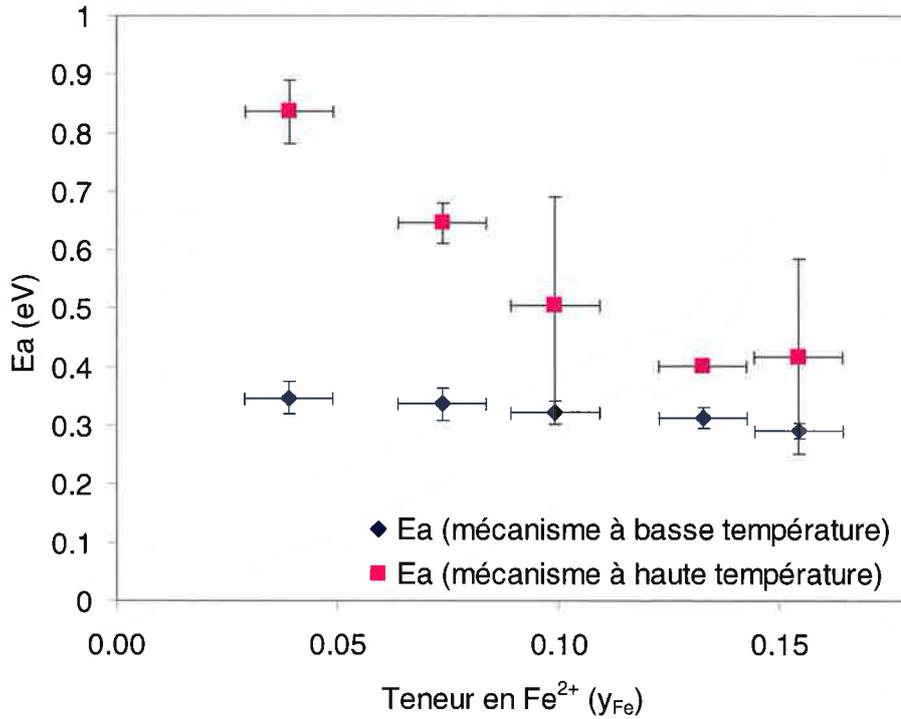


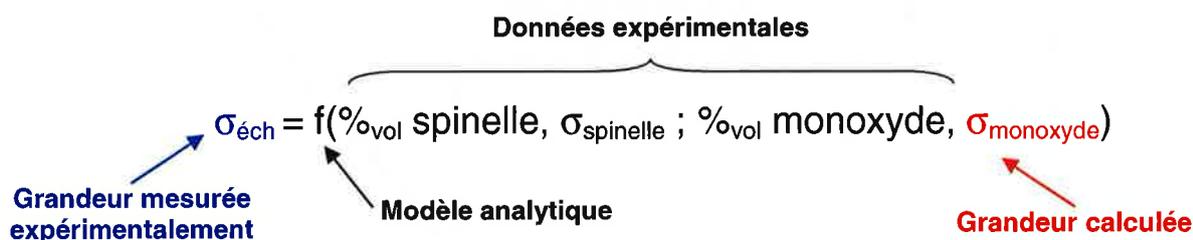
Figure 80 : Energie d'activation de la conduction électrique dans les échantillons Ni_{1-y}Fe_yO en fonction de la teneur en Fe²⁺

Il est important de noter que, pour les échantillons contenant du ferrite de nickel, la contribution de la conductivité électrique du spinelle sur la conductivité de la solution solide peut ne pas être négligeable. Ainsi, dans le paragraphe suivant, nous avons cherché à quantifier l'effet possible du spinelle sur les matériaux élaborés.

IV.2.2.2. Conductivité électrique intrinsèque de la phase monoxyde Ni_{1-y}Fe_yO

Puisque le ferrite de nickel assure une partie de la conduction, la valeur de la conductivité électrique mesurée sur les échantillons frittés ne correspond pas seulement à la conductivité intrinsèque de la solution solide Ni_{1-y}Fe_yO. Afin d'extraire la contribution du monoxyde, nous avons utilisé les modèles analytiques de conductivité électrique présentés au paragraphe II.5. Compte tenu des faibles teneurs en spinelle, nous avons pris pour hypothèse que cette phase secondaire était répartie uniformément dans la matrice et qu'elle ne pouvait pas percoler. Par conséquent, les modèles extrêmes (modèles de Wiener) ont été écartés et nous nous sommes concentrés sur des modèles plus proches de notre hypothèse : modèle de Maxwell et modèle du milieu effectif de Bruggeman. La conductivité

électrique mesurée est ainsi fonction de données expérimentales, telles que les proportions volumiques de phase, et de la valeur de la conductivité du monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$.



Pour appliquer les modèles, il faut préalablement déterminer la conductivité électrique du ferrite de nickel contenu dans les différents échantillons. D'après l'étude réalisée au paragraphe IV.1.4.2, la conductivité du ferrite de nickel peut se déduire de sa distribution cationique par la relation $\sigma_{960^\circ\text{C}} = f([\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}x[\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}})$ (cf Figure 65). Cependant, dans le cas d'un matériau biphasé, la détermination de la structure cationique de chacune des phases est assez complexe. En effet, les techniques telles que la spectrométrie Mössbauer et la microsonde ne sont pas exploitables pour de faibles proportions de spinelle.

Nous avons donc choisi d'appliquer l'hypothèse de structure simplifiée $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Ni}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$ aux phases ferrites de nickel contenues dans les matériaux frittés. Ainsi, une simple mesure de diffraction de rayons X nous permet d'obtenir, en utilisant la loi de Vegard (Figure 60), la teneur en nickel x et donc le produit $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}x[\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$ qui est égal à $(1-x)$. La teneur en nickel et la conductivité électrique des ferrites de nickel présents dans les échantillons élaborés sont rassemblés dans le Tableau 14.

Echantillon	% _{pds} de $Ni_xFe_{3-x}O_4$	Composition du spinelle	$x=[\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}x[\text{Fe}^{3+}]_{\text{B}}$	Conductivité électrique $Ni_xFe_{3-x}O_4$
NiO+10,6% _{pds} de Fe	6,3%	$Ni_{0,56}Fe_{2,44}O_4$	0,44	67,8 S.cm ⁻¹
NiO+14,2% _{pds} de Fe	12,7%	$Ni_{0,51}Fe_{2,49}O_4$	0,49	79,4 S.cm ⁻¹
NiO+17,8% _{pds} de Fe	15,0%	$Ni_{0,49}Fe_{2,51}O_4$	0,51	83,5 S.cm ⁻¹

Tableau 14 : Composition et conductivité électrique des ferrites de nickel présents dans les solutions solides élaborées

Nous disposons maintenant de toutes les données expérimentales nécessaires à l'utilisation des modèles de conductivité. Les résultats des simulations sont reportés sur la Figure 81 qui représente la conductivité électrique en fonction de la teneur en fer dans la phase $Ni_{1-y}Fe_yO$.

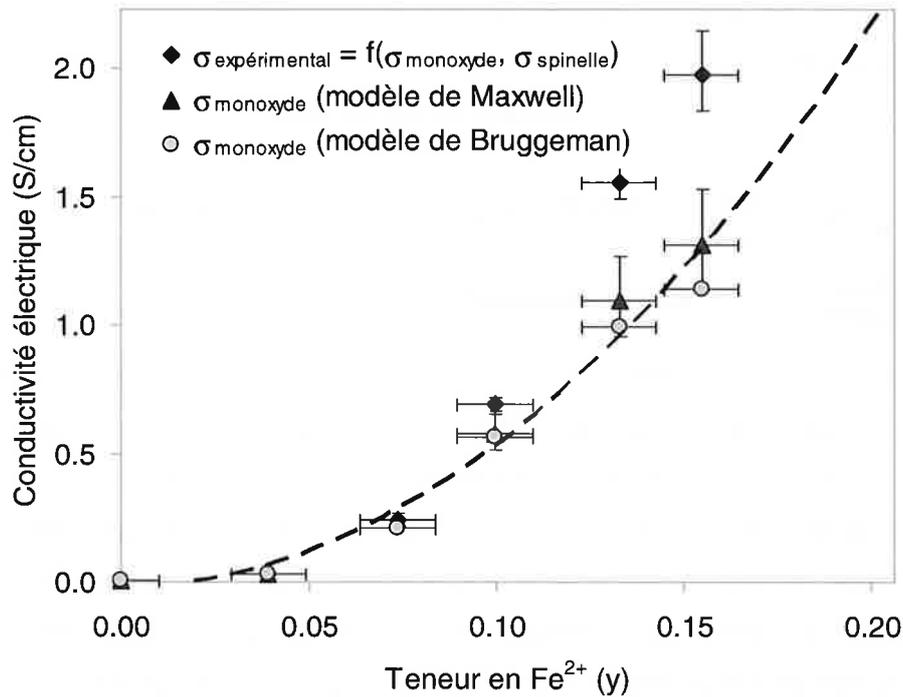


Figure 81 : Modélisation de la conductivité électrique intrinsèque de la phase $Ni_{1-y}Fe_yO$ à $960^\circ C$ en fonction de sa teneur Fe^{2+}

Les valeurs de la conductivité électrique de $Ni_{1-y}Fe_yO$ obtenues, à partir des deux modèles, sont assez proches. La courbe en pointillés $\sigma_{960^\circ C} = f(y)$, représentée sur la Figure 81, permet à présent de déterminer la conductivité électrique à $960^\circ C$ d'une phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$ connaissant sa teneur en fer. Nous avons aussi reporté sur la Figure 81 les valeurs de conductivité de nos échantillons qui montrent l'effet significatif de la présence de spinelle pour les plus riches en fer.

IV.2.3. Conclusion

D'après le paragraphe II.4, les données de la bibliographie concernant les solutions solides $Ni_{1-y}Fe_yO$ sont très peu nombreuses. En effet, ce type de composé n'est stable que dans un domaine très limité de température et de pression partielle d'oxygène. Comme nous avons pu le constater dans cette partie, il est difficile de synthétiser exclusivement cette phase puisqu'à température ambiante, elle est en équilibre avec le ferrite de nickel. Malgré tout, la méthode et les paramètres d'élaboration choisis ont permis d'obtenir des matériaux frittés soit de $Ni_{1-y}Fe_yO$ seul soit de $Ni_{1-y}Fe_yO$ associé à du spinelle. Pour chacun de ces matériaux, nous avons déterminé la teneur en fer présent dans le monoxyde en supposant l'absence de lacunes cationiques.

Grâce à la trempe des échantillons, il a été possible de caractériser les propriétés électriques de composé de type $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$. Les mesures de conductivité électrique en température mettent en évidence deux domaines de température où les mécanismes de conduction semblent différents. Nous pouvons affirmer que ces mécanismes sont thermiquement activés. Malheureusement, leur interprétation est très complexe compte tenu des réactions parasites, telles que la précipitation de ferrite de nickel ou l'oxydation interne du monoxyde, qui sont engendrées lors de la montée en température et qui peuvent influencer sur la conductivité électrique.

Toutefois, l'intérêt principal de cette étude était de pouvoir connaître la conductivité électrique à 960°C de la solution solide $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ présente dans le matériau cermet standard. La caractérisation structurale et électrique de ces matériaux de référence a donc permis d'établir une relation entre la teneur en fer dans le monoxyde et sa conductivité électrique à 960°C . Cette relation, au même titre que celle du ferrite de nickel, nous servira de base pour déterminer la conductivité électrique intrinsèque de chacune des phases oxydes présentes dans le cermet standard ou dans d'autres cermets dont la matrice est constituée des phases $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$.

Chapitre V

Modélisation de la conductivité électrique dans des matériaux multiphasés à l'aide de modèles analytiques

Dans le cadre de l'étude du matériau Cermet « standard », plusieurs approches peuvent être envisagées afin de modéliser la conductivité électrique de ce type de matériaux multiphasés. Comme il a été montré au paragraphe II.5, les propriétés physico-chimiques de matériaux hétérogènes sont souvent étudiées à partir de modèles analytiques simples. Leur principal avantage est de permettre un calcul aisé et rapide de la conductivité électrique globale. Dans les différents modèles, le comportement macroscopique du matériau est décrit à partir des propriétés intrinsèques de chacune de ses phases ainsi que de leur fraction volumique respective. Dans le cas du matériau cermet standard, les précédentes études sur la phase ferrite de nickel et sur la phase monoxyde ont permis d'aboutir à des relations entre leur composition et leur conductivité électrique à 960°C. Pour la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$, la conductivité électrique peut être déduite directement de sa teneur en Fe^{2+} en utilisant la courbe de la Figure 81. En ce qui concerne le ferrite de nickel, la conductivité électrique à 960°C est fonction du produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$, et peut être obtenue en utilisant la courbe de la Figure 65. Ainsi, à partir de ces relations, il est alors possible d'utiliser les modèles analytiques pour estimer la conductivité électrique de matériaux multiphasés contenant ces deux phases.

L'objectif principal de ce chapitre est donc de tester la validité des modèles analytiques de conductivité sur des matériaux cermet. Tout d'abord, nous avons souhaité commencer par effectuer une étude sur des matériaux plus simples composés seulement de deux phases oxydes $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et $Ni_{1-y}Fe_yO$. Après avoir décrit les conditions d'élaboration de ces céramiques, nous comparerons les mesures expérimentales de conductivité aux

valeurs données par les différents modèles. Enfin, nous nous concentrerons sur des matériaux plus complexes, tel que les cermets triphasés, pour savoir si les modèles analytiques peuvent nous aider à estimer leur conductivité électrique.

V.1. Matériaux biphasés

V.1.1. Elaboration de matériaux biphasés (spinnelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ + monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$)

Dans les modèles analytiques, la conductivité électrique est fonction de la fraction volumique de chaque phase. Ainsi, pour comparer des matériaux biphasés à partir d'un même modèle, il est nécessaire que la conductivité, et donc la composition, de chacune de leurs phases soit similaire dans tous les échantillons. Seule la proportion de phase doit varier. Une telle contrainte est difficile à obtenir, et cela impose des conditions de frittage identiques. En effet, comme le montre la Figure 82, la composition des phases d'un matériau biphasé est fixée par les courbes d'équilibre de part et d'autre de la composition visée. Le taux de substitution dans le spinnelle et dans le monoxyde est donc totalement dépendant de l'atmosphère et de la température de frittage.

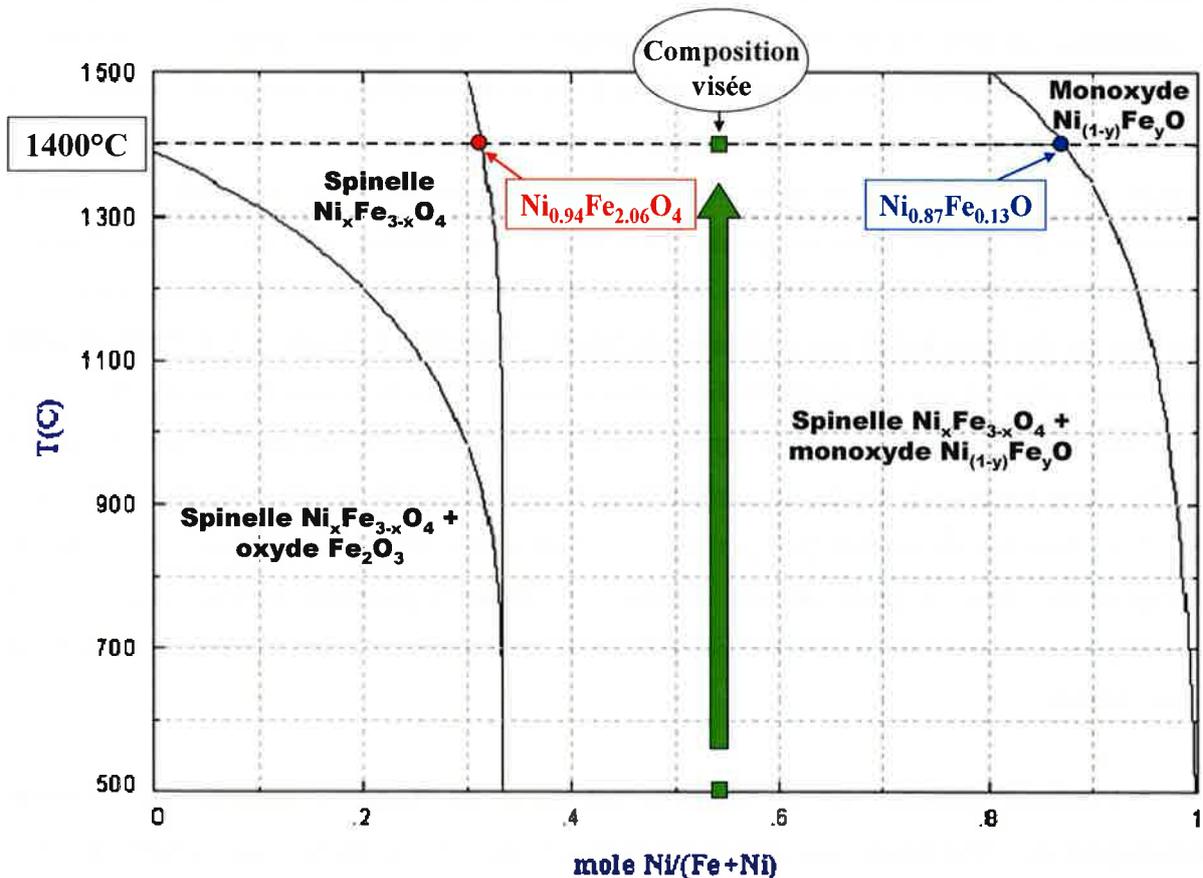


Figure 82 : Diagramme de phase du système Fe-Ni-O sous air ($P_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$) – Composition des phases d'un matériau biphasé

Sous air, le diagramme de phase montre que la teneur en Ni dans le ferrite diminue peu en fonction de la température. Elle est encore de 0,94 par unité formulaire à une température conventionnelle de frittage de 1400°C. Pour atteindre des teneurs en Ni inférieures, il est indispensable de changer d'atmosphère et de passer dans des conditions où la pression partielle d'oxygène est plus faible.

Comme il était souhaitable d'obtenir des céramiques assez bonnes conductrices (quelques S/cm), nous avons choisi d'élaborer des échantillons biphasés (spinnelle + monoxyde) par frittage de poudres à 1400°C sous 10^{-4} atm d'oxygène. D'après la Figure 83, à cette température, la phase ferrite de nickel est appauvrie en Ni^{2+} au profit du Fe^{2+} , ce qui augmente le nombre de couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et donc favorise la conductivité électrique. Dans ces conditions, la composition du spinnelle est $\text{Ni}_{0,72}\text{Fe}_{2,28}\text{O}_4$ et celle du monoxyde est $\text{Ni}_{0,63}\text{Fe}_{0,37}\text{O}$.

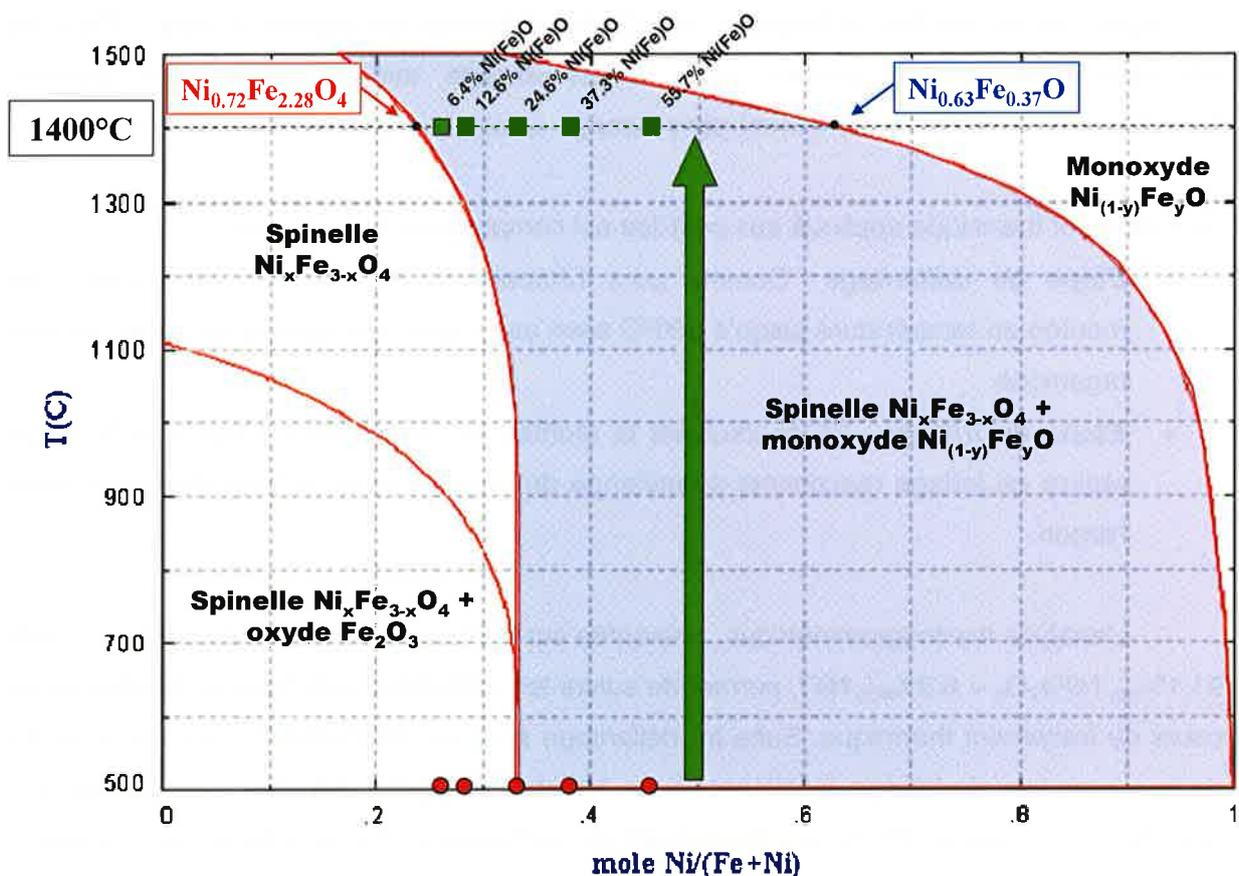


Figure 83 : Diagramme de phase du système Fe-Ni-O sous $P_{\text{O}_2}=10^{-4}$ atm - Plage de stabilité entre le spinnelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et le monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ (zone en bleu)

Le protocole d'élaboration adopté est du même type que celui utilisé pour la synthèse de matériaux monoxydes au paragraphe IV.2.1. Ainsi, dans un premier temps, nous avons réalisé cinq mélanges de poudres (deux mélanges $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et trois mélanges

NiFe₂O₄ + NiO) D'après le Tableau 15 et la Figure 83, le choix des mélanges devait permettre de synthétiser des céramiques couvrant une large plage de proportions de phase.

79,7%	NiFe ₂ O ₄	+	20,3%	Fe ₂ O ₃	=>	93,6%	Ni _{0,72} Fe _{2,28} O ₄	+	6,4%	Ni _{0,63} Fe _{0,37} O	(PB100)
87,6%	NiFe ₂ O ₄	+	12,4%	Fe ₂ O ₄	=>	87,4%	Ni _{0,72} Fe _{2,28} O ₄	+	12,6%	Ni _{0,63} Fe _{0,37} O	(PB105)
98,7%	NiFe ₂ O ₄	+	1,3%	NiO	=>	75,4%	Ni _{0,72} Fe _{2,28} O ₄	+	24,6%	Ni _{0,63} Fe _{0,37} O	(PB115)
91,1%	NiFe ₂ O ₄	+	8,9%	NiO	=>	62,7%	Ni _{0,72} Fe _{2,28} O ₄	+	37,3%	Ni _{0,63} Fe _{0,37} O	(PB125)
80,1%	NiFe ₂ O ₄	+	19,9%	NiO	=>	44,3%	Ni _{0,72} Fe _{2,28} O ₄	+	55,7%	Ni _{0,63} Fe _{0,37} O	(PB145)

Tableau 15 : Compositions initiales des mélanges de poudres et compositions visées après frittage à 1400°C sous 10⁻⁴ atm d'oxygène (% massique)

Pour favoriser l'étape ultérieure de densification des céramiques, les poudres sont agglomérées par ajout de 3%_{pds} d'un liant organique APV. Après homogénéisation, les mélanges ont été séchés à l'étuve à 100°C afin d'éliminer un maximum d'eau. Pour les différents mélanges de poudre, nous avons ensuite mis en forme des pastilles (diamètre=22mm et épaisseur=1mm) par pressage uniaxial à 150MPa.

