



**HAL**  
open science

# Synthèse par flash combustion et voie solide de formulations céramiques diélectriques dans le diagramme de phase ternaire CaO/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Pierre-Andre Goujon

► **To cite this version:**

Pierre-Andre Goujon. Synthèse par flash combustion et voie solide de formulations céramiques diélectriques dans le diagramme de phase ternaire CaO/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Matériaux. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMC225 . tel-03141905

**HAL Id: tel-03141905**

**<https://theses.hal.science/tel-03141905>**

Submitted on 15 Feb 2021

**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.



Normandie Université

## THÈSE

**Pour obtenir le diplôme de doctorat**

**Spécialité CHIMIE**

**Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie**

**Synthèse par flash combustion et voie solide de formulations  
céramiques diélectriques dans le diagramme de phase ternaire  
CaO/ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**

**Présentée et soutenue par  
Pierre-Andre GOUJON**

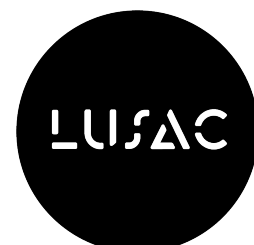
**Thèse soutenue publiquement le 16/12/2020  
devant le jury composé de**

M. XAVIER DESCHANELS	Directeur de recherche, Com. à l'éner. atomique et aux éner. alt	Rapporteur du jury
M. DAVID GROSSIN	Maître de conférences, INP Toulouse	Rapporteur du jury
M. JEROME BERNARD	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Membre du jury
M. CHRISTIAN COURTOIS	Professeur des universités, Université de Valenciennes - UVHC	Président du jury
Mme SOPHIE GUILLEMET-FRITSCH	Directeur de recherche au CNRS, Université Toulouse 3 Paul Sabatier	Membre du jury
M. DAVID HOUIVET	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par DAVID HOUIVET, Laboratoire universitaire des sciences appliquées de Cherbourg (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE







## Remerciements

Ce travail de recherche s'est déroulé au sein du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC).

Je tiens à remercier Monsieur David GROSSIN, Maître de Conférence HDR à l'INP-ENSIACET, ainsi que Monsieur Xavier DESCHANELS, Directeur de Recherche au CEA de Marcoule, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs.

Je remercie Madame Sophie GUILLEMET-FRITSCH, Directrice de Recherche au CNRS – Université Paul Sabatier, ainsi que Monsieur Christian COURTOIS, Professeur à l'Université Polytechnique des Hauts de France, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble de mes encadrants qui ont permis d'aboutir à ce travail. Je remercie David HOUIVET d'avoir dirigé mon travail en me laissant beaucoup de libertés quant à mes choix de recherche, ainsi que ses réponses à mes interrogations quant aux barbotines. Merci à Jérôme BERNARD pour avoir co-encadré cette thèse, ses compétences en bricolage et ses réponses à mes questions plus ou moins improbables. Je remercie également Mohamed MOUYANE pour son co-encadrement pour la partie de la synthèse par flash combustion ainsi que pour la réalisation de ces expériences. Je remercie Jean-Michel REBOUL pour ses explications et le temps passé à réaliser des mesures diélectriques. Je remercie Marion HANOTEL-SAUTHOFF pour son aide quant aux MEB ainsi que pour l'aide apportée pour mes enseignements. Je remercie Alexis NGUETEU KAMLO, post-doctorant, pour l'aide qu'il m'a apporté pour mes expériences tout le long de son post-doc.

Je remercie M. EL FALLAH Jaâfar pour l'aide apportée quant aux mesures de spectroscopie infrarouge, ainsi que pour les analyses de DRX effectuées lorsque notre appareil se montrait trop capricieux.

Je remercie M. Xavier HOCHART ainsi que Mme Nathalie RICCA d'avoir accepté de participer à mon comité de suivi de thèse. Je remercie l'entreprise dont ils font partie, TEMEX EXXELIA, d'avoir fourni les matières premières utilisées pour la partie de la synthèse par voie solide.

Je remercie toutes personnes qui sont passées au laboratoire pendant ma thèse et qui ont permis, à travers la bonne ambiance apportée au labo, de rendre ces années de thèse incroyables. Ce fut un plaisir de travailler en votre compagnie !

Je remercie Monsieur Fidèle Sébastien Chapuit, pour sa relecture de ma thèse (ce qui lui permet d'imposer la force vers l'ovalium, c'est-à-dire l'estime du savoir !).

Je remercie ma famille pour m'avoir soutenu lors de ces trois années de dur labeur.

Merci à tous les gens que j'ai pu croiser à Cherbourg en dehors du laboratoire, les amis, le clan Kjarrborg et le club Kravmaga Cherbourg, qui m'ont permis de passer 3 années superbes à Cherbourg.

Je tiens également à remercier tous les professeurs, maitres de stage et toutes les personnes que j'ai rencontrées avant de commencer cette thèse et qui m'ont permis de devenir la personne à même de faire un doctorat que je suis devenue.

Je remercie également le coronavirus (connard de virus, qui est venu, un jour de Chine ...) de m'avoir donné un aperçu de la vie d'ermite.

# Table des matières

I.	Contexte et objectifs : .....	1
II.	Etat de l'art .....	7
A.	Condensateurs.....	8
1.	Historique.....	8
2.	Diélectriques .....	8
3.	Genres de condensateurs .....	10
4.	Types.....	12
5.	Fabrication industrielle .....	13
B.	Méthodes expérimentales .....	14
1.	Synthèse par voie solide.....	14
2.	Synthèse par flash combustion.....	19
3.	Mise en forme .....	24
C.	Système étudié $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	27
1.	La structure pérovskite.....	27
2.	Le Zirconate de calcium ( $\text{CaZrO}_3$ ) .....	28
3.	Le Titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ).....	29
4.	Le système $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	29
III.	Synthèse des poudres par voie solide .....	33
A.	Caractérisation des barbotines des poudres précurseurs.....	34
1.	Paramètres influant la dispersion des poudres dans une barbotine .....	35
2.	Etude de l'effet de la répulsion électrostatique.....	38
3.	Etude de l'effet du dispersant Dolapix CA .....	42
B.	Mélangeage-broyage des précurseurs.....	45
1.	Attriteur laboratoire .....	45
2.	Broyeur Dyno-Mill typ kdl .....	45
C.	Chamottage.....	52

1.	Evolution en fonction de la température .....	53
2.	Evolution en fonction de la méthode de broyage.....	55
D.	Broyage de la chamotte .....	57
1.	Granulométrie laser.....	58
2.	Observations MEB.....	58
3.	Diffraction des rayons X.....	61
E.	Conclusion.....	63
IV.	Synthèse des poudres par Flash-Combustion :.....	65
A.	Caractérisation des précurseurs .....	66
1.	Références.....	66
2.	Décomposition thermique des nitrates purs .....	68
3.	Étude des comburants .....	68
B.	Synthèse de $\text{CaZrO}_3$ , étude de l'impact des combustibles .....	75
1.	Analyses thermiques .....	75
2.	Analyses des poudres obtenues.....	79
C.	Étude des compositions $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	89
1.	Utilisation du $\text{TiO}_2$ anatase .....	90
2.	Utilisation du butoxyde de titane .....	96
3.	Utilisation du nitrate de titane.....	100
D.	Conclusion.....	107
V.	Chapitre densification et mesures diélectriques :.....	109
A.	Densification sans agents de frittage .....	110
1.	Sous air.....	110
2.	Atmosphère réductrice .....	128
B.	Densification avec agents de frittage.....	132
1.	Agents de frittages testés .....	132
2.	Essais de densification .....	133



C.	Mesures diélectriques .....	139
1.	Influence de la composition chimique, étude du domaine $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .....	140
2.	Influence des agents de frittage utilisés .....	142
3.	Echantillons élaboré par Flash combustion .....	144
D.	Conclusion .....	146
VI.	Conclusion Générale .....	147
	Annexe : Méthodes d'analyse .....	151
A.	Caractérisation des poudres .....	151
1.	Surface spécifique BET .....	151
2.	La granulométrie laser : .....	152
B.	Caractérisation des barbotines .....	153
1.	Comportement rhéologique.....	153
2.	Zétamétrie électrophorétique .....	153
C.	Caractérisations thermiques.....	154
1.	Dilatométrie .....	154
2.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	156
3.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	156
D.	Caractérisations structurales et microstructurales des céramiques.....	157
1.	Densité .....	157
2.	Analyse radiocristallographique par diffraction X.....	157
3.	Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse X (EDS).....	158
4.	Spectroscopie infrarouge.....	160
E.	Caractérisation des propriétés diélectriques .....	161
VII.	Bibliographie .....	164



# **I. Contexte et objectifs :**

Les matériaux diélectriques sont de nature variée (polymères, céramiques, etc.). Une de leurs applications principales se trouvent dans l'électronique et plus précisément dans les condensateurs pour l'électronique. L'importance de l'électronique auprès du grand public a pour conséquence que le marché des composants fasse l'objet d'enjeux économiques importants. Cette bataille économique passe par une recherche de la diminution des coûts de fabrication tout en améliorant les performances de ces produits. Ces performances accrues s'accompagnent également d'une recherche de miniaturisation des appareils et donc des composants.

Parmi ces composants, se trouvent les condensateurs. Ils permettent de pouvoir stocker de l'énergie électrique. Ils sont utilisés par exemple pour stabiliser une alimentation électrique ou traiter des signaux périodiques. Parmi eux se trouvent les condensateurs multicouches céramiques. Ils sont très utilisés en électronique car leur architecture permet de beaucoup les miniaturiser. En effet, la capacité d'un condensateur plan est fonction de la surface des électrodes en vis-à-vis. Les électrodes entrecroisées dans les condensateurs multicouches permettent une augmentation importante de cette surface tout en limitant la taille finale du produit. De ce fait ils occupent une place significative dans la composition des appareils

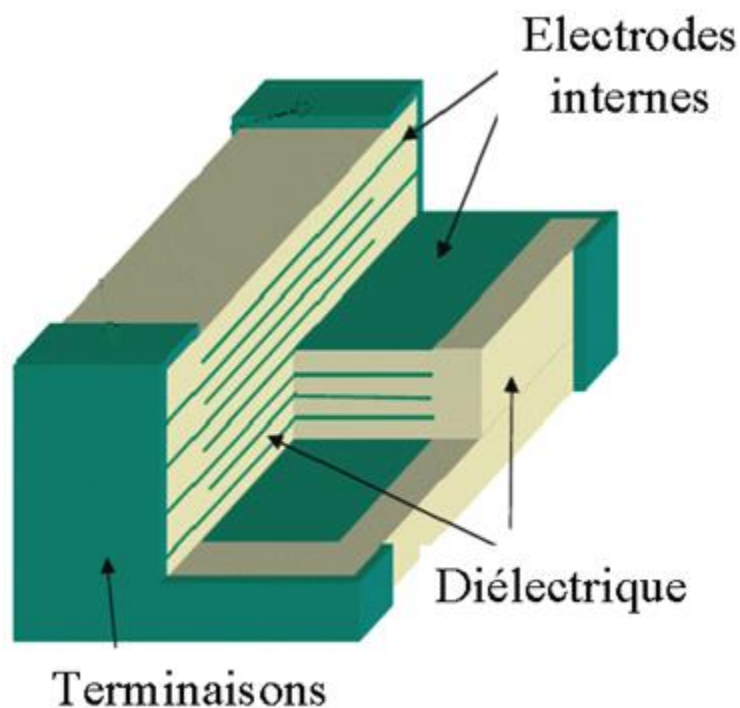


Figure 1: Schéma de la constitution d'un condensateur

électroniques. Ils sont composés de couches de céramiques diélectriques séparant plusieurs électrodes métalliques en vis-à-vis [Figure 1][<sup>1</sup>]. Ils sont utilisés par exemple en tant que filtre de fréquence, ou pour compenser les dérives thermiques d'autres composants.

Les électrodes des condensateurs sont constituées de métaux nobles tels que le platine, les alliages argent/palladium, etc. L'évolution des cours des métaux nobles font que ces métaux se révèlent aujourd'hui très onéreux, impactant fortement le prix de ces composants [Tableau 1]. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont engagées depuis quelques décennies afin de substituer ces métaux par d'autres moins onéreux tels le Cuivre ou le Nickel. Les armatures métalliques constituent en effet une part non négligeable du prix des condensateurs. Cependant l'utilisation du nickel (ferromagnétique) peut poser problème ; en effet les condensateurs sont utilisés sous champ électrique. L'utilisation de ce métal peut donc provoquer du bruit magnétique dans le système électrique. En 1997, la société japonaise Murata annonce être parvenue à réaliser des condensateurs cofrittés avec des électrodes en cuivre, les commercialisant directement dès lors [2]. Aujourd'hui, peu de sociétés commercialisent de tels condensateurs ou de formulations diélectriques permettant de les réaliser.

Lors de la fabrication des condensateurs multicouches, les compositions diélectriques sont classiquement cofrittées à haute température (de l'ordre de 1200 à 1350°C). Ces températures sont trop élevées pour envisager une utilisation du cuivre, son point de fusion étant de 1084°C. Une cuisson à une température supérieure à celle de fusion du cuivre entraînerait la destruction de la structure multicouche par expulsion du métal en fusion des emplacements des électrodes. Il faut donc adapter la formulation et le procédé de fabrication de la céramique afin de pouvoir la co-fritter à basse température, ceci peut s'envisager par des ajouts de frittage telles que des frites de verre.

L'utilisation de ces métaux communs impose de fritter les condensateurs multicouches dans des atmosphères non oxydantes voire réductrices (mélange diazote-dihydrogène). Le même type d'atmosphère doit être utilisé pour la cuisson des terminaisons. Les formulations étudiées étant des oxydes, l'utilisation d'une atmosphère réductrice a pour effet de créer des lacunes en oxygène, donc de transformer le diélectrique en semi-conducteur. Il est donc nécessaire de réaliser des substitutions judicieuses dans le matériau diélectrique pour que celui-ci garde son caractère isolant après un tel cycle thermique.

Cependant, la substitution de l'alliage Argent-Palladium (le plus communément utilisé) par du cuivre présente un autre avantage au-delà des aspects pécuniaires du remplacement du métal des électrodes. En effet, ce métal a une résistivité électrique plus faible que l'alliage argent

palladium ou le nickel (Tableau 1). Dans un matériau diélectrique, les pertes diélectriques nommées  $\tan\delta$  représentent une des caractéristiques des condensateurs. Sa valeur est donnée par la relation  $\tan\delta = ESR \times C_{id} \times 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence,  $C_{id}$  la capacité idéale du condensateur, et  $ESR$  la résistance série équivalente. Cette dernière grandeur représente les différents types de pertes du diélectrique, ainsi que la résistivité des électrodes métalliques. Ainsi l'utilisation du cuivre comme métal d'électrode améliorerait la qualité des condensateurs.

Tableau 1: Propriétés physiques de différents métaux [3] [4]

Métal	Température de fusion (°C)	Etats magnétique	Résistivité ( $10^{-8} \Omega.m$ )	Coût 30/10/2020 (€/kg)
Ag	960	Diamagnétique	1,6	838
Pd	1552	Paramagnétique	10,8	79 771
Pt	1774	Paramagnétique	10,6	30 936
Cu	1084	Diamagnétique	1,7	6,69
Ni	1455	Ferromagnétique	7	15,82

Cependant dans un condensateur, le matériau principal reste le diélectrique. Tous les diélectriques n'ont pas la même faculté à résister à la réduction sous atmosphère réductrice, atmosphère nécessaire pour ne pas oxyder les électrodes. L'étude de condensateurs commerciaux montrent que parmi les formulations mises en œuvre se trouvent des formulations à base de  $(Ca_xSr_{1-x})(Zr_xTi_{1-x})O_3$  substitué par divers éléments chimiques et avec une teneur en titane très faible (environ 5%at). Dans ce manuscrit seront détaillés les résultats des travaux réalisés sur les pérovskites du système  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . Celui-ci a été choisi car il semble mener à des formulations résistantes à la réduction (M. POLLET et al [5]). En complément, le système Ca-Ti-Zr-O n'a que peu été étudié sur la ligne de composition  $CaTiO_3$ - $CaZrO_3$ . La solution solide entre  $CaTiO_3$  et  $CaZrO_3$ , n'est étudiée que partiellement, la réalisation de telles phases permettrait de moduler la constante diélectrique de nos céramiques. Un autre intérêt de ce système est qu'il est constitué d'éléments relativement peu coûteux.

Après avoir rappelé les généralités concernant les condensateurs, nous insisterons sur les condensateurs céramiques multicouches qui sont l'application visée à terme. Suite à cela, nous présenterons les moyens expérimentaux utilisés pour réaliser puis caractériser les échantillons. Enfin, nous procéderons à un état de l'art sur le domaine de composition étudiée  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$ .

Dans ce travail, nous avons investigué la possibilité de synthèse des compositions du système  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  avec  $x$  compris entre 0 et 1. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées et seront exposées : la voie solide classique et la "*flash combustion*". Nous insisterons particulièrement sur l'optimisation des paramètres de synthèse. Nous exposerons également l'influence de la méthode de synthèse sur les paramètres de frittage (densification) et les propriétés des diélectriques obtenus. Afin de se rapprocher de conditions de frittage compatibles avec le Cuivre, nous étudierons également l'influence de différents agents de frittage.





## **II. Etat de l'art**

Ce travail vise l'utilisation de formulations du système Ca/Zr/Ti en tant que diélectrique pour condensateurs et, plus précisément, de condensateurs multicouches. Malgré de nombreuses applications, ce système de composition n'est pas encore parfaitement connu. Notamment en ce qui concerne le domaine de solution solide entre  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$ .

## A. Condensateurs

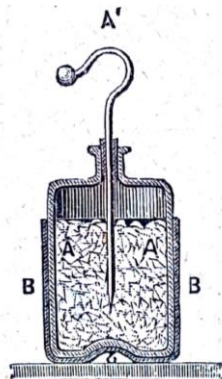


FIG. 142. — Bouteille de Leyde. — A, armature intérieure ; B, armature extérieure.

### 1. Historique

La bouteille de Leyde, (Figure 2) conçue en 1745 par le physicien néerlandais Pieter van Musschenbroek à Leyde, (Pays bas) est le premier condensateur de l'histoire. Celui-ci est composé d'une bouteille en verre séparant deux électrodes : une à l'intérieur et la seconde à l'extérieur. Ces dernières étaient, en réalité, des feuilles métalliques au contact de la paroi extérieure de la bouteille, à l'intérieur se trouvant du "clinquant", constitué de feuilles froissées d'argent ou d'or le plus souvent. On pouvait ainsi stocker les charges électriques produites par une source.

Figure 2 : Schéma d'une bouteille de Leyde

Il fallut néanmoins attendre plusieurs années pour que Henry Cavendish théorise le fonctionnement d'un condensateur, en introduisant la notion de « capacité », qui représente la capacité d'un corps à accumuler de l'énergie électrique. Alessandro Volta montrera, par la suite, que la charge prise par un corps (lorsqu'il est soumis à un certain potentiel) est proportionnelle à ce potentiel. Cette relation entre la charge  $Q$  et le potentiel  $V$  d'un conducteur est aujourd'hui simplement traduite par l'équation :  $Q = C \times V$ ,  $C$  étant la charge élémentaire des porteurs de charges, à savoir ici l'électron. Ce premier condensateur était cylindrique, mais son principe n'a pas changé.

### 2. Diélectriques

Un diélectrique est défini comme étant un isolant électrique pouvant se polariser électriquement. Il existe plusieurs natures (polymères, céramiques, etc.) et types de diélectriques (piézoélectriques, pyroélectriques, etc.). Ceux étudiés dans ces travaux rentrent dans la catégorie des céramiques

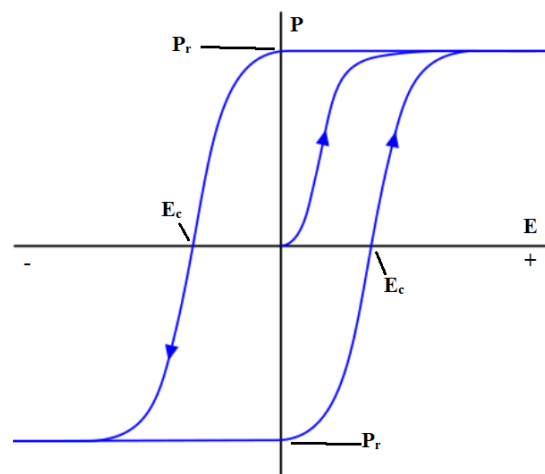


Figure 3 : Cycle d'hystérésis d'un matériau à caractère ferroélectrique

ferroélectriques. En fonction de la température, il peut se produire une transition cristalline entraînant une modification brusque de l'état ferroélectrique vers l'état paramagnétique. Cette température de transition est dite « température de Curie ». Ce phénomène s'accompagne d'une modification de la permittivité du matériau, et donc de capacité de stockage électrique du matériau, ce qui peut être néfaste pour des applications dans les circuits électroniques. Cependant, les matériaux étudiés ici possèdent des domaines de stabilité cristalline, donc de permittivité sur la plage d'utilisation voulue ( -30//+150°C).

Sous l'action d'un champ électrique, les diélectriques ferroélectriques se polarisent par la création de dipôles électroniques (déformation des nuages électroniques) ou ioniques (décalage des atomes). La polarisation du diélectrique est définie par son vecteur de polarisation  $\vec{P}$ , défini comme étant le moment dipolaire par unité de volume. Les principales caractéristiques d'un ferroélectrique sont sa constante diélectrique, ses pertes diélectriques, sa résistance d'isolement et son coefficient de stabilité en température. De plus, celui-ci est caractérisé par un cycle d'hystérésis (Figure 3), qui présente deux points caractéristiques : la polarisation rémanente  $P_r$  et le champ coercitif  $E_c$ . La polarisation rémanente est celle qui existe en l'absence de tout champ électrique appliqué. Le champ coercitif est le champ électrique nécessaire pour annuler toute polarisation existante.

La constante diélectrique d'un matériau, notée  $\epsilon$ , décrit sa réponse à un champ électrique appliqué. Elle s'exprime en farad par mètre (F/m), souvent confondue avec la permittivité relative du matériau, notée  $\epsilon_r$ . Ces deux valeurs sont reliées par la relation  $\epsilon = \epsilon_0 \times \epsilon_r$  où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide. Plus la constante diélectrique est élevée, plus le matériau peut stocker d'énergie lorsqu'il est polarisé. En effet, la charge électrique  $Q$  (en coulombs) d'un matériau est reliée à la capacité  $C$  (en farads) et la tension appliquée  $V$  (en volts) par la relation  $Q = CV$ .

Les pertes diélectriques décrivent l'énergie consommée par le condensateur lors de son fonctionnement. Ces pertes peuvent être dues à la résistance des électrodes, ou à la conductance du diélectrique utilisé. Le facteur de pertes diélectriques, noté  $\tan\delta$ , est une énergie de la forme  $V \times I \times \cos\phi$ . Dans cette expression,  $\phi$  représente le déphasage entre la tension  $V$  appliquée au diélectrique et le courant  $I$  qui en résulte. Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité serait égal à  $90^\circ$  et l'énergie dissipée serait donc nulle. L'angle  $\delta$  est défini comme étant égal à  $90 - \phi$ . Ce déphasage est d'autant plus important que les pertes

diélectriques le sont. Le but recherché est d'avoir le moins de dissipation d'énergie possible, ce qui revient à chercher à obtenir des diélectriques avec le plus petit  $\tan\delta$  possible.

Le coefficient de stabilité en température de la constante diélectrique représente, comme son nom l'indique, la stabilité de la permittivité, ou plus précisément de la partie réelle de celle-ci, sur une plage de température donnée. Il est noté  $\tau\varepsilon$ , défini comme par la relation  $\tau\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{(\Delta T * \varepsilon_{25^\circ C})}$  où  $\Delta\varepsilon$  représente la variation de la constante diélectrique entre les températures utilisées pour calculer  $\Delta T$ .