Le traitement thermique appliqué aux pastilles est composé de deux étapes :

- **Etape de déliantage** : Comme pour l'élaboration de matériau monoxyde, une montée en température jusqu'à 600°C sous air permet une élimination totale du liant organique.
- **Etape de frittage** : En poursuivant la montée en température jusqu'à 1400°C, on réalise un frittage réactionnel du mélange de poudres sous 10⁻⁴ atm d'oxygène dans l'argon.

L'analyse thermogravimétrique, présentée sur la Figure 84 pour la composition initiale 91.1%_{pds} NiFe₂O₄ + 8.9%_{pds} NiO, permet de suivre les différentes réactions se produisant au cours du traitement thermique. Suite au déliantage sous air, l'échantillon continue à perdre de la masse lors du frittage réactionnel sous 10⁻⁴ atm d'oxygène. En effet, il se produit une réduction des oxydes. Outre le changement de composition du spinelle et du monoxyde, l'équilibre thermodynamique du système impose une modification de la proportion de phases. A partir du moment où la porosité se ferme, les réactions à l'état solide deviennent très difficiles et nécessitent la diffusion des ions oxygènes aux joints de grains. Le mécanisme de densification influe donc sur la mise à l'équilibre du système. La perte de masse atteint une valeur pratiquement stable ($\Delta m=3,85\%$) au bout d'un palier de 40h à 1400°C.

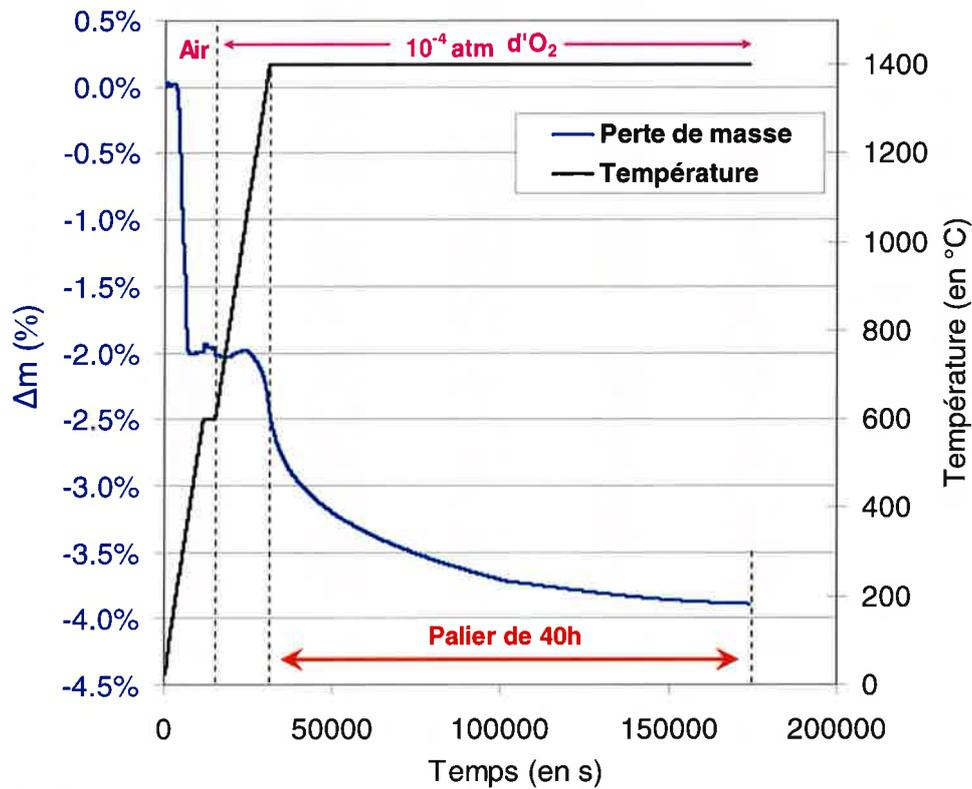


Figure 84 : Analyse thermogravimétrique lors du traitement thermique d'une pastille biphasée (composition initiale : 91.1%_{pds} NiFe₂O₄ + 8.9%_{pds} NiO)

Grâce aux résultats de l'analyse thermogravimétrique, le protocole final appliqué à notre série de pastilles compactées est le suivant :

- Montée à 3°C/min jusqu'à 600°C sous air (palier de 1h) : étape de déliantage
- Montée à 3°C/min jusqu'à 1400°C sous argon + oxygène (10⁻⁴atm) (palier de 40h) : étape de frittage
- Trempe sous argon pur

Suite à la synthèse des céramiques denses, les échantillons ont été caractérisés par diffraction RX. Un affinement, par la méthode Rietveld, des diagrammes de diffraction a permis d'évaluer la proportion de chacune des phases (cf Figure 85).

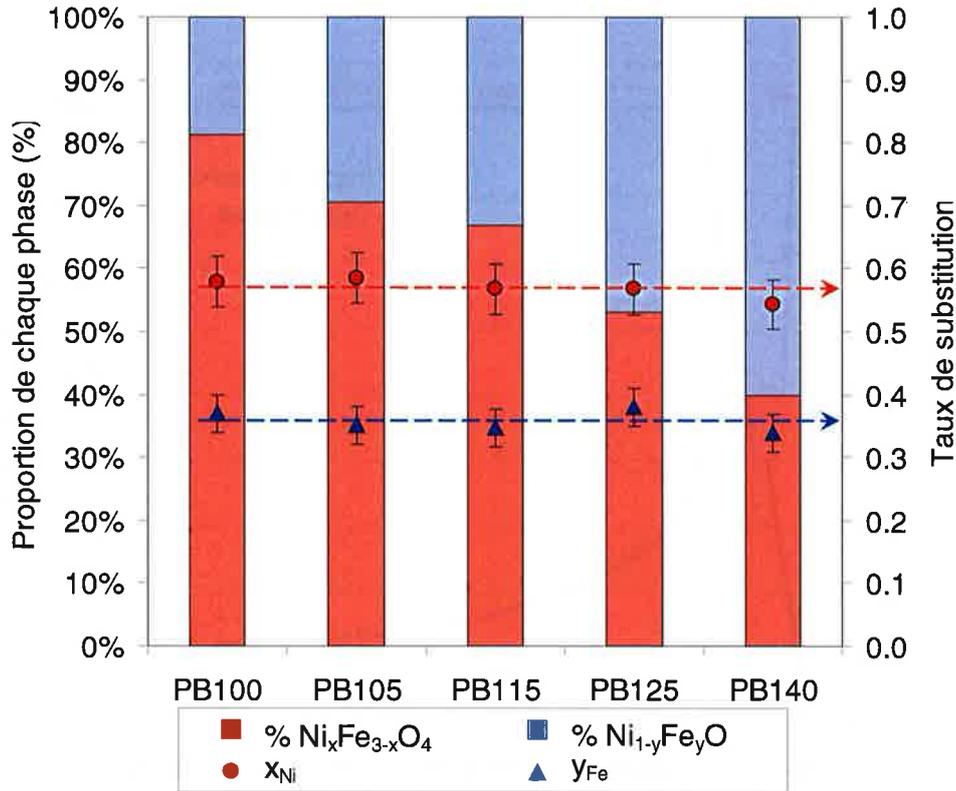
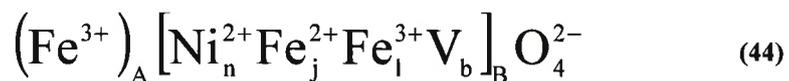


Figure 85 : Composition des matériaux biphasés synthétisés (proportion de phase + taux de substitution)

En ce qui concerne la phase spinelle, certaines techniques de caractérisation utilisées au chapitre précédent ne sont pas applicables à un matériau biphasé. Par exemple, lors d'une montée en température, l'analyse thermogravimétrique ne permet pas de différencier l'oxydation des ions Fe²⁺ du spinelle de ceux de la phase monoxyde. De même, la mesure de l'aimantation à saturation n'est pas une technique sélective. En effet, la résultante magnétique obtenue correspond à la somme des contributions des éléments magnétiques présents dans les deux oxydes.

L'étude sur la distribution cationique dans les ferrites de nickel (cf paragraphe IV.1.3.7) a montré que la présence de Ni²⁺ en sites A était envisageable en raison de la trempe du matériau. Cependant, en tenant compte des incertitudes liées aux techniques de caractérisation, la proportion de Ni²⁺ ne dépasse jamais 1% des cations présents en sites A. Comme le nombre de techniques de caractérisation est limité dans le cas des échantillons biphasés, l'hypothèse sur la répartition cationique dans le spinelle peut être vraisemblablement réduite à l'expression suivante :



Pour déterminer les 4 paramètres n , j , l et b de cette structure, nous avons pu utiliser les trois équations suivantes :

- **Électroneutralité :** $3 + 2n + 2j + 3l = 8$ (45)

- **Somme des éléments en sites B :** $n + j + l + b = 2$ (46)

- **Dosage microsonde:** $R_{\frac{Fe}{Ni}} = \frac{j+l}{n}$ (47)

Comme la résolution latérale de l'analyse microsonde ($1\mu\text{m}$) est inférieure à la taille des phases oxydes ($qq \mu\text{m}$), cette technique permet de quantifier les éléments Ni et Fe pour chacune des phases.

Pour obtenir une dernière équation, nous avons utilisé la méthode de P. Poix détaillée au paragraphe II.3.3. D'après l'étude sur les ferrites de nickel (cf paragraphe IV.1.3.7), l'utilisation de la formule de P. Poix (cf équation (12)) donne une bonne approximation du paramètre cristallin du spinelle, connaissant sa distribution cationique. Si l'on prend pour hypothèse que les sites A sont uniquement occupés par des ions Fe^{3+} , la distance moyenne cation-oxygène α est égale à $1,858 \text{ \AA}$. Le paramètre β se déduit alors directement de la valeur mesurée du paramètre cristallin a grâce à la relation (12) ce qui conduit à l'équation (48) suivante :

- $2,008n + 2,132j + 2,02l + 2,24b = \beta$ (48)

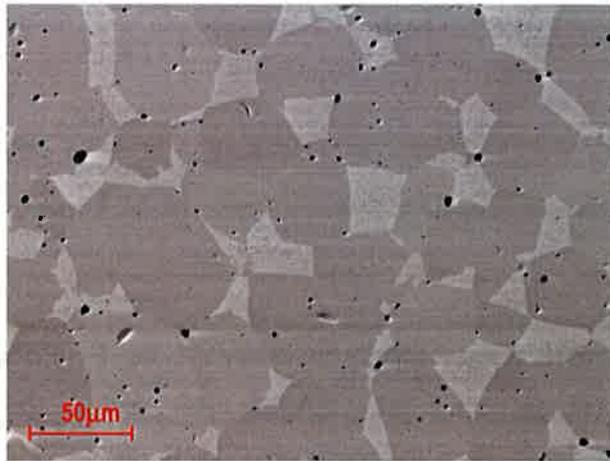
avec $\alpha = 1,858 \text{ \AA}$ et $\beta = \sqrt{\frac{(40\alpha + 11\sqrt{3}a)^2 + 8\alpha^2}{33}}$

Pour la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$, le dosage microsonde donne directement la proportion cationique de nickel et de fer présents dans cette phase.

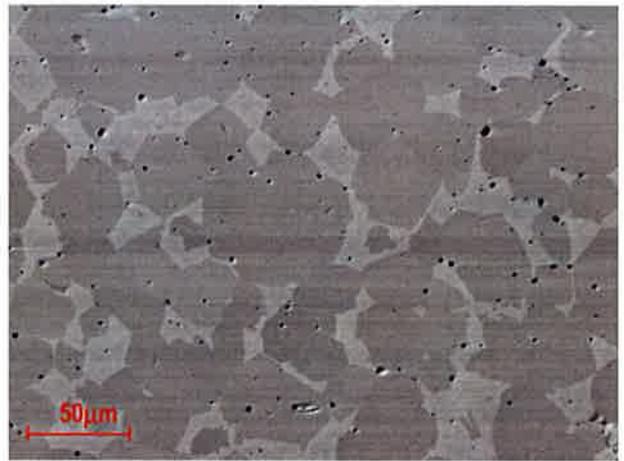
Les compositions des phases oxydes ainsi calculées, sont présentées sur la Figure 85. Comme prévu, les échantillons biphasés synthétisés possèdent des proportions de phase différentes mais la composition de chacune des deux phases est similaire. La teneur en nickel dans le spinelle reste constante à environ 0,57 par unité formulaire, et la teneur en fer dans le monoxyde est de 36%_{cat}.

Outre le dosage chimique, les analyses par microsonde ont aussi permis de prendre des clichés de la microstructure des échantillons. D'après les micrographies de la Figure 86, on remarque que la phase monoxyde (gris clair) contient des dendrites de ferrite de nickel (gris foncé). Cette observation est plus marquée pour les échantillons ayant une forte proportion de monoxyde. En effet, plus le matériau est appauvri en spinelle, plus cette phase

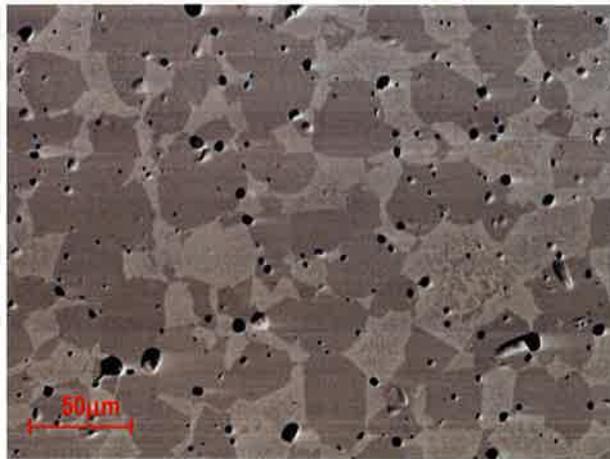
a tendance à se localiser aux joints de grains et/ou sous forme de précipités à l'intérieur de la phase monoxyde. D'ailleurs, pour l'échantillon contenant le plus de $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ (60,1%_{pds}), on ne retrouve pas, comme dans les autres échantillons, de grains de spinelle de quelques dizaines de microns (20 à 60 μm).



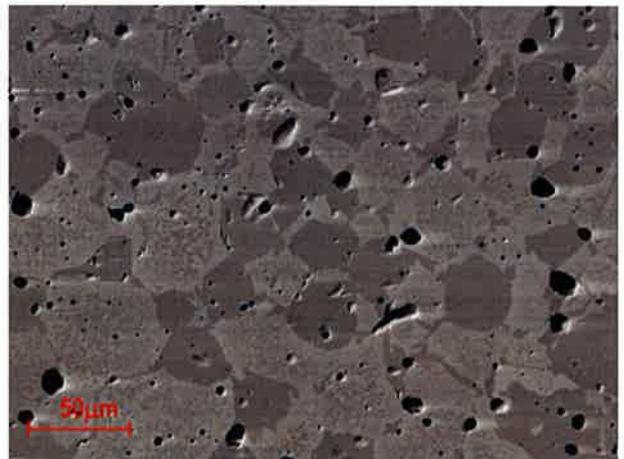
18,8%_{pds} $\text{Ni}_{0,63}\text{Fe}_{0,37}\text{O}$ (PB100)



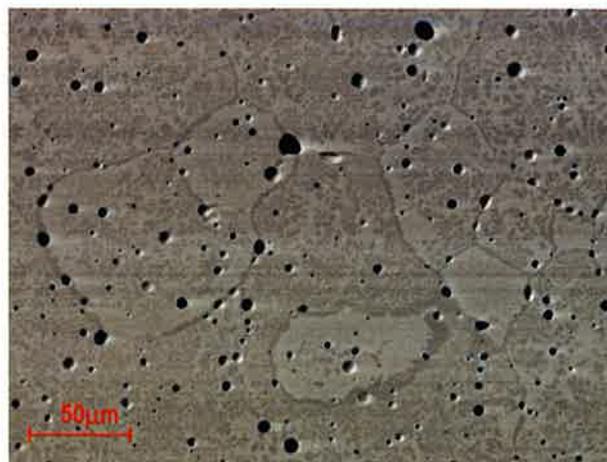
29,4%_{pds} $\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}$ (PB105)



33,1%_{pds} $\text{Ni}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}$ (PB115)



46,9%_{pds} $\text{Ni}_{0,62}\text{Fe}_{0,38}\text{O}$ (PB125)



60,1%_{pds} $\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_{0,34}\text{O}$ (PB140)

Figure 86 : Micrographie des échantillons de céramiques biphasées (spinel + monoxyde)

A partir des masses volumiques mesurées par poussée d'Archimède, nous avons calculé le taux de densification des céramiques obtenues (cf Tableau 16).

Réf échantillon	Masse volumique mesurée (g/cc)	Taux de densification ($\pm 5\%$)
PB100	5,358	98%
PB105	5,378	96%
PB115	5,369	95%
PB125	5,547	96%
PB140	5,691	95%

Tableau 16 : Masse volumique et taux de densification des matériaux biphasés ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$)

Il est à noter que l'incertitude sur le taux de densification est relativement élevée (environ $\pm 5\%$) car le calcul de la masse volumique théorique est basé sur l'estimation des proportions de phase, de leur taux de substitution ainsi que sur les paramètres cristallins.

V.1.2. Modélisation de la conductivité électrique par des modèles analytiques

Dans un matériau biphasé, chacune des phases participe à la conduction électrique. La conductivité de ce type de matériau est comprise entre les valeurs de conductivité intrinsèque des phases qui le composent. D'après la bibliographie, un certain nombre de modèles analytiques permettent d'encadrer, et même d'estimer la conductivité effective du matériau global (cf paragraphe II.5). Dans cette partie, nous allons appliquer ces modèles aux échantillons biphasés synthétisés afin de les comparer aux valeurs expérimentales de conductivité. Cette approche préliminaire a donc pour objectif de distinguer les modèles les mieux appropriés à la modélisation de la conductivité électrique dans ce type de matériaux à base de spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et de monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$.

V.1.2.1. Conductivité électrique expérimentale

La conductivité électrique des échantillons céramiques biphasés a été mesurée suivant le protocole détaillé au paragraphe III.1. Afin de limiter la formation de phase minoritaire (hématite Fe_2O_3) liée à l'oxydation en température des matériaux étudiés, les caractérisations électriques ont été effectuées sous flux d'argon. La Figure 87 présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température. Tous les échantillons présentent un comportement semi-conducteur. La conductivité électrique de ces céramiques est assez

élevée. En effet, pour les échantillons biphasés étudiés, elle varie entre 25 et 50 S/cm à 960°C suivant la proportion de phase monoxyde. Les courbes de conductivité font apparaître plusieurs changements de mécanisme de conduction.

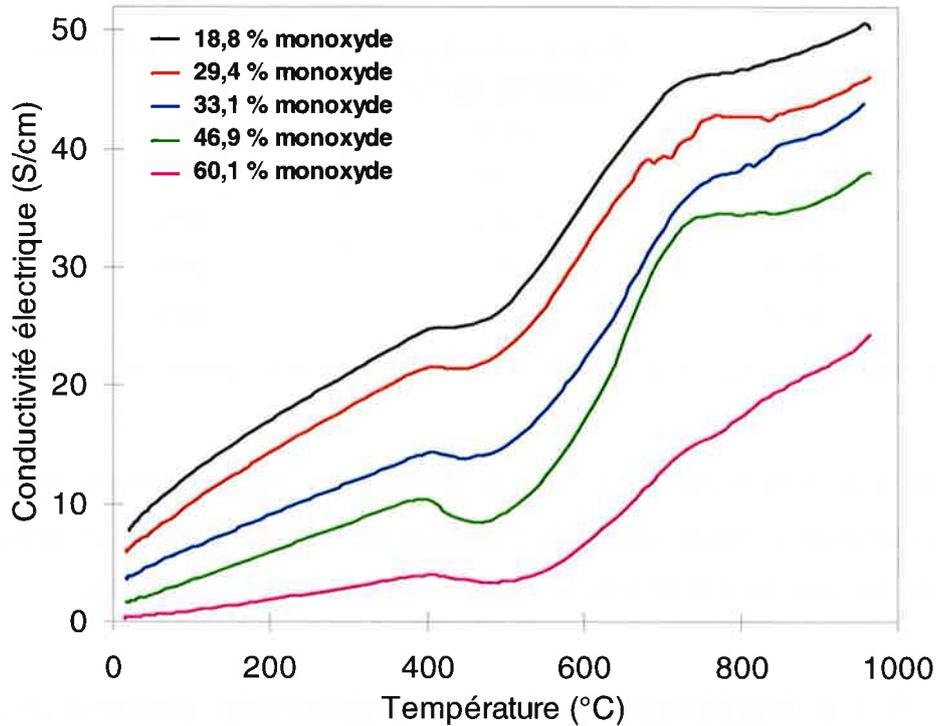


Figure 87 : Evolution de la conductivité électrique des échantillons biphasés ($Ni_xFe_{3-x}O_4 + Ni_{1-y}Fe_yO$) en fonction de la température (vitesse de chauffe = 3°C/min sous argon)

La représentation dans un diagramme $\log(\sigma.T) = f(T^{-1})$ de la permet une meilleure visualisation des différents comportements électriques (cf Figure 88). En effet, on peut distinguer plusieurs changements de mécanismes de conduction. Dans la première partie de la courbe, c'est-à-dire entre la température ambiante et 400°C, l'évolution de la conductivité suit une loi exponentielle du type :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{W_H}{kt}}$$

Dans cette plage de température, les échanges électroniques ont une énergie d'activation relativement faible (0,1-0,15eV ; cf Figure 89). Cet ordre de grandeur est typique d'un mécanisme de hopping d'électrons.

A partir de 400°C, la conductivité électrique diminue brusquement, et ceci surtout pour les échantillons qui possèdent une proportion élevée de phase monoxyde. Ce phénomène a été observé précédemment sur les courbes de conductivité de la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$ (cf Figure 79). Par contre, l'évolution de la conductivité intrinsèque du

ferrite de nickel ne comporte pas de changement de comportement en dehors de la transition d'état magnétique, qui se produit à 585°C. La diminution de la conductivité des échantillons biphasés semble donc être liée au comportement électrique de la phase monoxyde. Il est toutefois difficile de savoir si ce phénomène correspond à un changement de mécanisme de conduction ou à une transformation de phase due à l'oxydation d'ions Fe^{2+} dans $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$.

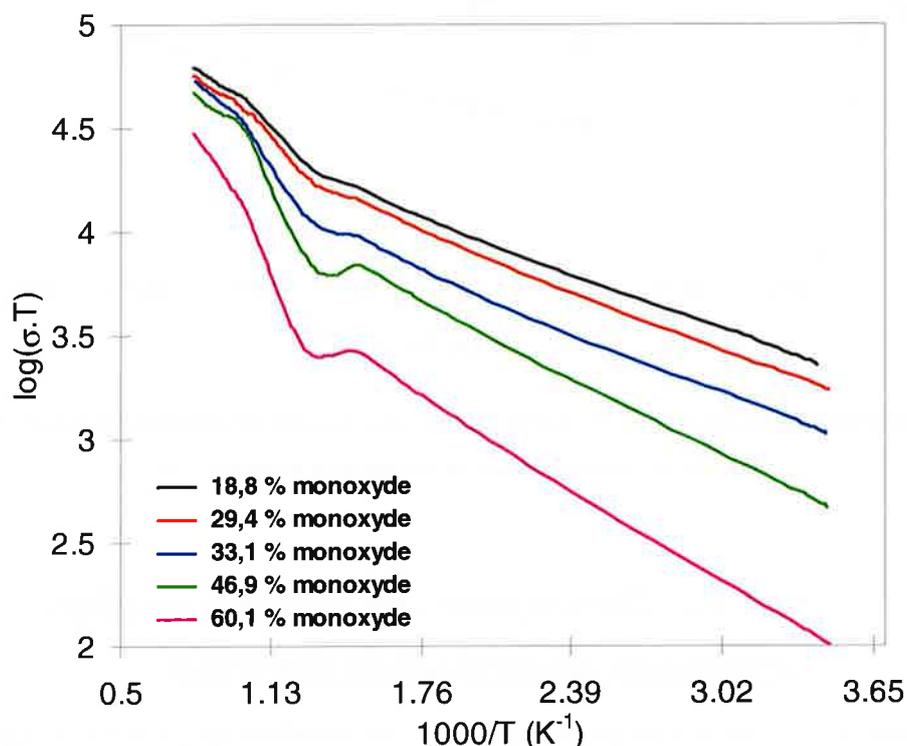


Figure 88 : Evolution de $\log(\sigma.T) = f(T^{-1})$ pour les échantillons biphasés ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 + \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$) lors d'une montée linéaire en température (vitesse de chauffe = 3°C/min sous Argon)

Après la phase transitoire entre 400 et 500°C, la conductivité électrique augmente à nouveau, avec une énergie d'activation apparente assez élevée (0,25-0,6eV). Cependant, à partir de 750°C, on remarque un autre changement de comportement électrique pour lequel la conduction possède une énergie d'activation plus faible (0,14-0,33eV).