La résistance d'isolement traduit les facultés d'un matériau à s'opposer au passage d'un courant continu. Pour un diélectrique cette résistance doit tendre vers l'infini. Cependant, les propriétés de conduction (donc d'isolation d'un matériau) sont régies par la structure de bande de celui-ci. La largeur de la bande interdite n'étant jamais infinie (présence de défauts, etc.), ce cas n'existe pas. On admet cependant que, pour une application comme diélectrique (donc comme isolant quasi-parfait), la valeur de la résistivité des matériaux doit être supérieure à  $10^{11}$  ohm.cm. Cette valeur est souvent reliée à la rigidité du matériau, valeur qui représente la valeur maximale du champ électrique au-delà duquel le matériau ne pourra plus s'opposer au passage du courant et sera dégradé.

### 3. Genres de condensateurs

Les différents types de condensateurs actuels sont généralement classés en trois familles :

- Les condensateurs électrolytiques ou électrochimiques (Figure 4) : ils sont nommés en fonction de leur métal d'anode (tantale, aluminium, etc.). Ils sont composés d'une anode métallique, d'un diélectrique ( $Al_2O_3$ , etc.), d'une armature négative composée de l'électrolyte conducteur lui-même et de la cathode. Cette architecture leur confère une capacité volumique très importante. Ces condensateurs sont polarisés, une inversion du courant entraîne leur destruction.



Figure 4 : Condensateur électrochimique

- Les condensateurs films (Figure 5) : ils sont souvent nommés en fonction du diélectrique utilisé. Ils sont composés d'un film de diélectrique extrudé recouvert d'une couche mince métallique. Ces condensateurs peuvent prendre plusieurs formes (empilés, bobinés, etc.).

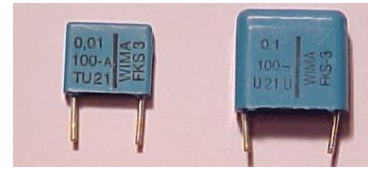


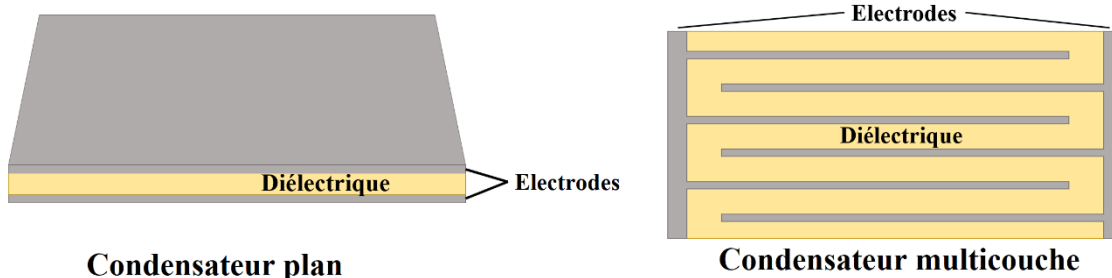
Figure 5 : Condensateurs films

- Les condensateurs céramiques (Figure 6) ;



Figure 6 : condensateurs céramiques multicouches

Ces derniers peuvent présenter deux géométries : plan ou multicouche (Figure 7). Les condensateurs plans sont composés de deux électrodes en vis-à-vis, séparés par un matériau diélectrique. Cela signifie que ce matériau est un isolant électrique, empêchant le courant électrique de passer d'une électrode à l'autre, tout en se polarisant sous l'effet du champ électrique créé par les électrodes chargées de charges contraires. La capacité de ce modèle de condensateur est donnée par l'équation suivante :  $C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times S/e$ , où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  la permittivité du matériau, S la surface du disque et e son épaisseur. Pour un même



Condensateur plan

Condensateur multicouche

Figure 7 : Schéma de condensateurs plan et multicouches

matériau, l'augmentation de la capacité ne peut se faire qu'avec un accroissement de la surface des électrodes, ou une diminution de l'épaisseur. Il s'agit d'une configuration où la miniaturisation des pièces est limitée : plus l'épaisseur sera fine, plus le composant sera fragile et la tension d'utilisation faible.

La géométrie des condensateurs multicouches a été développée pour pallier ce problème. Il s'agit d'un empilement alterné de couches de diélectrique et d'armatures métalliques débouchant alternativement d'un bord et de l'autre du condensateur. En considérant que la capacité d'un condensateur multicouche est la somme des capacités de toutes les couches de diélectrique, on obtient la formule suivante :  $C = N \times \epsilon_0 \times \epsilon_r \times S/e$ , où N est le nombre de couche. En réalité, une telle structure est donc constituée de condensateurs en parallèle, la

capacité totale du composant étant la somme des capacités de chaque unité capacitive. La capacité totale est alors définie par la relation  $C = N^2 \times \epsilon_0 \times \epsilon_r \times S/e$ .

La géométrie des électrodes peut être très complexe de façon à résister à la tension de travail et d'optimiser la capacité de stockage. Un exemple de condensateur commercial est présenté ci-dessous (Figure 8).

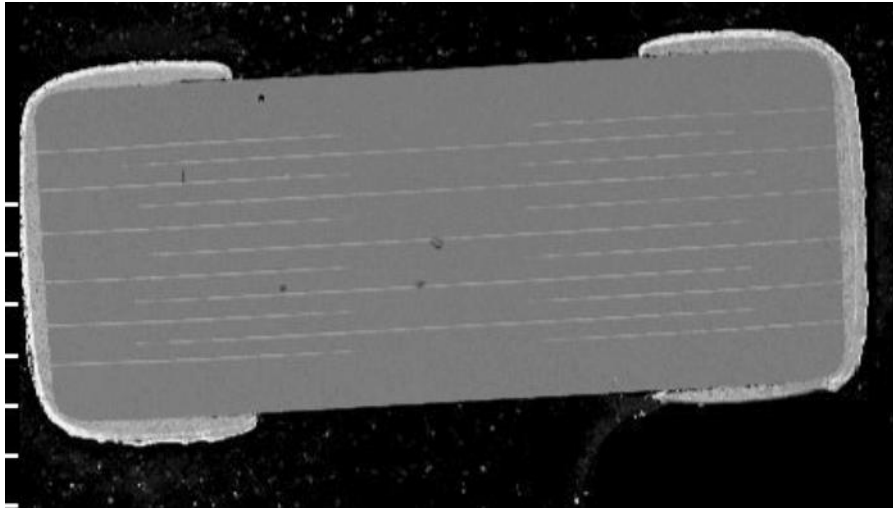


Figure 8 : Condensateur multicouche commercial en coupe transversale.

#### 4. Types

Les matériaux diélectriques mis en œuvre dans les condensateurs céramiques sont classés en trois types (I, II et III). Ce classement prend en compte la nature du diélectrique ainsi que ses propriétés. Ces propriétés sont la valeur de la permittivité, sa dépendance en température et l'importance des pertes diélectriques.

Les diélectriques de type I sont généralement des paraélectriques. Leur permittivité est relativement faible (quelques pF à quelques nF), tout comme leurs pertes. Cependant ces valeurs sont stables en tension, en fréquence et en température. Il est donc possible de les associer avec d'autres composants dont ils vont compenser les instabilités en fonction de la température. Leurs dénominations indiquent leur coefficient de température : Pxxx ou Nxxx représentant des diélectriques à coefficient de température (P pour positif, N pour négatif), de valeurs xxx exprimées en ppm/°C, et NP0 (négatif, positif, 0) correspondant à un diélectrique à coefficient de température nul [6].

Les diélectriques de type II sont généralement des ferroélectriques. Ils possèdent une constante diélectrique très élevée et sont utilisés essentiellement pour le découplage, le filtrage et la

miniaturisation. Ils sont caractérisés par des classes de température : dans un intervalle de température donné, la valeur de la capacité peut varier dans un pourcentage spécifié par rapport à la valeur à 25°C. Deux grandes familles coexistent : l'une est dite à courbe plate et est caractérisée par une valeur modérée de la permittivité relative (de 1000 à 4000) et par une grande stabilité de celle-ci dans un large intervalle de température. L'autre est caractérisée par de plus grandes valeurs de la constante diélectrique relative (de 5000 à 25 000) et par une faible stabilité de celle-ci dans un intervalle de température moins large. Cette classification est réalisée selon la norme EIA par une notation à trois variables : une lettre donnant la valeur limite à basse de température, un chiffre indiquant la limite supérieure de la température, enfin une lettre donnant l'intervalle maximum de variation relative de la capacité tolérée dans la gamme de température. Parmi les matériaux développés récemment au niveau industriel, se trouvent des dérivés de  $\text{CaZrO}_3$  ou des mélanges, voir solutions solide  $\text{CaZrO}_3/\text{CaTiO}_3$ . C'est pourquoi ce travail s'orientera vers ce système de compositions.

Les diélectriques de type III possèdent une constante diélectrique apparente très forte (de 20 000 à 100 000), conséquence de l'exploitation de phénomènes de barrières au niveau des joints de grains ou de l'interface avec les électrodes.

## **5. Fabrication industrielle**

La méthode classique de fabrication d'un condensateur céramique multicouche comporte essentiellement 14 étapes [7] :

- « 1 Préparation d'un mélange de poudres précurseurs,
2. Chamottage du mélange,
3. Réduction de la taille de particule par broyage,
4. Mise en suspension de la poudre et d'un liant organique,
5. Coulage en bande de la suspension (quelques microns d'épaisseur) et découpe de feuilles par la méthode « doctor blade »,
6. Sérigraphie des feuilles avec une pâte/encre métallique,
7. Empilement des feuilles,
8. Mise sous presse,
9. Découpe des empilements pour obtenir les composants,
10. Chauffage pour éliminer les liants,
11. Premier frittage pour densifier la céramique et les électrodes internes,

12. Dépôt des électrodes externes (terminales)

13. Second frittage pour densifier les électrodes terminales et assurer le contact entre les électrodes internes et externes (formation des peignes métalliques),

14. Dépôt d'une barrière électrolytique en nickel ou nickel-étain. »

## **B. Méthodes expérimentales**

La mise au point de ces céramiques pour condensateurs multicouches nécessite une étude préalable réalisée sur des matériaux massifs. Cette pré-étude sera ici effectuée sur les diélectriques pressés sous forme de condensateurs disques. Les propriétés des céramiques résultent de celles de ses grains, ainsi que de son hétérogénéité, paramètres qui sont déterminés lors de l'élaboration des matériaux. Deux méthodes d'élaborations seront ici comparées : la première est la technologie céramique classique par réaction en phases solides, la seconde est la synthèse par flash combustion (Solution Combustion Synthesis). Ces poudres seront ensuite mises en forme par pressage uni-axial, puis frittées.

### **1. Synthèse par voie solide**

La synthèse des céramiques par voie solide consiste en un mélangeage de poudres (oxydes le plus souvent) en milieu liquide ou à sec. Ce mélangeage est suivi d'un cycle thermique permettant de former la ou les phases souhaitées. Cette étape est coûteuse en terme d'énergie dépensée, c'est pourquoi elle doit toujours faire l'objet d'optimisation.

#### **a) Matières premières**

Les matières premières utilisées sont des poudres d'oxydes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$ . Elles sont fournies par la société Exxelia Temex, sauf une des références de  $\text{CaCO}_3$  (Acros Organic). Les poudres fournies par l'industriel ont été choisies, après étude, en raison de leur compromis qualité/coût. Ces poudres présentent des caractéristiques physiques distinctes que nous avons rassemblés dans le Tableau 2.

Les distributions granulométriques de ces poudres varient de  $0,6\mu\text{m}$  pour le  $\text{TiO}_2$  à  $10\mu\text{m}$  pour le  $\text{CaCO}_3$ . Les densités sont également différentes, ce qui implique une recherche de bonnes conditions de mélangeage et de broyage afin d'obtenir un mélange bien dispersé avec une répartition granulométrique submicronique. Cela a pour but d'éviter une ségrégation par sédimentation des poudres dans la barbotine et favoriser les phénomènes de diffusion lors du chamottage.



Tableau 2 : Différentes poudres utilisées dans ce travail

Poudre	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>		CaCO <sub>3</sub>	
Provenance	MA1474	MA1389	Type2	MA1577	Acros Organic
Pureté (%)	98.5	99.5	99.5	/	99%
Type Cristallo	Anatase	Baddeleyite	Baddeleyite	Calcite	Calcite
Diamètre moyen (µm)	0.6	1	1.1	10	0,8
Densité matériaux massifs (kg/m <sup>3</sup> )	3 900	5 830		2 710	

Des balances électroniques de précision ont été utilisées pour les pesées. Nous disposons de deux balances en fonction des masses à peser : une balance Precisa 180A pour les masses de quelques dizaines de grammes, et une balance Precisa 3100C pour les masses plus importantes.

#### b) Mélangeage et broyage de poudres

Le mélangeage/broyage est une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. De la qualité de la réalisation de cette étape peuvent dépendre les propriétés finales du matériau à synthétiser. Une partie de l'étude est consacrée à l'étude du mélangeage des précurseurs afin d'obtenir une désagglomération parfaite, ainsi qu'un mélange intime des différentes poudres. Dans ces conditions, les réactions en voie solide qui suivront seront facilitées.

Ce mélangeage-broyage est effectué par attrition. Le procédé de l'attrition met en œuvre des petites billes très dures et de petits diamètres de l'ordre du millimètre. Ces billes sont mises en rotation en milieu humide avec la (ou les) poudre(s) à mélanger. La poudre est broyée par choc ou par cisaillement entre les billes. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies, comme l'a montré Reed ([<sup>8</sup>] et [<sup>9</sup>]), ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant de grosses billes et des jarres ou des pulvérisettes®. L'attrition permet de produire des poudres submicroniques avec des temps de broyage considérablement réduits. Néanmoins il faut être attentif aux problèmes de pollution qui peuvent provenir des agents de broyage [<sup>9</sup>].

Les attritions ont été effectuées sur des mélanges eau-poudres (aussi appelés barbotines). Le milieu dispersant est constitué d'eau désionisée avec ou sans ajout de dispersant. Deux types

de broyeurs par attrition ont été utilisés, un attriteur de laboratoire pour les pré-études et un broyeur semi-industriel Dyno-mill utilisé lors de la réalisation de lots plus conséquents.

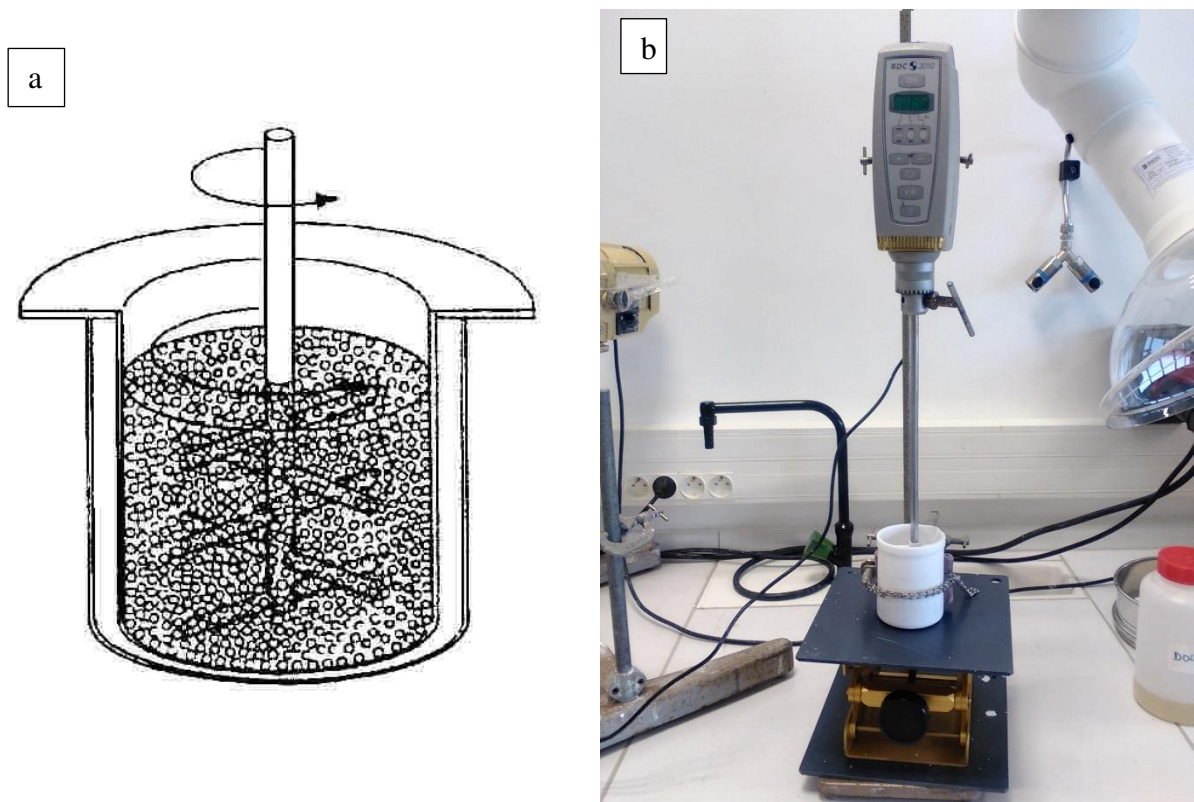


Figure 9 : attriteur de laboratoire, (a) schéma de principe, (b) montage expérimental

- L'attriteur de laboratoire (Figure 9), est constitué d'un b cher en t falon et d'un axe vertical relié à un moteur et équipé de bras perpendiculaires. L'axe et les bras sont recouverts de t falon pour éviter les pollutions métalliques. Le bol est rempli de petites billes d'attrition en zircone de 1mm de diamètre. La barbotine est plac e dans le bol, avec les billes et l'axe. Le moteur assure à l'axe un mouvement de rotation d'environ 450 tours/mn. La capacité du b cher, les quantités de billes et de milieu dispersant sont adapt es en fonction des quantités de poudres à broyer et de la charge en solide de la barbotine d sir e. Typiquement, les barbotines r alis es à l'attriteur le seront avec une charge en solide de 50%. Après broyage, la barbotine est s par e des billes par tamisage et rinçage avec le milieu dispersant.

- Le Dyno-mill<sup>®</sup> type kdl (Figure 10) est un attriteur semi-industriel à axe horizontal permettant de broyer la barbotine en flux continu. L'axe horizontal comporte des ailettes en polyuréthane qui entraînent les billes contenues dans le cylindre d'attrition. Le cylindre d'attrition (en SiC)

d'un volume total de  $300 \text{ cm}^3$  contient  $240 \text{ cm}^3$  de bille. Celles-ci sont en zircone stabilisée à l'yttrium et ont un diamètre de  $0,8 \text{ mm}$  (marque Tosoh).

Avec ce broyeur, on peut atteindre des vitesses de rotation beaucoup plus grandes que dans le cas de l'attriteur de laboratoire, jusqu'à  $3200 \text{ tours/mn}$ . La barbotine est mise en agitation par un mélangeur dans un bac externe. Une pompe l'aspire au fond du bac et l'introduit dans la chambre d'attrition du Dyno-mill, puis elle est refoulée sur le dessus du bac comme le montre la Figure 10.



Figure 10 : Broyeur Dyno-mill

### c) Séchage

Après le broyage, la barbotine récupérée est mise dans de larges plats en inox, puis en étuve à 150°C, afin de diminuer le temps de séchage et, par conséquent, de limiter les phénomènes de ségrégations par sédimentation. Après séchage, la poudre est récupérée avec des cuillères en os et désagglomérée manuellement dans un mortier en agate.

### d) Chamottage

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité. Le chamottage consiste à faire subir au mélange de poudres un cycle thermique. Au cours de celui-ci, elles vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline recherchée, dans notre cas une pérovskite appartenant au domaine de solution solide  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

Pour réaliser l'opération de chamottage, le mélange de poudres est simplement mis sous air, dans des creusets en alumine à l'intérieur d'un four statique Nabertherm®. Les caractéristiques finales de la poudre chamottée dépendent du cycle thermique appliqué (température, temps). Ainsi, la poudre obtenue sera plus ou moins fine, homogène ou cristallisée, donc plus ou moins réactive. Afin de conserver une taille de grains fine, les poudres peuvent être rebroyées après chamottage par attrition, ou avec une pulvérisette Fritsch P4 (Figure 11).



Figure 11 : Pulvérisette Fritsch P4

## 2. Synthèse par flash combustion

La seconde méthode de synthèse fera appel à une technologie particulière : la flash combustion [10]. Cette méthode, aussi appelée Solution Combustion Synthesis (ou SCS), permet de produire des matériaux pulvérulents pur avec des grains très fins, présentant une surface spécifique élevée. Elle a été mise au point dans les années 1970 par A. G. Merzhanov et al [11]. Son principe consiste à faire réagir un précurseur métallique, généralement sous forme de nitrate (servant d'oxydant) avec un composé organique (combustible servant de réducteur) dans un solvant (généralement de l'eau). L'application d'un traitement thermique permet d'avoir une décomposition optimale des réactifs par réaction redox. L'obtention de la phase souhaitée peut arriver à des températures plus basses qu'avec un traitement thermique sur les précurseurs sous forme d'oxyde. Le procédé complet utilisé dans cette étude est résumé dans la Figure 12.

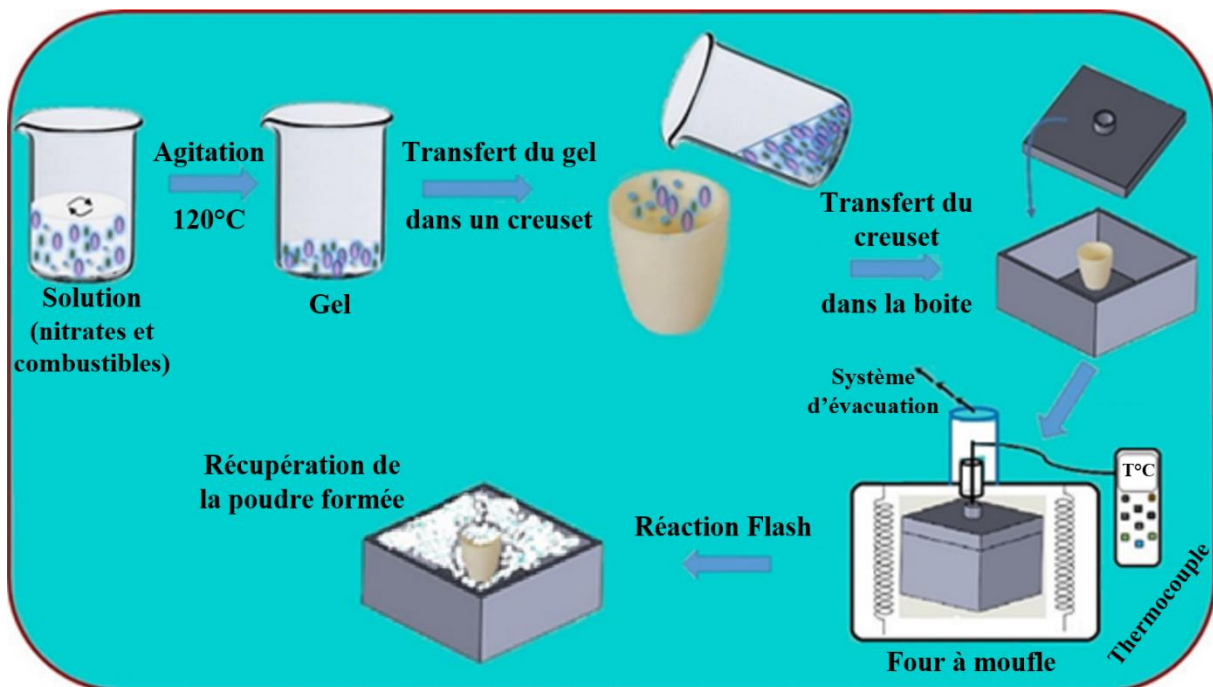


Figure 12: Schéma du processus de flash-combustion

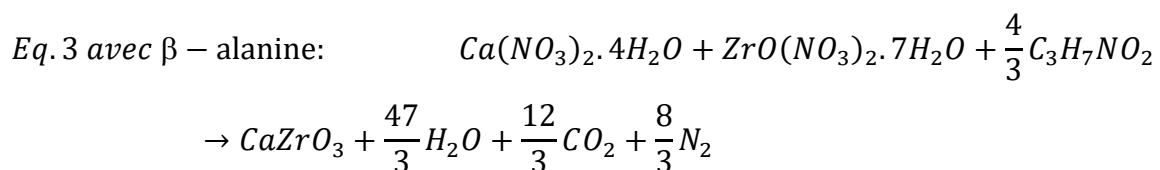
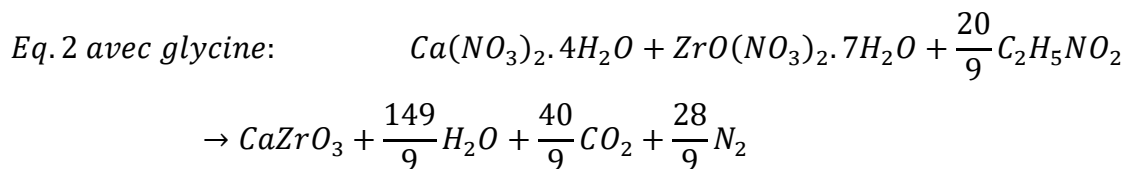
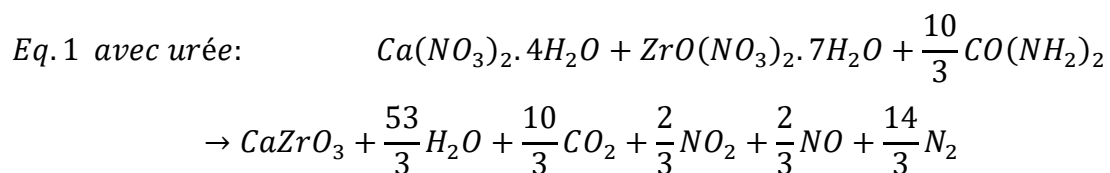
### a) Matières premières

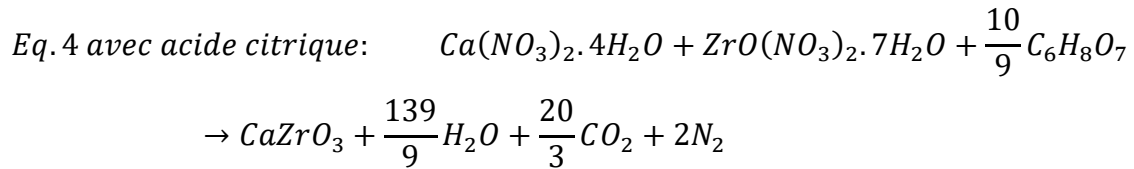
Les précurseurs oxydants utilisés pour cette étude sont :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, Alfa Aesar),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich). Plusieurs solutions pour l'ajout en titane seront étudiées :  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  seul ou utilisé pour synthétiser du nitrate de titanyl ( $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ) avec de l'acide nitrique. Les combustibles utilisés sont l'urée ( $\text{CO}[\text{NH}_2]_2$ ) (99%,

Sigma-Aldrich), la  $\beta$ -alanine ( $C_3H_7NO_2$ ) (99%, Sigma-Aldrich), l'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) (99%, Prolabo) et la glycine ( $C_2H_5NO_2$ ) (99%, Sigma-Aldrich).

Le combustible utilisé influence à la fois la température d'ignition et la microstructure finale du matériau. La température d'ignition est modifiée car les complexes combustibles/oxydant qui seront formés lors du mélange et du traitement thermique auront une décomposition différente qui dépend de la nature chimique du gel [12]. La décomposition du complexe dépend donc aussi des propriétés oxydoréductrices du métal utilisé. De plus, même si le combustible choisi varie peu souvent la phase cristalline obtenue, celui-ci modifie la microstructure finale de la poudre [13]. Cela peut être lié à la température de la réaction.

Les quantités de matières utilisées pour la réaction sont déterminées afin d'obtenir la réaction la plus exothermique possible. Pour obtenir cela, il faut que la richesse soit égale à 1 [14]. Ce paramètre représente le rapport du nombre d'oxydation (somme des valences oxydantes et réductrices) des précurseurs (oxydant) sur celui du combustible (réducteur). Ce nombre d'oxydation est calculé par la somme des nombres d'oxydation des éléments composant les molécules utilisées. Ces nombres sont déterminés par le nombre d'oxydation des éléments dans les molécules produites par la réaction [15], c'est-à-dire  $Ca=+2$ ,  $Zr=+4$ ,  $C=+4$ ,  $H=+1$ ,  $O=-2$ ,  $N=0$ . Ainsi par exemple, le combustible glycine, de formule  $C_2H_5NO_2$  a un nombre d'oxydation de  $2 \times 4 + 5 \times 1 + 1 \times 0 + 2 \times (-2) = +9$ . Les réactions chimiques de formation pour le  $CaZrO_3$  avec une richesse de 1 peuvent être écrites comme (cependant les composés organiques produits ainsi que leurs quantités sont à définir par des mesures expérimentales, ainsi le calcul exact de la richesse est ardu) :





La richesse est un paramètre très important car il influence à la fois la température de la réaction, le type de réaction, la phase cristalline obtenue ainsi que la microstructure finale.

Pour la température de réaction est appelée température de flamme. La température de flamme théorique augmente proportionnellement avec la quantité de précurseur utilisée. Cependant, on remarque qu'expérimentalement la température de flamme est maximale pour une valeur de 1 [16]. Ce phénomène n'est pas complètement expliqué et plusieurs hypothèses existent pour expliquer cette différence. Ils se pourraient que cela soit dû à un excès de réactif n'ayant pas réagi, ou que la chaleur soit dégagée par le surplus de gaz produits.

Pour le mode de réaction, K. Deshpande et al [17] ont montré que si la richesse est trop élevée, alors la réaction n'est plus instantanée, mais se déroule en plusieurs étapes durant chacune plusieurs secondes. La valeur de la richesse a un impact aléatoire sur la température de déclenchement de la réaction : pour Deshpande et al. elle ne change pas, mais pour Nair et al. [18], une richesse sur-stœchiométrique entraîne une hausse de cette température.

Concernant la phase cristalline obtenue, les effets sont différents d'un matériau à l'autre. Valefi et al. [19] remarquent que le matériau ne fait que s'amorphiser lorsque la valeur de la richesse diffère beaucoup, premièrement à cause d'un surplus de carbone ou d'azote lorsqu'un des réactifs est en excès. Cependant, Kumar et al. [20] constatent quant à eux que la valeur de la richesse influe les phases cristallines obtenues. Cela est dû à la combinaison des propriétés oxydo-réductrices de l'ion métallique et de l'effet réducteur du combustible, qui permettent d'accéder à des phases cristallines différentes pour un même élément.

Enfin, la richesse influence aussi la microstructure finale des poudres obtenues. Cela est surtout dû aux gaz produits lors de la réaction : Hwang et al. [21] ainsi que Yang et al [22] ont mesuré que la quantité de gaz émis en fonction de la richesse augmente. Ils observent notamment une augmentation de la porosité due à l'augmentation de gaz émis en fonction de la richesse. Ces émissions gazeuses, dont la quantité et la composition dépendent également du combustible utilisé [22], semblent également avoir une influence sur la surface spécifique des poudres : celle-

ci augmente avec la richesse [22] [23]. La taille des cristallites obtenues aussi est influencée par cette dernière, essentiellement par les éléments rejetés d'après Valefi et al [19].

### b) Préparation de la solution

Les poudres sont ensuite dissoutes dans l'eau déminéralisée mise en agitation sur une plaque chauffante (Figure 13). Cela permet d'accélérer la dissolution et de réguler plus rapidement un possible surplus d'eau dans la solution. Une fois une solution homogène obtenue, celle-ci est mise dans un creuset en alumine pour subir la réaction.



Figure 13 : Solution mise en agitation sur une plaque chauffante

La teneur en eau de la solution est un des paramètres influençant la réaction. Plus la teneur est élevée, plus l'énergie nécessaire pour l'évaporer va être importante. Lors d'une montée en température du four, la quantité d'eau à évaporer influence la température d'ignition en augmentant le temps nécessaire à la déshydratation, ce qui augmente le retard de la température de la solution sur celle du four.

Un autre paramètre pouvant influencer la réaction est celle du pH de la solution. En effet, les combustibles ont des groupements fonctionnels dont la nature dépend du pH (Figure 14) [24].

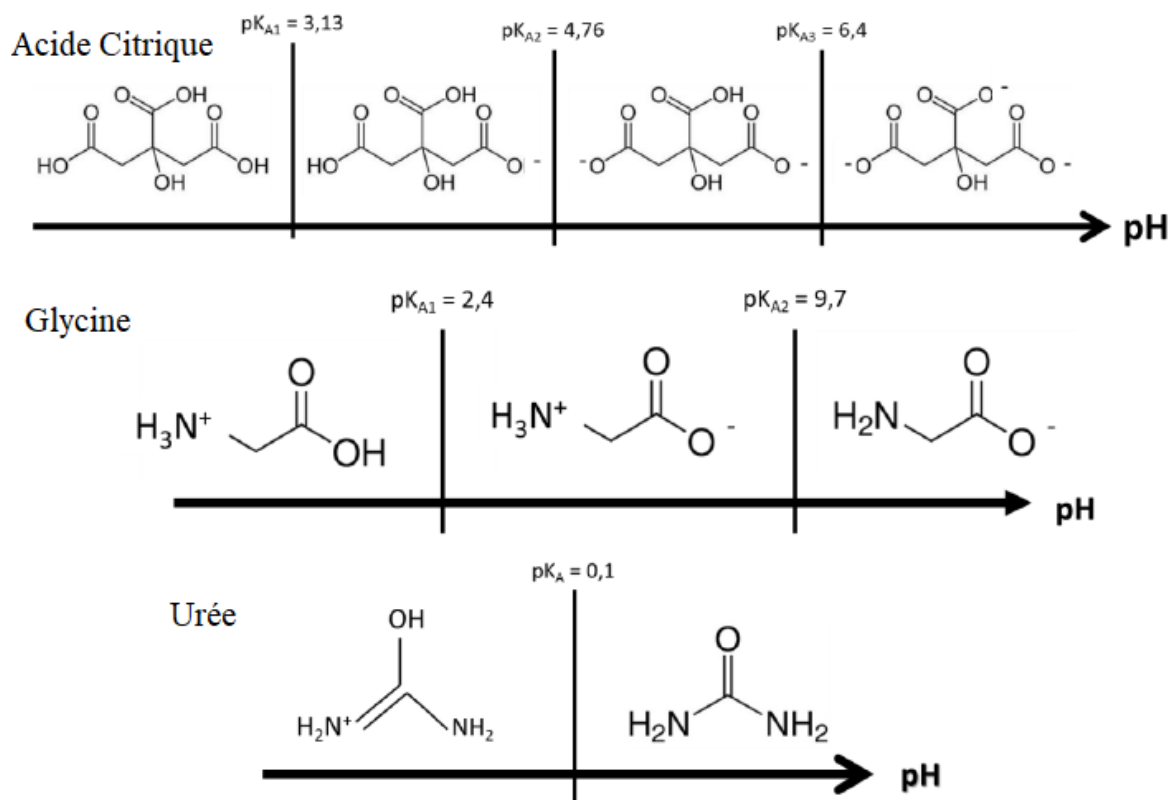


Figure 14 : Formes mésomères de l'acide citrique, de la glycine et de l'urée en fonction du pH



Cela a un impact sur la complexation, influençant donc la réaction produite ainsi que son résultat [25] [26] [27].

### c) Réaction Flash

Plusieurs méthodes existent pour monter en température la solution. La première consiste à chauffer à l'aide d'une plaque chauffante ou dans un four déjà chaud, méthodes grâce auxquelles la réaction aura lieu suivant un front de propagation. La seconde consiste à mettre la solution dans un four encore froid qui va monter en température. Cette méthode est utilisée pour augmenter la température de l'ensemble de l'échantillon de façon homogène. De cette façon, la température d'activation sera atteinte simultanément et produira une réaction brève mais fortement exothermique.

La méthode utilisée ici est celle de la réaction en volume. Pour ce faire, le creuset contenant la solution est placé dans une boîte en inox, afin de limiter la dispersion des produits de la réaction dans le four. Cette boîte (Figure 15) possède une ouverture permettant aux gaz produits d'être évacués, mais également de faire passer des instruments de mesure tels qu'un thermocouple type N ou une sonde à oxygène.



Figure 15 : Boîte où a lieu la réaction flash

La réaction flash présente plusieurs étapes, celles de la réaction  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Glycine}$  a été étudiée en détail par Manukyan et al.[28]. Dans son étude, visant à étudier la production de poudre de nickel métallique, il constate trois étapes principales : une première où l'eau contenue dans la solution s'évapore, une seconde où l'ignition a lieu, et une troisième où l'oxyde obtenu est réduit à l'état de métal. Cependant, l'obtention d'un métal n'est pas garantie et cette méthode est aussi utilisée pour obtenir des oxydes [29] [30].

### 3. Mise en forme

#### a) Pressage

Celle-ci se fait par pressage uni-axial. Préalablement à cette étape, les poudres sont enrobées avec un liant organique. Le liant assure la cohésion de la pièce crue en maintenant « collés » les uns aux autres les grains mis en place par le pressage. Ce liant est un alcool polyvinylique en solution aqueuse. Il est ajouté manuellement puis mélangé au mortier agate. Le mélange ainsi obtenu est alors séché à l'étuve puis désaggloméré au mortier.

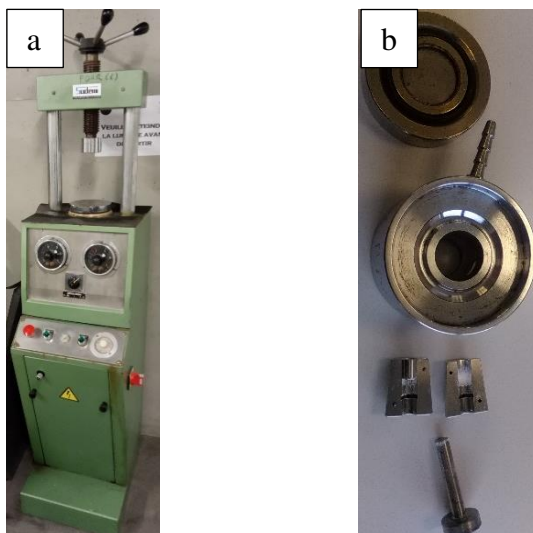


Figure 16 : (a) presse uni axiale manuelle, (b) moule de pressage

Classiquement, la poudre est ensuite pressée sous forme de pastilles d'environ 10 mm de diamètre et de hauteur variable. Pour effectuer les caractérisations en dilatométrie, les échantillons sont pressés sous forme de cylindres dont la hauteur est égale au rayon. Pour ce qui est des mesures des paramètres diélectriques, la hauteur est 10 fois plus faible que le diamètre, ce qui est la forme finale désirée pour des condensateurs. Dans les deux cas, le pressage est réalisé à l'aide d'une presse à main Sodemi et de moules en acier de diamètres adaptés (Figure 16). Ces moules sont constitués d'une chambre, d'un piston et d'un contre-piston.

#### b) Frittage

L'une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage. Le frittage peut se définir selon Cizeron [31] comme «la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants ». Lors du frittage, les grains se soudent les uns aux autres avec création de joints de grains. Leur microstructure ainsi que la porosité évoluent sous l'action de mécanismes caractérisés essentiellement par des transports de matière favorisés par l'élévation de température.

Les mécanismes associés généralement au frittage ont été décrits d'après les travaux de Frenkel, Kingery, Coble, Cizeron, Bernache-Assollant [32], etc. Nous ne détaillerons pas l'origine des énergies motrices associées au frittage, mais nous rappelons les trois grandes étapes du frittage : La première se caractérise par la formation et la croissance de cols entre les grains, sans qu'il y ait croissance des grains ou retrait de l'échantillon.

A l'étape suivante, la forme des pores interconnectés, que l'on assimile à des canaux, tend vers des sphères discrètes. Les grains grossissent, le matériau se densifie, la porosité fermée est atteinte ;

Enfin, lors de la dernière étape, la croissance des cristallites s'effectue par migration des joints de grains. Les pores se dissolvent ou s'agglutinent, il peut apparaître une coalescence des grains, les plus petits disparaissant au profit des plus gros, ce qui peut conduire à l'apparition de la porosité dite secondaire. L'optimisation de cette étape de densification nécessitera le test d'agents de frittage.

Pour la réalisation de l'étape de frittage des disques, les pièces crues sont « encastées » ou disposées verticalement, parallèlement au flux gazeux, sur un support en alumine. Lorsqu'elles sont encastées, les pastilles sont placées dans un creuset en alumine et recouvertes de poudre de la même composition que les échantillons. L'atmosphère de frittage peut être contrôlée. Dans le cas d'un frittage en atmosphère réductrice, cette dernière sera constituée d'un mélange de  $N_2$  et  $H_2$  barbotant dans  $H_2O$  à  $25^\circ C$  afin d'obtenir une pression partielle d'oxygène correspondant à l'équilibre  $H_2, O_2 / H_2O$ . Le schéma suivant (Figure 17) présente l'installation avec laquelle est réalisé le frittage.

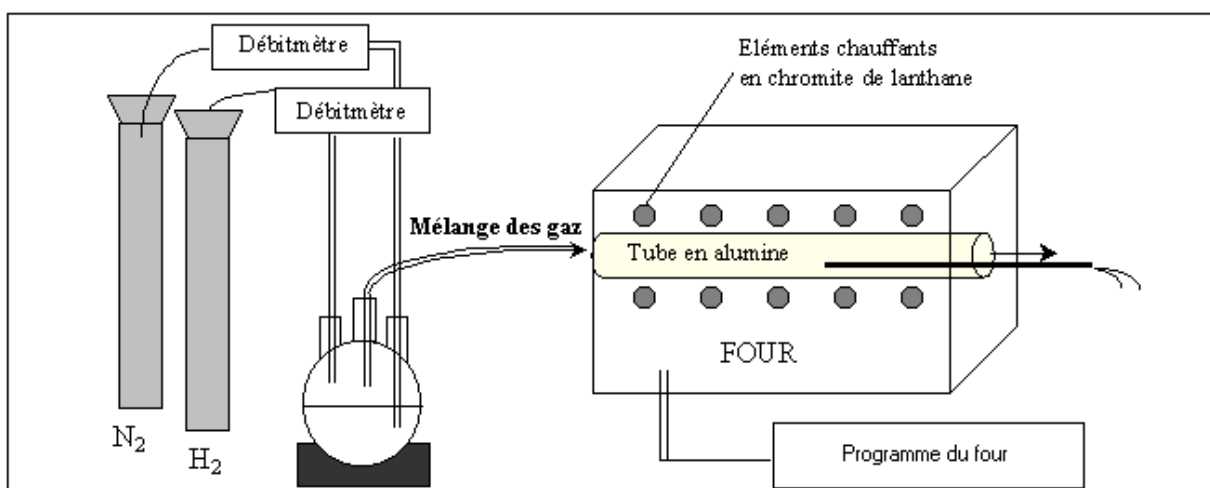
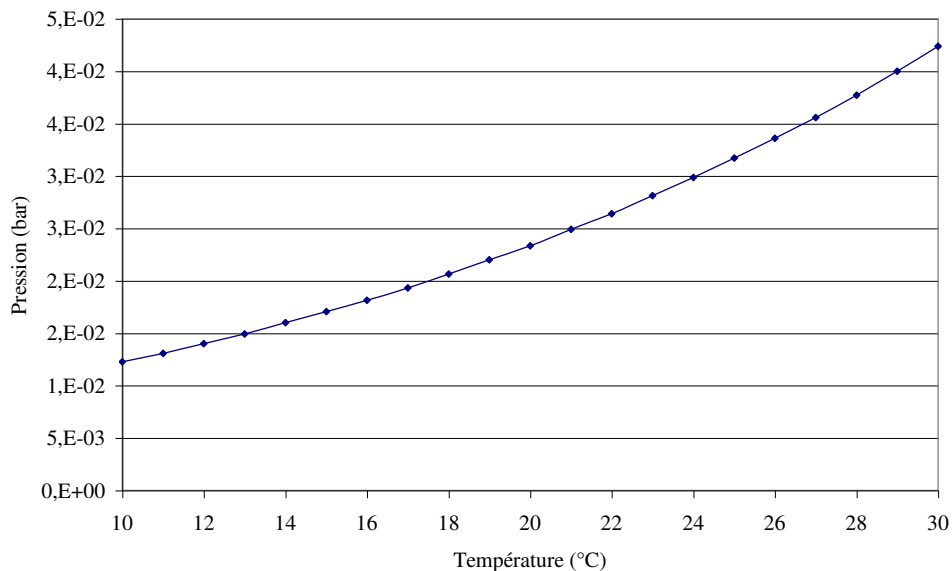


Figure 17 : schéma de l'installation de frittage.

La pression partielle d'oxygène est fixée par les conditions initiales du mélange gazeux. En conséquence par les proportions d'hydrogène, de vapeur d'eau et les traces d'oxygène présentes dans les bouteilles de gaz. La pression partielle de vapeur d'eau est fonction de la température. Elle est donnée par la pression de vapeur saturante (le flux gazeux barbotant dans un bain d'eau) à pression ambiante. L'évolution de celle-ci est donnée par le graphique ci-dessous [Figure 18].



*Figure 18 : Evolution de la pression de vapeur saturante de H<sub>2</sub>O en fonction de la température*

La température au niveau du ballon où barbote le flux gazeux étant relativement constante ( $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ ), la pression partielle de vapeur d'eau peut être considérée comme constante et proche de  $3,2 \cdot 10^{-2}$  bar. La pression partielle d'oxygène dans les bouteilles de gaz peut, quant à elle, être négligée et comparée aux traces de cet élément restant dans le four même après purge sévère de celui-ci. Le fabricant donne comme pression partielle d'oxygène maximale dans les gaz utilisés une valeur de  $2 \cdot 10^{-6}$  bar. Il s'avère que des mesures par sonde à oxygène montrent que celle-ci est inférieure à  $10^{-8}$  bar. Connaissant la quantité d'hydrogène (1% en volume), la quantité de vapeur d'eau et d'azote, il est alors possible de calculer les pressions partielles d'oxygène aux différentes températures de frittage. La valeur de  $\Delta G$  en fonction de la température est accessible par les données thermodynamiques, il est alors possible par la relation  $\Delta G = -RT \ln K$  de calculer la pression partielle d'oxygène. Les valeurs calculées nous indiquent une pression partielle d'oxygène de  $5 \cdot 10^{-10}$  bar à  $1350^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \cdot 10^{-14}$  bar à  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $10^{-17}$  bar à  $800^{\circ}\text{C}$ . [33]

Le frittage en phase liquide a été largement décrit entre autres dans les travaux de Bernache-Assollant et Bregiroux [34], ces mécanismes ne seront ici que rappelés.

Les frites de verre utilisées vont créer une phase liquide une fois le point de fusion atteint. Cette phase liquide s'écoule dans les pores du matériau cru par capillarité. Cela entraîne l'effondrement des ponts entre particules et le réarrangement de celles-ci. Un retrait rapide est alors visible du aux forces capillaires. Cet effet est surtout visible lorsque la mouillabilité de la phase liquide est importante. Si la mouillabilité est très faible, on peut alors avoir une répulsion des grains, le choix d'un autre agent sera alors nécessaire. La mouillabilité peut être influencée par l'atmosphère de frittage car, en effet, celle-ci modifie la valeur tension superficielle de l'interface liquide/vapeur. Les autres paramètres influant le réarrangement des particules sont la fraction volumique du liquide ainsi que la solubilité de la phase solide dans le liquide. Ce dernier paramètre permet non seulement d'augmenter la quantité de phase liquide, mais permet également de dissoudre les points de contact inter-grains qui gênent le réarrangement. Le matériau reprécipite au lieu géométrique de contact entre le gaz le liquide et le solide. Cette étape est nommée dissolution-précipitation et constitue le deuxième mécanisme de densification. La dernière est l'évolution microstructurale du matériau. Comme pour le frittage en phase solide, et selon les mêmes mécanismes, les cristallites grossissent, les petites étant absorbées par les plus grosses et la porosité diminue.

Pour la réalisation de l'étape de frittage des disques, les pièces crues sont disposées sur lit de poudre ou disposées verticalement, parallèlement au flux gazeux, sur un support en alumine.