En conclusion, dans le domaine basse température 20°C → 400°C, l'énergie d'activation apparente est proche de celle mesurée pour les ferrites et évolue peu en fonction de la teneur en $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ (cf Figure 89). Le mécanisme de hopping au sein du spinelle est donc prépondérant. Par contre, à plus haute température, la conductivité du monoxyde n'est plus négligeable, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec la proportion de cette phase $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$.

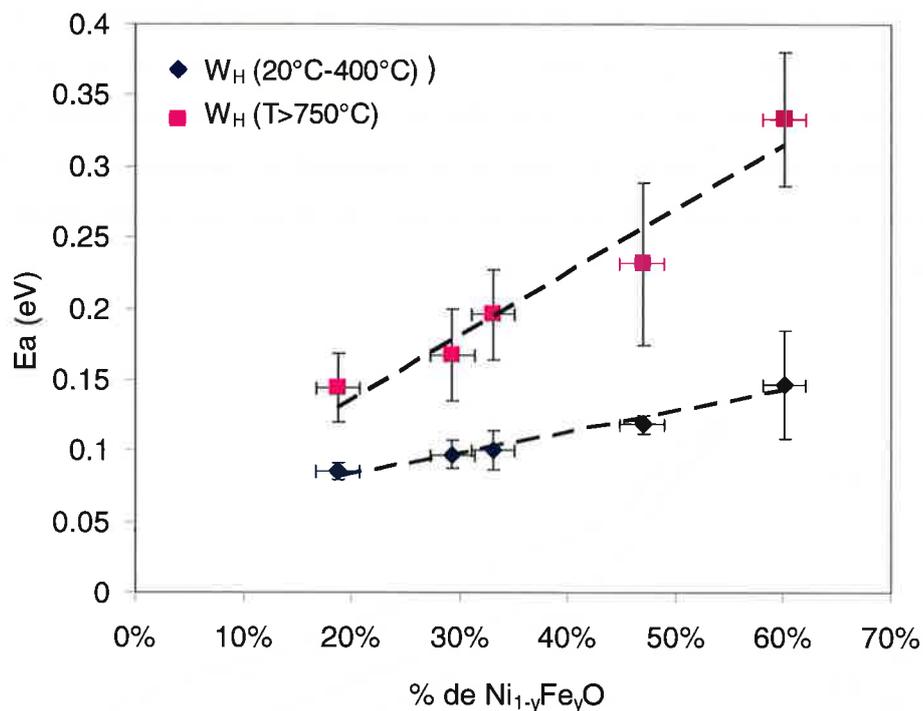


Figure 89 : Energie d'activation de la conduction électrique dans les échantillons biphasés ($Ni_xFe_{3-x}O_4 + Ni_{1-y}Fe_yO$) en fonction de la proportion de monoxyde

V.1.2.2. Comparaison des différents modèles analytiques de conductivité électrique

Comme on a pu le voir au paragraphe II.5, les modèles de conduction reposent sur la proportion volumique et sur la conductivité électrique intrinsèque des phases présentes dans le matériau composite. Dans le cas des céramiques biphasées que nous avons élaborées, la proportion de phases est connue. Par contre, en vue d'appliquer les modèles analytiques à ces matériaux, il est nécessaire d'estimer la conductivité intrinsèque des phases oxydes. Pour cela, nous allons utiliser les relations composition/conductivité à $960^\circ C$ établies, au chapitre précédent, pour la phase ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et pour la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$.

D'après l'étude structurale des matériaux céramiques exposée au paragraphe V.1.1, la composition du ferrite de nickel est sensiblement la même pour tous les échantillons. La proportion cationique en nickel est de l'ordre de $0,57 \pm 0,02$. Dans ce cas, le produit $[Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B$, qui gouverne la conductivité de cette phase, vaut $0,43 \pm 0,02$. La relation $\sigma = f([Fe^{2+}]_B \times [Fe^{3+}]_B)$, donnée par la courbe de la Figure 65, indique alors que la conductivité électrique du spinelle à $960^\circ C$ est de 67 S/cm ($\pm 5 \text{ S/cm}$).

En ce qui concerne la phase monoxyde, tous les échantillons contiennent une solution solide de composition proche de $\text{Ni}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}$ (écart sur la teneur en fer : $\pm 0,02$). D'après la relation $\sigma = f(y_{\text{Fe}})$, donnée par la courbe de la Figure 81, on en déduit que la conductivité électrique à 960°C du monoxyde $\text{Ni}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}$ s'élève à 7 S/cm ($\pm 0,8 \text{ S/cm}$).

Nous avons alors utilisé les modèles analytiques pour calculer la conductivité effective de composites $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4 - \text{Ni}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}$. La Figure 90 présente les différents modèles, qui ont été détaillés au paragraphe II.5, ainsi que les valeurs expérimentales de conductivité de nos échantillons biphasés.

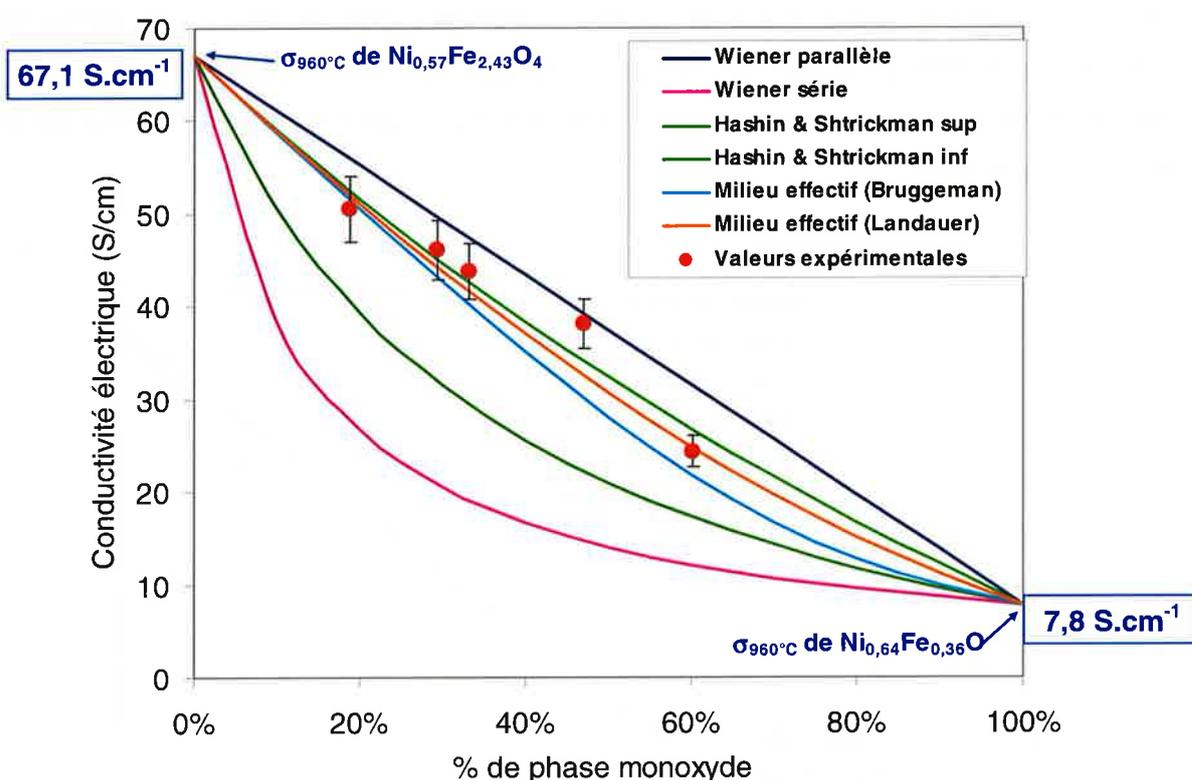


Figure 90 : Conductivité effective à 960°C de matériaux composites $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4 - \text{Ni}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}$ en fonction de la concentration volumique en phase monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$

En dehors de la borne inférieure du modèle de Z. Hashin et S. Shtrickman et du très large encadrement fourni par les modèles série et parallèle de Wiener, les autres modèles conduisent à des valeurs de conductivité relativement proches. Elles diffèrent au maximum de 5 S/cm . Par ailleurs, les valeurs calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Par conséquent, la borne supérieure du modèle Z. Hashin et S. Shtrickman et les modèles reposant sur la théorie du milieu effectif (D.A.G. Bruggeman & R.Landauer) donnent une bonne estimation de la conductivité électrique de matériaux biphasés $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 - \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$.

Toutefois, il est important de noter que la conductivité des deux phases oxydes $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0,64}\text{Fe}_{0,36}\text{O}$ ne diffère que d'un facteur 10 à une température de 960°C . Ceci explique que les valeurs calculées par les modèles soient très proches. Par contre, si l'on considère un matériau biphasé composé d'une matrice céramique $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$ contenant des inclusions métalliques $\text{Cu}/33\%_{\text{pds}}\text{Ni}$, l'écart entre les conductivités des deux phases est très grand. En effet, même si cette composition de ferrite de nickel est bonne conductrice par rapport à la majorité des oxydes, sa conductivité de 67 S/cm à 960°C est inférieure d'un facteur 380 par rapport à celle des particules d'alliage ($2,3 \times 10^4 \text{ S/cm}$). Pour ce type de matériau, la Figure 91 met en évidence de larges différences entre les différents modèles. Cette observation souligne la nécessité d'utiliser le modèle le plus adéquat pour estimer la conductivité effective dans le cas de matériaux biphasés dont les valeurs de conductivités intrinsèques varient de plusieurs ordres de grandeur. Le choix du modèle doit prendre en compte la répartition géométrique des phases afin de s'approcher du mieux possible de la microstructure réelle.

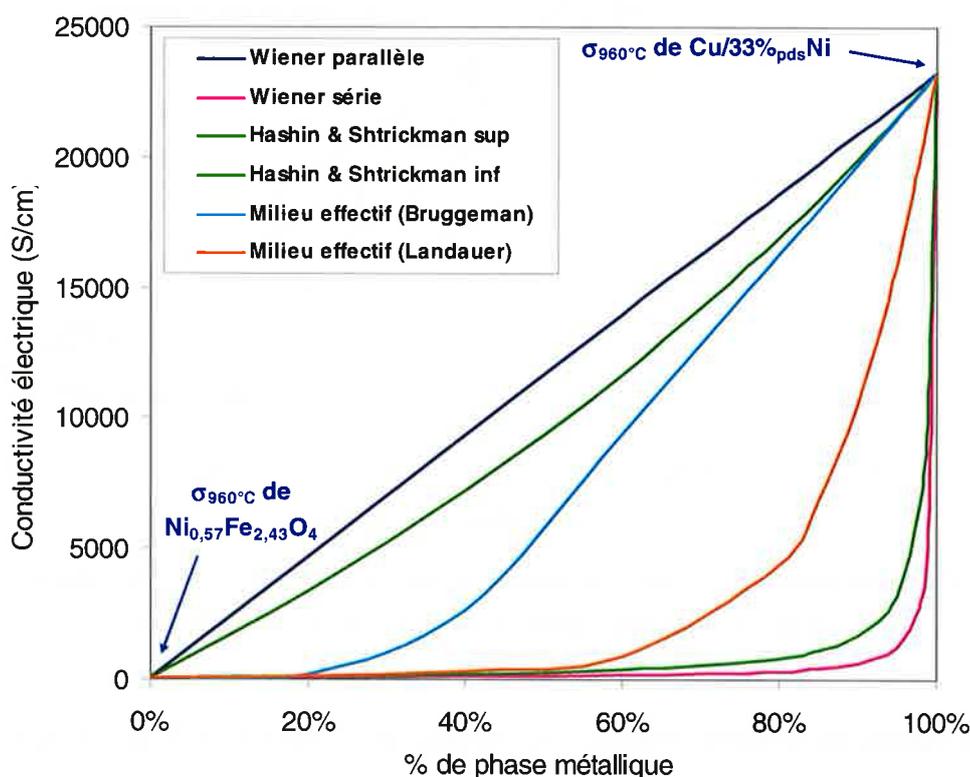


Figure 91 : Conductivité effective à 960°C de matériaux spinelle $\text{Ni}_{0,57}\text{Fe}_{2,43}\text{O}_4$ contenant des inclusions métallique de $\text{Cu}/33\%_{\text{pds}}\text{Ni}$ - en fonction de la concentration volumique en phase métallique

V.2. Application des modèles analytiques de conductivité à des matériaux cermet triphasés

La prédiction de la conductivité électrique dans des matériaux composés de plus de deux phases est beaucoup plus délicate. En effet, la plupart des modèles analytiques permettant de calculer la conductivité électrique effective ne sont applicables qu'à des matériaux biphasés. Seulement les modèles extrêmes Wiener série et parallèle ainsi que le modèle effectif de D.A.G. Bruggeman peuvent être utilisés pour des composites triphasés. Cette partie consiste à évaluer la validité de ces modèles pour des matériaux de type cermet (spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ et Cu/Ni).

Dans le cadre du projet « anode inerte » mené par le groupe Alcan, de nombreux essais d'élaboration de matériaux ont été réalisés à l'unité Génie des Procédés du Centre de Recherche de Voreppe. La majorité des matériaux testés, au début du projet, sont des variantes du cermet « standard » c'est-à-dire qu'ils sont composés des phases $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ et Cu/Ni. Nous disposons pour une grande partie de ces matériaux de la conductivité électrique et de la proportion des phases présentes dans ces cermets. Les données sur ces échantillons ont donc permis de tester les modèles de conductivité électrique pour des matériaux de type cermet. Les résultats des modélisations sont présentés sur la Figure 92 et comparées aux mesures expérimentales à 960°C.

Les modèles série et parallèle donnent des valeurs extrêmes correspondant respectivement à la conductivité de la phase la plus résistive et à celle la plus conductrice. Par contre, les valeurs obtenues avec le modèle du milieu effectif sont plus proches des valeurs de conductivité expérimentale. Cependant, la différence entre le modèle et l'expérience peut atteindre un facteur 10. Ainsi, dans un matériau multiphasé contenant des inclusions résistives ou conductrices réparties de façon aléatoire dans une matrice conductrice, la distribution spatiale du potentiel électrique est beaucoup trop complexe pour être déterminée de façon analytique.

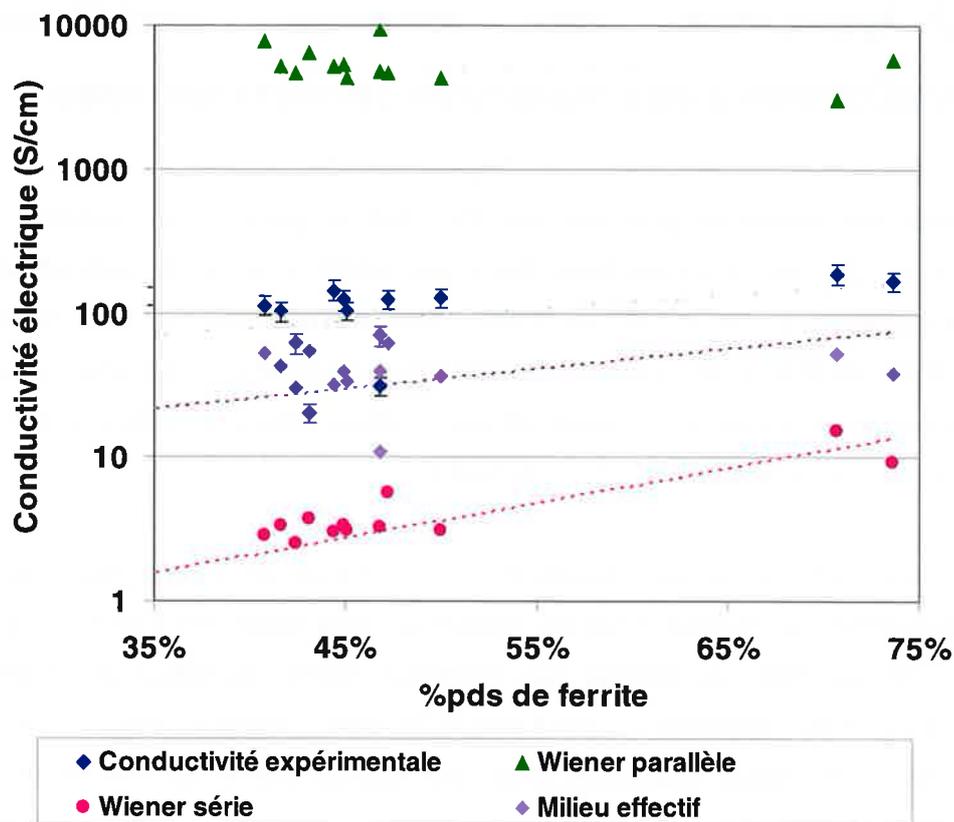


Figure 92 : Comparaison entre la conductivité électrique expérimentale et la conductivité effective normalisée, estimée grâce à plusieurs modèles analytiques en fonction de la concentration volumique en phase spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$

Si l'on observe en détail un cliché 2D du matériau cermet standard (cf Figure 93), on constate que sa microstructure est assez complexe. Toutes les phases ne présentent pas la même géométrie. Ainsi, les coupes de la phase métallique Cu/Ni ont une forme relativement circulaire. Bien qu'il soit impossible d'attribuer directement un disque en 2D à une sphère en 3D, il semble que la phase métallique soit, tout de même, constituée d'une distribution de grains approximativement sphériques. Dans ce cas, la répartition de la phase métallique au sein d'une matrice de ferrite de nickel est en bon accord avec les hypothèses géométriques du modèle effectif de D.A.G. Bruggeman. Par contre, la morphologie de la phase monoxyde est beaucoup plus ramifiée. La forme des coupes de cette phase n'est absolument pas circulaire puisqu'elle présente des concavités. Elle ne peut donc pas être attribuée à un ensemble de sphères. De plus, bien que cette phase ne soit pas percolante sur les clichés en deux dimensions, on peut observer un grand nombre de liaisons entre éléments massifs. La morphologie de la phase monoxyde ne peut vraisemblablement pas être modélisée par des sphères et le modèle effectif de D.A.G. Bruggeman n'est, dans ce cas, pas applicable.

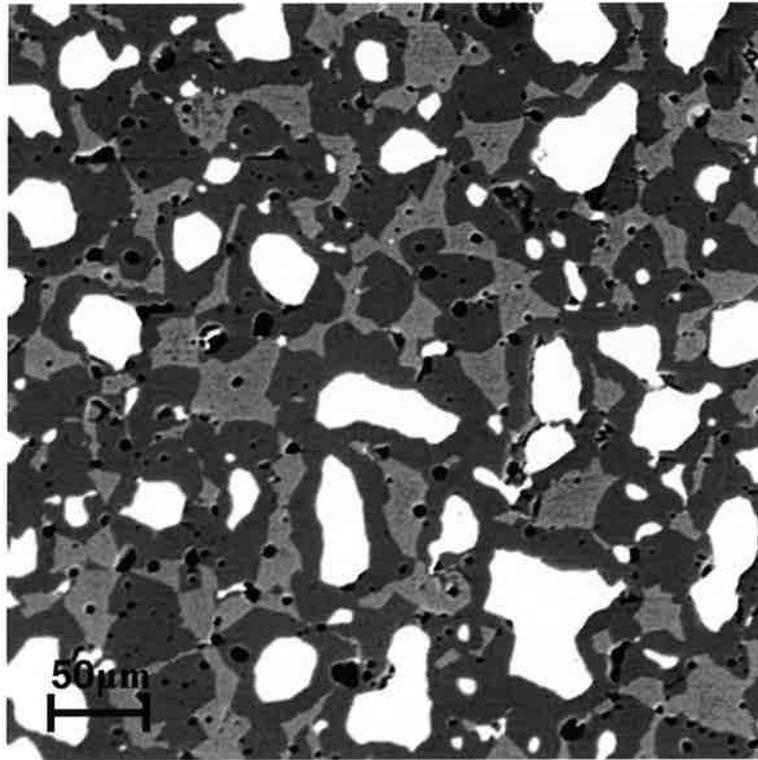


Figure 93 : Matériau cermet standard à base de ferrite de nickel (gris foncé), de monoxyde (gris clair), et d'alliage Cu/Ni (blanc)

Comme nous venons de le voir, les modèles de conductivité électrique reposent sur des hypothèses géométriques et il n'est pas valable de les appliquer si la distribution spatiale des phases dans le matériau ne les respecte pas. Ainsi, la conductivité électrique effective d'un matériau cermet dépend de nombreux paramètres physico-chimiques mais aussi de sa microstructure. Les conductivités électriques intrinsèques des phases, leur proportion respective, le taux de porosité, la forme et la taille des particules et la distribution des phases sont des éléments qui peuvent avoir une incidence plus ou moins importante sur la conductivité électrique du matériau. Pour prendre en compte les aspects microstructuraux des matériaux, il est important de pouvoir identifier des paramètres morphologiques quantifiables qui seront représentatifs du matériau. Cette approche fait donc l'objet du chapitre suivant.

Chapitre VI

Outil de prédiction de la conductivité électrique dans des matériaux cermet

Dans la majorité des applications électriques, le transport du courant est assuré par des composants métalliques alors que les matériaux céramiques sont habituellement utilisés en tant qu'isolant. Cependant, de nos jours, de plus en plus de matériaux non-métalliques, tels que les polymères ou les céramiques, remplissent le rôle de conducteur électrique. Ainsi, les cermets développés pour une utilisation en temps qu'anode inerte doivent impérativement garantir le transport de charges nécessaire à l'électrolyse de l'alumine. Comme il a été expliqué au paragraphe 1.2.5.3, ces matériaux combinent les propriétés spécifiques des différentes phases dont ils sont composés. Par ailleurs, ils présentent aussi des propriétés propres à la structure du composite. Il est donc légitime de s'interroger sur la façon dont évoluent les performances de ces matériaux cermet en fonction de leur composition et de leur microstructure. La modélisation des propriétés physiques de matériaux composites reste toutefois relativement complexe car de nombreux paramètres peuvent entrer en jeu. Parmi les méthodes applicables pour modéliser la conductivité électrique de matériau cermet, les modèles analytiques ont été utilisés précédemment mais ne donnent pas de résultats satisfaisants. Ce chapitre présente donc une approche différente reposant à la fois sur l'analyse d'images et sur la simulation numérique. Cette démarche doit permettre une meilleure prise en compte de la répartition géométrique des phases. Ainsi, connaissant les propriétés intrinsèques de chacune des phases du composite, l'objectif est de prédire, à partir de micrographies, la conductivité électrique du cermet global. Dans cette optique, un outil de simulation a été développé et testé sur de nombreux matériaux cermet. Il devrait, d'autre part, permettre d'estimer le degré d'influence de divers paramètres, tels que la proportion de phase, sur les propriétés électrique du cermet.

VI.1. Modélisation à partir de clichés 2D

L'identification morphologique par analyse d'images semble être une méthode particulièrement intéressante dans le cas de matériaux comportant d'assez gros grains ($>1\mu\text{m}$) et ayant un bon contraste entre les phases. Cette approche a pour intérêt de permettre l'automatisation du traitement des données à partir de la microstructure du matériau. Les méthodes d'analyse d'images ont connu un développement récent depuis une dizaine d'années avec l'essor des moyens informatiques. Nous avons donc utilisé ce type d'approche dans le cadre de la modélisation électrique de notre matériau cermet.

La simulation numérique va nous permettre de modéliser la circulation du courant électrique dans un matériau composite aléatoire. Cette approche donne la possibilité d'étudier l'influence de certains paramètres, tels que la proportion de phase, la conductivité intrinsèque des différentes phases et la taille des inclusions, sur la conductivité effective du matériau. Il s'agit ici de rechercher la solution en 2D d'une équation aux dérivées partielles du type :

$$\vec{j} = \sigma \cdot \nabla \vec{V} \quad (49)$$

où \vec{j} est la densité de courant, σ est la conductivité électrique et $\nabla \vec{V}$ est le gradient de tension.

La résolution de l'équation précédente repose sur une méthode qui consiste à discrétiser un milieu continu en un réseau de points, appelés nœuds, qui délimitent des polygones élémentaires. L'introduction de lois d'interaction relativement simples entre ces éléments (au niveau microscopique) permet, via un code de calcul, de simuler le comportement du système global (au niveau macroscopique). Dans ce cas, deux types d'algorithmes sont utilisables : les différences finies ou les éléments finis.

Les éléments finis sont aujourd'hui très largement utilisés dans de multiples domaines et notamment en ce qui concerne la simulation des propriétés électriques. Cette méthode est assez puissante mais reste relativement complexe. De nombreux codes de calcul ou de logiciels de simulation par éléments finis existent à l'heure actuelle, avec des possibilités et des degrés de finition très variables (FemLab...). Mais la plupart ne sont utilisables qu'avec des géométries définies vectoriellement alors que nous désirons travailler à partir de clichés réels traités. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une méthode plus simple de différences finies qui consiste en une discrétisation de l'équation aux dérivées partielles (50). Le code de calcul a été directement écrit avec le langage Matlab pour sa

facilité de programmation et ses modules de calculs qui permettent de réaliser des opérations sur des matrices de grandes dimensions.

Notre démarche de modélisation nécessite de réaliser une série de tests préliminaires visant à valider les hypothèses de calculs et les dimensions caractéristiques du modèle-type à utiliser. Ces tests ont pour objectif d'une part de contrôler les erreurs numériques inhérentes à la méthode de calcul par éléments finis (finesse de discrétisation, conditions aux limites...) et d'autre part, de concilier :

- la discrétisation spatiale suffisamment fine pour assurer une bonne circulation du courant malgré les hétérogénéités du matériau.
- le nombre d'inclusions suffisant pour être représentatif.

En raison de la limitation sur le nombre maximum d'éléments pouvant être traités par nos moyens de calcul, les simulations ont été effectuées en 2D sur des images 700x700 pixels.

Dans un premier temps, les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux à étudier doivent subir un certain nombre de traitements afin d'extraire des données pertinentes et exploitables pour un calcul par éléments finis. Les différentes étapes de l'analyse d'images sont les suivantes :

- acquisition
- traitement
- segmentation (maillage régulier : correspondant aux pixels),
- quantification
- analyse

VI.1.1. Acquisition des images

L'utilisation de l'analyse d'images pour caractériser la morphologie d'un matériau composite nécessite préalablement d'obtenir un cliché du matériau. Les prises de vue ont été réalisées sur une coupe polie du matériau cermet étudié. La qualité des images initiales est essentielle pour obtenir de bons résultats. Plusieurs paramètres d'acquisition sont à contrôler afin d'obtenir de bonnes images. Il faut accorder un intérêt particulier à l'éclairage de l'échantillon. En effet, la luminosité et le contraste doivent être réglés pour chaque prise de cliché afin de centrer les niveaux de gris du spinelle et du monoxyde. Ainsi, la distinction entre les phases oxydes n'en sera que plus facile lors du traitement. D'autre part, la résolution de l'image va jouer un rôle important lors du traitement et peut engendrer certains problèmes (difficulté de seuillage).

Par ailleurs, la planéité de l'échantillon est essentielle car les éléments en relief vont créer des contrastes supplémentaires et la segmentation des phases n'en sera que plus difficile. Cette diminution du contraste pourrait entraîner une mauvaise estimation de la proportion des phases et surtout une mauvaise segmentation des grains. Les échantillons, enrobés dans une matrice conductrice de spinelle, subissent plusieurs tailles de grains de polissage (jusqu'à $\frac{1}{4}$ de micron). L'acquisition des images est réalisée soit par microscopie électronique à balayage soit par microsonde qui permet en complément une analyse chimique localisée de chacune des phases présentes.

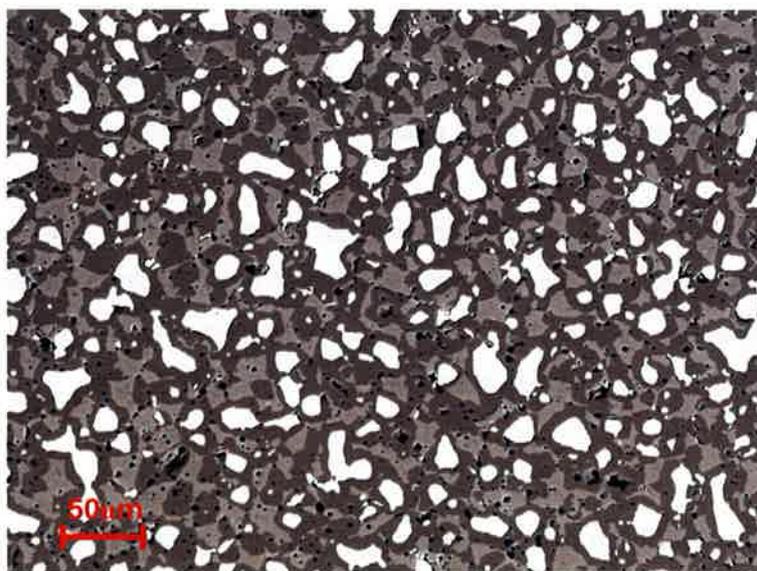


Figure 94 : Cliché MEB du cermet standard à base de ferrite de nickel, de monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$, et d'alliage Cu/Ni (1024x768 pixels)

La résolution des images, scannées en niveau de gris (256 niveaux de gris) est de 1024 pixels par 768 pixels. Pour chaque échantillon, 16 clichés ont été acquis afin d'avoir une bonne statistique d'analyse. La Figure 95 représente l'histogramme des niveaux de gris correspondant au cliché MEB de la Figure 94. Les niveaux extrêmes 0 (noir) et 255 (blanc) correspondent respectivement aux porosités et à la phase métallique. La matrice spinelle est représentée par le pic de niveau de gris centré sur 91, et la phase monoxyde correspond au pic centré sur 147.

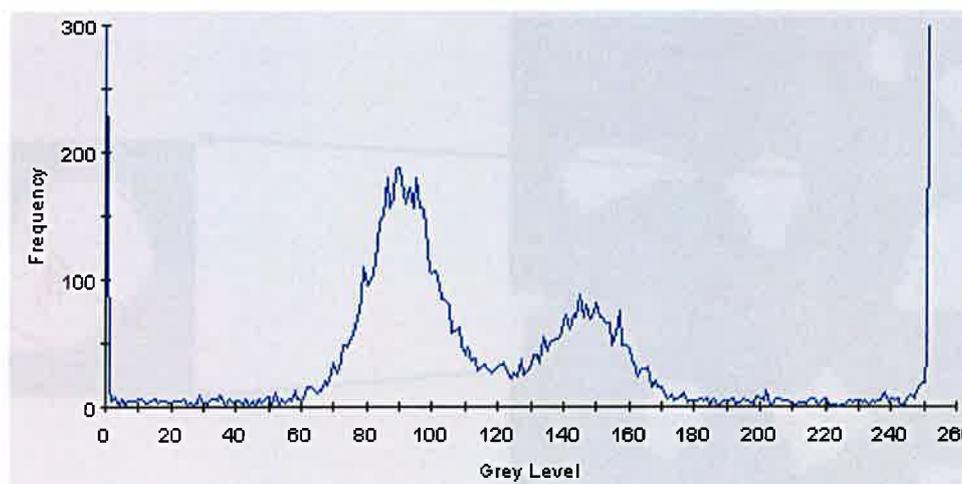


Figure 95 : Histogramme des niveaux de gris du cliché MEB de la Figure 94 correspondant au cermet standard

VI.1.2. Traitement des clichés

La démarche de notre étude consiste à isoler chacune des différentes phases constituant le matériau cermet. Cette opération repose sur divers traitements qui permettent de déterminer plusieurs paramètres morphologiques, tels que la taille des particules.... En pratique, le protocole de traitement que nous avons utilisé, est le suivant :

- prise de clichés par microscopie,
- numérisation des images en niveaux de gris (256 niveaux en 8bits),
- filtrage pour éliminer les pixels ou groupes de pixels dont la surface est inférieure à une valeur minimale. Ainsi, cette opération élimine les imperfections,
- seuillage des différentes phases par différentes opérations,
- obtention des résultats morphologiques (granulométrie....).

L'étape de seuillage est une opération qui consiste à séparer des zones de niveaux de gris différents. En pratique, le seuillage délimite les phases grâce au passage successif d'une image en niveau de gris à des images binaires. Ensuite, l'opération de segmentation permet de séparer les objets proches les uns des autres. On conserve les objets tronqués par les bords de l'image, ces grains ne sont pas entiers (source d'erreur sur l'analyse granulométrique).

La fraction de surface des sections de grains de chaque type de phase est évaluée automatiquement par analyse d'images. La segmentation des phases est facilitée par le bon contraste entre les phases (spinelle, monoxyde et métal).

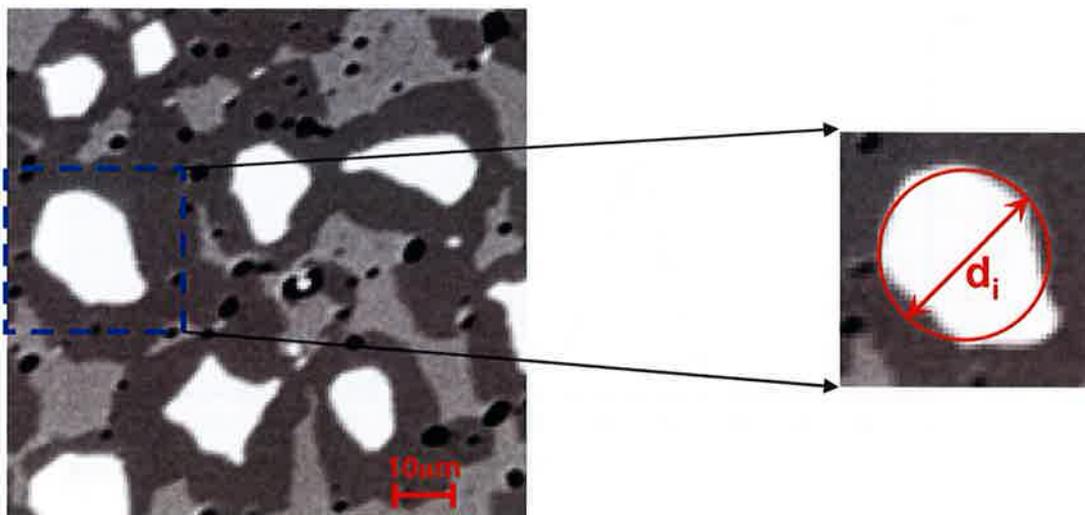


Figure 96 : Evaluation du diamètre équivalent des particules métalliques

Le traitement appliqué aux images permet aussi de calculer le diamètre moyen équivalent d_i (diamètre du disque qui développerait la même surface que la particule) à partir de la surface réelle du grain S_i , en supposant que les objets sont de géométrie sphérique (cf Figure 96):

$$d_i = \sqrt{\frac{4S_i}{\pi}}$$

Ce protocole ne constitue que l'ossature commune à la plupart des traitements d'images destinés à isoler des objets. Tout au long de ce protocole, des traitements annexes de l'image peuvent être effectués afin d'améliorer la qualité et la finesse de l'analyse (ouverture, fermeture, accentuation, inversion, superposition, masques...).

Malgré que le traitement de l'image présente un certain nombre de limitations, ce protocole d'analyse d'images a été appliqué sur les matériaux cermets disponibles. La présence dans le matériau de particules de tailles trop petites (nanométriques) ou d'une grande dispersion de tailles constitue toutefois un obstacle majeur à sa caractérisation.

VI.1.3. Première approche

Dans le cadre des travaux de recherche du projet KOALA, F. Esposito (technicien spécialiste de l'analyse d'images au centre de recherche de Voreppe) a développé un modèle pour évaluer le pouvoir de conduction de matériaux cermet. L'objectif de cette approche est de pouvoir comparer le comportement électrique de différents matériaux à partir du traitement de leurs clichés MEB et sans pour autant obtenir une estimation de leur conductivité électrique. La méthode de F. Esposito consiste à faire une analogie entre les

propriétés de conduction électrique et thermique d'un matériau hétérogène. En effet, en sciences des matériaux, ces propriétés évoluent souvent de manière similaire avec la proportion de phase d'un composé multiphasé. La méthode s'appuie ainsi sur la propagation d'un flux, tel qu'un flux de chaleur, à travers la microstructure bidimensionnelle d'un échantillon étudié. Pour cela, on applique à un instant $t=0$ une différence de potentielle entre deux bords d'un cliché MEB. Le front, équivalent à un front de chaleur, se propage alors à travers les différentes phases proportionnellement à leurs conductivités électriques. Comme le montre la Figure 97, un calcul itératif permet de faire évoluer ce front d'un bord à l'autre de l'image en considérant qu'il n'y a pas de déperdition du flux sur les deux autres bords de l'image. Ce modèle de traitement d'image, développé sous le logiciel Aphelion, donne un nombre d'itérations correspondant au temps de propagation du front à travers les clichés.

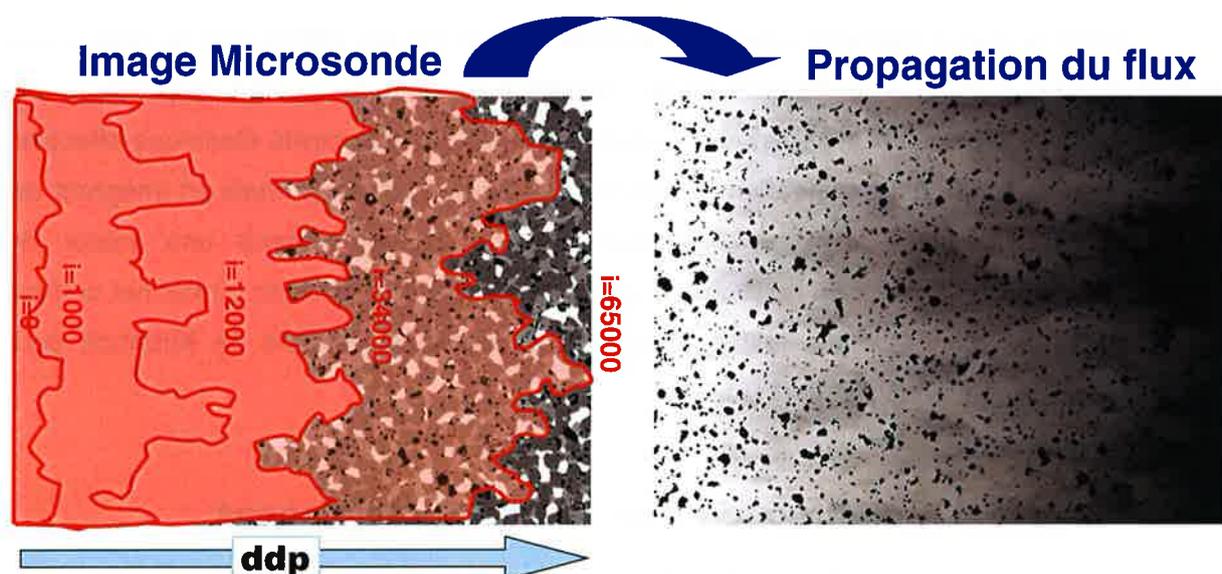


Figure 97 : Clichés de simulation de la progression d'un flux dans un matériau cermet

Cette méthode a été appliquée à plusieurs matériaux cermet dont les conductivités électriques ont été mesurées expérimentalement (entre 20S/cm et 170S/cm). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 98. La comparaison entre le nombre d'itérations et la conductivité électrique du même matériau mesurée expérimentales donne une assez bonne corrélation.

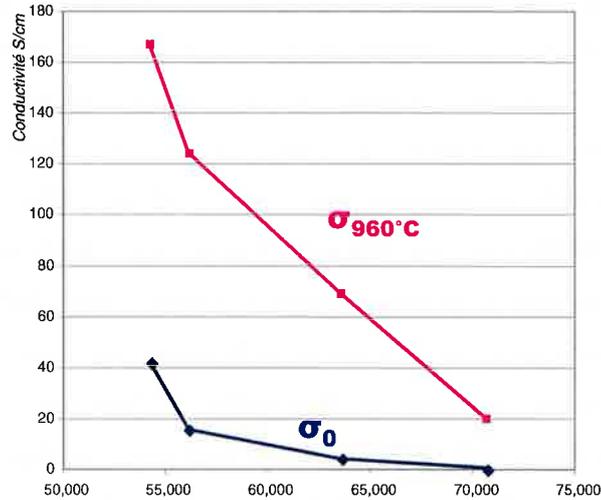


Figure 98 : Corrélation entre le nombre d'itérations et la conductivité globale du matériau étudié

Cette première méthode empirique semble être un moyen intéressant de différencier et classer les matériaux en fonction de leur faculté à conduire le courant. Cependant, elle ne permet pas de calculer une estimation satisfaisante de la conductivité électrique effective. Nous avons donc souhaité conserver l'approche par analyse d'image mais en intégrant les principes physiques du transport électrique afin de pouvoir obtenir une valeur de conductivité. La démarche que nous avons utilisée consiste à considérer un cermet comme étant un réseau d'impédances juxtaposées et à lui appliquer les lois de Kirchhoff pour calculer la résistivité équivalente du réseau.

VI.1.4. Construction d'un réseau d'impédances

La construction du réseau d'impédance est assez simple puisque l'on attribue à chaque pixel du cliché MEB un nœud du réseau d'impédance, comme le montre la Figure 99. Ce nœud est lié dans les 4 directions x, -x, y et -y au reste de réseau par une résistance proportionnelle à la résistivité de la phase auquel le nœud appartient :

$$R_{\text{pixel}} = \rho_{\text{phase}} \times \frac{1\text{pixel}}{1\text{pixel} \times 1\text{pixel}} = \frac{\rho_{\text{phase}}}{4.28 \times 10^{-5}} \quad (50)$$

où $1\text{pixel} = 4,28 \times 10^{-5}\text{m}$

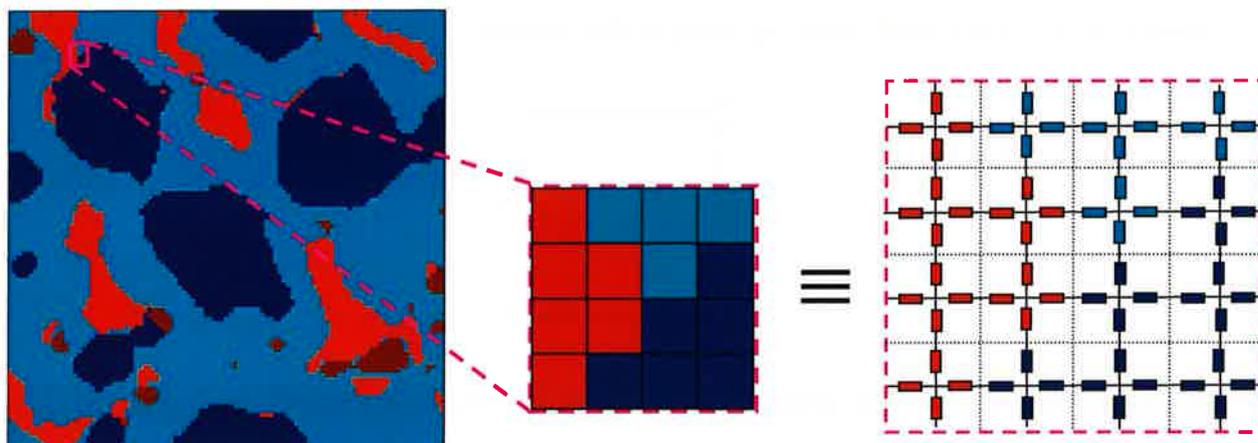


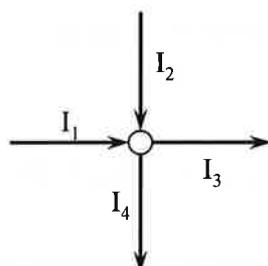
Figure 99 : Construction du réseau d'impédances en 2D

Il est à noter que la segmentation préalable doit être bien maîtrisée car une mauvaise attribution des niveaux de gris donnera un biais dans le calcul final de la conductivité effective du matériau. Une surestimation de la phase métallique peut engendrer des connections entre grains de Cu/Ni et donc créer des courts-circuits ponctuels. Par contre, si la proportion de phase monoxyde est majorée, certains grains de cuivre très conducteurs pourraient être isolés, et la conductivité équivalente du matériau serait très fortement diminuée.

VI.1.5. Calcul de la résistivité équivalente en 2D

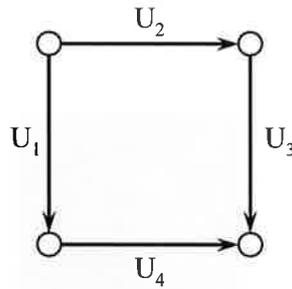
Une fois que nous avons obtenu un réseau d'impédance représentant une coupe 2D du matériau, il est alors possible de lui appliquer des relations physiques, telles que les lois de Kirchhoff. Deux relations permettent de trouver la valeur des courants dans les différentes branches du réseau.

- première loi de Kirchhoff, aussi appelée loi des nœuds :



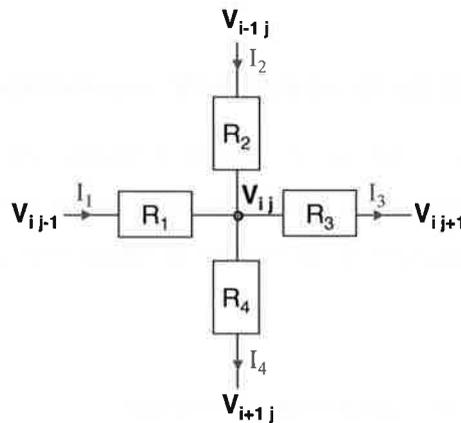
La somme algébrique des intensités qui « arrivent » à un nœud est nulle ($I_1 + I_2 - I_3 - I_4 = 0$). On peut aussi écrire que la somme des intensités qui « arrivent » à un nœud est égale à la somme des intensités qui en « repartent » ($I_1 + I_2 = I_3 + I_4$).

- deuxième loi de Kirchhoff, aussi appelée loi des mailles :



La somme algébrique des tensions rencontrées le long d'une maille est nulle ($U_1 - U_2 - U_3 + U_4 = 0$, ou $U_1 + U_4 = U_2 + U_3$).

Les équations générées grâce aux deux lois de Kirchhoff sont suffisantes pour que le système linéaire ainsi constitué puisse être résolu si on applique une tension à ses bornes. Donc, si nous avons une image comportant $N \times N$ pixels, nous devons obtenir $2N \times N$ équations linéairement indépendantes pour pouvoir trouver les $N \times N$ potentiels V . Le système à résoudre implique donc l'inversion d'une matrice $2N^2 \times 2N^2$ dont les coefficients sont uniquement fonctions des valeurs de résistance correspondant au niveau de gris du pixel. Il est possible de réduire la taille de ce système en calculant uniquement le potentiel en chacun des nœuds du réseau.



L'application de la première loi de Kirchhoff et de la loi d'Ohm au réseau ci-dessus permet d'écrire l'équation suivante :

$$I_1 + I_2 - I_3 - I_4 = (V_{i,j-1} - V_{i,j}) \cdot R_1 + (V_{i-1,j} - V_{i,j}) \cdot R_2 + (V_{i,j} - V_{i,j+1}) \cdot R_3 + (V_{i,j} - V_{i+1,j}) \cdot R_4 = 0$$

Ainsi, pour chacune des nœuds d'un réseau d'impédance, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$(-R_1 - R_2 + R_3 + R_4) \cdot V_{i,j} + R_1 \cdot V_{i,j-1} + R_2 \cdot V_{i-1,j} - R_3 \cdot V_{i,j+1} - R_4 \cdot V_{i+1,j} = 0 \quad (51)$$

L'avantage de cette approche est multiple :

- l'orientation du réseau n'est plus nécessaire pour générer les équations,
- le nombre d'équations et d'inconnues est égal au nombre de nœuds du réseau, et donc au nombre de pixels de l'image, soit $N \times N$,
- la génération des équations est très simple à réaliser.

La matrice « A » représentant le système à résoudre est finalement constituée par la matrice d'incidence (comportant des zéros et des valeurs de résistance) avec sur la diagonale le degré (nombre d'éléments interconnectés) de chacun des nœuds du réseau.

Maintenant que nous avons réussi à établir un système linéaire à coefficients entiers, pour trouver les différents potentiels du réseau, il ne nous reste plus qu'à le résoudre. Le système s'écrit de la façon suivante :

$$Ax = b$$

où A représente la matrice des coefficients de l'équation (51), x est le vecteur $N \times N$ des potentiels de chacun des nœuds du réseau et b est le vecteur des conditions aux limites.