## **C. Système étudié $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$**

### **1. La structure pérovskite**

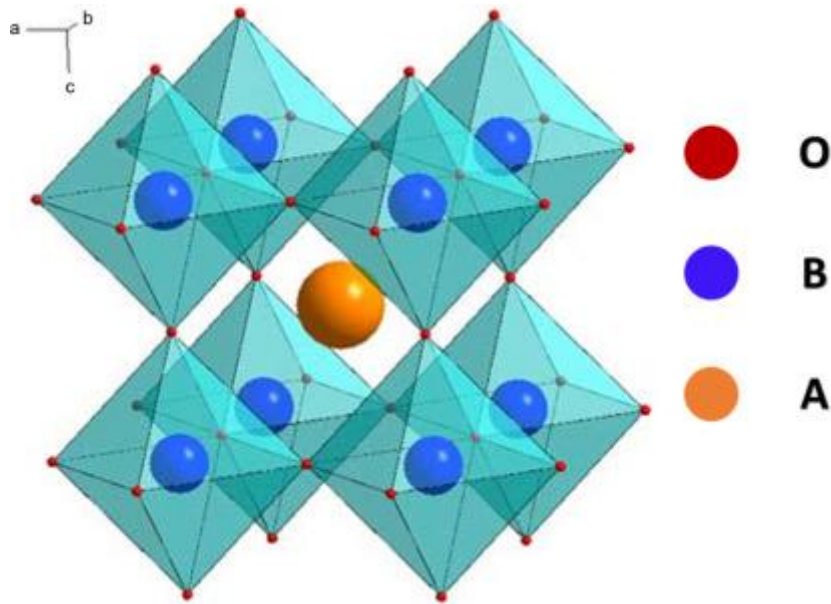


Figure 19 : Représentation de la maille d'une pérovskite

Les compositions aux extrémités du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$ , ont toutes deux une structure pérovskite. Ce nom a été donné à  $\text{CaTiO}_3$  par le minéralogiste allemand Gustav Rose en l'honneur de L. A. Perovski. Les pérovskites ont pour formule générale  $\text{ABO}_3$  (bien que des structures avec le fluor comme anion ont déjà été synthétisées, ex :  $\text{KCaF}_3$ ). Leur structure générale est composée du cation B (dans notre cas le titane ou le zirconium) situé au centre d'un octaèdre formé par les anions O. Ceux-ci sont liés entre eux par leurs sommets, l'anion A (ici le calcium) se situe lui au centre du dodécaèdre formé par les oxygènes (Figure 19) [35].

## 2. Le Zirconate de calcium ( $\text{CaZrO}_3$ )

Ce matériau a plusieurs applications, notamment en tant que réfractaire grâce à sa température de fusion de  $2345^\circ\text{C}$  [36], comme capteur d'humidité [30], ou encore comme thermoélectrique [37].  $\text{CaZrO}_3$  peut exister sous deux formes cristallines : une phase orthorhombique  $\text{Pbnm}$  à basse température et une phase cubique  $\text{Pm}3\text{m}$  à haute température, la température de transition entre la première et la seconde étant d'environ  $2173\text{K} \pm 100\text{K}$  [38]. Il a une constante diélectrique d'environ 30, un facteur de qualité ( $Q=1/\tan \delta$ ) d'environ 3000 à environ 5,6 GHz, et un coefficient de température à sa fréquence de résonance ( $\tau_f$ ) de  $-26,5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  lorsqu'il est préparé par la voie solide conventionnelle [39]. Ce matériau est intéressant pour une application en tant que diélectrique dans un condensateur multicouche à armature non noble car il semble difficilement réductible [7].

### 3. Le Titanate de calcium (CaTiO<sub>3</sub>)

Ce matériau est aussi bien utilisé dans la fabrication de prothèses orthopédiques [40] ou pour extraire l'O<sub>2</sub> de l'air [41]. La pérovskite CaTiO<sub>3</sub> présente plusieurs formes cristallines : à température ambiante une structure orthorhombique avec un groupe spatial Pbnm inférieur à 1512K ± 13K. Au-delà la structure orthorhombique se transforme en structure tétragonale avec un groupe spatial I4/mcm. Au-dessus de 1635K ± 12K, ce matériau présente une structure cubique avec le groupe spatial Pm $\bar{3}$ m [42]. Il possède une constante diélectrique de 170, un facteur qualité de 1800, une fréquence de résonance de 2GHz, et un coefficient de température toujours positif [43].

### 4. Le système Ca(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>

#### a) Historique

Un des avantages des formulations du système ternaire CaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> fait que l'ajout de CaTiO<sub>3</sub> au CaZrO<sub>3</sub> permettrait d'augmenter la constante diélectrique des matériaux développés et donc d'augmenter la capacité de stockage. La présence de CaZrO<sub>3</sub> diminuerait sans doute la facile réduction de CaTiO<sub>3</sub> sous atmosphère réductrice.

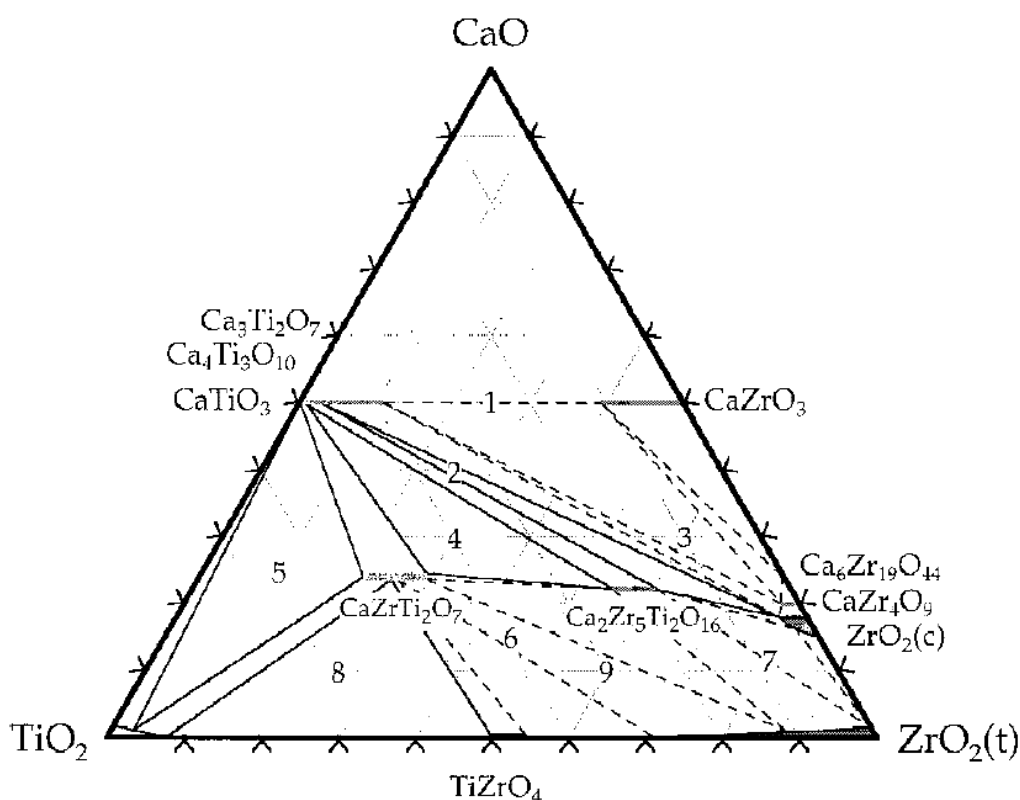


Figure 20 : Diagramme de phase du système CaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> d'après Swenson et al.

Le système ternaire CaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Figure 20) est étudié depuis au moins les années 1950 par Coughanor et al. [44], à nouveau dans les années 1970 par Kell et al. [45], et plus récemment par Preda et al. [46] et Swenson et al. [47] dans les années 1990.

Des recherches ont été menées sur l'obtention d'une solution solide tout le long du segment CaTiO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub> afin d'en déterminer les propriétés, tels Parida et al. [48], Motoki et al. [49] ou Choi et al. [43]. Cependant, Xu et al. [50] par flash-combustion en 2000, et Levin et al. [51] par voie solide en 2006 ont investigué tout le segment de composition. Néanmoins, ils n'ont pas caractérisé les propriétés diélectriques des matériaux élaborés. Les premiers à avoir réussi une synthèse d'une partie du segment en solution solide pour une analyse des propriétés diélectriques sont Lee et al. [52] en 2013 et Zhou et al. [53] en 2016.

Cependant, nous n'avons pas trouvé de traces dans la littérature d'optimisation de la synthèse de la phase par voie solide, notamment l'étude de l'influence de la température sur la formation de la solution solide sur l'ensemble du segment de composition CaTiO<sub>3</sub>-CaZrO<sub>3</sub>.

## **b) Influence du ratio Zirconium-Titane**

### **(i) Conditions de synthèse**

La synthèse des phases CaTiO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub> est depuis longtemps maîtrisée (depuis au moins les années 1960, voir 1950 [36] [54]). Les tentatives de synthèses par voie solide du domaine de composition Ca(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ont déjà été réalisées par exemple par Parida et al. [48] et Choi et al. [43]. Cependant ils ne parviennent pas à obtenir les phases pures après traitement thermique. Ce sont Levin et al. [51] puis Zhou et al. [53] qui parviennent à synthétiser cette phase de façon pure en chamottant à très haute température. C'est pourquoi nous chercherons à diminuer ces températures pour synthétiser les formulations près du centre du domaine de composition par cette méthode.

Concernant la synthèse par flash combustion, la synthèse des phases CaTiO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub> est également maîtrisée [55][56]. La première synthèse des solutions solides est réalisée par Xu et al. [50].

D'autres méthodes ont été utilisées pour la synthèse de CaZrO<sub>3</sub> et CaTiO<sub>3</sub> comme celle des sels fondus utilisée récemment par Bercmans et al. [57], cependant aucune tentative de synthèse de la solution solide n'a été tentée.

### **(ii) Microstructure et propriétés diélectriques**

Les effets du ratio zirconium/titane dans les pérovskites est étudié depuis plusieurs années, déjà par Henning et al. [58] pour le système (Ba<sub>y</sub>Ca<sub>1-y</sub>)(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> et plus récemment par Sun et al. [59] pour le système Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>.



Ce dernier a montré que la substitution du titane par du zirconium dans le titanate de baryum permet de réduire la taille des cristallites. Ainsi cela provoque une augmentation de la densité de joints de grains et donc celle de la rigidité diélectrique du matériau [60]. Une hypothèse est que l'augmentation de la teneur en zirconium de ces titanates entraîne une consommation accrue d'énergie pour former ces phases, énergie qui ne peut être utilisée pour la croissance des cristallites, d'où leur taille réduite.

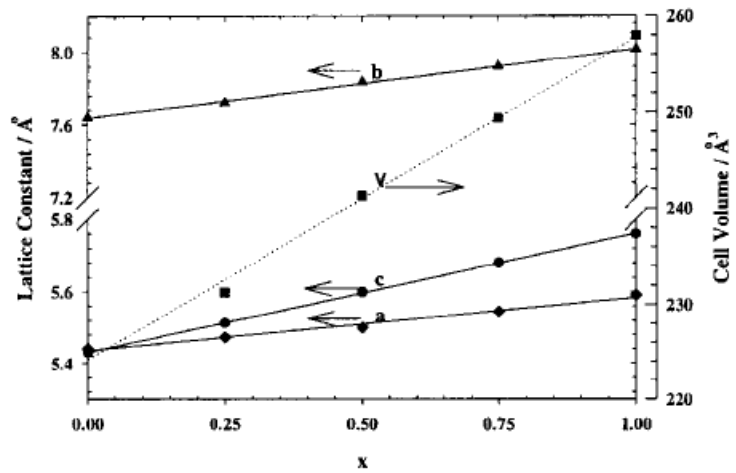


Figure 21 : Evolution du paramètre du maille et de leur volume dans le système  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  d'après Xu et al.

Concernant l'évolution du paramètre de maille, il varie de façon linéaire d'après Xu et al. [Figure 21].

Pour ce qui est de la permittivité, celle-ci augmente avec la proportion de titane, que ce soit pour le système  $\text{Sr}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [61] ou pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [53]. Cependant le revers de la médaille est que le titane a plus facilement tendance à se réduire de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  que le zirconium qui lui reste en  $\text{Zr}^{4+}$  lors du frittage [62]. Cela a un effet non négligeable sur l'augmentation de la conduction ionique dans le diélectrique fritté et dégrade fortement sa qualité.



### **III. Synthèse des poudres par voie solide**

La préparation des céramiques par la voie classique inclut comme première phase le mélange et le broyage des précurseurs sous forme de poudre. Ces précurseurs sont mis en suspension dans un milieu aqueux. Cela forme une barbotine. Afin d'améliorer le broyage et le mélange des précurseurs, cette barbotine doit être stable et avoir un comportement rhéologique présentant une très faible viscosité quel que soit le degré de cisaillement subi. Plusieurs méthodes de broyage existent, permettant chacune de broyer avec plus ou moins d'énergie. Trois méthodes seront testées : le mélangeage au mortier agate, celui à l'attriteur de laboratoire et finalement celui avec un broyeur semi-industriel, le Dyno-mill typ kdl. Une fois les paramètres de broyage déterminés et la barbotine broyée, celle-ci devra subir un traitement thermique permettant d'activer la diffusion des atomes afin de former la phase souhaitée : le chamottage. Cela sera l'occasion d'observer l'influence des conditions de broyage sur cette étape, notamment sur les températures de formation des phases. Finalement, une dernière étape consistera en l'étude de la désagglomération et du broyage de la chamotte obtenue.

#### **A. Caractérisation des barbotines des poudres précurseurs**

La première étape de la synthèse des céramiques consiste à mélanger et à broyer les précurseurs en poudres. Les formulations visées correspondent à la formule suivante  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  avec  $0 < x < 1$ . Dans ce chapitre, la réaction de formation se fera à haute température par voie solide (chamottage).

Les composés pulvérulents destinés à réagir entre eux doivent être mélangés de façon la plus intime possible afin de diminuer les distances de diffusion et donc favoriser la formation de la phase recherchée. Ce point peut se traduire par une diminution de la température de chamottage ainsi que par l'absence de phases parasites pouvant influencer sur les propriétés des matériaux. La maîtrise de cette étape permet également la reproductibilité du processus.

De plus, l'étude du broyage entraînera l'utilisation d'un broyeur semi-industriel Dyno-Mill® typ kdl. L'utilisation d'un tel matériel requiert la mise en œuvre de condition de broyage optimum afin, outre de répondre à des conditions optimums de dispersion et de mélange, d'éviter des phénomènes d'évolution des propriétés rhéologiques de la barbotine pouvant mener à l'extrême à sa prise en masse dans le broyeur. Il apparaît donc nécessaire de travailler dans des conditions de mélange/broyage favorables, c'est à dire celles où les barbotines seront stables et défloculées.

Les poudres utilisées pour les essais rhéologiques présentés par la suite sont le  $\text{ZrO}_2$  MA1389, le  $\text{CaCO}_3$  MA1577 et le  $\text{TiO}_2$  MA1474.

## **1. Paramètres influant la dispersion des poudres dans une barbotine**

Lors du mélange/broyage de poudres dans un liquide, plusieurs phénomènes (interactions entre grains, interaction liquide/solide, etc.) interviennent. Ceux-ci peuvent mener à l'agglomération ou à la dispersion des grains de poudres en suspension dans le liquide. Après les avoir brièvement décrits, nous aborderons les facteurs influençant la dispersion.

### **a) Mécanismes de la dispersion :**

La première étape de la dispersion d'un solide dans un liquide est le mouillage. La mouillabilité de nos poudres sera donc de première importance. Ensuite, lorsque nous allons broyer nos poudres, nous allons avoir une rupture mécanique des grains, des agglomérats et des agrégats par contraintes mécaniques [63][64]. Ces contraintes peuvent être de trois types : écrasement et cisaillement entre deux surfaces, chocs des particules en mouvement contre une surface ou une autre particule, enfin les contraintes imposées par le milieu dispersant qui peut lui aussi influencer sur la réduction des agglomérats. Dans tous les cas, la transmission de l'énergie mécanique aux grains de poudres nécessite un bon mouillage de ceux-ci. Il apparaît aussi qu'un mélange intime implique que les particules solides soient réparties de façon aussi homogène que possible dans le milieu dispersant, ceci pouvant être assuré par une action hydrodynamique. Il est cependant nécessaire que cette dispersion reste la plus stable possible après mélange afin d'éviter toute sédimentation lors de la période d'évaporation du milieu dispersant.

### **b) Principes de stabilisation :**

Pour maintenir une dispersion stable, deux moyens peuvent être mis en œuvre. Tout d'abord, il est possible de jouer sur la répulsion électrostatique en modifiant les propriétés électriques superficielles des grains d'oxydes. Un autre moyen repose sur la répulsion stérique entre les particules. L'adsorption d'un polymère sur la surface de celles-ci modifie les distances minimales d'approche et empêche l'agglomération et donc la floculation. Le but de cette thèse n'étant pas l'étude des phénomènes de stabilisation, seuls les résultats principaux des diverses théories seront mentionnés.

#### **(i) Par répulsion électrostatique :**

Le principe de la répulsion électrostatique fait appel aux notions de charges de surface et peut être décrit à l'aide du concept de double couche électrique. Ce dernier décrit le fait qu'une particule en suspension dans un liquide est entourée de deux couches définies par la nature des charges électriques dont elles sont formées (Figure 22) :

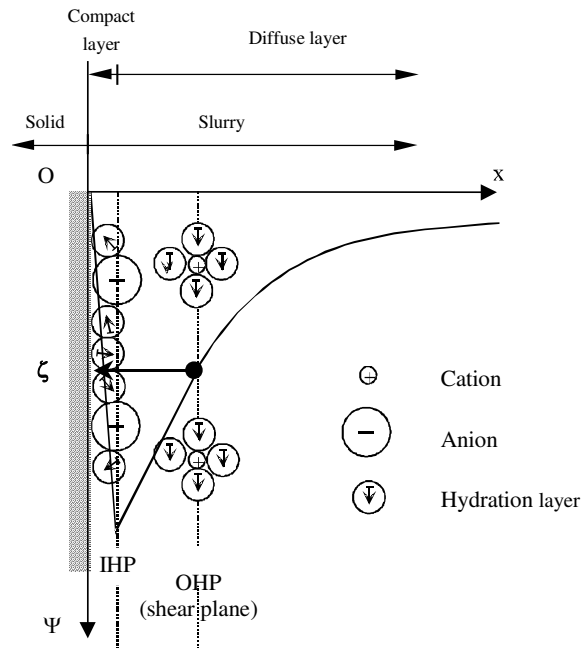


Figure 22 : Modèle de la double couche à l'interface solide/liquide et potentiel électrique représenté en fonction de la distance à la surface du solide

La première, dite « couche rigide », concerne les ions directement liés à la surface des particules par adsorption de contact ainsi que par les ions adsorbés et leurs molécules de solvation ; La seconde, appelée « couche diffuse » est constituée de charges qui neutralisent les charges de surface et qui sont dispersées dans la solution.

Selon la théorie de Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) la stabilisation par répulsion électrostatique résulte de la répulsion coulombienne entre les particules et est donc directement influencée par le potentiel de surface de ces particules. La variation de ce dernier est directement liée aux variations du potentiel zêta des grains de poudre qui est lui-même fonction du pH. Rappelons que le potentiel zêta est assimilé au potentiel au niveau du PEH (Plan Externe d'Helmoltz, plan passant par le centre des ions solvatés). Il apparaît donc qu'un moyen de stabiliser une barbotine peut consister en un ajustement du pH. Cependant, ainsi que nous le verrons ultérieurement, il n'est pas toujours possible d'agir sur le potentiel de surface en jouant uniquement sur le pH. Il faut alors faire appel au phénomène de stabilisation par répulsion stérique et donc à l'utilisation de dispersants.

**(ii) Par répulsion stérique :**

Dans la théorie DLVO, seule est prise en compte l'adsorption en surface d'une particule ionique mais non celle d'un polymère. Cependant, l'addition d'un tel polymère à une solution colloïdale permet d'en améliorer sa stabilité ou au contraire de provoquer une floculation. La théorie de

stabilisation par répulsion stérique permet l'interprétation de ces résultats. L'adsorption de molécules de polymère peut lier ou au contraire, cas favorable dans notre cas, repousser les autres particules par gêne stérique et donc favoriser la stabilisation. Les produits permettant une telle stabilisation sont appelés dispersants.

Ces points étant précisés, il importe de savoir comment il est possible expérimentalement de connaître l'état de dispersion des suspensions.

**(iii) Méthodes d'analyses d'états de dispersions des barbotines :**

L'analyse de la stabilité d'une suspension nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes. Comme nous l'avons évoqué plus haut, un des moyens de stabiliser une barbotine est de jouer sur son potentiel de surface, donc sur le potentiel zêta ( $\xi$ ). Cependant la mesure du potentiel zêta requiert une caractérisation en milieu dilué. De grands écarts de stabilité peuvent être observés entre une suspension de faible concentration et une concentration élevée. Nous avons donc choisi de déterminer nos conditions de mélange à l'aide de la zétamétrie et de l'établissement de rhéogrammes, ces derniers pouvant être réalisés en milieu de forte concentration en solide.

(a) Zétamétrie :

Le potentiel zêta étant défini au niveau de la couche diffuse, il caractérise plus parfaitement la particule que le potentiel de surface puisqu'il prend en compte la couche rigide adsorbée sur la surface des grains. Plus la valeur du potentiel zêta sera grande et de même signe, pour les différentes poudres d'oxydes constituant la barbotine, plus la répulsion électrostatique sera forte. Il est fréquemment admis qu'une suspension est dans de bonnes conditions de stabilité si les valeurs absolues des potentiels zêta de toutes les particules la constituant sont supérieures à 20 mV et qu'ils sont tous de même signe. Les plus mauvaises conditions de dispersion se trouvent aux alentours du point où le potentiel zêta est nul : point isoélectrique.

Le potentiel Zêta peut être influencé par la force ionique du milieu et donc par la nature et la quantité des différents ions présents dans la solution. Il apparaît donc que le potentiel zêta pourra être fonction du pH. La mesure du potentiel zêta en fonction de divers paramètres, dans notre cas le pH, peut donner une idée de la stabilité du mélange des différentes poudres. Cependant, même s'il est admis que la valeur du potentiel zêta ne dépend pas de la concentration en charge solide, la zétamétrie ne permet pas rigoureusement de définir les conditions de stabilité pour des barbotines denses. Ce point peut être étudié grâce à la rhéologie.

(b) Rhéologie :

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation d'un fluide lorsqu'il est soumis à des contraintes de déformation. Le comportement rhéologique d'un fluide est déterminé par l'allure des courbes  $\tau=f(D)$  ou  $\eta=f(D)$ ,  $\tau$  étant défini comme la contrainte de cisaillement  $dF/dS$ , où  $dF$  représente l'élément de force appliquée et  $dS$  l'unité de surface à laquelle il se rapporte.  $\tau$  est exprimé en Pa.  $\eta$  représente la viscosité exprimée en Pa.s ou poise (1Pa.s=10P).  $\eta$  correspond au rapport  $\tau/D$  où  $D$  est l'expression du gradient de vitesse en  $s^{-1}$ . Trois principaux comportements rhéologiques sont décrits : rhéofluidifiant, Newtonien et rhéoépaississant. Le comportement Newtonien se traduit par une droite. La viscosité qui le caractérise est constante quel que soit le gradient de déformation. Un fluide possède un caractère rhéofluidifiant ou rhéoépaississant lorsque respectivement la concavité de la courbe  $\tau=f(D)$  est tournée vers le bas ou vers le haut. Le comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique est synonyme d'une barbotine floculée tandis que le comportement rhéoépaississant ou dilatant est synonyme d'une suspension défloculée [65].

## 2. Etude de l'effet de la répulsion électrostatique

### a) Potentiel $\zeta$ de chaque poudre

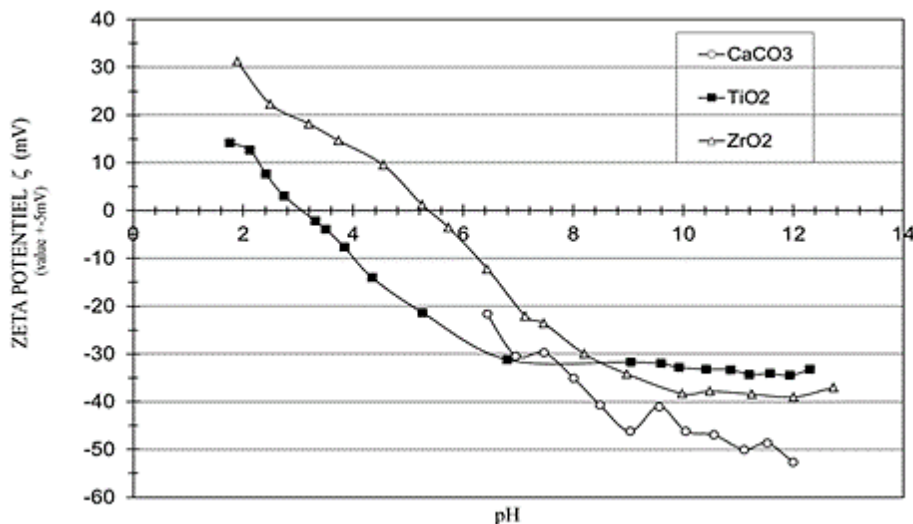


Figure 23 : Evolution du potentiel  $\zeta$  des précurseurs  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $CaCO_3$  en fonction du pH

Les mesures de poudres de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $CaCO_3$  sont présentés sur la Figure 23. Il y apparaît qu'à un pH inférieur à 6 il n'y a pas lieu de mesurer le potentiel de  $CaCO_3$ , celui-ci se dissolvant. Les pH acides sont donc inaptes pour la suite de l'étude. Cela est accentué par le fait que  $TiO_2$  ne présente pas un potentiel très élevé malgré un pH très acide.



On constate que dès que le pH est supérieur à 7, chaque poudre voit son potentiel supérieur à 20mV en valeur absolue. Un pH basique est donc un paramètre favorable pour avoir une barbotine stable.

### b) Evolution de la viscosité

Suite aux données de la zétamétrie, les évolutions de la viscosité de trois solutions ont été mesurées en fonction de 2 paramètres. Les solutions testées sont des mélanges de précurseurs pour trois phases : les précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$ . Les paramètres expérimentés sont le pH (8 et 10,5) de la solution ainsi que la charge en masse de la barbotine (30%, 40% et 50% en masse de poudre dans l'eau déminéralisée).

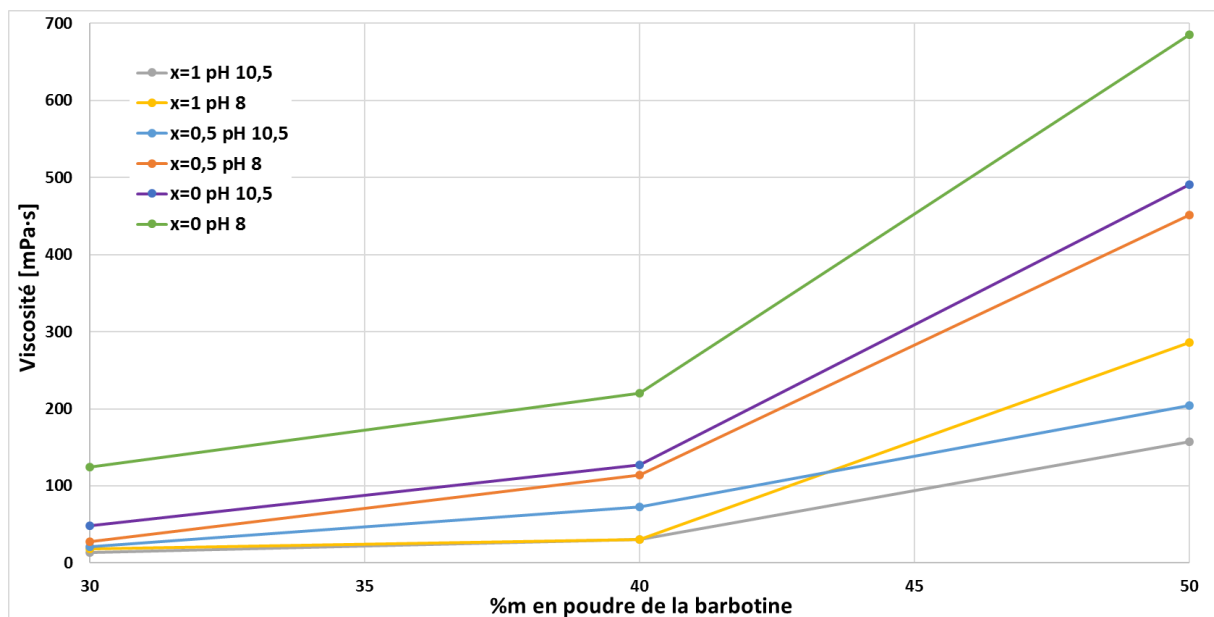


Figure 24 : Effet du pH et du %m en poudre sur le comportement rhéologique d'une barbotine de  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  à un gradient de  $100 \text{ s}^{-1}$

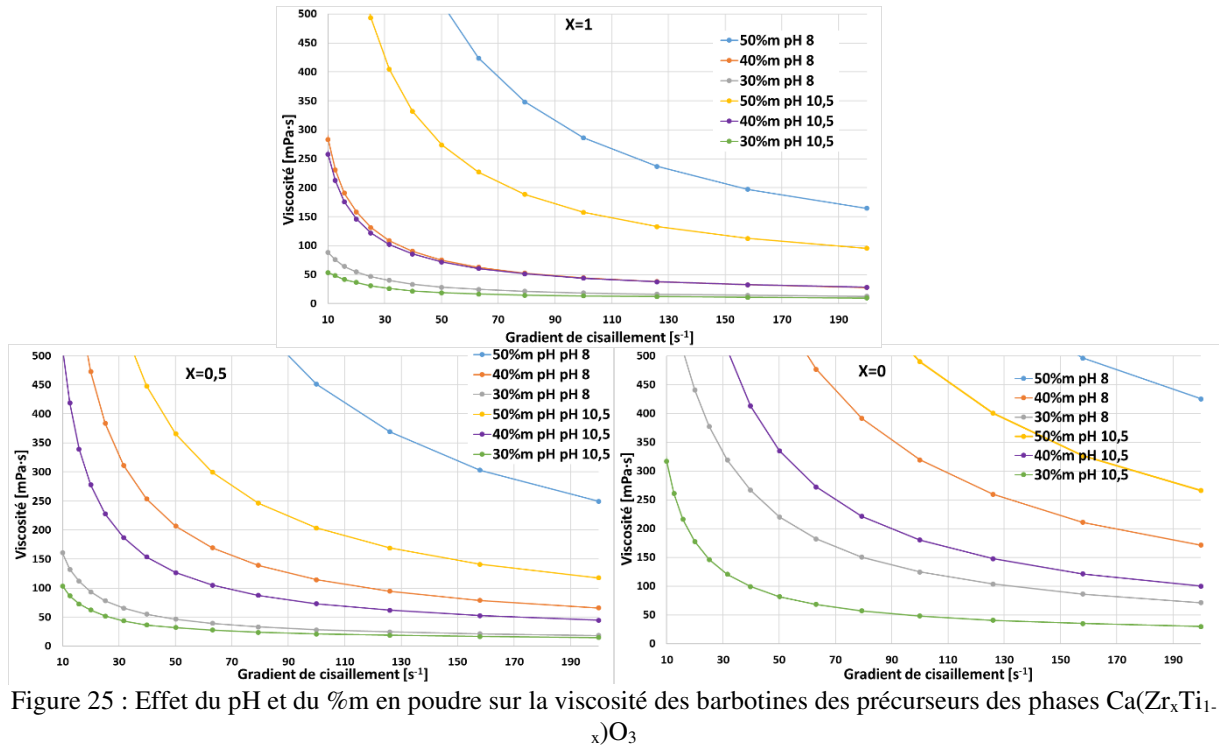


Figure 25 : Effet du pH et du % en poudre sur la viscosité des barbotines des précurseurs des phases  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Si nous observons l'évolution de la viscosité pour un gradient de vitesse donné de  $100\text{s}^{-1}$  on constate (Figure 24) une influence du pH. En effet, nous voyons que plus le pH tend à être basique, plus la viscosité diminue, ce qui implique que nous aurons à travailler en milieu basique. Nous observons également, sans surprise, que plus la charge en poudre de la barbotine diminue, plus la viscosité fait de même.

L'observation des rhéogrammes (Figure 25) montre que ces phénomènes s'observent quel que soit le gradient de vitesse appliqué et la suspension étudiée. Ces résultats vont bien dans le sens de l'augmentation du potentiel zêta (en valeur absolue) des poudres avec le pH.

### c) Comportement rhéologique

Les comportements rhéologiques les plus fréquents (Newtonien, rhéofluidifiant et rhéoépaississant) sont modélisables par la loi empirique d'Ostwald. Celle-ci  $\tau = K D^n$ , où K est une constante et n est l'indice d'écoulement (Figure 26). On peut représenter les rhéogrammes en coordonnées log-log, ce qui permet d'écrire  $\text{Ln}\tau = \text{Ln}K + n \text{Ln}D$ . On obtient ainsi des droites qui permettent de déterminer K et n. La valeur de n définit ainsi le comportement rhéologique du liquide. Ainsi  $n < 1$  démontre un comportement rhéofluidifiant (a),  $n = 1$  un newtonien (b) et  $n > 1$  un rhéoépaississant (c).

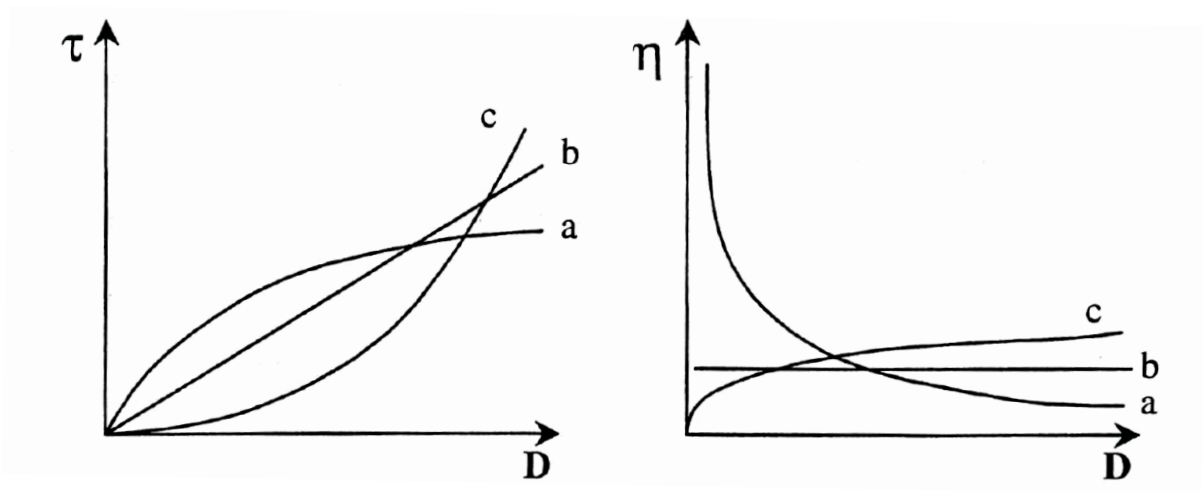


Figure 26 : Comportements rhéologiques d'équations types  $\tau = K \times d^n$  [66]

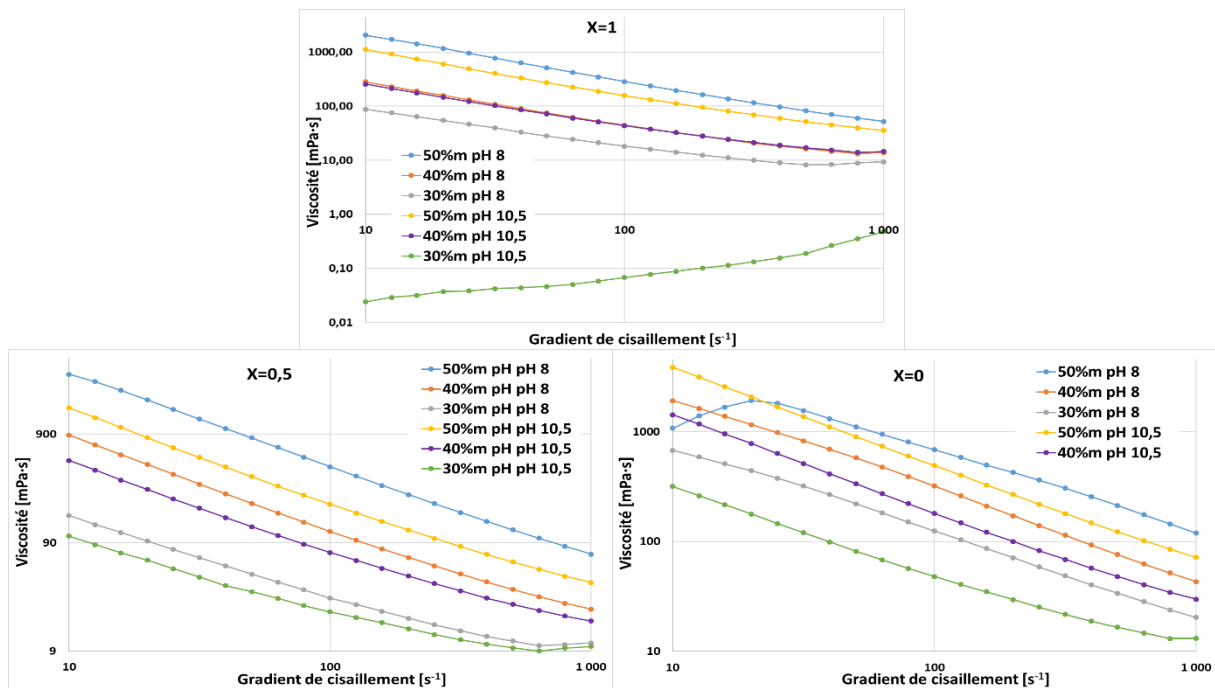


Figure 27 : Evolution du comportement rhéologique des barbotines de précurseurs des phases  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

On constate sur la Figure 27 qu'il semble n'y avoir des changements de pentes que dans de rares cas. Cette modification n'est cependant visible qu'à trois occasions : pour X=1 à 30% m et pH 10,5, ainsi que pour X=0,5 avec 30% m au-delà de  $630\text{s}^{-1}$ . Ainsi aucun des paramètres étudiés ne parvient à modifier le comportement rhéologique des barbotines de façon satisfaisante pour pouvoir commencer la synthèse de tout le domaine de composition avec des conditions de broyages similaires.

Les seuls effets mesurables provoqués par l'augmentation du pH et la baisse de la charge en poudre des barbotines est la baisse de la viscosité. Cependant celle-ci est relativement faible et ne s'accompagne pas d'une modification du comportement rhéologique qui reste rhéofluidifiant. Cela pose un gros problème pour l'utilisation d'un broyeur comme le Dyno-mill typ kdl. La barbotine y rencontrera des gradients de vitesse différents, notamment faibles, ce qui pourrait obstruer le broyeur. Il y a donc nécessité de rechercher d'autres moyens.

### **3. Etude de l'effet du dispersant Dolapix CA**

Les données techniques des dispersants sont rares, notamment en ce qui concerne leur formulation chimique. Nous utiliserons un dispersant connu de notre laboratoire depuis plusieurs années qui permet, qui plus est, de travailler à des pH basiques: le Dolapix CA de chez Schwimer and Schwartz.

#### **a) Evolution de la viscosité**

Toutes les mesures sont réalisées au pH naturel des solutions, soit environ 8.5, et la teneur en charge de la barbotine est de 50% en masse de poudre. Comme indiqué précédemment, le dispersant étudié dans cette étude est le Dolapix, qui est un dispersant polyanionique basique comportant plusieurs fonctions acido-basiques. Il est constitué en partie de chaînes carbonées produisant l'effet de répulsion stérique. La masse de Dolapix est indiquée en masse de dispersant séché.

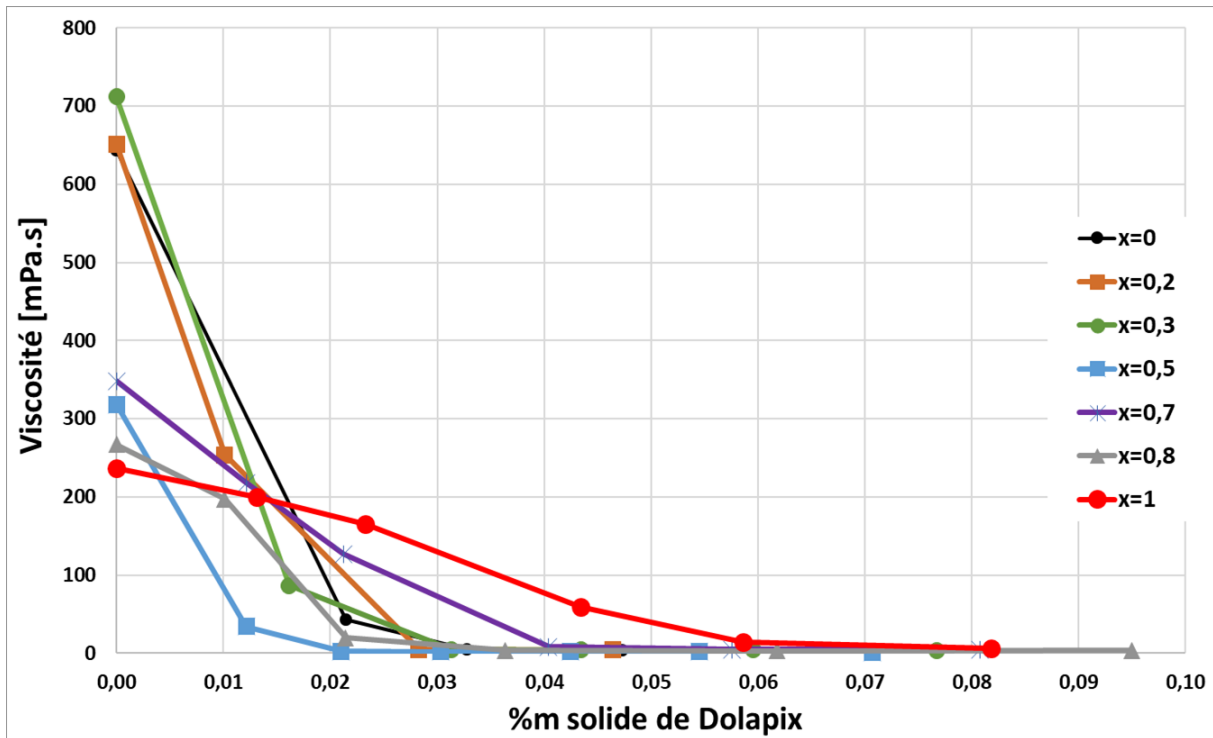


Figure 28 : Influence du Dolapix sur le comportement rhéologique des barbotines de précurseurs des phases  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$  à un gradient de  $100\text{ s}^{-1}$

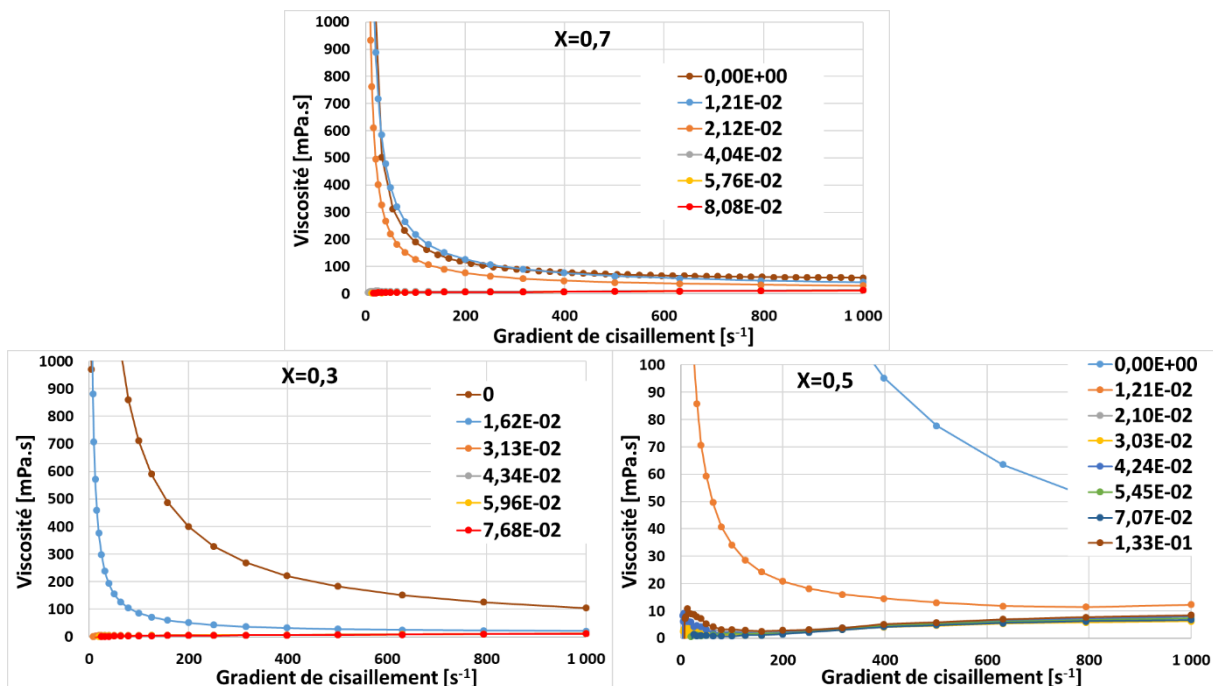


Figure 29 : Evolution de la viscosité des barbotines de précurseurs de différentes phases du domaine  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$  pour différentes teneurs de Dolapix (en %m)

Ici les mélanges de précurseurs de sept compositions ont été étudiés. Il s'agit, dans le domaine de composition  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , de celles pour  $x = 1, 0,8, 0,7 ; 0,5 ; 0,3 ; 0,2$  et  $0$ . On constate sur les Figure 28 et Figure 29 une diminution de la viscosité avec l'augmentation du %m de Dolapix, et ce quel que soit le  $x$  de la solution. Cela s'observe sur la totalité de la plage de

mesure sur la Figure 29. On observe également une modification très importante de la viscosité à des pourcentages massiques faibles. En effet, hormis pour  $x=1$  qui nécessite 0,06%*m*, la teneur optimale pour les autres barbotines se situe entre 0,02 et 0,04%*m* de dispersant sec.

**b) Comportement rhéologique**

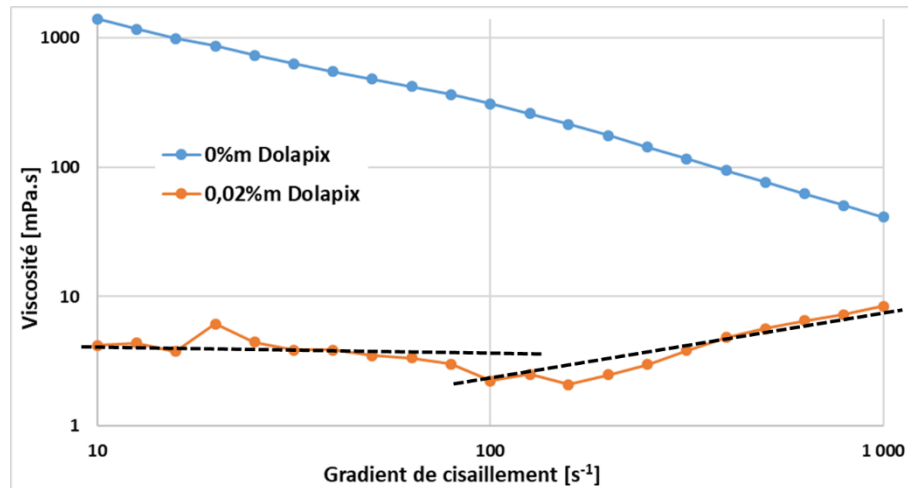


Figure 30 : Evolution du comportement rhéologique de la barbotine de précurseurs de la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  pour deux teneurs en Dolapix différentes

Lorsque la teneur en Dolapix est suffisamment importante pour observer la chute importante de la viscosité Figure 30, on constate que le comportement rhéologique est quasi newtonien voire légèrement rhéoépaississant. La viscosité est tellement faible que les variations entre les points de mesure ne sont pas significatives. L'ajout de Dolapix permet donc le passage d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement quasi newtonien. L'ajout permet surtout de maintenir une viscosité très faible de la barbotine, et ce quelle que soit sa composition ou le gradient de cisaillement appliqué. Ces conditions sont optimales pour un broyage et n'ont pas besoin d'être améliorées en augmentant en plus le pH ou en diminuant la charge en poudre de la barbotine.