La matrice à inverser « A » est de très grande dimension $N^2 \times N^2$ mais elle est très majoritairement constituée de zéros. Les outils de calcul de « matrices creuses » du logiciel Matlab (sparse matrix) permettent d'optimiser considérablement le temps de calcul.

Les conditions aux limites du réseau sont données par la matrice A et par le vecteur b. On distingue classiquement deux types de conditions aux limites :

- Condition de Dirichlet : potentiels imposés aux frontières latérales du maillage
- Condition de Neumann : flux nul imposé aux frontières isolantes du maillage

Dans notre étude, ces deux types de conditions ont été utilisés. Ainsi, les calculs ont été réalisés en imposant un flux nul aux frontières inférieures et supérieures du maillage et en imposant un potentiel fixe latéralement (V_0 d'un côté et 0 de l'autre).

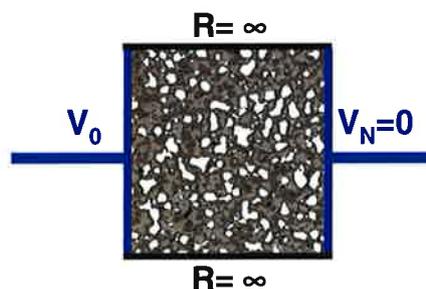


Figure 100 : Conditions aux limites imposés au réseau d'impédance en 2D (V_0 et V_N : condition de Dirichlet, $R = \infty$: condition de Neumann)

La résolution du système d'équations permet alors d'aboutir à la valeur de la résistance de l'éprouvette de taille LxL. On en déduit alors la résistivité effective du matériau analysé :

$$\rho_{\text{Cermet}} = R_{\text{éq}} \times \frac{L \times 1 \text{ pixel}}{L} = R_{\text{éq}} \times 4.28 \times 10^{-5} \quad (52)$$

Les valeurs de conductivité calculées pour les cermets disponibles sont présentées dans le Tableau 17. Il est à noter que la porosité est considérée comme une phase de résistivité infinie.

Echantillon	Fraction volumique				$\sigma_{\text{expérimentale}}$		modèle 2D (clichés MEB)	
	ferrite	NiO	Cu	Po	$\sigma_{20^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{960^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{20^{\circ}\text{C}}$	$\sigma_{960^{\circ}\text{C}}$
E195_F190	48.7%	27.9%	18.5%	4.9%	3.769	60.9	0.10	11.45
E120_F101	53.5%	22.3%	19.5%	4.7%	4.34	69.36	0.19	13.84
E194_F178	48.2%	25.5%	21.2%	5.2%	8.053	102.89	0.12	11.71
E193_F189	47.4%	24.2%	22.8%	5.6%	10.54	113.59	0.14	13.00
E166_F163	51.1%	24.7%	18.6%	5.6%	15.34	104.22	0.13	11.85
E119_F092	79.0%	6.2%	12.2%	2.6%	42.59	167.23	0.54	14.65
E369_F316	56.9%	20.8%	18.3%	3.9%	16.33	127.82	0.20	14.65
E243_F251	50.0%	21.3%	23.2%	5.5%	0.68	20.32	0.15	26.04

Tableau 17 : Conductivité électrique modélisée à partir de clichés MEB de matériaux cermet

Comme le montre la Figure 101, la simulation numérique présente une large sous-estimation systématique des valeurs obtenues à partir de clichés 2D par rapport aux mesures expérimentales. L'origine de cette sous-estimation peut être attribuée aux hypothèses stéréologiques sur lesquelles reposent une modélisation 2D. En effet, la percolation est un phénomène qui doit être considéré en volume et non pas en surface. Cette étude a donc évolué vers une approche 3D de la modélisation de la conductivité électrique.

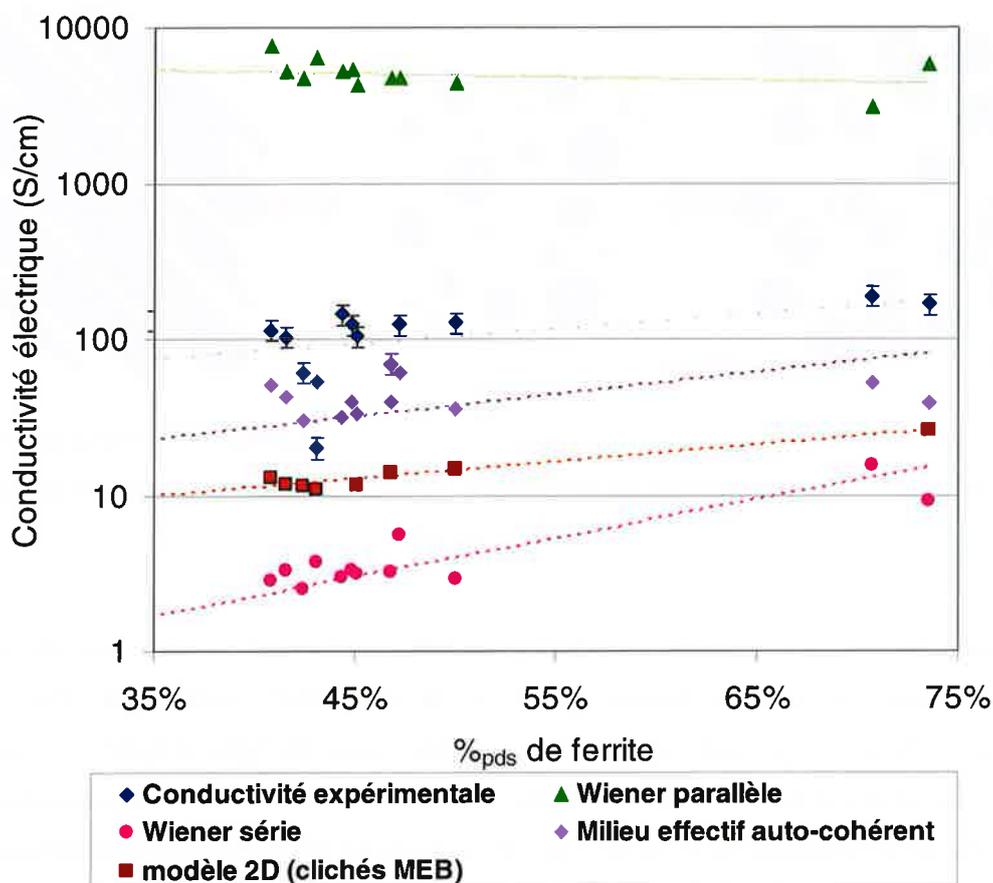
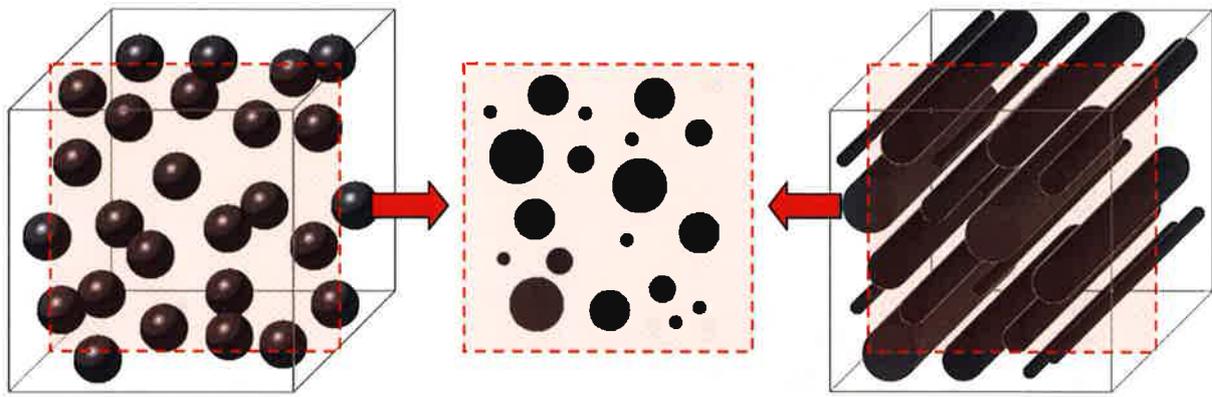


Figure 101 : Comparaison entre la conductivité électrique expérimentale, la conductivité effective estimée grâce aux modèles analytiques et la conductivité effective calculée par simulation numérique en fonction de la concentration massique en phase spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$

VI.2. Simulation 3D de la microstructure de matériaux aléatoires triphasés

Pour une coupe réalisée au sein d'un matériau (cf Figure 102), il est important de constater que la concentration surfacique d'une phase (2D) n'est pas forcément égale à sa concentration volumique (3D). Dans ce cas général, il n'est donc pas possible de remonter directement à la répartition granulométrique d'un matériau en se basant uniquement sur un cliché pris par microscopie électronique à balayage. Même en utilisant les techniques de traitement d'images, le passage d'une représentation 2D à une représentation 3D est impossible [CHA04].



Sphères de diamètres identiques

Cylindres de diamètres différents

Figure 102 : Différentes architectures 3D comportant une coupe 2D identique composée de disques de diamètres variables

Avec l'essor des moyens informatiques, l'étude de la microstructure de matériaux complexes tend à se développer grâce à la simulation numérique d'architectures tridimensionnelles. La plupart des travaux réalisés avec ce type d'approche concernent essentiellement des matériaux monophasés pour lesquels l'objectif est de visualiser en trois dimensions la morphologie et la répartition de la porosité [CHE99][KBA97][ARO00]. L'étude de matériaux hétérogènes multiphasés reste peu répandue à cause de la lourdeur générale de l'approche et n'est souvent limitée qu'à une modélisation à partir d'inclusions sphériques [EGA95]. Avant d'aborder la démarche de simulation, il est nécessaire de disposer d'architectures numériquement exploitables. La construction géométrique en trois dimensions peut être excessivement longue et fastidieuse en fonction de la complexité du modèle étudié. En effet, la discrétisation des propriétés du matériau doit être effectuée éléments par éléments. Pour des architectures de taille importante, l'utilisation du modèle devient alors difficile. Le temps de calcul est d'autant plus long que la complexité et la taille du modèle sont importantes. Ces inconvénients ont eu pour effet de limiter pendant longtemps la mise en œuvre des approches 3D, réservées aux utilisateurs de plates-formes matérielles et logicielles lourdes.

Comme le montre la Figure 103, des architectures tridimensionnelles ont été générées grâce à un algorithme de construction de microstructure simple, comportant 3 étapes successives :

- génération de la matrice parallélépipédique ;
- définition de la géométrie des particules (sphérique, ellipsoïde) ;
- insertion des particules dans la matrice.

La mise en place automatique de chacune d'elles est réalisée en générant des positions et des dimensions de particules. Cette procédure est entièrement paramétrable. Toutefois, la gestion de l'insertion doit être obligatoirement réalisée dans un ordre décroissant de taille de particules afin d'éviter de bloquer l'introduction des particules les plus volumineuses.

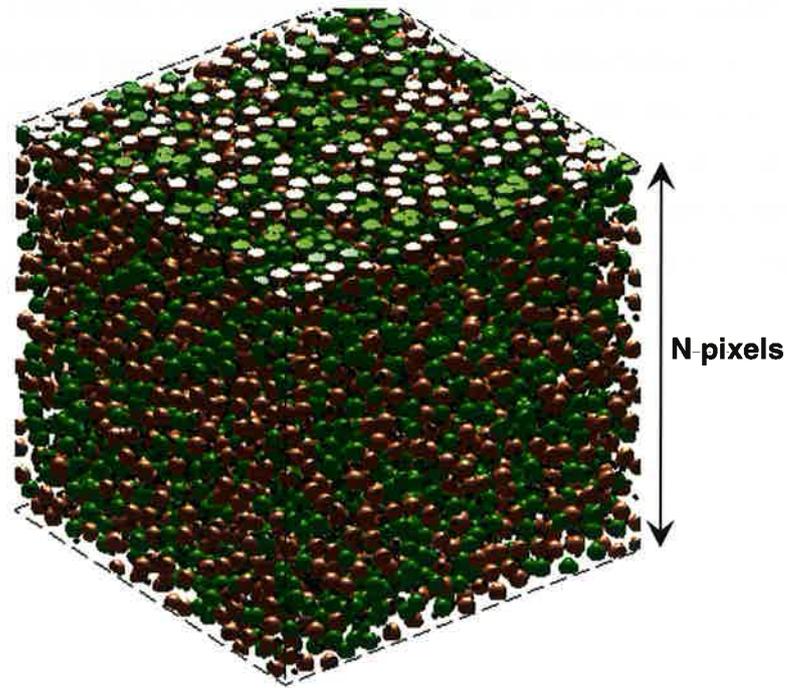


Figure 103 : Simulation d'une architecture cermet en 3D

L'architecture comporte un maillage volumique simple de type "briques". L'affectation des propriétés électriques de chacune des phases ne s'effectue pas élément par élément, mais directement sur les entités géométriques (matrice et chaque inclusion).

La taille de la « matrice creuse » à inverser passant d'environ N^4 à N^6 , les temps de calcul sont multipliés en moyenne par 100 (entre 30 minutes et 3 heures selon la complexité des structures) par rapport à la modélisation d'une coupe 2D. La taille de l'éprouvette simulée a été limitée à 150x150x150 pixels.

Pour résumer, la partie originale de ce travail est due en grande partie à la simulation numérique du comportement d'architectures 3D élaborées. Cette approche apporte des possibilités assez larges de gestion d'entités géométriques (taille de phase, forme des phases, distribution granulométrique...).

VI.3. Modélisation 3D de la conductivité électrique dans des matériaux CERMET

VI.3.1. Construction d'un réseau d'impédance

Le modèle électrique choisi ainsi que l'algorithme sont très proches de ceux déjà expliqués pour la modélisation 2D. Pour la structure 3D, chaque élément unitaire (pixel) de la structure reconstituée est composé de 6 résistances électriques équivalentes connectées entre elles au cœur de l'élément de structure et connecté à l'autre extrémité à chacune des faces du cube unitaire (Figure 104). Comme dans le cas de la simulation 2D, les résistances correspondant à chaque phase sont calculées à partir de l'équation (50).

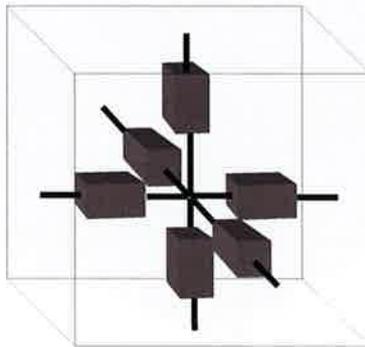


Figure 104 : Réseau de résistances d'un élément unitaire

La simulation de la conductivité électrique du matériau global est alors réalisée par calcul du potentiel en chacun des éléments de structure. Pour un calcul en volume, les conditions aux limites imposent un potentiel fixe entre deux faces opposées de l'éprouvette étudiée (cf Figure 105) et un flux de courant nul sur les quatre autres faces latérales.

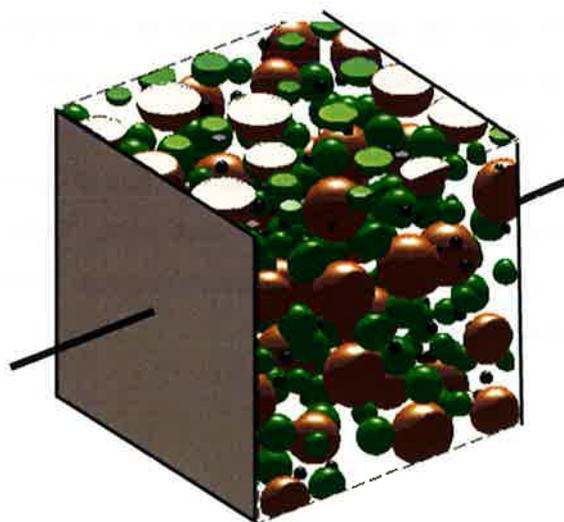


Figure 105 : Construction du réseau d'impédances en 3D

La résolution du système fournit la résistance équivalente de l'éprouvette de taille $L \times L \times L$ et nous pouvons alors en déduire la résistivité électrique à partir de l'équation (53).

$$\rho_{\text{Cermet}} = R_{\text{éq}} \times \frac{L \times L}{L} = R_{\text{éq}} \times 4.28 \times 10^{-5} \times L \quad (53)$$

VI.3.2. Confrontation des résultats expérimentaux, analytiques et numériques

Comme le montre la Figure 106, la simulation numérique 3D de la conductivité électrique a été effectuée sur des architectures simulées correspondant aux matériaux cermet dont nous avons mesuré la conductivité électrique. Les résultats obtenus par simulation numérique 3D sont globalement bien meilleurs que largement supérieurs à ceux calculés en 2D. Ainsi, le mécanisme de percolation ne peut être vraiment pris en compte que pour des architectures 3D. Dans l'état actuel de notre modèle 3D, l'évolution de la conductivité électrique 3D est assez proche de celle calculée à partir du modèle théorique de percolation d'un milieu effectif proposé par Landauer.

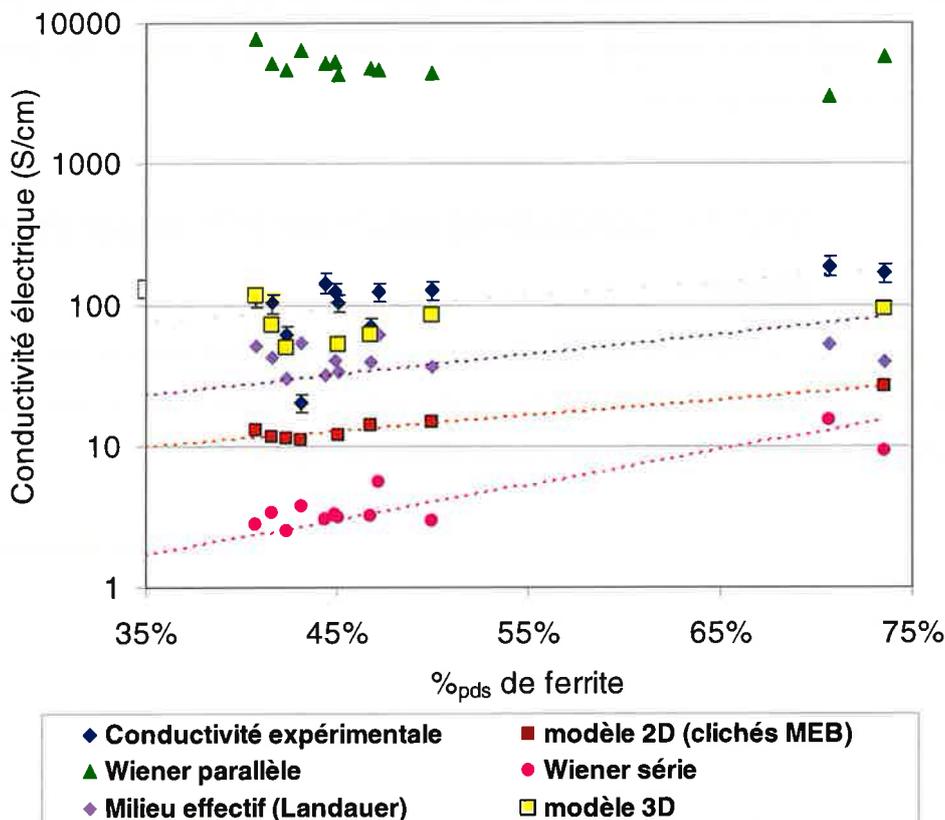


Figure 106 : Comparaison entre la conductivité électrique expérimentale, la conductivité effective estimée grâce aux modèles analytiques et la conductivité effective calculée par simulation numérique en fonction de la concentration massique en phase spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Parmi les trois approches utilisées, l'expérimentation est incontestablement un outil incontournable. Une multiplication des expériences est en général nécessaire à l'obtention de comportements fiables et représentatifs de la réalité du matériau. Cependant, la principale difficulté de cette étude repose sur le grand nombre de paramètres qui varient suivant le matériau testé. Les mesures des propriétés macroscopiques des inclusions, le taux de chaque phase et leur répartition varient d'un échantillon à l'autre et il est impossible de dégager à partir des matériaux expérimentaux une corrélation entre la conductivité électrique et les paramètres physico-chimiques. Par contre, si l'on considère une microstructure de référence, il est possible de simuler l'évolution de la conductivité électrique du cermet en fonction de la variation d'un seul de ces paramètres physico-chimiques ou microstructuraux.

VI.3.3. Influence des paramètres physico-chimiques et microstructuraux

Dans cette étude, nous n'avons pu simuler l'influence de certains paramètres physico-chimiques ou microstructuraux qui pourraient à avoir un impact sur la conductivité électrique du cermet. Les simulations ont été focalisées sur les paramètres les plus simples à évaluer, qui sont la conductivité électrique intrinsèque de chacune des phases et la proportion volumique des phases.

VI.3.3.1. Conductivité électrique intrinsèque de chaque phase

En partant du matériau cermet standard, nous avons fait évoluer les conductivités électriques de chacune de ces phases (ferrite de nickel, monoxyde et alliage cuivre/nickel). Les résultats obtenus par simulation sont reportés sur la Figure 107.

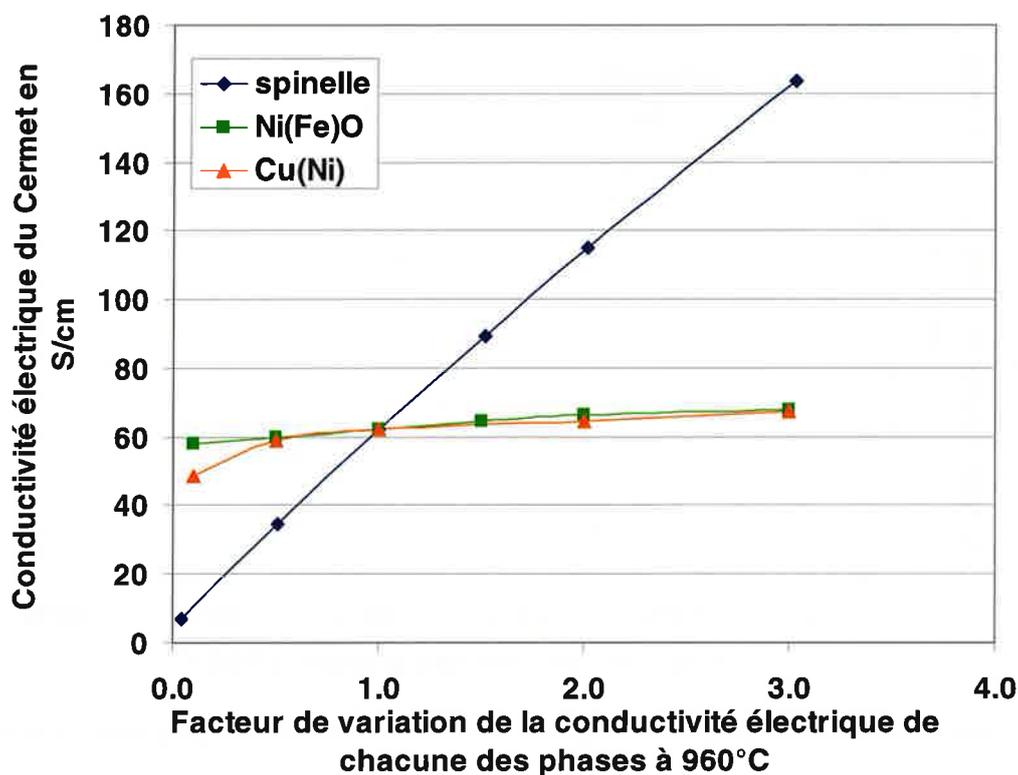


Figure 107 : Influence de la conductivité électrique de chacune des phases sur la conductivité électrique globale du matériau cermet

Le facteur de variation de la conductivité électrique représente l'écart par rapport à la conductivité électrique d'une phase présente dans un cermet connu. Pour la phase monoxyde et la phase métallique, une variation de leur conductivité électrique n'a qu'une influence limitée sur la conductivité du matériau global. Cette observation repose sur le fait que ces phases ne sont pas percolantes. En effet, une augmentation de leur conductivité électrique n'a qu'un impact local. La densité de courant augmente seulement très localement. Par contre, la phase ferrite de nickel, qui constitue la matrice du cermet, est une phase percolante et gouverne donc la conductivité électrique du matériau global. Son évolution est d'ailleurs quasiment linéaire en fonction de la conductivité électrique du ferrite.