## **B. Mélangeage-broyage des précurseurs**

Afin de mélanger et de broyer nos précurseurs, plusieurs technologies ont été envisagées. Dans un premier temps nous essayerons de broyer et disperser nos poudres à l'aide d'un attritor de laboratoire, puis au vu des résultats, nous utiliserons un broyeur semi-industriel "le Dyno-Mill typ kdl".

### **1. Attriteur laboratoire**

Les broyages à l'attriteur de laboratoire ont été effectués afin d'obtenir la poudre nécessaire à l'analyse de tout le domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Les paramètres utilisés sont ceux déterminés par l'étude de la barbotine : 50%*m* eau distillée, 50%*m* de poudre, 0,03%*m* de Dolapix (0,06%*m* pour  $\text{CaZrO}_3$ ) et aucune modification du pH. Les poudres utilisées sont le  $\text{ZrO}_2$  type2, le  $\text{CaCO}_3$  Acros Organics et le  $\text{TiO}_2$  MA1474. Les billes utilisées sont en zircone yttrée d'un diamètre d'un millimètre. On en utilise une masse équivalente au double du poids eau + poudres. Les poudres, une fois broyées, sont séchées en étuve.

### **2. Broyeur Dyno-Mill typ kdl**

Le broyeur Dyno-Mill typ kdl est un broyeur de type horizontal. Il est distribué par la firme Willy. A. Baschoffen. Le principe repose sur une chambre horizontale, dans laquelle est placée une certaine quantité de billes calibrées. Une pompe péristaltique fait circuler la barbotine dans la chambre, dans laquelle se trouve un bras mécanique mettant en agitation le tout. Les chocs et cisaillements permettent de broyer et disperser les poudres. Un système de diaphragme permet en sortie de broyeur de séparer barbotine et billes de broyage. Les poudres utilisées sont les mêmes que pour les essais : le  $\text{ZrO}_2$  MA1389, le  $\text{CaCO}_3$  MA1577 et le  $\text{TiO}_2$  MA1474.

a) **Conditions de broyage**

Les poudres sont broyées dans les conditions déterminées lors de l'étude rhéologique : 50% m eau distillée, 50% m de poudre, et aucune modification du pH. Les billes utilisées sont en zircone yttrée d'un diamètre de 0,8 millimètre. On en utilise 240 cm<sup>3</sup> soit environ 950 g. Deux compositions ont été broyées : celles des précurseurs de CaZrO<sub>3</sub> et Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>. Elles ont été choisies pour réaliser les tests de densifications avec agent de frittage et des mesures diélectriques plus poussées. Cela est dû à leurs propriétés diélectriques après frittage sous atmosphère réductrice [67].

Afin de pouvoir comparer les différents moyens de broyage, et aussi les différents essais effectués avec le Dyno-mill, un temps de broyage normalisé  $t_N$  a été défini. Il représente le temps que passe réellement la barbotine au sein de la chambre d'attrition :  $t_N = t_A \times V_B / V_T$  où  $t_A$  est le temps global d'attrition,  $V_B$  le volume de barbotine contenue dans le cylindre d'attrition et  $V_T$  le volume total de barbotine.

Ainsi, en temps global, le broyage des barbotines a duré 120 min, mais 53 min pour celle des précurseurs de CaZrO<sub>3</sub> et 43 minutes pour ceux de Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub> en temps normalisé. Cette différence s'explique par la différence de volumes prélevés au cours du broyage effectué pour suivre son efficacité au cours du temps. Quant à la quantité de Dolapix utilisée, celle-ci fut ajustée tout au long du broyage. Cela est dû au fait que les chaînes carbonées composant ce dispersant sont dégradées au cours du broyage et, étant donné la division des grains de poudres, la surface en contact de ceux-ci avec les milieux dispersant augmente.

L'évolution du pH au cours du broyage a été mesurée, celui-ci passe au début de 9,1 à 8,9 en 20 min, puis à 8,7 au bout de 102 min (en temps absolu). Cette évolution assez faible semble due à la création de nouvelles surfaces, celles-ci réagissant avec le milieu basique selon une réaction du type :  $M-OH_{surf} \leftrightarrow M-O^-_{surf} + H^+$ . Réaction qui a pour conséquence de faire baisser le pH.



b) Granulométrie Laser

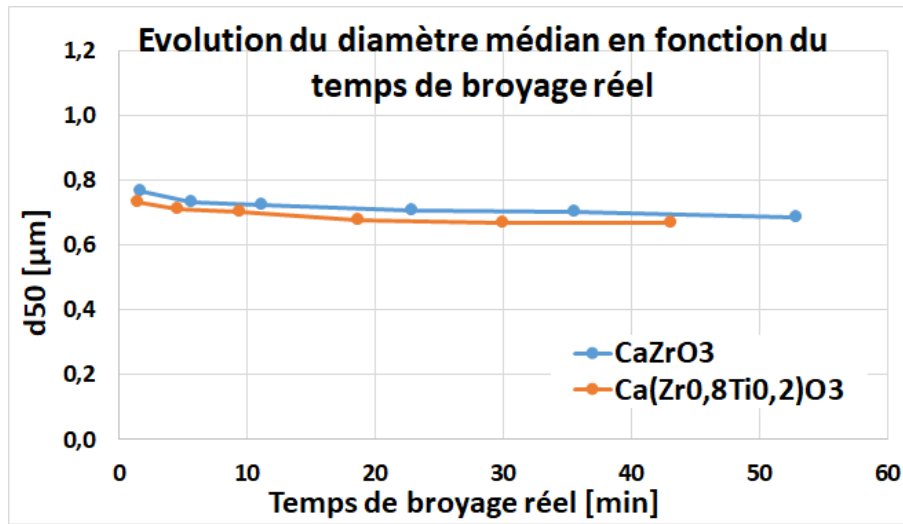


Figure 31 : Evolution du diamètre médian en fonction du temps de broyage réel

Les poudres prélevées au cours des broyages ont été analysées au granulomètre laser en utilisant le modèle optique de Fraunhofer. On observe sur la Figure 31 que le diamètre médian des poudres broyées diminue légèrement tout du long du broyage. Celui de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  étant légèrement plus faible du fait de la présence de titane.

Pour ce qui est de la distribution en taille des particules, on remarque sur la Figure 32 (diamètre en échelle log) que pour les deux compositions, la variation est peu marquée via le temps de broyage. Certaines mesures semblent avoir une distribution de taille plus restreinte, aussi une observation des poudres au MEB sera utile afin de pouvoir bien apprécier les poudres obtenues.

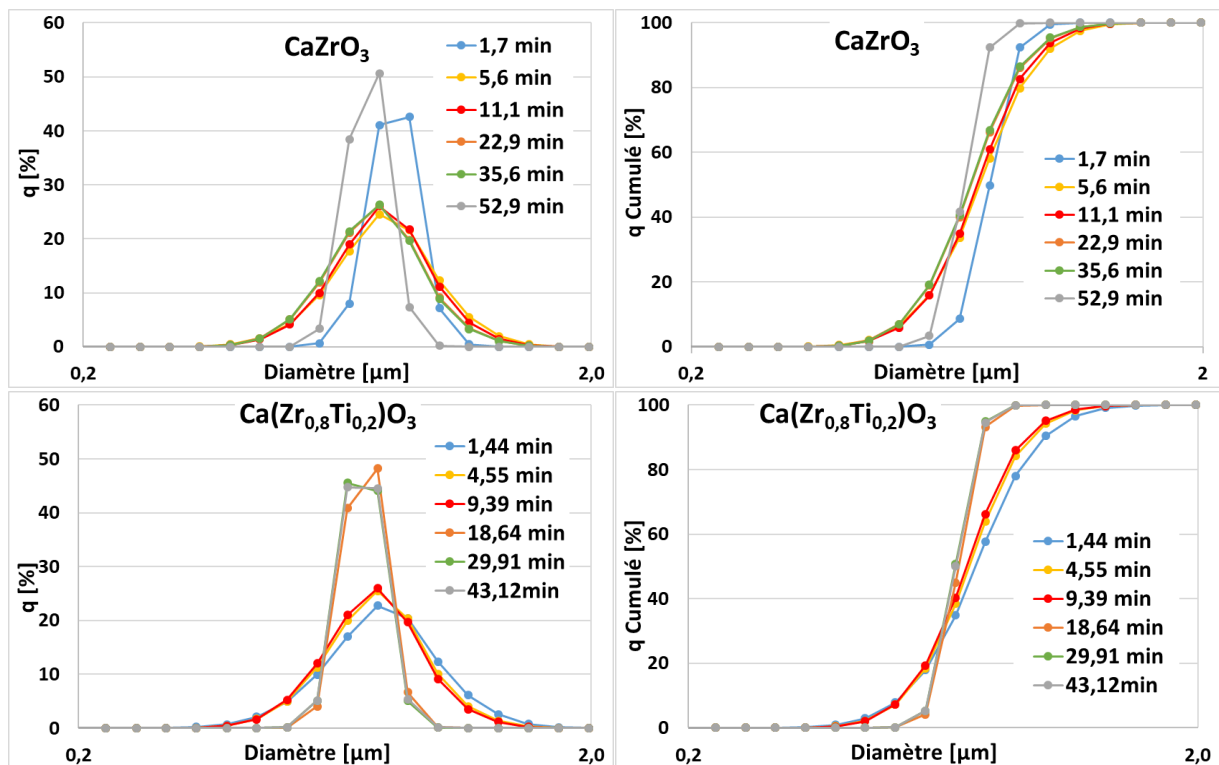


Figure 32 : Evolution de la granulométrie des poudres des précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (diamètre en échelle log)

### c) Observations MEB-EDS

Les poudres observées au MEB sont : pour les précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$  celles obtenues pour 1.7 ; 22.9 et 52.9 minutes de broyage, pour les précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  celles obtenues pour 1.44 ; 18.64 et 43.12 minutes de broyage. Les poudres observées ont au préalable été métallisées à l'or, ce qui empêche une quantification EDS précise du Zirconium. L'aluminium observé par l'EDS est un artefact de mesure dû à l'enceinte du MEB qui en est constitué.

Pour les précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$ , on observe que pour la poudre obtenue après 1.7 min de broyage, hormis quelques grains de  $\text{CaCO}_3$  encore non broyé d'environ  $10\mu\text{m}$  (Figure 35), tous les autres grains ont une taille assez similaire tournant autour de  $1\mu\text{m}$ . Ces derniers ont tendance à être fortement agglomérés (Figure 33). Pour ce qui est des poudres broyées 22.9 (Figure 34) et 52.9 minutes (Figure 36), on ne peut qu'observer qu'elles sont de tailles submicroniques, et fortement agglomérées.

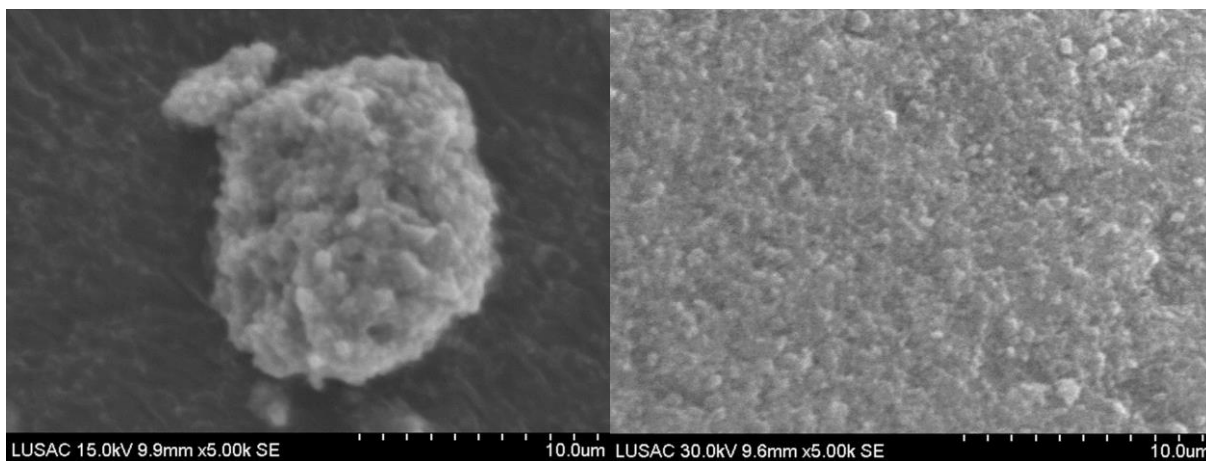


Figure 33 : Précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$  broyés 1.7min

Figure 34 : Précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$  broyés 22.9min



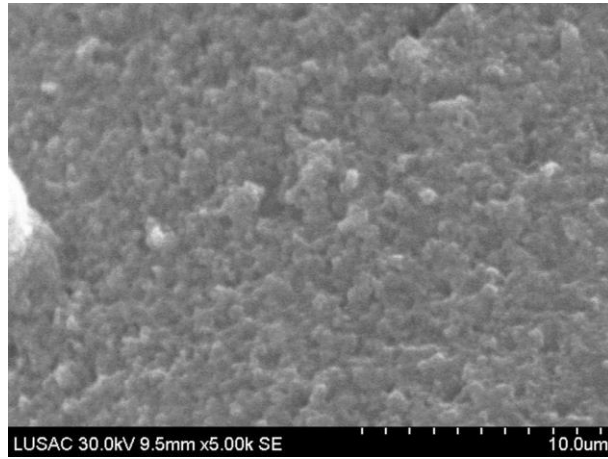


Figure 36 : Précurseurs de  $\text{CaZrO}_3$  broyés 52.9min

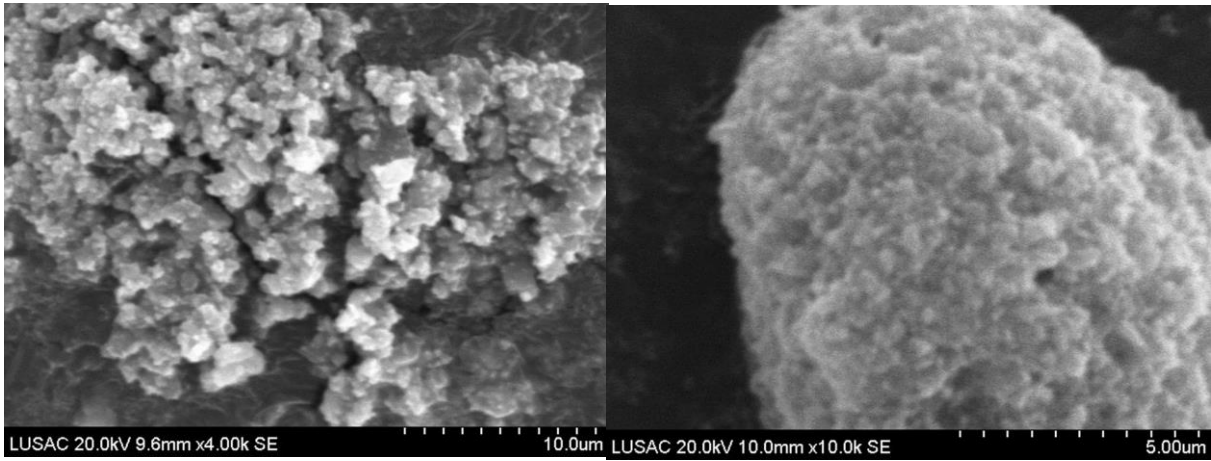


Figure 37 : Précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  broyés 1.44min

Figure 38 : Précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  broyés 18.64min

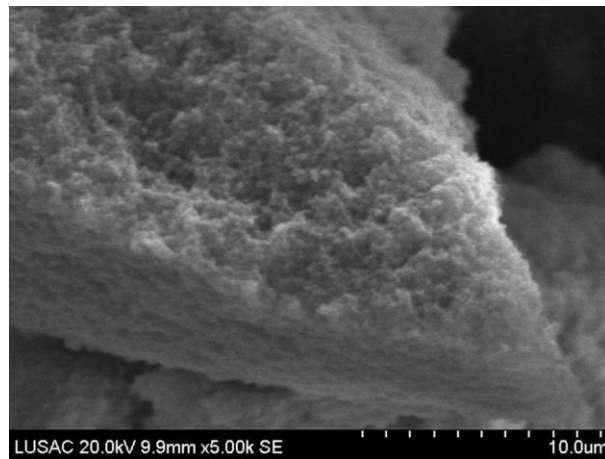


Figure 39 : Précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  broyés 43.12min

Pour les précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  on peut réaliser les mêmes observations : une taille aux environs d' $1\mu\text{m}$  pour un temps de broyage de 1.44min (Figure 37) et une taille submicronique pour les temps de broyages supérieurs (Figure 38 et Figure 39). Toutes les poudres semblent fortement agglomérées.

#### d) Mesures BET

La surface spécifique des poudres tend à augmenter jusqu'à au moins 35min de temps de broyage normalisé Figure 40. Au-delà, les deux compositions ont un comportement différent. Alors que  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  semble encore avoir tendance à augmenter au-delà de  $33,3\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{CaZrO}_3$  stagne et semble même diminuer avec une valeur max de  $29,3\text{m}^2/\text{g}$  à 35min30s normalisé. Cette différence d'évolution avec  $\text{CaZrO}_3$  pourrait être expliquée par le fait que l'on continue à broyer les grains de  $\text{TiO}_2$  dans le cas du mélange ternaire et que nous ayons atteint les limites du broyage pour les deux autres oxydes.

En conclusion, le broyage avec Dyno-mill ne semble pas être utile au-delà de 30.5min normalisées. Cela pourrait, de plus, entraîner une pollution due aux agents de broyage.

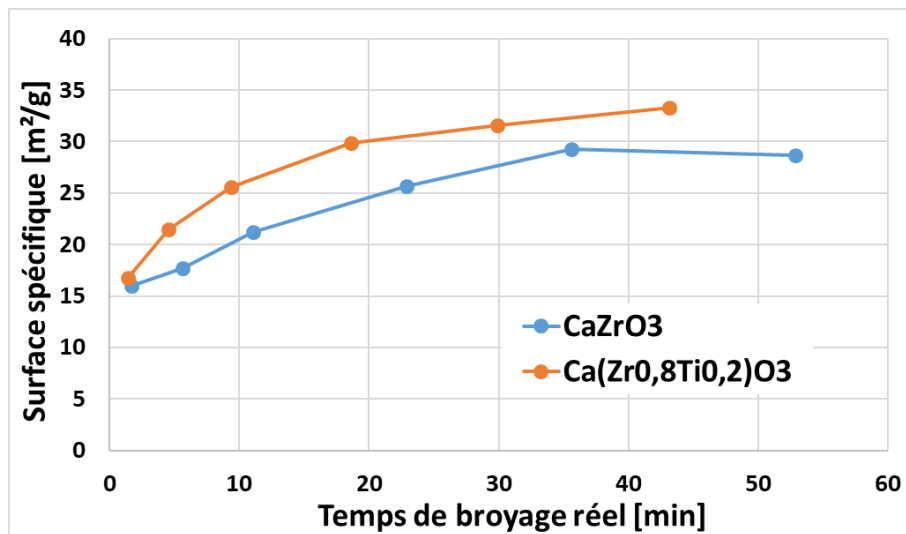


Figure 40 : Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage normalisé

### C. Chamottage

Suite à l'étape de mélangeage/ broyage, nous avons étudié l'optimisation des paramètres de synthèse de la phase de chamottage.

## 1. Evolution en fonction de la température

Les mélanges des précurseurs broyés à l'attriteur de laboratoire ont été chamottés entre 1000°C et 1500°C afin d'étudier la formation des phases sur le domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Pour réaliser ces essais de chamottage, la poudre est placée dans un creuset en alumine puis à l'intérieur du four Nabertherm. Le cycle thermique est composé d'une montée et d'une descente à 300°C/h et d'un plateau à la température choisie de 5h.

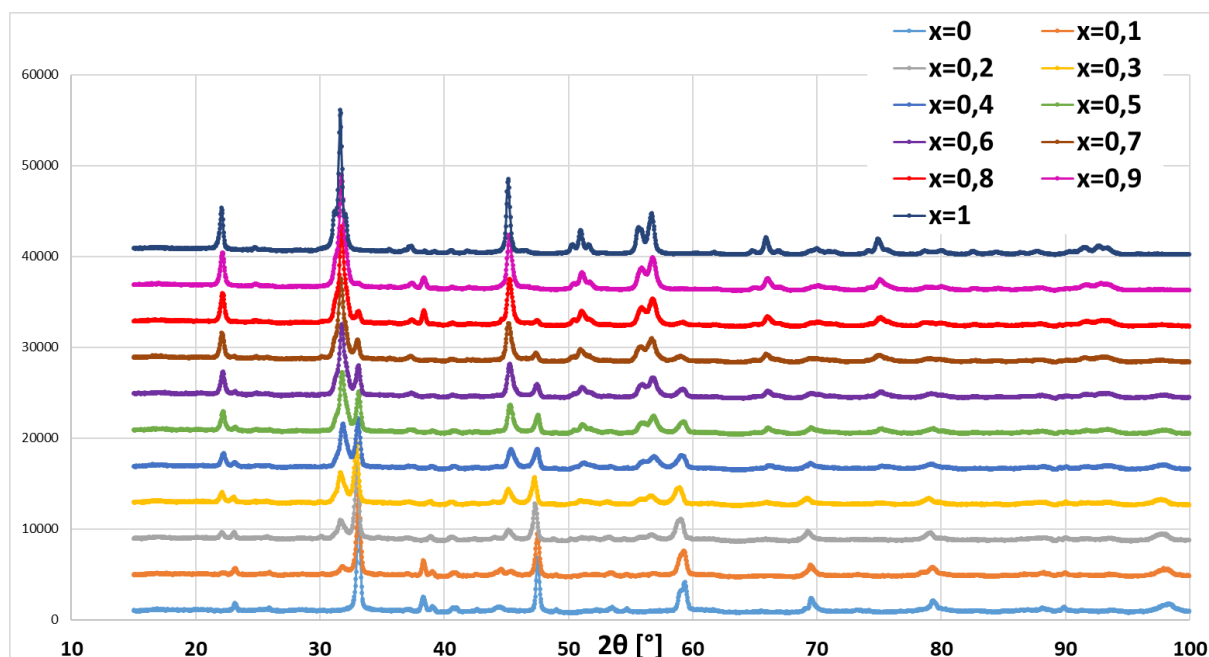


Figure 41 : Diffractogrammes des poudres du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  chamottées à 1000°C

Les diffractogrammes des poudres obtenues après un chamottage à 1000°C sont présentées sur la Figure 41. On constate qu'hormis les phases  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$ , tout le domaine de composition chamotté à 1000°C est constitué d'un mélange de ces deux phases. On peut aussi observer que les pics de la phase minoritaire tendent à se décaler vers celui de la phase majoritaire de façon plus importante quand elle est de plus en plus minoritaire. Cela est surtout visible sur les pics à très forte intensité vers  $32^\circ$ . Au vu de ces résultats, il semblerait que lors du chamottage, on forme d'abord les phases  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$  séparément, puis que la phase minoritaire diffuse ensuite dans l'autre pour former la solution solide attendue. Cependant, ces deux phases, constituant des échantillons biphasés, sont intimement liées, ainsi il n'est pas possible de cartographier une différence de composition chimique via une cartographie chimique au vu de la résolution de notre capteur EDS.

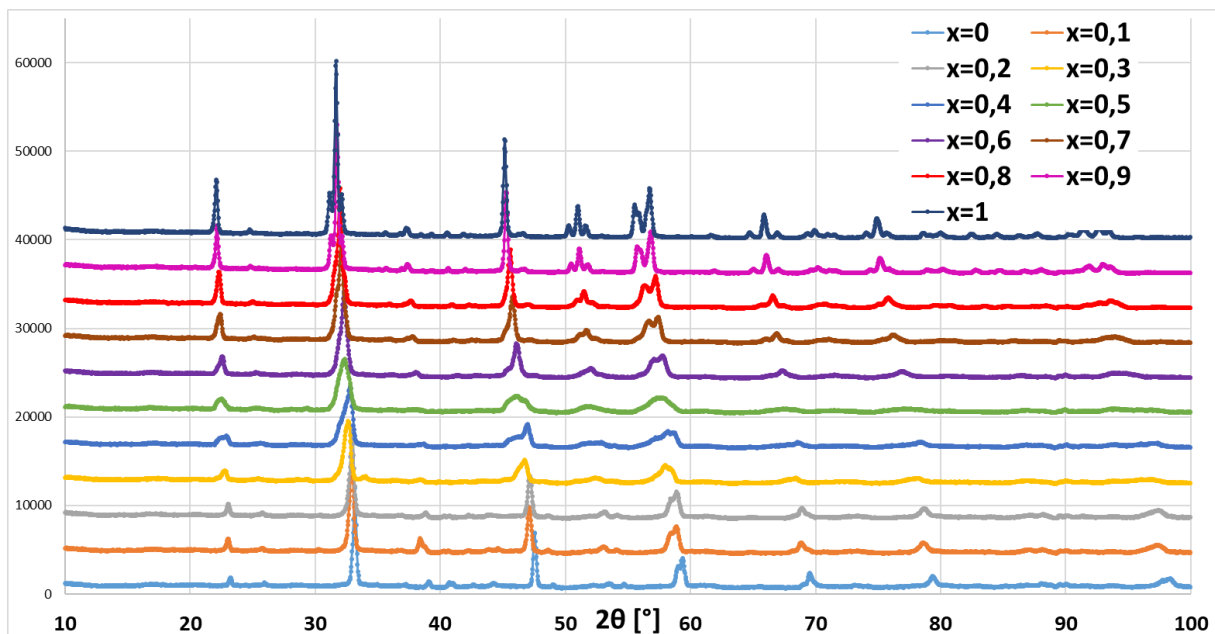


Figure 42 : Diffractogrammes des poudres du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  chamottées à  $1300^\circ\text{C}$

La température de  $1000^\circ\text{C}$  n'étant pas suffisante pour l'ensemble des formulations, nous avons chamotté celles-ci à  $1300^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes des poudres obtenues après un chamottage à  $1300^\circ\text{C}$  sont présentés sur la Figure 42. On observe que toutes les phases sont obtenues pures, seules  $x=0,4$ ;  $0,5$ ;  $0,6$  restent à bien cristalliser. Mais même sur ces échantillons, il n'est plus possible de distinguer deux pics correspondant à deux phases différentes. Le fait que l'obtention d'une phase bien cristallisée au centre du domaine de composition soit compliquée peut s'expliquer par le fait que ce soit les phases ont la contrainte interne maximale [Figure 44] [68] et donc nécessitent plus d'énergie pour la synthèse.

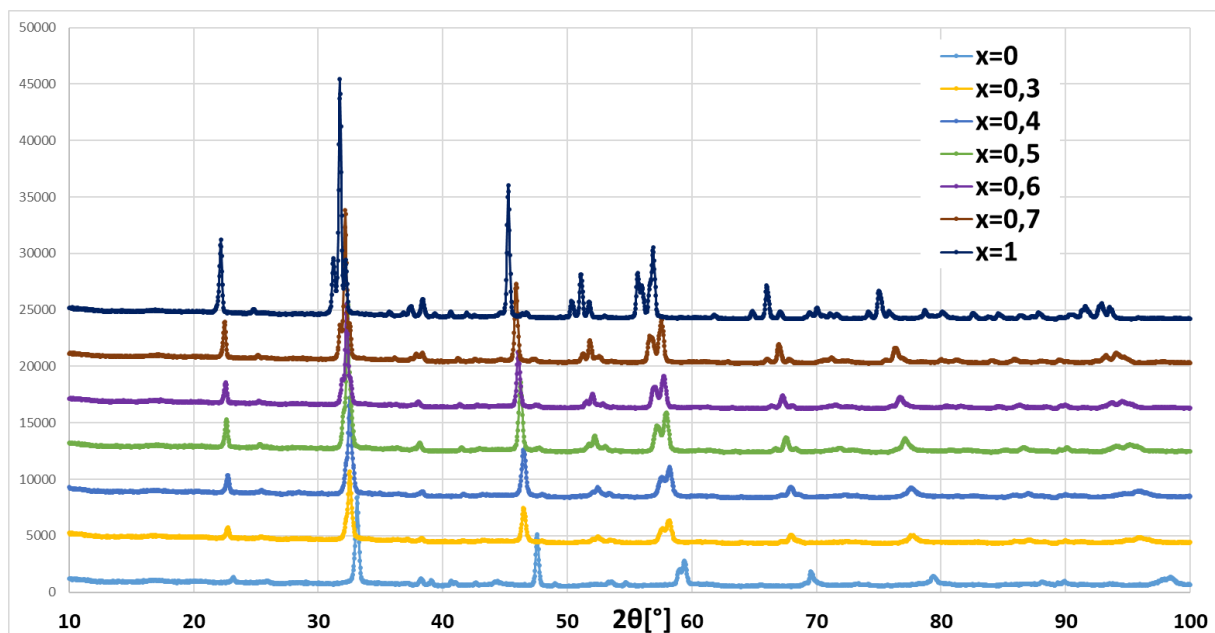


Figure 43 : Diffractogrammes des poudres du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  chamottées à  $1500^\circ\text{C}$



Les diffractogrammes des poudres obtenues après un chamottage à 1500°C sont présentées sur la Figure 43. On observe que toutes les phases sont obtenues pures et bien cristallisées.

La température de chamottage le long du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  varie donc fortement, le maximum de température requis se situant au centre du domaine (entre 1300°C et 1500°C), contrairement aux extrémités (moins de 1000°C).

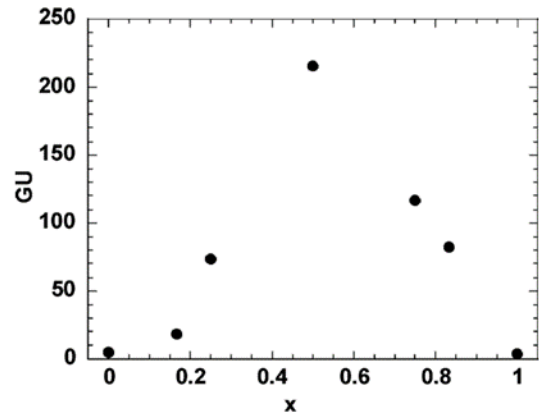


Figure 44 : Evolution de la contrainte structurale, mesurée par l'élargissement de la raie des rayons X en fonction de la teneur en Ti dans les solutions solides de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

## 2. Evolution en fonction de la méthode de broyage

La technologie de broyage, peut influencer sur la dispersion et sur la taille des grains obtenus, donc aussi sur la réactivité.

### a) Comparaison entre l'attriteur et le mortier agate

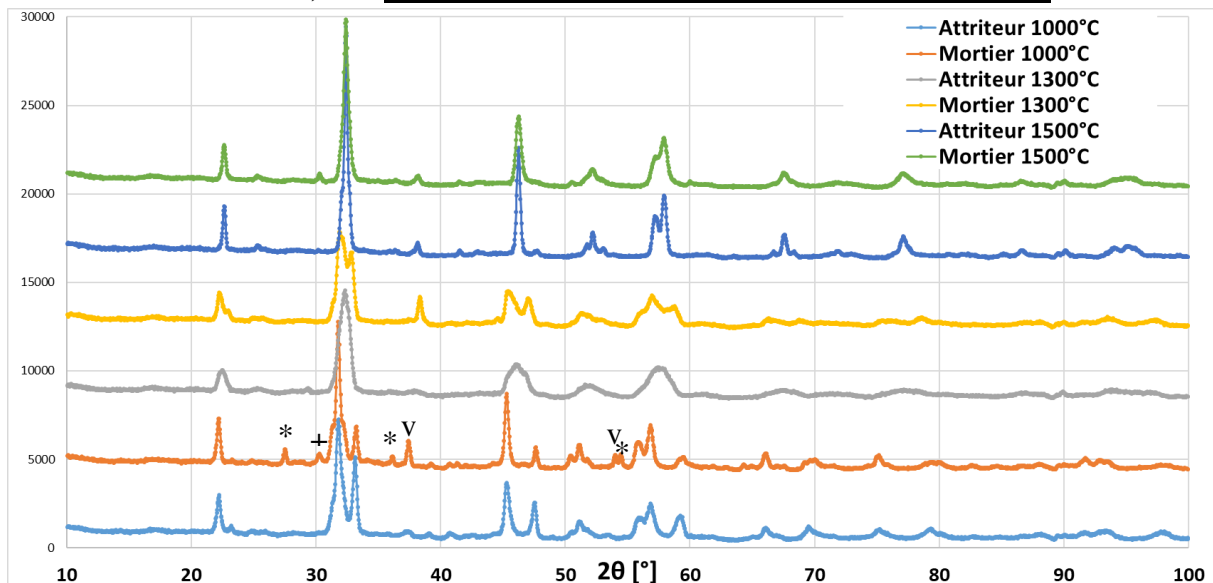


Figure 45 : Diffractogrammes des poudres  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  broyée par différent moyen et chamottées à 1000°C, 1300°C et 1500°C

La composition étudiée ici est  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , en théorie la plus difficile à obtenir. Deux méthodes de broyage sont ici comparées : le broyage avec un attriteur de laboratoire, et celui au mortier agate. La Figure 45 présente les diffractogrammes obtenus après des chamottages à 1000°C, 1300°C et 1500°C, de ces deux poudres.

Avec l'attriteur, le chamottage à 1000°C fournit un échantillon composé d'un mélange de CaTiO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub>. Il faut atteindre 1300°C pour commencer à atteindre la phase souhaitée, et 1500°C pour qu'elle soit correctement cristallisée. Ce point semble vraiment indiquer que nous formons tout d'abord les 2 phases CaTiO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub> et que des températures élevées mènent à la formation de la solution solide. Des essais de synthèse de la solution solide en partant de CaTiO<sub>3</sub> et de CaZrO<sub>3</sub> préalablement formés sont en cours, ils ne peuvent cependant (faute de temps) être introduits dans ce manuscrit.

Avec le mortier, à 1000°C on trouve encore des pics de CaO (v), TiO<sub>2</sub> rutile (\*) et du ZrO<sub>2</sub> tétragonal (+). A 1300°C on peut encore distinguer que c'est un matériau biphasé. À 1500°C on obtient à peine la phase pure, moins bien cristallisée que celle obtenue avec la poudre broyée à l'attriteur. Cela illustre la nécessité d'optimiser l'étape de mélangeage/broyage.

#### **b) Comparaison entre l'attriteur et le Dyno-mill typ kdl**

La composition étudiée ici est Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>. Les deux méthodes de broyages sont ici comparées : le broyage avec un attriteur de laboratoire, et celui avec le Dyno-mill typ kdl. La Figure 25 présente les diffractogrammes obtenus après des chamottages à différentes températures de ces deux poudres.

Les poudres sont chamottées à 900/1000/1300°C. La poudre réalisée à l'attriteur et chamottée à 1000°C présente un diffractogramme similaire à celui d'une poudre broyée au Dyno-mill. Ce point peut se vérifier par la présence d'un pic témoin d'une phase très riche en CaTiO<sub>3</sub> à  $2\theta = 33^\circ$ . Pour un broyage à l'attriteur, une température de 1300°C est nécessaire pour obtenir un matériau bien cristallisé, alors que pour le Dyno-mill, une température de 1000°C permet l'obtention de la phase cristallisée.

Plus le broyeur utilisé est énergétique, plus celui-ci est à même de réaliser un mélange intime des grains, ce qui réduit le chemin de diffusion nécessaire pour la formation des phases. Cela se traduit expérimentalement par une diminution de la température de chamottage. Cette baisse peut être très importante, de l'ordre de plusieurs centaines de degrés.

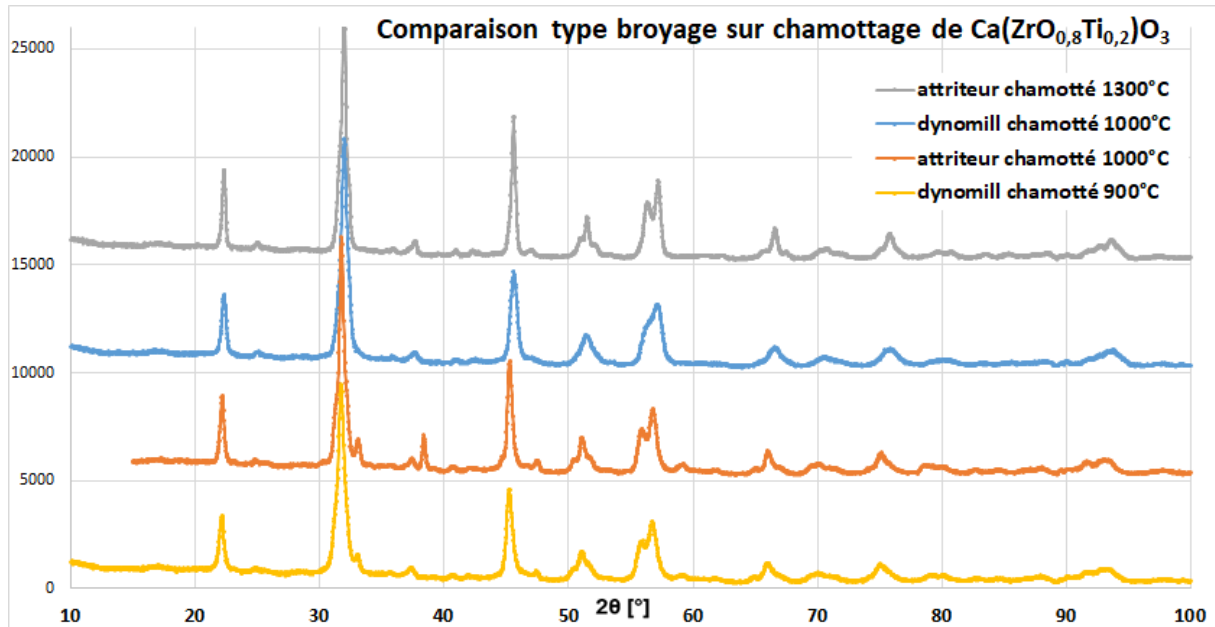


Figure 46 : Diffractogrammes des poudres Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub> broyée par différents moyens et chamottées à différentes températures

#### D. Broyage de la chamotte

Avant de réaliser des essais de densification avec la poudre chamottée, celle-ci est désagglomérée au mortier agate, puis rebroyée à l'aide de la pulvérisette P4. Les paramètres utilisés sont : 10g d'éthanol, 2g de poudre, et 9 billes en zircon (même matière que les jarres de broyage). Le plateau central avait une vitesse de rotation de 400, quant aux jarres elles tournaient en sens contraire à une vitesse de 200. Les poudres traitées ici sont celles obtenues après un broyage avec l'attriteur de laboratoire et chamottées à 1300°C.

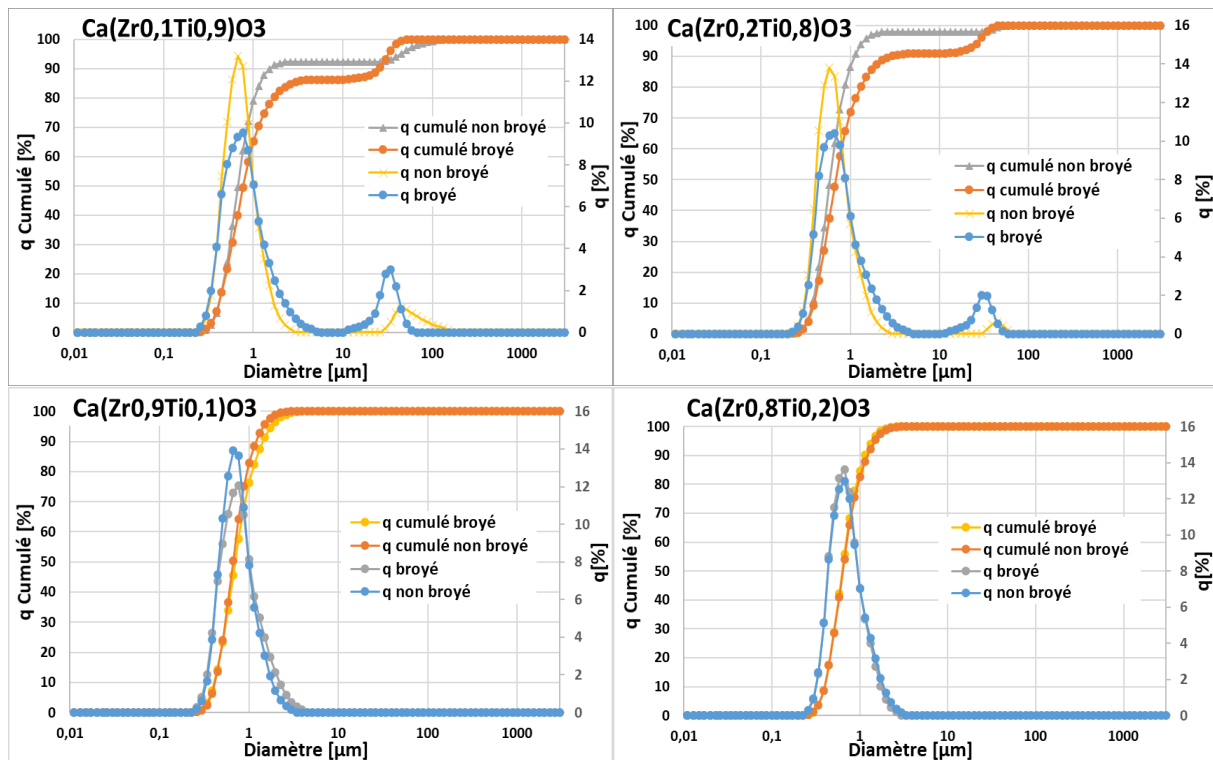


Figure 47 : Evolution de la granulométrie des poudres chamottées à 1300°C avant et après broyage à la pulvérisette

## 1. Granulométrie laser

On constate après analyse au granulomètre laser (Figure 47) que les chamottes non broyées ont un diamètre médian plus faible que les chamottes broyées à la pulvérisette. On peut supposer que cela est dû aux agglomérats formés et consolidés lors du chamottage. Lorsque ceux-ci sont brisés, ils ne le sont pas complètement. Cela augmente forcément le diamètre médiant mesuré. Ces mesures semblent indiquer que les grains de poudres à proprement parler ne sont pas broyés lors du processus et gardent leurs tailles initiales. Une observation MEB permet de visualiser cela.

## 2. Observations MEB

Les poudres observées au MEB avant et après broyage sont de composition :  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ . Sauf pour cette dernière composition, on remarque que les grains de poudres sont de taille homogène (environ  $1\mu\text{m}$ ) et ne varient pas de façon sensible avant et après le broyage à la pulvérisette (Figure 48, Figure 49, Figure 50). La seule différence entre avant et après broyage est la différence de taille des agglomérats observés, ceci pouvant atteindre le millimètre avant broyage (Figure 51). Pour  $\text{CaTiO}_3$ , c'est différent : la taille des grains est très hétérogène : certains ont une taille voisine de  $1\mu\text{m}$  et d'autres sont de l'ordre

de 1mm (Figure 52, Figure 53). Cela est dû au fait que cette composition a déjà commencée à fritter à la température de chamottage de 1300°C. Cela est visible au MEB, ces gros grains de  $\text{CaTiO}_3$  présentant des cristallites de tailles importantes (Figure 52(a), Figure 53 (a), Figure 54). Aussi, le broyage à la pulvérisette avec ces paramètres n'est pas suffisant pour broyer la matière ayant déjà fritté.

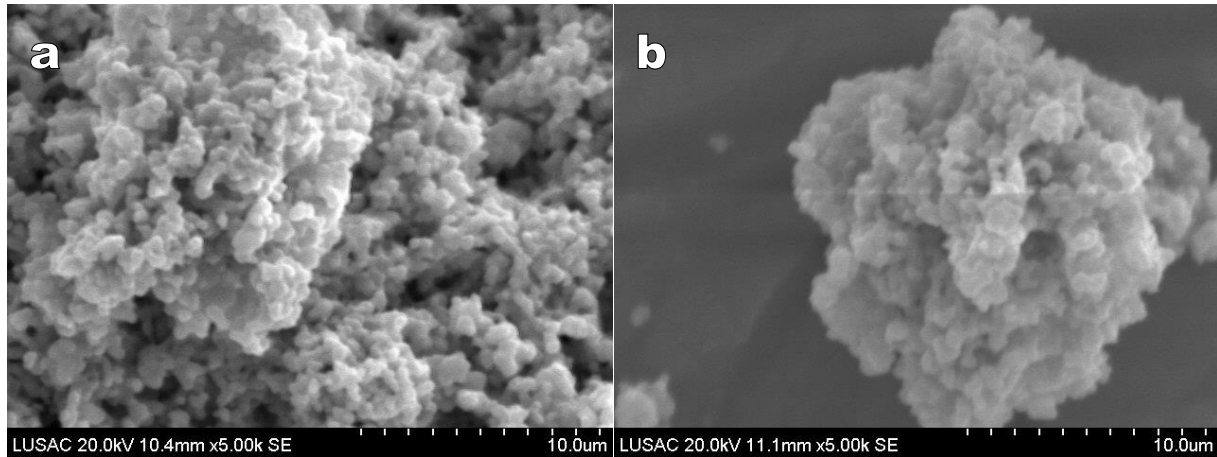


Figure 48 : Observation MEB de la poudre de  $\text{CaZrO}_3$  avant (a) et après (b) broyage

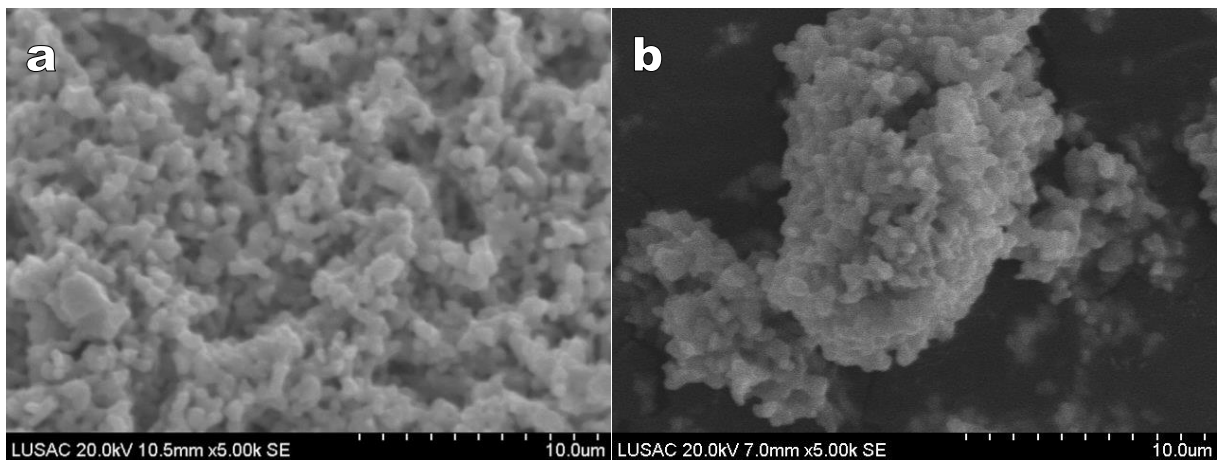


Figure 49 : Observation MEB de la poudre de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  avant (a) et après (b) broyage