VI.3.3.2. Proportion des phases

La Figure 108 montre le comportement électrique simulé du cermet en fonction de la proportion de phases $Ni_{1-y}Fe_yO$, Cu-Ni ou de la porosité. L'écart de proportion de phase se fait à l'avantage ou au détriment de la proportion de phase spinelle qui constitue la matrice.

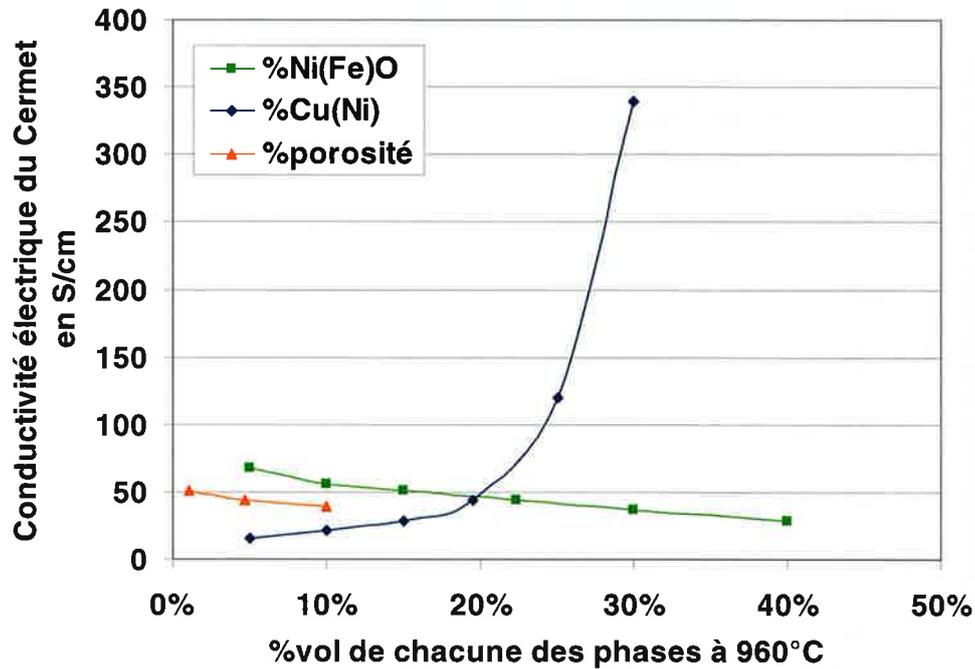


Figure 108 : Influence de la proportion de phases sur la conductivité électrique globale du matériau cermet

L'évolution de la teneur en monoxyde et du taux de porosité au profit de la matrice spinelle n'a qu'une influence modérée sur la conductivité électrique du matériau. Par contre, si l'on veut exacerber les propriétés électriques du cermet, la proportion de la phase métallique très conductrice est déterminante. On constate, qu'à partir d'un seuil (environ 23%_{vol} de Cu/Ni), la conductivité du matériau global croît exponentiellement. La phase métallique a atteint ainsi un seuil de percolation à partir duquel il se forme des ponts électriques entre les particules métalliques. Ce phénomène de percolation est fonction de la morphologie de la phase métallique. En effet, si l'on considère des particules sphériques, le seuil de percolation sera proche de 33%. Cependant, pour une microstructure de type filamentaire, la percolation peut débuter pour un taux de phase métallique beaucoup plus faible. Ce phénomène est très intéressant d'un point de vue conductivité électrique mais il est à l'inverse très défavorable vis-à-vis de l'oxydation. En effet, les chemins privilégiés d'oxydation risquent d'engendrer une dégradation prématurée du matériau. Il doit donc y avoir un compromis entre la conductivité électrique et la tenue à l'oxydation. Ainsi, suivant la morphologie de la phase métallique, le point optimum de fonctionnement à évaluer est situé autour du seuil de percolation de la phase métallique.

En conclusion de cette partie, l'utilité de la simulation numérique peut paraître discutable, étant donné qu'elle conduit à des résultats proches du modèle analytique effectif. Un de ses intérêts réside pourtant dans la possibilité d'accéder rapidement au comportement effectif d'un matériau multiphasé, contenant des inclusions de morphologies et de tailles

différentes les unes des autres. Contrairement aux modèles analytiques, inadaptés au traitement de ce genre de problèmes, la simulation numérique peut être mise en œuvre sans difficulté supplémentaire par rapport à un simple modèle numérique biphasé. Un autre avantage est que des phénomènes physiques comme la percolation électrique peuvent être mis en évidence grâce à une étude en 3 dimensions. De plus, la morphologie réelle des phases, aussi complexe soit elle, peut être reproduite de manière assez fidèle, ce qui offre des possibilités importantes en termes de prédiction de comportement. Dans le cadre de cette étude, nous avons été limités à l'utilisation d'architectures simulées à partir de géométries simples. Afin de travailler sur la microstructure réelle, il serait souhaitable de réaliser des clichés 3D par tomographie X.

Conclusions générales et perspectives

La recherche de matériaux pour l'application « anode inerte » est un enjeu important pour le monde de l'industrie de l'aluminium. Les conditions d'utilisation d'un tel matériau sont sévères et les propriétés qui lui sont demandées sont assez nombreuses. L'anode doit ainsi assurer son rôle de conducteur électrique dans le bain d'électrolyse à haute température tout en résistant aux fortes contraintes thermomécaniques et chimiques (corrosion en partie aérienne et dans le bain). L'objectif de ces travaux de thèse était d'identifier ou de développer un outil capable de prédire au mieux la conductivité électrique de matériaux prometteurs de type cermet. L'étude a été focalisée sur des cermets de matrice ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$, contenant une phase métallique Cu-Ni et une phase monoxyde de nickel $Ni_{1-y}Fe_yO$. Compte tenu de la complexité de ce type de matériaux en terme de microstructure et de composition, la démarche suivie a été la suivante :

- évaluation de la conductivité électrique de chacune des phases prise séparément,
- application des modèles analytiques de simulation de la conductivité électrique à des matériaux biphasés (ferrite de nickel/monoxyde) et aux cermets,
- mise en œuvre d'un réseau d'impédance permettant d'évaluer par la méthode des différences finies la conductivité électrique à partir de micrographies de cermets puis d'architectures à trois dimensions représentant la microstructure de cermets.

Les données de la bibliographie concernant la conductivité électrique des phases oxydes à haute température (conditions d'utilisation des anodes : 960°C) étant peu nombreuses, il a été nécessaire d'étudier expérimentalement le ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et la phase monoxyde $Ni_{1-y}Fe_yO$. Seules des valeurs de conductivité électrique ont été obtenues dans la littérature pour la phase métallique cuivre/nickel. Les phases oxydes $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et $Ni_{1-y}Fe_yO$ ont donc fait l'objet d'une étude visant à compléter nos connaissances.

La phase spinelle $Ni_xFe_{3-x}O_4$, étant l'élément constituant la matrice du cermet, elle a un rôle important dans la conduction électrique du matériau global. La caractérisation de différentes compositions de ferrite de nickel a permis de corréliser leur répartition cationique à

leur conductivité électrique. Le transport de charges est ainsi assuré par le phénomène de saut de polaron entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en sites octaédriques. Ce mécanisme a pu être validé expérimentalement pour les ferrites de nickel de composition $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,45 < x < 0,9$) de l'ambiante jusqu'à 960°C .

Concernant la phase monoxyde $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$, l'insertion de fer dans le réseau cristallin n'est pas thermodynamiquement possible à température ambiante. La synthèse de ce type de composé a donc nécessité des conditions d'élaboration particulières afin d'obtenir des matériaux métastables à 25°C . Les mesures expérimentales réalisées sur des échantillons ont permis d'aboutir à une corrélation entre la conductivité électrique et la teneur en fer dans le monoxyde de nickel.

Les données de conductivité électrique ainsi accumulées ont alimenté les modèles analytiques de la littérature. Pour comparer et valider ces modèles, nous avons travaillé sur des systèmes à deux constituants. Les résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux biphasés $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ se situent au voisinage de la borne supérieure du modèle de Hashin & Shtrikman, quelle que soit la proportion des deux phases. Pour les cermets, les modèles analytiques ne permettent pas de donner une approximation satisfaisante de la conductivité électrique réelle. Pour ce type de matériau à microstructure complexe, la simulation numérique nous a paru mieux adaptée au problème.

Dans une approche de calcul numérique par différences finies, une sous-estimation des valeurs obtenues en utilisant une approche 2D par rapport à celles obtenues expérimentalement est systématiquement constatée. L'origine de cet écart semble être liée au manque de représentativité des coupes 2D vis-à-vis de la microstructure 3D. Les relations stéréologiques ne permettent pas de mettre en évidence des structures de type filamenteuses qui engendreraient la percolation d'une des phases conductrices. Ainsi, la forte dépendance des propriétés physiques vis à vis de la microstructure qui est souvent complexe pour de tels matériaux, peut conduire à des évolutions atypiques du comportement électrique en fonction de la température. Compte tenu du manque de données sur la microstructure 3D réelle de nos cermets, un modèle numérique a été construit afin de permettre la génération d'architectures 3D composées de sphères monodisperses et tenant compte des relations stéréologiques utilisées en analyse d'images. Ce travail a permis de mettre au point des architectures tridimensionnelles exploitables par notre modèle de conductivité. Les simulations réalisées sur ces microstructures simplifiées permettent dans certains cas de mieux approcher le comportement électrique de ces matériaux multiphasés complexes. Bien que la conductivité électrique ainsi calculée soit sous-estimée, les résultats restent relativement proches de ceux obtenus expérimentalement. L'optimisation du modèle

reste à poursuivre mais cette simulation numérique semble être un outil intéressant de prédiction de la conductivité électrique et de différents paramètres tels que la composition des phases et leur répartition spatiale. Ce travail a été focalisé sur un type de cermet triphasé mais le modèle développé pourrait être appliqué au cas d'autres matériaux multi-constituants en prenant en compte leurs propriétés électriques respectives.

Bibliographie

- [AAC] Association de l'aluminium du Canada, *La réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans les processus d'extraction de l'aluminium*, Innovation au Canada
- [ALC04] Alcoa Inc, *De-coupling business growth from carbon emissions*, Opportunities in Industry Pew Center on Global Climate Change / National Commission on Energy Policy (2004)
- [ALC05] Alcan Inc, Bilan mondial de l'aluminium de première fusion, Rapport annuel 2005
- [ALD74] H.Alder, *Procédé d'électrolyse en bain fondu avec des électrodes bipolaires*, Brevet FR 2 247 549, ALUSUISSE (1974)
- [ALD76] H.Alder, *Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bi-polar electrodes*, ALUSUISSE, Brevet US 3 930 967 (1976)
- [ALL98] J.L.Allard, SNC-Lavalin Environment Inc., *The role of inert anode in the aluminium industry and its impact on greenhouse gas emission and other pollutants*, Inert Anod Roadmap (1998)
- [AUG93] C.O.Augustin, L.K.Srinivasan, K.S.Srinivasan, *Inert anodes for environmentally clean production of aluminium – part I*, Bulletin of Electrochemistry 9, p502-503 (1993)
- [AUS69] I.G.Austin, N.F.Mott, *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*, Advances in Physics 18 n°71 (1969)
- [BAI00] J.P.Baïlon, J.M.Dorlot, *Des Matériaux*, 3^{ème} édition, Presse internationale Polytechnique (2000)
- [BAK97] K.Bakker, *Using the Finite Element Method to Compute the Influence of Complex Porosity and Inclusion Structures on the Thermal and Electrical Conductivity*, International Journal of Heat and Mass Transfer Vol.40, N°15, p.3503-3511 (1997)
- [BAS98] K.Basset, B.Domenichini, J.Merle, P.Perriat, S.Bourgeois, *Surface composition analysis during the oxidation of ferrites : A necessity*, The European Physical Journal Applied Physics 4, p157-159 (1998)
- [BER90] M.Bertin, J.P.Faroux, J.Renault, *Electromagnétisme Tome 4*, Dunod (1990)
- [BER98] F.J.Berry, S.Skinner, M.F.Thomas, *Fe-57 Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe₃O₄*, Journal of Physics : Condensed Matter 10, p215-220 (1998)

- [BLU57] S.L.Blum, J.E.Zneimer, *Physical and electrical properties of a nickel ferrite as affected by compositional changes*", Journal of American Ceramic Society 40, N°6, p.208-211 (1957)
- [BOU05] K.Boumert, T.Herzog, J.Persshing, *Climate data : a sectoral perspective*, World Ressources Institute, www.pewclimate.org (2005)
- [BOU93] L.Bouet, *Poudres fines et couches minces de ferrites spinelles substitués (Molybdène/Cobalt/Manganèse): Elaboration, propriétés structurales, magnétiques et magnéto-optiques*, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (1993)
- [BRA95] V.A.M.Brabers, *Progress in spinel ferrite research*, Handbook of Magnetic Materials vol8, Edition Elsevier Science (1995)
- [BRO57] S.R.Broadbent, J.M.Hammersley, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 53, p629 (1957)
- [BRU35] D.A.G.Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. : Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Annalen Der Physik vol 5, p636-664 (1935)
- [CAR88] W. Carrillo-Cabrera, JB. Wagner, *The effect of high temperature pre-annealing on the electrical conductivity of polycrystalline nickel oxide at intermediate temperature*, Solid State Ionics 28-30, p1396-1401 (1988)
- [CAS05] L.Cassayre, *Mécanisme de dégradation électrochimique de matériaux d'anodes pour l'électrolyse de l'aluminium*, thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2005)
- [CDD06] Caisse des Dépôts, *Marché du CO₂ : pour quoi faire ?*, Mission climat n°6 (2006)
- [CHA01] L.Charpenay, *Mesure de conductivité électrique – Rapport Pechiney CRV n°4317* (2001)
- [CHA04] J.M.Chaix, *Passage 2D-3D importance et nécessité*, Colloque imagerie 3D Science des Matériaux SF2M (2004)
- [CHA06] R.Chase (International Aluminium Institute), *The Aluminium Industry's Sustainability Programme*, Implementing the OECD Environmental Strategy Meeting (2006)
- [CHI01] C.N.Chinnasamy, A.Narayanasamy, N.Ponpandian, K.Chattopadhyay, K.Shinoda, B.Jeyadevan, K.Tohji, K.Nakatsuka, T.Furubayashi, I.Nakatani, *Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄*, Physical Review B 63 (2001)
- [CHO70] J.S.Choi, K.H.Yoon, *Electrical Conductivity of the Nickel Oxide- α Ferric Oxide System*, The Journal of Physical Chemistry 74, N°5, p.1095-1098 (1970)
- [CLA04] A.Clauss, *Rapport interne n°1, LTPCM – Alcan* (2004)
- [COE71] J.M.D.Coey, *Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites*, Physical Review Letters 27, p 1140-1142 (1971)
- [COL94] P.G.Collishaw, J.R.G.Evans, *An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials*, Journal of Materials Science 29, p2261-2273 (1994)

- [CON05] C.Condolf, *Elaboration d'un cermet conducteur électrique à haute température*, Thèse de l'INPG de Grenoble (2005)
- [COR04] S.Corso, *Elaboration et caractérisation de céramiques à base de ferrites de nickel – Etude de leurs propriétés en vue de la conception d'anodes inertes de type oxydes ou cermets destinées à l'électrolyse de l'aluminium*, thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2004)
- [DEG79] E.De Grave, A.Govaert, D.Chambaere, G.Robbrecht, *A Mössbauer effect study of $MgFe_2O_4$* , Physica B 96, p103-110 (1979)
- [DEN02] V.De Nora, *How to find an inert anode for aluminium cells*, Moltech Systems limited, Molten Salts n°77, Molten Salts Conference, Oxford (2002)
- [DEP94] C.Deportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, JL.Souquet, *Electrochimie des solides*, Collection Grenoble Sciences, Presses universitaires de Grenoble (1994)
- [DEY94] D.De Young, *Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts*, Light Metals, p209-309 (1986)
- [DIC02] Direction générale des industries de la fabrication Industrie Canada, *L'industrie de l'aluminium de première fusion*, Rapport sur l'analyse et la modélisation de l'incidence des mesures de réduction des émissions de gaz à effet de serre sur la compétitivité des industries canadiennes (2002)
- [DOM93] B.Domenichini, *Etude de la réactivité vis-à-vis de l'oxygène des ferrites de molybdène de formule $Fe_{3-x}Mo_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) en relation avec la distribution des cations dans la structure spinelle*, Thèse de l'Université de Bourgogne (1993)
- [DOM94] B.Domennichini, D.Aymes, P.Perriat, B.Gillot, *Evidence of a hopping mechanism between Mo^{3+} and Mo^{4+} octahedral cations in molybdenum spinel ferrites*, Materials Chemistry and Physics 39, p80-84 (1994)
- [DOR03] A.C.Doriguetto, N.G.Fernandes, A.I.C.persiano, E.Nunes Filho, J.M.Grenèche, J.D.Fabris, *Characterization of a natural magnetite*, Physics and Chemistry of Minerals 30, p249-255 (2003)
- [DOR90] J.L.Dormann, M.Nogues, *Magnetic structures in substituted ferrites*, Journal of Physics : Condensed Matter 2, p1223-1237 (1990)
- [DUP04] M.Dupreux, Science des matériaux, Edition Dunod (2004)
- [DUR81] J.J.Duruz, J.P.Derivaz, *Cermet anode electrowining metals from fused salts*, DIAMOND SHAMROCK, Brevet US 4 397 729 (1981)
- [EDW01] L.Edwards, N.Richards, H.Kvande, *Inert anodes and other new Al technologies – Benefits, challenges and impact on present technology*, JOM (2001)
- [ERC06] Energy Research Company, *Inert anode for the primary aluminium industry*, www.erc-co.com (2006)

- [EVA69] B.J.Evans, S.S.Hafner, *⁵⁷Fe hyperfine fields in magnetite*, Journal of Applied Physics 40, p1411-1413 (1969)
- [FER58] G.A.Ferguson, Jr&M.Haas, *Magnetic structure and vacancy distribution in γ -Fe₂O₃ by neutron diffraction*, Physical Review 112, p1130-1131 (1958)
- [FRO54] H.Fröhlich, *Electrons in lattice fields*, Advances in Physics 3, p325-361 (1954)
- [GAR95] E.J.Garboczi, A.R.Day, *An Algorithm for Computing the Effective Linear Elastic Properties of Heterogeneous Materials : 3-D Results for Composites with Equal Poisson's Ratios*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids vol.43, p.1349-1362 (1995)
- [GIL58] M.A.Gilleo, S.Geller, *Magnetic and crystallographic properties. of substituted yttrium-iron garnet*, Physical Review 110, p73-78 (1958)
- [GIL97] B.Gillot, V.Nivoix, E.Kester, O.Nusillard, C.Villette, P.Tailhades, A.Rousset, *Reactivity toward oxygen and cation distribution in copper-manganese ferrite spinels fine powder*, Materials Chemistry and Physics 48, p111-118 (1997)
- [GIL99] B.Gillot, J.Lorimier, F.Bernard, V.Nivoix, S.Douard, P.Tailhades, *Thermal behavior and cation distribution in nanosized Mo-Co ferrite spinels $Mo_{0.5}Co_yFe_{2.5-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) studied by DTG, FT-IR and DC conductivity*, Materials Chemistry and Physics 61, p199-206 (1999)
- [GRE03] J.M.Grenêche, *Structural and magnetic properties of nanostructured oxides investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry*, Hyperfine Interactions 148/149, p79-89 (2003)
- [GRJ82] K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiasovsky, J.Thonstad, *Aluminium electrolysis, fundamentals of the Hall-Héroult process*, 2nd edition, Aluminium Verlag (1982)
- [HAS62a] Z.Hashin, S.Shtrikman, *A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials*, Journal of Applied Physics vol 33, p3125-3131 (1962)
- [HAS62b] Z.Hashin, S.Shtrikman, *On Some Variational Principles in Anisotropic and Nonhomogeneous Elasticity*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids vol 10, p335-342 (1962)
- [HAS63] Z. Hashin, S. Shtrikman, *A Variational Approach to the Theory of the Elastic Behavior of Multiphase Materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids vol 11, p127-140 (1963)
- [HER99] C.T.Herakovich, S.C.Baxter, *Influence of Pore Geometry on the Effective Response of Porous Media*, Journal of Materials Science vol.34, N°7, p.1595-1609 (1999)
- [IAI06] International Aluminium Institute, www.world-aluminium.org (2006)

- [KES] E.Kester, B.Gillot, P.Perriat, C.Villette, P.Tailhades, A.Rousset, *Valence states of copper and cation distribution in submicron copper ferrite spinels $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)*, Journal de physique. IV, p261-262 (1997)
- [KLE76] H.Klein, H.Lehmann, B.Marincek, K.J.Leers, W.Schmidt-Hatting, *Contribution au développement des céramiques à conduction ionique pour l'électrolyse de l'aluminium en fusion – 2^{ème} partie*, Tonindustrie Zeitung 100 (6), p225-234 (1976)
- [KRO64] F.A.Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland publishing company (1964)
- [KUN69] W.Kündig, R.S.Hargrove, *Electron hopping in magnetite*, Solid State Communications 7, p223-227 (1969)
- [KUZ03] E.Kuzmann, S.Nagy, A.Vertes, *Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples*, Pure and Applied Chemistry 75, N°6, p801-858 (2003)
- [KVA01] H.Kvande, W.E.Haupin, *Inert anodes for Al smelters: Energy balances and environmental impact*, JOM (2001)
- [LAN52] R.Landauer, *The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures*, Journal of Applied Physics 21, p779-784 (1952)
- [LON84] G.J.Long, *Basic Concepts of Mössbauer Spectroscopy*, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol.1, p7-26 (1984)
- [LOR00] O.A.Lorentsen, *Behaviour of nickel, iron and copper by application of inert anodes in aluminium production*, Thesis of Norwegian University of Science and Technology (2000)
- [MAR06] J.Marks, *Perspectives on the aluminium industry*, Expert Group in conjunction with the OECD Global Forum on Sustainable Development (2006)
- [MAX04] J.C.Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford University Press, p361-373 (1904)
- [MCL87] A.D.McLeod, J.M.Lihhrman, J.S.Haggerty, D.R.Sadoway, *Selection and testing of inert anode materials for Hall cell*, Light Metals, p357-365 (1987)
- [MEU79] J. Meunier, *Mécanisme de l'interaction oxygène-oxyde de nickel : Etude de la conductivité électrique et des effets thermiques*, Thèse d'Etat, Grenoble (1979)
- [MFE05] Ministère Français de l'Environnement, Climat, Rapport du gouvernement français sur le sommet du G8, Gleneagles (2005)
- [MOT36] N.F.Mott and H.Jones, *Metals and Alloys*, Edition Oxford University Press (1936)
- [MOT64] N.F.Mott, *Electrons in Transition Metals*, Advances in Physics 13, p325-422 (1964)
- [MUR87] E.Murad, J.H.Johnston, *Iron oxides and oxyhydroxides*, Long GL (ed), Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, p507-582 (1987)

- [NAV67] A.Navrotsky, O.J.Kleppa, *The thermodynamics of cation distribution in simple spinels*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 29, p2701-2714 (1967)
- [NEE48] L.Néel, *Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*, Annales de Physique, 12^{ème} série, tome3, p137-198 (1948)
- [NEE49] L.Néel, *Preuves expérimentales du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme*, Annales de l'Institut Fourier, tome 1, p163-183 (1949)
- [NIC70] P.Nicolau, I.Bunget, M.Rosenberg, I.Belciu, *Transport properties of iron-nickel ferrites*, IBM Journal of Research and Development, p248-250 (1970)
- [ONE83] H.C.S.O'Neill, A.Navrotsky, *Simple spinels : crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution*, American Mineralogist, 68, p181-194 (1983)
- [ONE84] H.C.S.O'Neill, A.Navrotsky, *Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions*, American Mineralogist, 69, p733-753 (1984)
- [PER97] P.Perriat, B.Gillot, D.Aymes, *Oxidation and reduction reactions in spinel oxides : influence upon some physical properties*, Journal de physique. IV, p43-46 (1997)
- [PIC02] V.Picot, *Etude de mise en forme, du déliantage et du frittage de pièces de forme complexe à base de cermets, microstructure à crû et microstructure du produit fritté*, Rapport de DRT Pechiney n°4400 (2002)
- [POI65] P.Poix, *Sur une méthode de détermination des distances cation-oxygènes dans les oxydes mixtes à structure spinelle, application des valeurs à quelques cas particuliers*, Bull.Soc. Chim. Fr. 5, p1085 (1965)
- [POI69] P.Poix, *Determination of cation-oxygen distances in mixed oxides with spinel structure - application of the data to certain special examples*, Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris 268, p1139 (1969)
- [POI75] P.Poix, F.Basile, C.Djeda Mariadassou, Annales de chimie 3, p159-162 (1975)
- [PON02] N.Ponpandian, P.Balaya, A.Narayanasamy, *Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel*, Journal of Physics : Condensed Matter 14, p3221-3237 (2002)
- [RAM94] A.A.Ramadan, R.D.Gould, A.Ashour, *On the Van Der Pauw method of resistivity measurements*, Thin Solid Films 239, p272-275 (1994)
- [RAY82] S.P.Ray, *Metal composition for inert electrode*, ALCOA, Brevet FR 2 493 879 (1982)
- [RAY84] S.P.Ray, R.A.Rapp, *Composition suitable for inert electrode*, ALCOA, Brevet US 4 455 211 (1984)
- [RAY92] L.Rayleigh, *On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium*, Philosophical Magazine vol34, p481-507 (1892)
- [REG85] J.R.Regnard, *Méthode spectroscopique appliqué aux minéraux : L'effet Mössbauer* (1985)
- [REP05] Repères n°37, *Le système européen d'échange des émissions de CO₂* (2005)