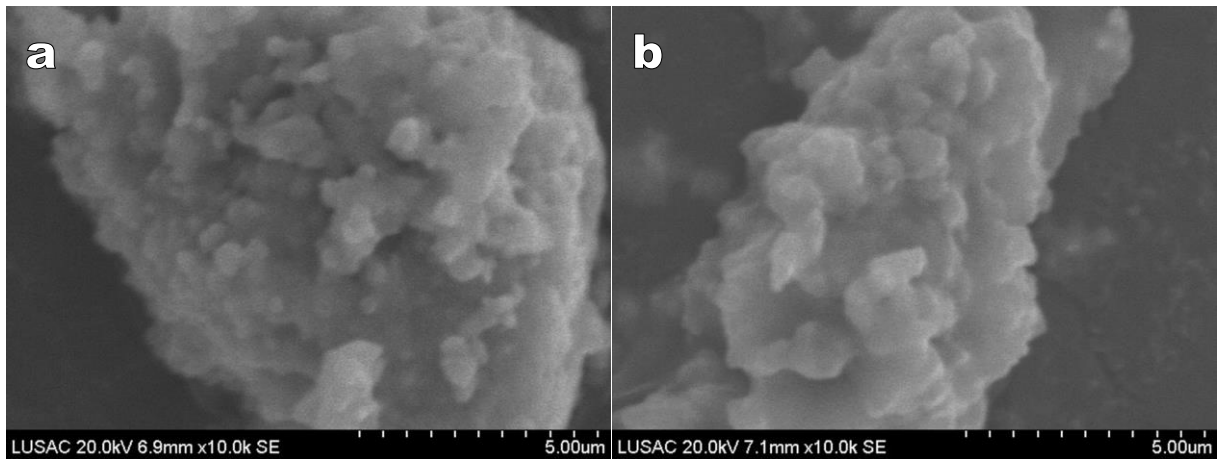


Figure 50 : Observation MEB de la poudre de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  avant (a) et après (b) broyage

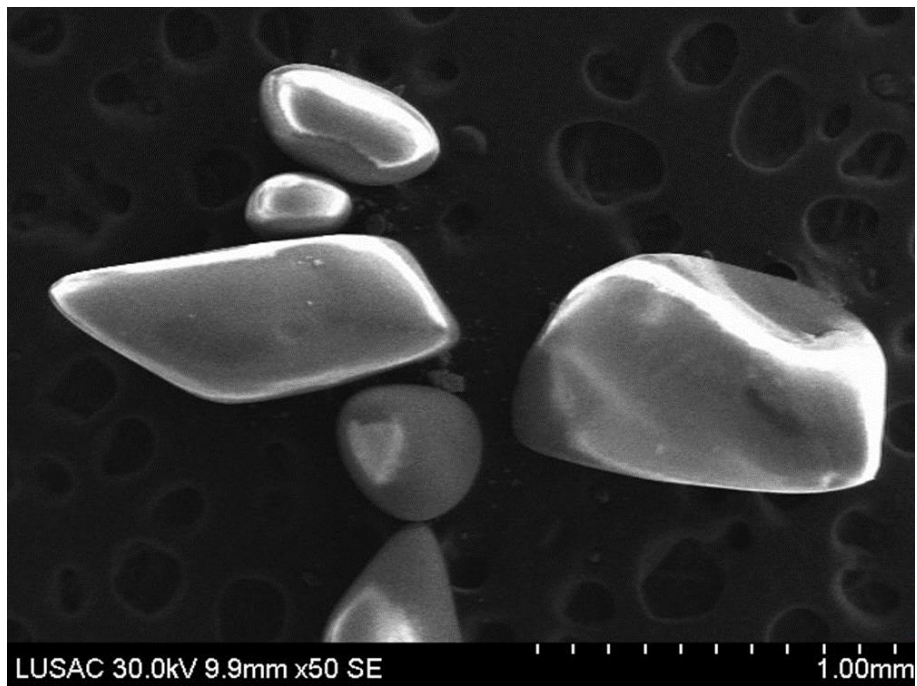


Figure 51 : Agglomérés de  $\text{CaZrO}_3$  avant broyage

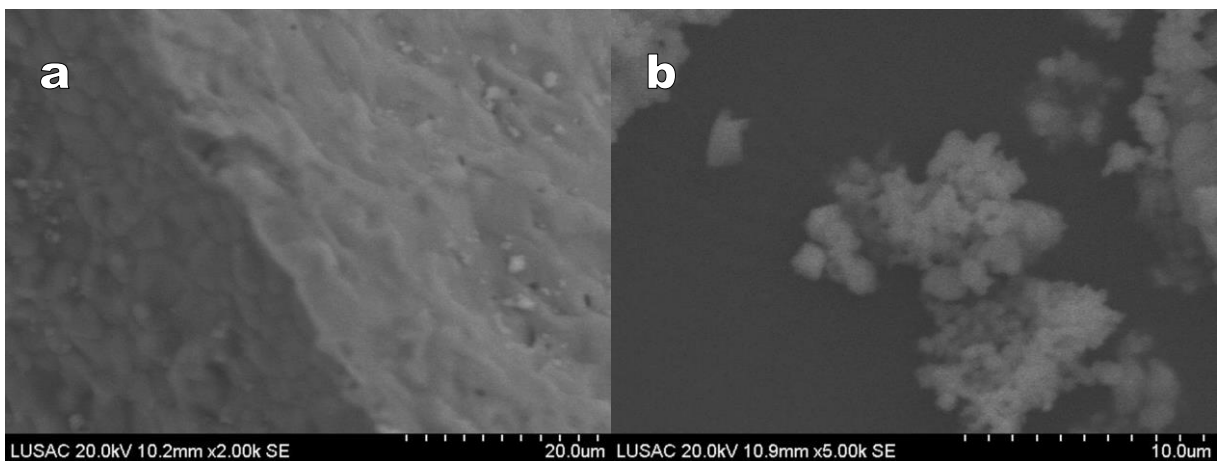


Figure 52 : Observation MEB de la poudre de  $\text{CaTiO}_3$  avant broyage, (a) aggloméra fritté, (b) grains de poudre

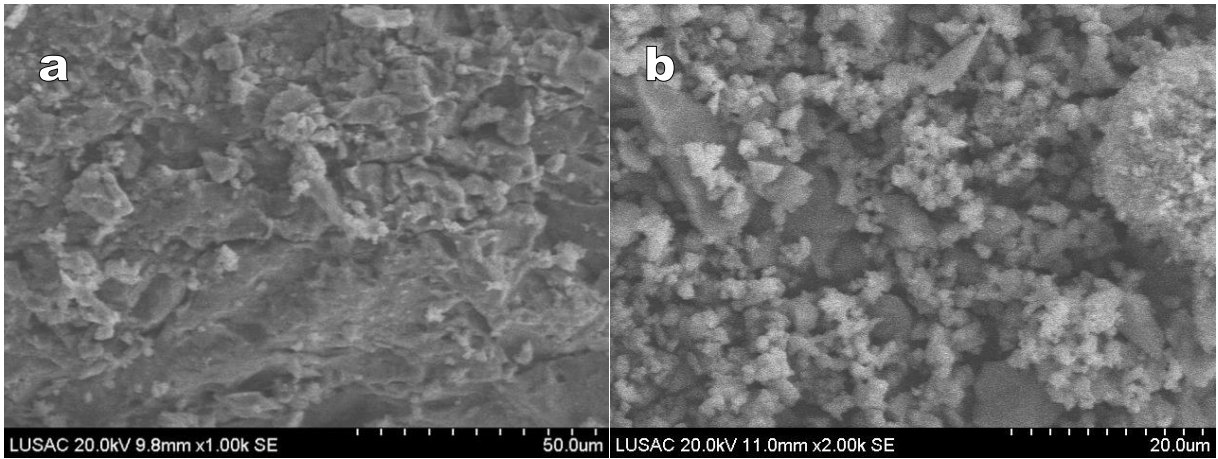


Figure 53 : Observation MEB de la poudre de  $\text{CaTiO}_3$  après broyage, (a) aggloméra fritté, (b) grains de poudre

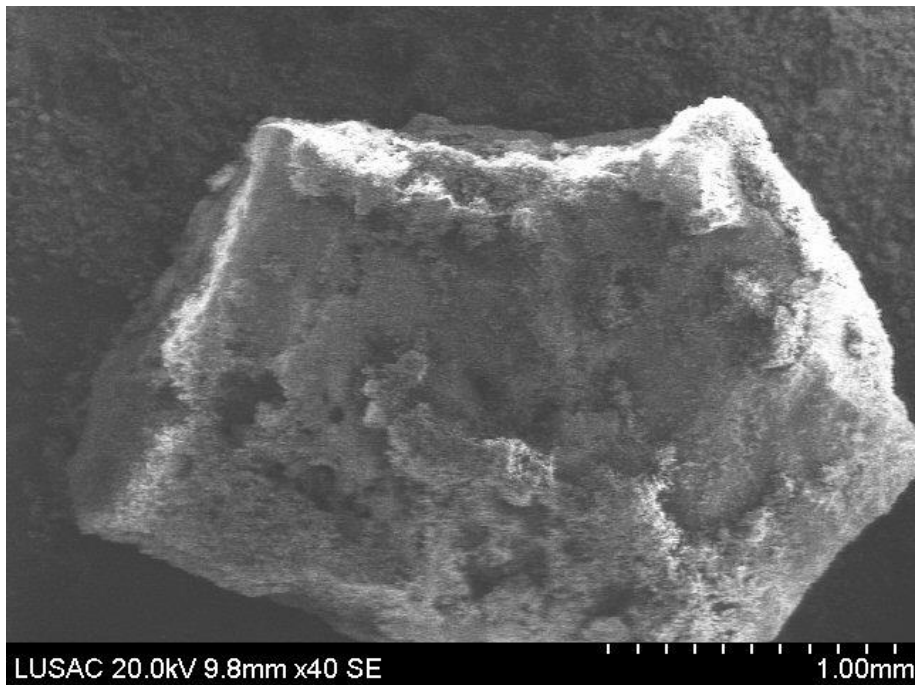


Figure 54 : Grain de  $\text{CaTiO}_3$  fritté lors du chamottage, après broyage, recouvert de grains plus fins

### 3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer si le broyage a permis la diminution de la taille des cristallites à défaut d'avoir diminuer la taille des grains. L'utilisation de la loi de Scherrer permet de connaître la taille des cristallites. Cette loi est définie par l'équation  $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ , avec D diamètre des cristallites en nm, K un facteur fonction de la forme des cristallites,

$\lambda$  la longueur d'onde en nm,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (aussi raccourci en FWHM) et  $\theta$  la position du pic de diffraction. Lors de notre étude, les échantillons analysés sont de même composition, et donc la position des pics de diffraction est identique, tout comme tous les autres paramètres. Nous ne comparerons donc ici que la différence des pics à mi-hauteur ( $\beta$ ), cela afin de permettre une comparaison qualitative. Ainsi, plus la largeur des pics à mi-hauteur est faible, plus la taille des cristallites sera importante, et vice-versa.

La largeur des pics à mi-hauteur a été mesurée à l'aide du logiciel EVA, après soustraction du bruit de fond et de la raie  $K\alpha_2$  des diffractogrammes étudiés. Les compositions étudiées sont  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ . Les données mesurées sont reportées en  $2\theta$  dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs obtenues par DRX décrivant l'évolution de la taille des cristallites de poudres chamottées avant et après broyage

Composition	FWMH moyen avant broyage	FWMH moyen après broyage	Position du pic avant broyage	Position du pic après broyage	$\beta \times \cos\theta$ avant broyage	$\beta \times \cos\theta$ après broyage
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	0,368	0,287	47,07	47,25	17,31	13,58
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	0,332	0,324	47,08	47,06	15,62	15,27
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	0,233	0,233	45,22	45,35	10,53	10,55
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	0,319	0,315	45,50	45,60	14,50	14,34

On constate que, pour quasiment toutes les compositions, le broyage n'a pas d'effet sur la taille des cristallites. En effet, seulement pour la composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$ , la valeur du facteur  $\beta \times \cos\theta$  diminue de façon significative après broyage. Signe que la taille des cristallites augmente. Ce point est paradoxal alors que nous sommes censés réduire la taille des grains, donc des cristallites.



## **E. Conclusion**

La comparaison entre les effets de la répulsion électrostatique et de la répulsion stérique a permis d'établir le meilleur moyen de stabiliser nos barbotines et d'en réduire la viscosité. Ainsi, même si le fait de travailler avec des barbotines à pH basique permet d'améliorer la dispersion par effet de la répulsion électrostatique, cela reste insuffisant. Il apparaît nécessaire de travailler avec un dispersant, de façon à obtenir des barbotines de très faible viscosité aisément broyables.

Les barbotines ainsi préparées avec du Dolapix CA et broyées par attrition (attriteur de laboratoire et le Dyno-Mill type kdl) mènent dans tous les cas après chamottage à la formation des phases voulues. Tandis qu'un "broyage" au mortier agate conduit à un mélange de phase. L'obtention de poudres par ces trois méthodes a permis la comparaison de leurs effets sur les températures de formation des phases voulues. Ainsi les méthodes de broyage les plus énergétiques sont celles qui permettent d'obtenir des températures de chamottage plus basses. Ce qui donne dans l'ordre de la plus à la moins énergétique : le Dyno-Mill, l'attriteur de laboratoire et pour finir le mortier agate.

Ce travail montre surtout, sur l'ensemble de la ligne  $\text{CaTiO}_3/\text{CaZrO}_3$  dans le diagramme ternaire  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ , l'existence possible de solutions solides. Nous avons également observé des différences de température de chamottage selon la composition dans le système  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , les compositions pour  $x$  proche de 0,5 étant plus difficile à former.



# **IV. Synthèse des poudres par Flash-Combustion :**

La synthèse "Flash" ou "Flash combustion" consiste à synthétiser des poudres en utilisant un ou des comburants dans le(s)quel(s) vont se trouver les cations de la formulation visée et de réaliser une combustion en les mettant au contact d'un combustible. La réaction est très vive et très rapide, d'où le nom "Flash Combustion".

## A. Caractérisation des précurseurs

### 1. Références

Les précurseurs oxydants utilisés pour cette étude sont :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%, Alfa Aesar),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99%, Sigma-Aldrich). Plusieurs solutions pour l'ajout du titane seront étudiées :  $\text{TiO}_2$  (anatase, MA 1474),  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  seul ou utilisé pour synthétiser du nitrate de titanyle ( $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ). Les combustibles utilisés sont l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) (99%, Sigma-Aldrich), la  $\beta$ -alanine ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ) (99%, Sigma-Aldrich), l'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) (99%, Prolabo) et la glycine ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) (99%, Sigma-Aldrich).

Les formules développées des combustibles utilisés sont présentée dans la Figure 55.

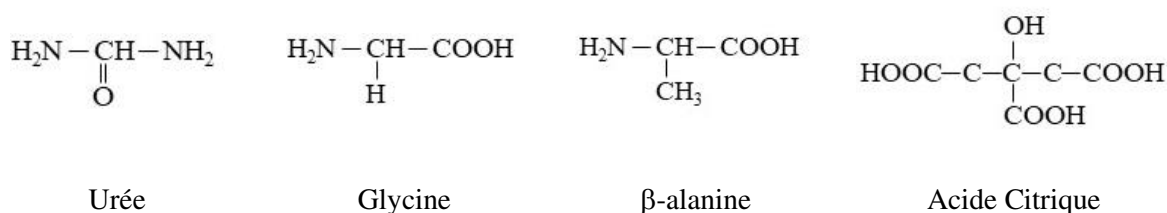


Figure 55 : Formules développées des combustibles utilisés dans cette étude

On peut remarquer que la glycine et la  $\beta$ -alanine appartiennent à la même famille des acides aminés. Le groupement méthyle de la  $\beta$ -alanine lui confère une certaine stabilité thermique par rapport à la glycine [69]. Cependant, l'urée possède deux groupes aminés et l'acide citrique se compose d'un groupement hydroxyle et de 3 groupes d'acide carboxylique. Cette diversité dans les formules structurales des combustibles utilisés influencera sans doute le comportement de la synthèse par Flash combustion. Dans ce contexte, nous attendons un comportement similaire de la glycine et de la  $\beta$ -alanine au niveau du comportement thermique de la synthèse. Cela impactera les propriétés structurales et microstructurales des poudres synthétisées.

La stœchiométrie du combustible utilisé dans la synthèse est calculée en utilisant le rapport « Oxydants/Réducteurs » noté  $\varphi = \text{O/F}$ . La réaction de la combustion est influencée par la valeur de ce rapport  $\varphi$  nommé richesse. Les combustibles sont utilisés en tant que réducteurs et les comburants (nitrates) sont utilisés comme oxydants. Afin de déterminer la valeur de  $\varphi$ , nous avons utilisé la valence des éléments oxydants et celle des réducteurs. Pour cela, les valences

des éléments utilisés dans la synthèse sont : Ca =+2, Zr = +4, C =+4, H= +1, O= -2, N= 0, etc. Ainsi, la valence des oxydants (nitrate de calcium tétrahydraté et nitrate zirconyle hydraté) est de -10 pour chaque précurseur. Des valences des éléments réducteurs de +6, +9, +15, et +18 sont obtenues, respectivement, pour les combustibles de l'urée, de la glycine, de la  $\beta$ -alanine et de l'acide citrique. En effet, et comme nous l'avons mentionné précédemment la valeur du rapport  $\phi=O/F$  joue un rôle déterminant sur la vivacité de la réaction de la combustion ce qui va influencer par la suite la réactivité de la poudre synthétisée et les propriétés structurales et microstructurales de celles-ci. Des travaux de recherche ont montré que les conditions optimales pour la combustion ont été observées pour  $\phi=1$  [70] (cette étude utilise comme nitrates du nitrate de fer ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), du bromure de cetyltriméthyl-ammonium ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ), et de la glycine comme combustible). Cela est illustré par la courbe qui met en évidence pour deux combustibles différents (la glycine et l'acide citrique) le profil de la température adiabatique en fonction de  $\phi$  (Figure 56). La différence de  $T_{ad}$  des différents précurseurs est liée à l'enthalpie de réaction des combustibles utilisés (- 3111 kJ/mol pour l'acide citrique et - 2813 kJ/mol pour la glycine) [70].

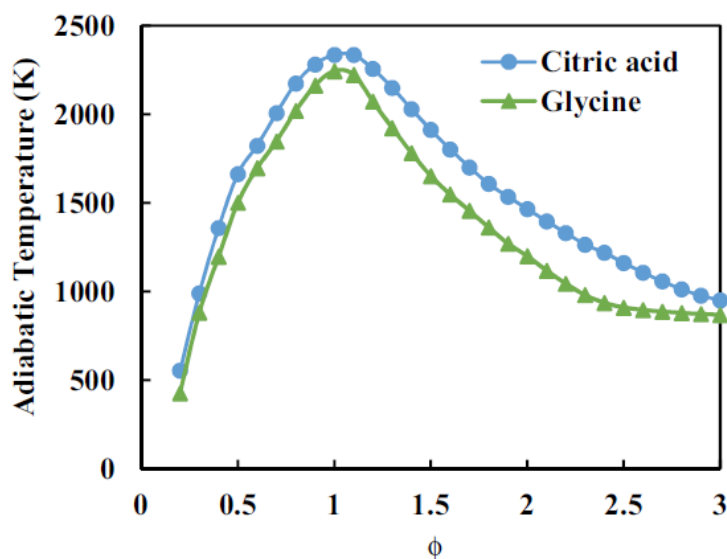


Figure 56 : Profil de température adiabatique en fonction de la richesse dans le cas de la glycine et de l'acide

Dans ce contexte, les synthèses des poudres par la méthode Flash combustion ont été réalisées avec un rapport  $\phi=1$ . La stœchiométrie des combustibles utilisés a été calculée en se basant sur le ratio  $\phi=O/F=1$ . Suite à ce calcul, 3,33 ; 3,22 ; 1,33 et 1,11 moles ont été utilisées respectivement pour l'urée, la glycine, la  $\beta$ -alanine et pour l'acide citrique. Le Tableau 4 regroupe l'ensemble de ces calculs.

Tableau 4 : Valence des oxydants (nitrate de Ca et de Zr) et des réducteurs, stœchiométrie des combustibles utilisés.

O Oxydants	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : -10 \\ \text{ZrO(NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : -10 \end{array} \right\} -20$			
F Combustibles (réducteurs)	Urée +6	Glycine +9	$\beta$ -alanine +15	Acide Citrique +18
$\phi = \frac{ O }{ F }$	20/6=3.33	20/9=2.22	20/15=1.33	20/18=1.11

## 2. Décomposition thermique des nitrates purs

Afin de pouvoir comprendre les différences de comportements thermiques des différents combustibles et comburants utilisés lors de la synthèse, ceux-ci ont fait l'objet d'études par analyse thermogravimétrique et thermo-différentielle (ATG/ATD). De plus la teneur précise en eau des comburants utilisés peut varier. Ces analyses permettent d'ajuster précisément la stœchiométrie des formulations.

## 3. Étude des comburants

Les comburants utilisés dans la synthèse sont sous forme de nitrates : nitrate de calcium tétrahydraté et nitrate zirconyle hydraté (avec x molécules de H<sub>2</sub>O), sources de cations métalliques.

### a) Analyses thermogravimétriques et thermo-différentielles (ATG/ATD)

Les comportements thermiques du nitrate de calcium et du nitrate de zirconyle en tant que précurseurs de la synthèse par combustion en solution (SCS) ont été étudiés à l'aide de L'ATG-ATD de la température ambiante à 1200 °C dans l'air statique. La Figure 57 montre le résultat de l'analyse par ATG et ATD des nitrates précurseurs Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O et ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.

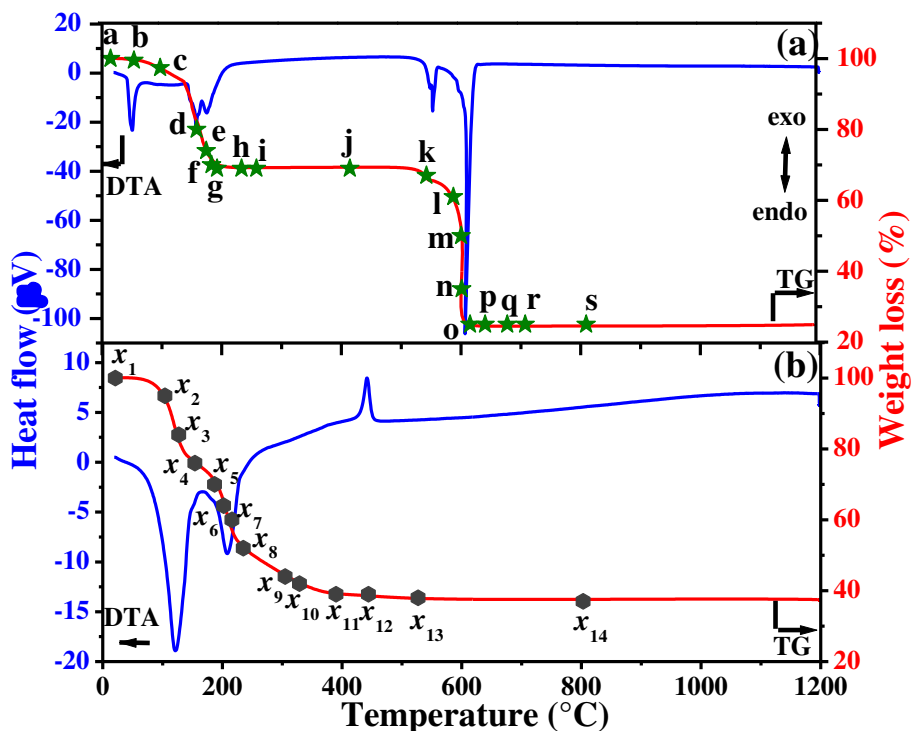


Figure 57 : ATG-ATD des nitrates précurseurs sur la plage 20-1200 °C (a) nitrate de calcium, (b) nitrate de zirconyle

Dans la Figure 57(a), la courbe ATD du nitrate de calcium montre quatre pics endothermiques significatifs et la courbe ATG indique une perte de masse totale d'environ 75% à 623 °C. Ces pertes de masse se produisent dans deux régions de température comme le montre la courbe de la dérivée de l'ATG (DTG), (Figure 58). La première perte de masse (31 %) se produit dans la plage de température de 56 à 210 °C, accompagnée de deux pics endothermiques aux environs de 100°C, ce qui est dû à la volatilisation de l'eau adsorbée. Une teneur de 4,2 moles d'eau a été trouvée par calcul en tenant compte de la perte de masse (31 %) observée dans la première région. La différence de 0,2 mole d'eau a été observée et pourrait être due à l'hydratation des précurseurs nitrates. La deuxième perte de 44 % apparaît de 515 à 623 °C, sur deux étapes, accompagnée de deux pics endothermiques (à 550 et à 617 °C), correspondant à la décomposition des résidus organiques et des nitrates [71].