- [REZ72] N.Rezlescu, E.Cuciureanu, C.Ioan, E.Luca, *Time variation of the electrical conductivity in spinels ferrites*, Phys. Stat. Sol. 11, p351-359 (1972)
- [REZ99] N.Rezlescu, E.Rezlescu, P.D.Popa, L.Rezlescu, *On the time variation of the electrical conductivity in some spinels magnetic ceramics*, 10th International Symposium on Electrets, p601-604 (1999)
- [RHE75] S.K.Rhee, *Porosity – Thermal Conductivity Correlations for Ceramic Materials*, Materials Science and Engineering 20, p89-93 (1975)
- [RIC87] D.L.Ricoult, H.Schmalzried, *Electrical conductivity of iron-doped NiO single crystal at equilibrium and during internal oxidation*, Journal of the American Ceramic Society Vol. 70 Issue 9, p669-674 (1987)
- [RIO05] F.Riout, *Cinétique et mécanisme de corrosion sèche d'un cermet*, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne (2005)
- [ROB66] J.M.Robertson, A.J.Pointon, *The cation distribution in nickel ferrite*, Solid State Communications 4, p257-259 (1966)
- [ROB00] A.P.Roberts, E.J.Garboczi, *Elastic Properties of Model Porous Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society vol83, N°12, p.3041-3048 (2000)
- [SAD01] R.Sadoway, *Inert anodes for the Hall-Héroult cell: The ultimate materials challenge*, JOM (2001)
- [SAW69a] G.A.Sawatzky, F.Vander Woude, A.H.Morrish, *Mössbauer study of several ferromagnetic spinels*, Physical Review 187, p747-757 (1969)
- [SAW69b] G.A.Sawatzky, F.Van Der Woude, A.H.Morrish, *Recoilless-fraction ratios for Fe⁵⁷ in octahedral and tetrahedral sites of spinel and a garnet*, Physical Review 183, p383-386 (1969)
- [SAX02] L.Saxod. *Frittage et maîtrise des microstructures de matériaux céramiques biphasés à base de ferrite de nickel et d'oxyde de nickel*, Rapport de stage Pechiney n°4381 (2002)
- [SCH83] K.Schröder, *CRC Handbook of Electrical Resistivity of Binary Metallic Alloys*, Edition CRC Press (1983)
- [SEC70] D.R.Secrist and H.L.Turk, *Electrical properties of high-density iron-deficient nickel-zinc ferrites*, Journal of the American Ceramic Society 53 N°12, p683-686 (1970).
- [SEP00] V.Sepelak, D.Baabe, K.D.Becker, *Mechanically induced cation redistribution and spin canting in nickel ferrite*, Journal of Materials Synthesis and Processing 8, p333-337 (2000)
- [SEP03] V.Sepelak, D.Baabe, D.Mienert, D.Schultze, F.Krumeich, F.J.Litterst, K.D.Becker, *Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 257, p377-386 (2003)

- [SHA76] R.D.Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica* A32, p176-179 (1976)
- [SMI67] C.J.Smithells, *Metals Reference Book vol 3*, Edition Butterworths (1967)
- [SOR81] OT.Sorensen, *Non-stoichiometric oxides*, Materials science series, Edition Academic press (1981)
- [SRI79] C.M.Srivastava, G.Srinivasan, N.G.Nanadikar, *Exchange constants in spinel ferrites*, *Physical Review B* 19, p499-508 (1979)
- [STA00] D.M.Staicu, *Conductivité thermique des combustibles nucléaires hétérogènes*, Thèse INSA Lyon (2000)
- [TAI97] P.Tailhades, B.Gillot, A.Rousset, *Mixed-valence defect ferrites: a new family of fine powders and thin films of spinel ferrites*, *Journal de physique. IV*, p249-252 (1997)
- [TAI99] P.Tailhades, *Original spinel ferrites for new mass storage media, Nano-crystalline and thin film magnetic oxides*, I.Nedkov & M.Ausloos, Kluwer Academic Publishers, p3-26 (1999)
- [TIA04] Z.Tian, Y.Lai, J.Li, G.Zhang, Y.Liu, *Electrical resistivity of NiFe₂O₄ ceramic and NiFe₂O₄ based cermets*, *Trans. Nonferrous Met Soc China* 14 n°3, p421-425 (2004)
- [TRI78] M.C.Trinel-Dufour, Z.Derriche, P.Perrot, *Solubilité du protoxyde de fer dans l'oxyde de nickel à 1273K*, *Compte-Rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 287, p273-275 (1978)
- [TSU97] K.Tsukimura, S.Sasaki, N.Kimizuka, *Cation distributions in nickel ferrites*, *Japan Journal of Applied Physics* 36, p3609-3612 (1997)
- [UEN88] T.M.Uen, F.H.Yang, *Critical slowing down of the spin relaxation and center shift anomaly in NiFe₂O₄: Observed with Mössbauer spectroscopy*, *Japanese Journal of Applied Physics* 27, p955-961 (1988)
- [USC03] U.S. Climate Change Technology Program, *Technology options for the near and long term*, p183-184 (2003)
- [VAN58] L.J.Van Der Pauw, *A method of measuring specific resistivity an Hall effect of discs of arbitrary shape*, *Philips research repots* 13, p1-9 (1958)
- [VER39] E.J.W.Verwey, *Electronic conduction of magnetite Fe₃O₄ and its transition point at low temperature*, *Nature* 144, p327-327 (1939)
- [VER41] E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, *Electronic conductivity and transition point of magnetite*, *Physica* 8, p979-987 (1941)
- [VER47] E.J.W.Verwey, E.L.Heilmann, *Physical properties and cations arrangement of oxides with spinel structures*, *Journal of Chemical Physics* 15, p174-180 (1947)

- [VIA01] N.Viart, G.Pourroy, J.M.Grenêche, *Study of metal-ferrite composites : complementary use of ^{57}Fe Mössbauer spectrometry, X-diffraction and TG analysis*, The European Physical Journal Applied Physics 18, p33-40 (2002)
- [VIR02] J.P.Viricelle, C.Pijolat, *Etude de la conductivité électrique à chaud de matériaux cermet*, Rapport d'avancement de mars 2002 – Projet KOALA (2002)
- [WEY86] J.D.Weyand, D.H.De Young, S.P.Ray, G.P.Tracy, F.W.Baker, *Inert anodes for aluminium smelting – Final report*, Alcoa Technical Center (1986)
- [WHA84] T.E.Whall, K.K.Yeung, Y.G.Proykova, *The electrical conductivity and thermoelectric power of nickel ferrous ferrite*, Philosophical Magazine B, vol 50 n°6, p689-707 (1984)
- [WIE12] O. Wiener, *Abhandlungen der Mathematisch-Physischen Klasse der Koniglichen Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften*, Akademie des Wissenschaften vol.32, p.509 (1912)
- [WIN93] C.F.Windisch, D.M.Strachan, C.H.Henager, T.R.Alcorn, A.T.Taberaux, N.E.Richards, *Materials characterization of cermet anodes tested in pilot cell*, Light Metals, p445-454 (1993)
- [WOO97] S.Wook Paik, W.Tae Kim, S.Ho Lee, *A crystallographic and Mössbauer spectroscopic study of $(\text{Fe,Ni,Al})_{3-x}\text{O}_4$ spinel ferrite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 169 (1997)
- [XU04] Y.Xu, K.Yagi, Automatic FEM model generation for evaluating thermal conductivity of composite with random materials arrangement, Computational Materials Science 30, p242-250 (2004)
- [ZIE01] M.Ziese, M.J.Thornton, Materials for spin electronics: J.M.D.Coe in Spin Electronics, Edition Springer, p277-297 (2001)

Annexes

Annexe 1 : Semi-conducteurs extrinsèques

La présence d'impuretés, ou de défauts, dans le réseau cristallin entraîne la création de niveaux d'énergies intermédiaires dans la bande interdite, ce qui va favoriser les transferts d'électrons entre les bandes.

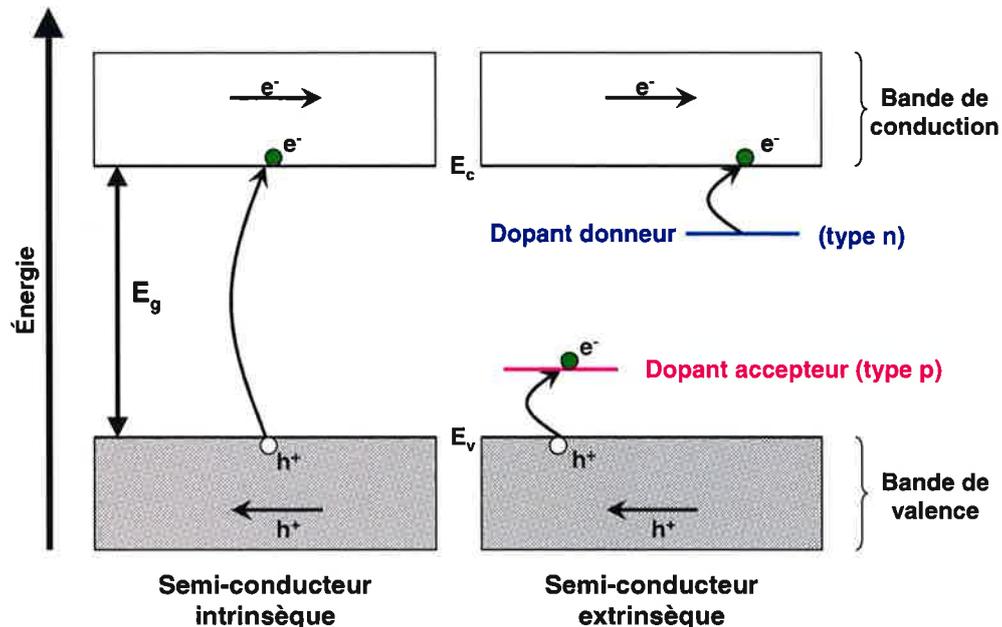
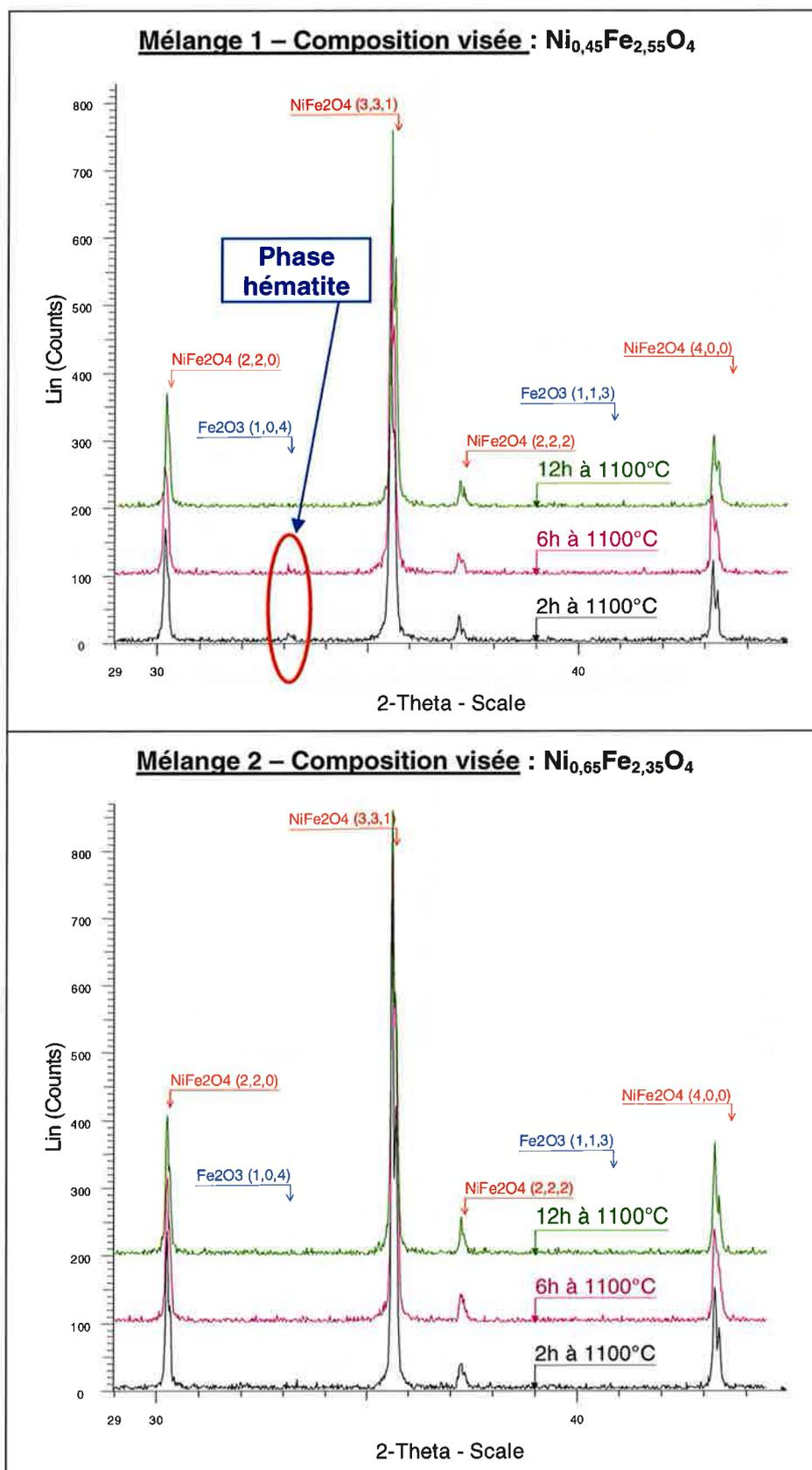
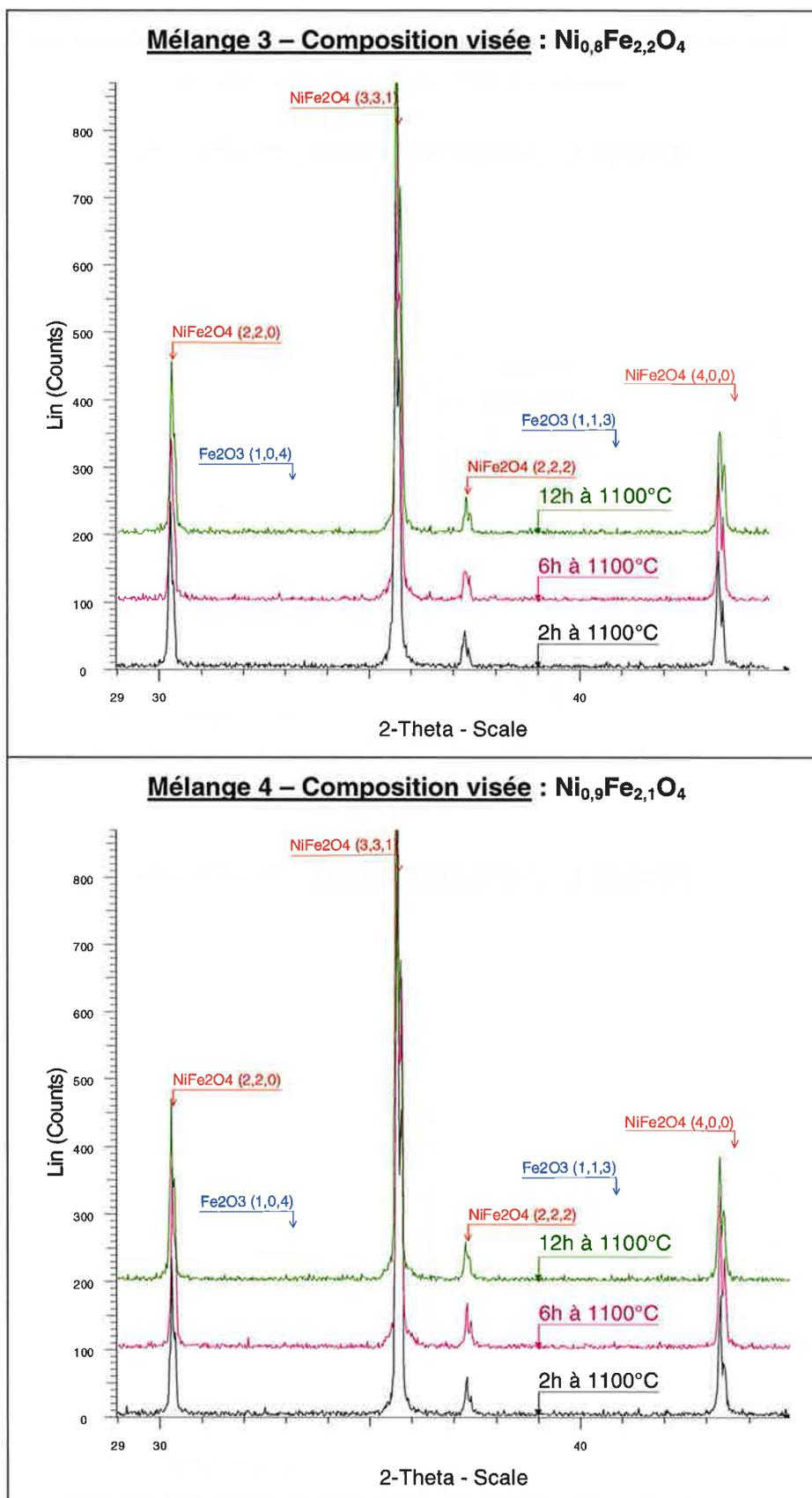


Schéma des bandes d'énergie électronique dans les semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

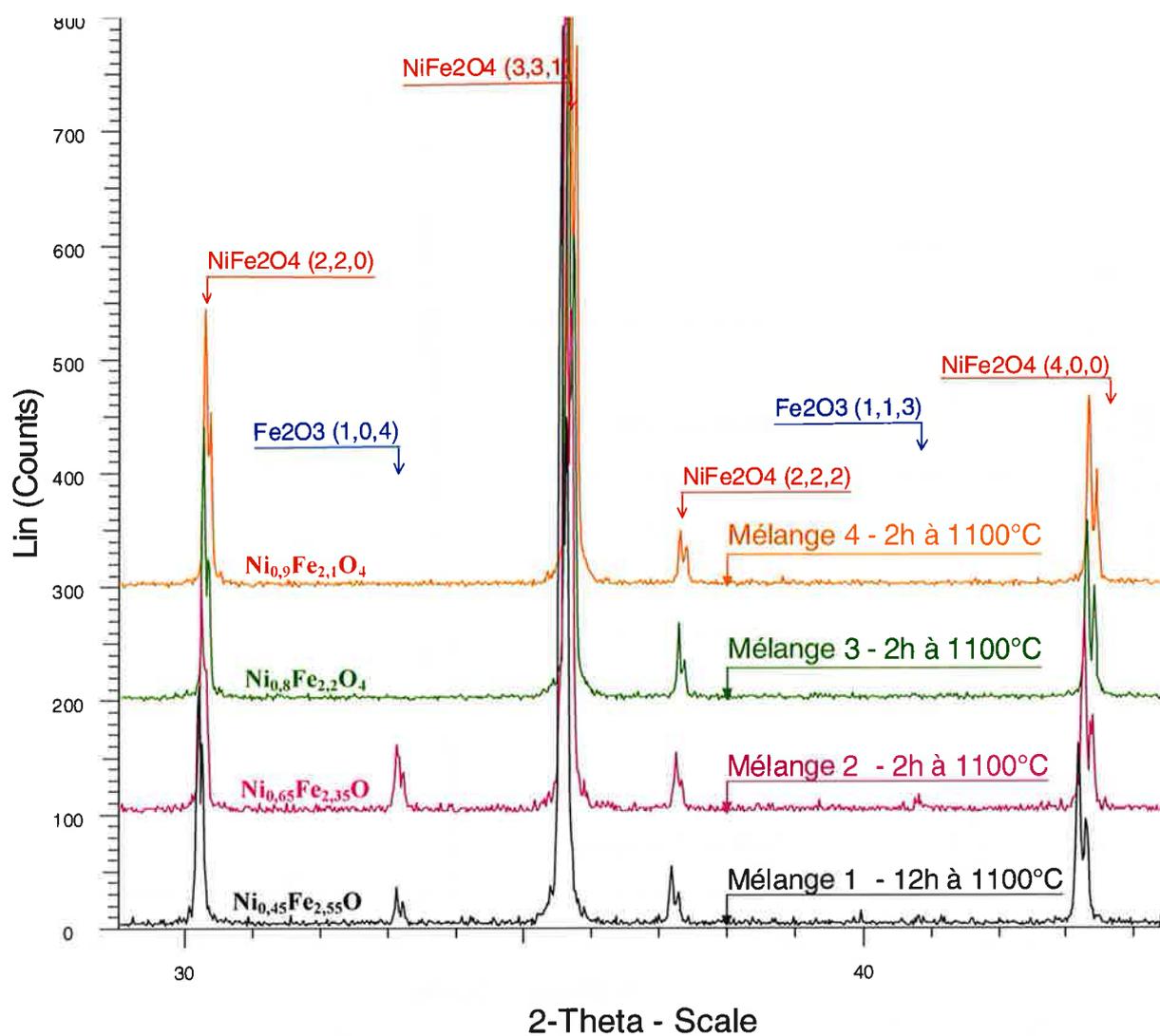
Comme le montre la figure précédente, dans le cas de l'introduction d'un élément donneur, celui-ci dispose d'un excès d'électrons qu'il cède à la bande de conduction proche de ces niveaux d'énergie. Les porteurs de charge assurant la conduction sont alors majoritairement les électrons, ce qui rend le matériau semi-conducteur de type n. A l'inverse, pour un dopant accepteur, la bande de valence cède un électron à l'impureté et voit apparaître en échange un trou. La conduction est alors assurée principalement par le déplacement des trous d'électrons dans la bande de valence. Le matériau est dit, dans ce cas, semi-conducteur de type p.

**Annexe 2 : Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour différents échantillons de poudres
chamottées à 1100°C pendant 2h, 6h et 12h (1g)**

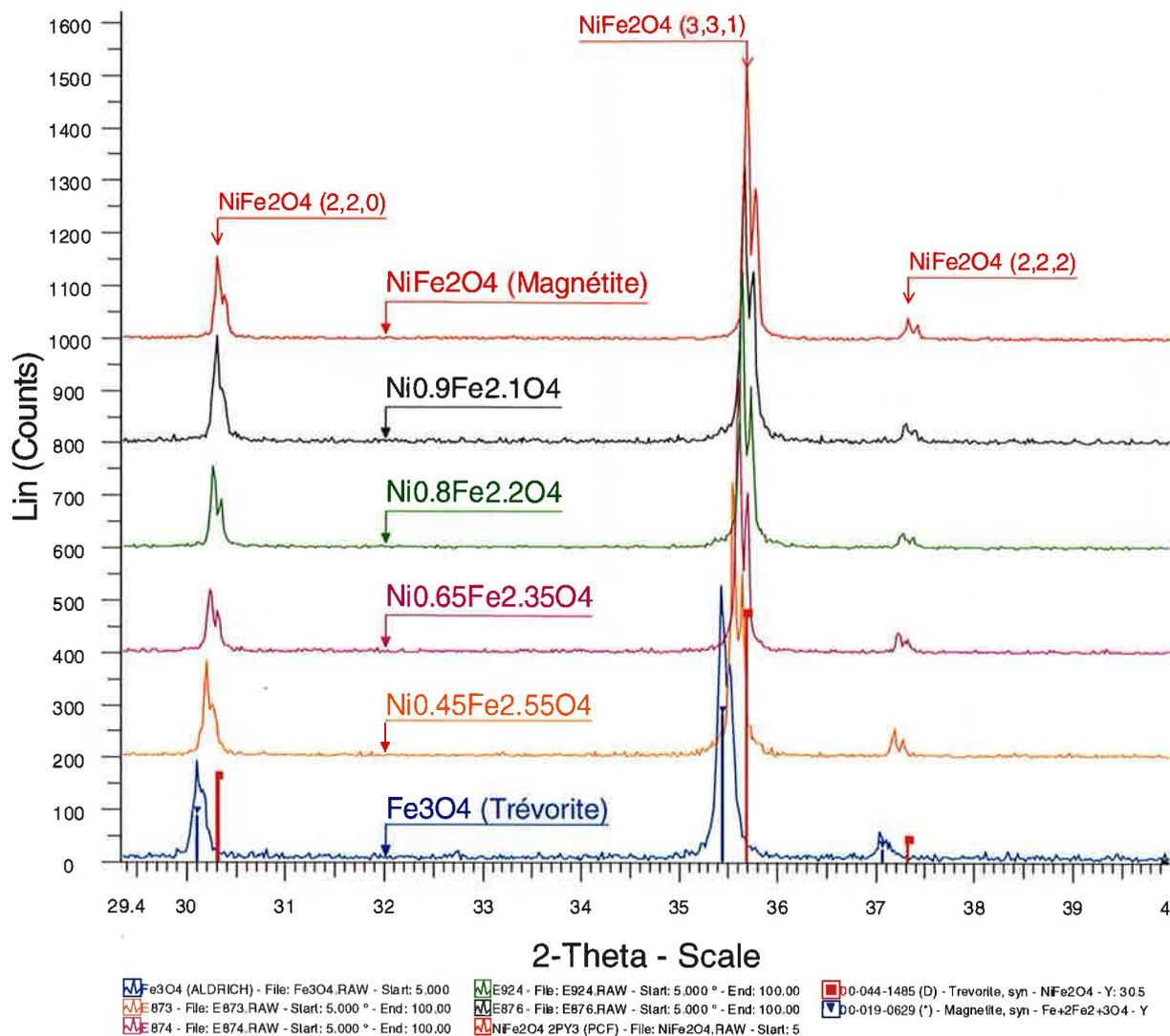




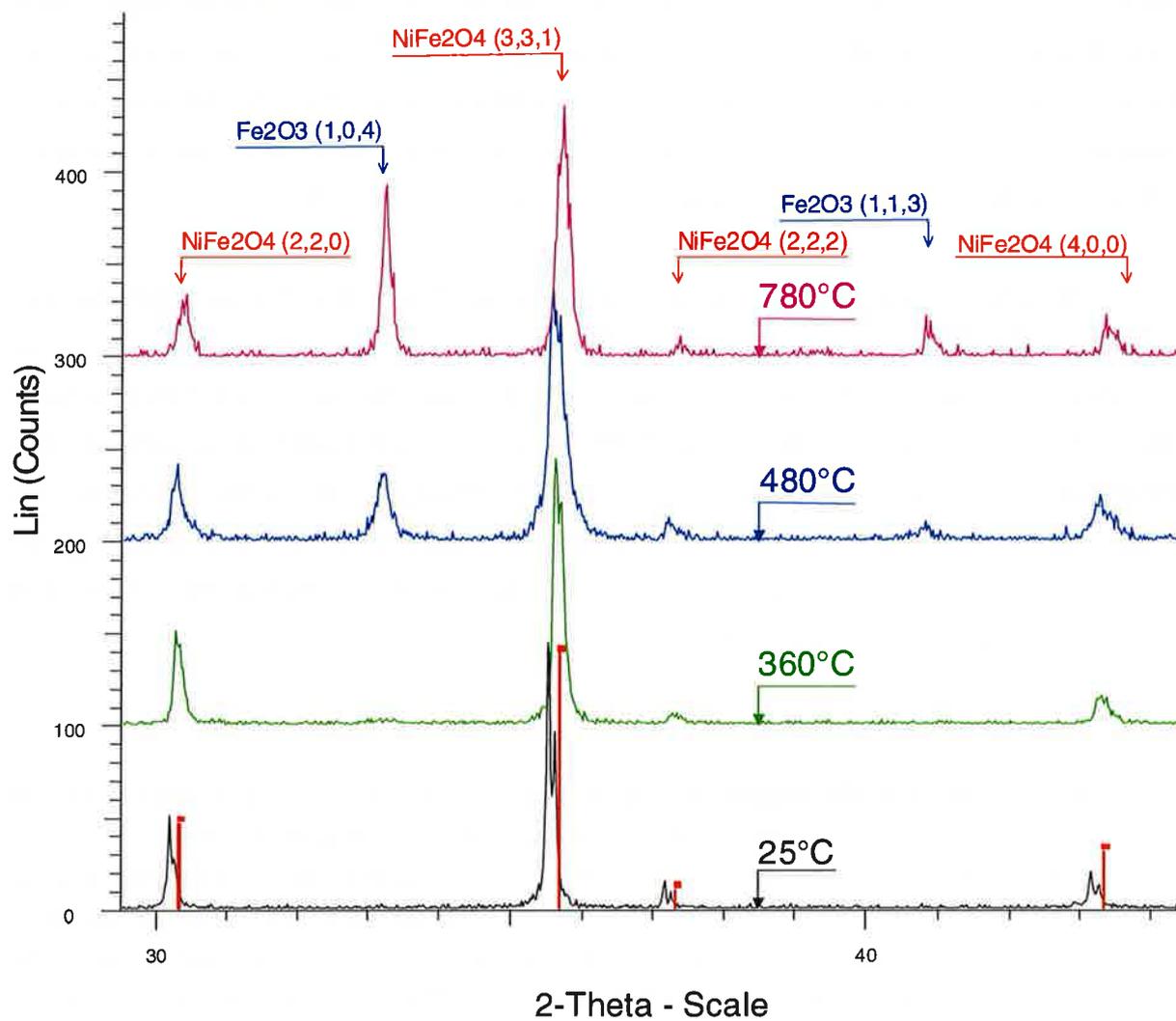
Annexe 3 : Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour différents mélanges de poudres
chamottées à 1100°C (300g)



Annexe 4 : Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des matériaux frittés monophasés de ferrite de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et pour des spinelles de référence $NiFe_2O_4$ et Fe_3O_4



Annexe 5 : Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des échantillons de ferrite $\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{2,55}\text{O}_4$ oxydés à différentes températures (360°C, 480°C et 780°C)



Annexe 6 : Principe de la spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique basée sur le phénomène d'absorption résonante provoquée par l'absorption de photons gamma par des noyaux atomiques sans perte d'énergie. L'effet Mössbauer concerne des transitions nucléaires de faible énergie, dans la gamme de quelques keV à 100 keV (14,4 keV pour le ^{57}Fe). Ce phénomène n'est observable que pour seulement quelques dizaines de noyaux parmi les noyaux lourds du tableau périodique, dont les plus couramment utilisés sont ^{57}Fe et ^{119}Sn .

Par ailleurs, dans la matière, un noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaires (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Etant donné la faible largeur de la raie l'émission (de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} eV), la précision de la spectroscopie Mössbauer permet alors de mesurer ces faibles modifications de niveaux d'énergie des noyaux. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines et se caractérisent par un éclatement des niveaux d'énergie nucléaires en sous-niveaux rapprochés d'où l'appellation de niveaux « hyperfins » [KUZ03] [REG85].

Les interactions hyperfines se classent suivant les trois catégories ci-dessous :

- **les interactions électriques monopolaires** : Ces interactions électroniques entre la distribution de charge du noyau et la densité électronique de la couche « s » entraînent un décalage, appelé déplacement isomérique δ , de l'énergie des niveaux nucléaires. Ce paramètre est un indicateur de l'état de valence et de la configuration électronique de l'atome absorbant. Il est calculé par rapport à la structure hyperfine du fer métallique pour lequel on considère $\delta = 0$. Dans un oxyde de type ferrite, les valeurs de δ des ions fers sont données par le Tableau 18 suivant :

	δ_A (sites tétraédriques)	δ_B (sites octaédriques)
Fe^{2+}	0,9-1,1 mm/s	1,1-1,2 mm/s
Fe^{3+}	0,1-0,3 mm/s	0,2-0,4 mm/s

Tableau 18 : Valeurs typiques des déplacements isomériques des ions fer dans les spinelles à 300K

- **les interactions électriques quadripolaires** : L'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et un gradient de champ électrique, créé par une distribution asphérique de charges électroniques, se manifeste par une levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaires. Cette caractéristique se traduit sur le spectre Mössbauer par un doublet, dont l'écartement ΔE_Q reflète la symétrie

non cubique du site dans lequel le noyau est engagé. Une symétrie cubique conduit à un singulet (pas de levée de dégénérescence).

- **les interactions magnétiques dipolaires** : L'interaction du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique interne, pour les matériaux magnétiquement ordonnés, ou avec un champ magnétique extérieur, induit un dédoublement des niveaux énergétiques. Il y a ainsi une levée totale de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaires, appelée effet Zeeman. Cette interaction conduit à un sextuplet, dont l'éclatement renseigne sur le champ hyperfin B_{HF} qui est relié au moment magnétique effectif du noyau de fer.

L'analyse des spectres Mössbauer permet alors, à travers les paramètres d'interactions hyperfines suivants, d'obtenir des informations concernant les propriétés physiques et chimiques des composés étudiés via:

- le déplacement isomérique δ ,
- l'éclatement quadripolaire ΔE_Q ,
- le champ magnétique hyperfin B_{HF} .

Ces paramètres sont caractéristiques de chaque site du fer et l'aire d'absorption, relative à chaque composante, permet d'évaluer la proportion de fer présent dans chaque environnement. Ainsi, on peut identifier la (les) phase(s) cristalline(s) et/ou amorphes présentes, à base de fer.

Du point de vue expérimental, les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre conventionnel de configuration en transmission. Ce dispositif, présenté sur la Figure 109, est équipé d'une source de ^{57}Co contenue dans une matrice solide de rhodium émettrice de rayons γ . La source suit un mouvement périodique triangulaire à accélération constante permettant de moduler, par effet Doppler, l'énergie du rayonnement γ émis. L'échantillon absorbe une partie du rayonnement γ et la partie transmise est ensuite détectée par une chaîne de comptage de type nucléaire. Le spectre Mössbauer d'absorption est alors recueilli en mesurant l'intensité transmise par l'échantillon absorbeur en fonction de la vitesse de la source c'est-à-dire en fonction de l'énergie du rayonnement, qui est exprimée en mm/s. Cet appareillage nécessite un étalonnage préalable, qui a été réalisé avec un échantillon témoin de fer métallique dont le champ hyperfin est parfaitement connu à température ambiante 300K.

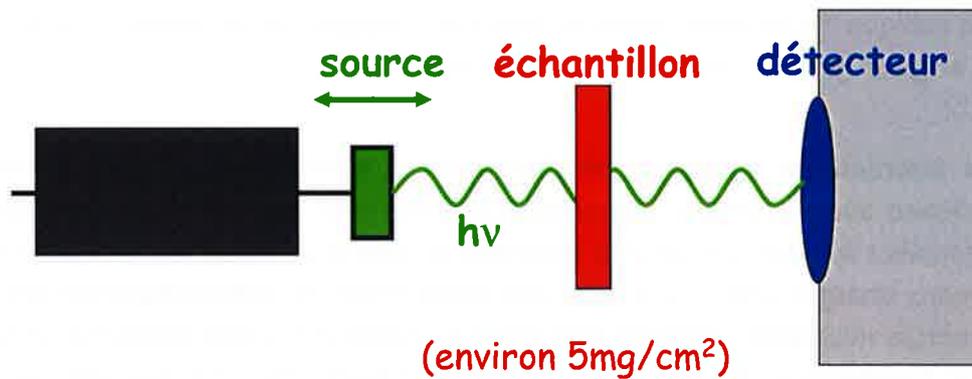


Figure 109 : Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer en transmission

Concernant la préparation de l'échantillon, la poudre de ferrite de nickel $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est mélangée de façon homogène à de la poudre d' AlF_3 qui ne donne pas d'absorption mössbauer. De manière à optimiser l'absorption Mössbauer résonante, il faut une section uniforme contenant 5mg/cm^2 de fer dans le porte-échantillon, qui est en altuglass. L'échantillon est ensuite placé au sein du cryostat du spectromètre, offrant une gamme de température allant de 300K à 4,2K. Un dispositif complémentaire permet d'effectuer des mesures Mössbauer sous champ en appliquant un champ magnétique externe parallèlement à la direction du rayonnement gamma γ .

Annexe 7 : Etude bibliographique des données Mössbauer obtenues pour les composés Fe_3O_4 et NiFe_2O_4

Un grand nombre d'études Mössbauer du ^{57}Fe ont permis d'estimer les proportions de fer en sites tétraédriques et en sites octaédriques ainsi que la configuration magnétique dans de nombreuses sortes d'oxyde de fer. L'étude des phases extrêmes Fe_3O_4 et NiFe_2O_4 est un passage important pour la compréhension du ferrimagnétisme dans les ferrites de nickel que nous avons élaborés.

Par spectroscopie Mössbauer, la distribution du fer sur les deux sortes de sites de la structure spinelle peut être calculée à partir de l'aire des différentes composantes du spectre Mössbauer $I_{(A)}/I_{(B)} = f_{(A)}/f_{(B)} \times [\text{Fe}_A]/[\text{Fe}_B]$ où $I_{(A)}$ et $I_{(B)}$ correspondent à la surface des composants du fer respectivement en site A et en site B, $f(A)$ et $f(B)$ sont les fractions de noyaux résonants en site A et en site B.. Cependant, il faut prendre en compte, comme l'ont montré G.A. Sawatzky [SAW69b] pour Fe_3O_4 et E. De Grave [DEG79] pour NiFe_2O_4 , que le ratio des fractions de noyaux résonants en sites A et en sites B vaut $f_{(A)}/f_{(B)} = 0,94 \pm 0,02$ à température ambiante et vaut 1 à basse température [SAW69b]. Il est donc important, à cette température, de tenir compte de ce facteur correctif pour le calcul des occupations de site à partir des aires de pic.

A température ambiante, le spectre Mössbauer de la magnétite est composé de seulement deux sextets : un correspondant aux ions Fe^{3+} en sites A et un à l'ensemble du fer en site B [KUN69]. D'autres études ont montré que les spectres obtenus à 77K étaient mieux affinés si l'on considère trois sextets, dont deux correspondent aux ions Fe^{3+} et un aux ions Fe^{2+} [EVA69]. Plus récemment, F.J. Berry [BER98] et A.C. Doriguetto [DOR03] ont employé cinq sextets pour effectuer l'affinement du spectre. Toutefois, le manque de résolution des spectres obtenus à 300K, 77K et 4,2K empêche d'attribuer avec certitude les différents degrés de valence du fer à chaque site cristallographique. Les proportions de cations localisées sur chacun des sites ne peuvent être obtenues avec précision qu'en réalisant une analyse Mössbauer à basse température et sous champ magnétique extérieur. Pour la magnétite, l'affinement du spectre et l'attribution des différentes contributions permettent alors de confirmer la répartition cationique suivante $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. L'étude de la magnétite naturelle menée par A.C. Doriguetto [DOR03] a permis de rassembler, dans le Tableau 19, les paramètres hyperfins pour différentes températures d'analyse Mössbauer. Les paramètres hyperfins obtenus à température ambiante ont été confirmés par E. Murad et J.H. Johnston [MUR87].

		300K	77K	4K	10K sous 6T
Site A (Fe ³⁺) _A	δ_A (mm.s ⁻¹)	0.25 (1)	0.40 (1)	0.42 (1)	0.42 (1)
	$B_{HF(A)}$ (T)	48.9 (2)	50.7 (2)	51.5 (2)	51.5 (2)
	% _{at} / Fe _{tot}	33.7 (5)	33	33	33 (1)
Site B (Fe ³⁺) _B et (Fe ²⁺) _B	δ_B (mm.s ⁻¹)	0.65 (1)	0.72 (2)	0.74 (2)	0.77 (2)
	$B_{HF(B)}$ (T)	45.7 (2)	48.9 (2)	48.9 (2)	49.1 (2)
	% _{at} / Fe _{tot}	66.3 (5)	67	67	67 (1)

Tableau 19 : Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe sur poudre de magnétite Fe₃O₄ pour différentes températures (300K, 77K, 4.2K et 10K sous champ magnétique extérieur de 6T) [DOR03].

D'après les études de V. Sepelak [SEP03] [SEP00], le ferrite de nickel NiFe₂O₄ massif donne des spectres Mössbauer composés de sextets, dont les valeurs de leurs paramètres hyperfins sont rassemblées dans le Tableau 20.

		300K	6.4K sous 5.5T
Site A	δ_A (mm.s ⁻¹)	0.14 (2)	0.25 (4)
	$B_{HF(A)}$ (T)	50.01 (9)	51.51 (2)
Site B	δ_B (mm.s ⁻¹)	0.25 (1)	0.36 (3)
	$B_{HF(B)}$ (T)	53.41 (3)	55.76 (5)

Tableau 20 : Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer du ⁵⁷Fe sur poudre de magnétite à 300K [SEP00] et à 6.4K sous un champ magnétique extérieur de 5.5T [SEP03].

V. Sepelak montre toutefois que pour des poudres de ferrite de nickel nanométriques, le spectre Mössbauer obtenu à température ambiante est un doublet ayant un écartement de 0,40mm/s et un déplacement isomérique de 0,21mm/s caractéristique des ions Fe³⁺ ferriques en sites tétraédriques. Ainsi, la taille nanométrique des particules (10nm) implique un temps de relaxation inférieur au temps de comptage (phénomène de superparamagnétisme).

D'autre part, un traitement mécanique de haute énergie du ferrite peut s'accompagner d'une diminution de sa concentration en fer en sites A. Le degré d'inversion diminue jusqu'à 0,72 pour du ferrite broyé pendant 3h. Le broyage modifie donc la distribution cationique et il y a une redistribution des ions sur les différents sites [SEP03]. Cette observation a été confirmée par une étude menée par C.N. Chinnasamy. Ainsi, des mesures Mössbauer sous champ, des mesures de moments magnétiques et des analyses EXAFS ont montré que le temps de broyage et la diminution de la taille des grains entraînent

une migration des ions Ni^{2+} vers les sites A [CHI01]. Il est donc à noter que la petite taille des particules tend à réduire le champ hyperfin et à induire un élargissement des pics.

Annexe 8 : Principe de la mesure d'aimantation à saturation

L'échantillon sous forme de poudre est contenu dans une capsule diamagnétique placée au cœur du magnétomètre. Entouré d'une bobine supraconductrice, il est soumis à un champ magnétique intense variant entre 0 et 10 Tesla. Sous l'effet du champ magnétique extérieur \vec{H} , le matériau magnétique va acquérir une aimantation \vec{M} , c'est-à-dire que ses moments orbitaux vont avoir tendance à s'ordonner et à s'aligner suivant l'axe du champ externe. En déplaçant l'échantillon entre 2 bobines de détection, son moment magnétique moléculaire modifie alors le champ magnétique $B = \mu_0(H+M)$ à l'intérieur du bobinage. Cette variation dB du champ magnétique total entraîne une variation du flux magnétique $d\Phi$ à travers les bobines :

$$d\Phi = N.S.dB$$

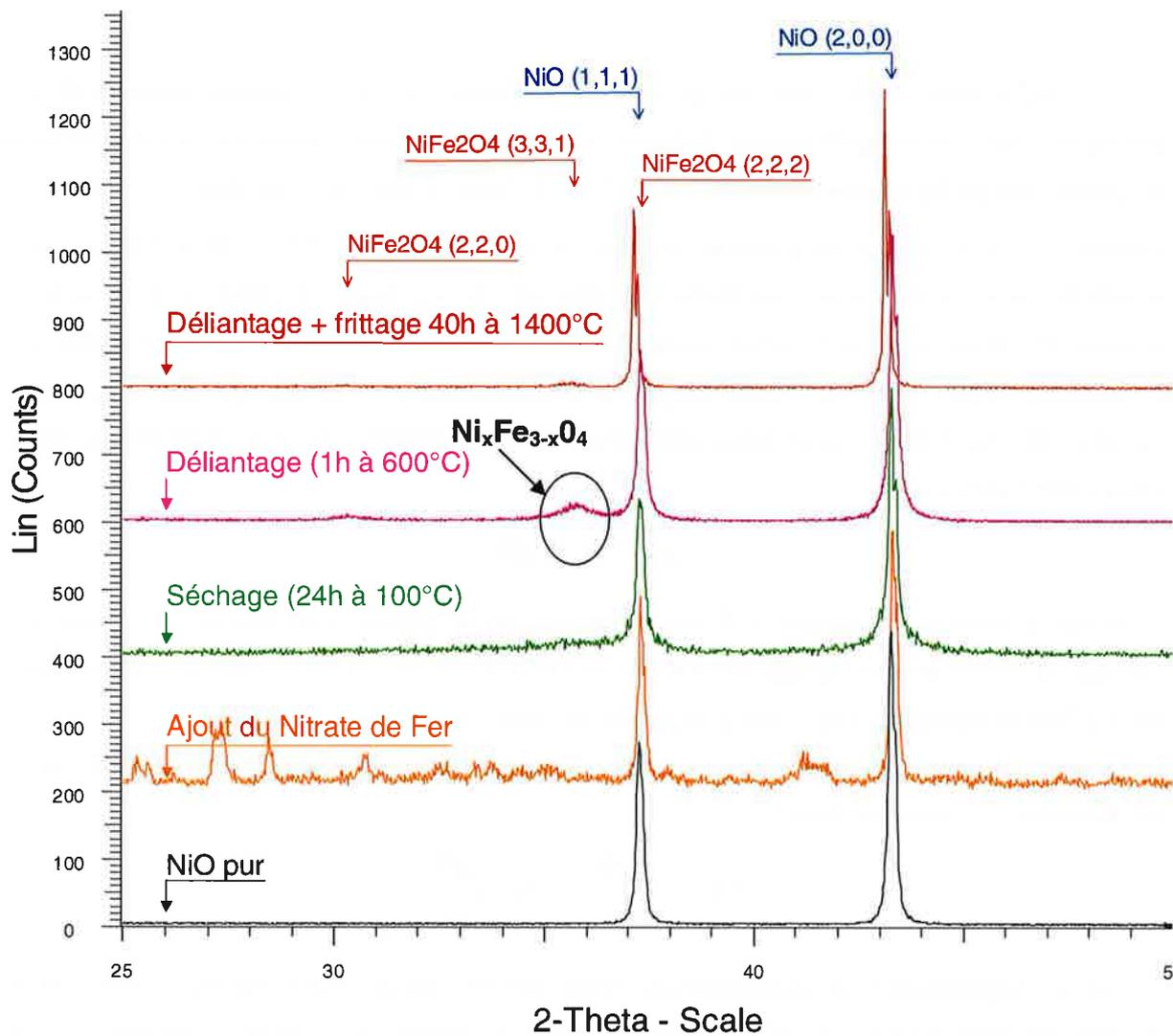
où N est le nombre de spires et S est la section de la bobine. Les boucles de détection supraconductivité sont immergées dans de l'hélium liquide (4,2 K) et permettent de détecter de très faibles fluctuations du champ magnétique avec une sensibilité de 10^{-7}A.m^2 .

Il apparaît aux bornes des bobines une différence de potentiel ΔV égale à la force électromotrice induite [BER90]:

$$\Delta V = -\frac{d\Phi}{dt} = -N.S\frac{dB}{dt}$$

Le champ magnétique total, déterminé par intégration de l'équation précédente, permet alors de déduire l'aimantation M connaissant la valeur du champ magnétique appliqué H . Un circuit électronique intégrateur permet ainsi de tracer point par point la courbe $M=f(H)$ caractéristique du matériau. A partir d'une certaine valeur du champ extérieur H , les moments magnétiques de tout le volume du matériau sont tous orientés selon une même direction, c'est-à-dire parallèlement ou anti-parallèlement au vecteur \vec{H} .

Annexe 9 : Diagrammes de diffraction de rayons X montrant l'évolution de la composition structurale du matériau NiO + 10.6%_{pd}s de Fe ($\text{Ni}_{0,81}\text{Fe}_{0,15}\text{O}$) au cours du protocole d'élaboration



Annexe 10 : Diagrammes de diffraction de rayons X des matériaux frittés $\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ 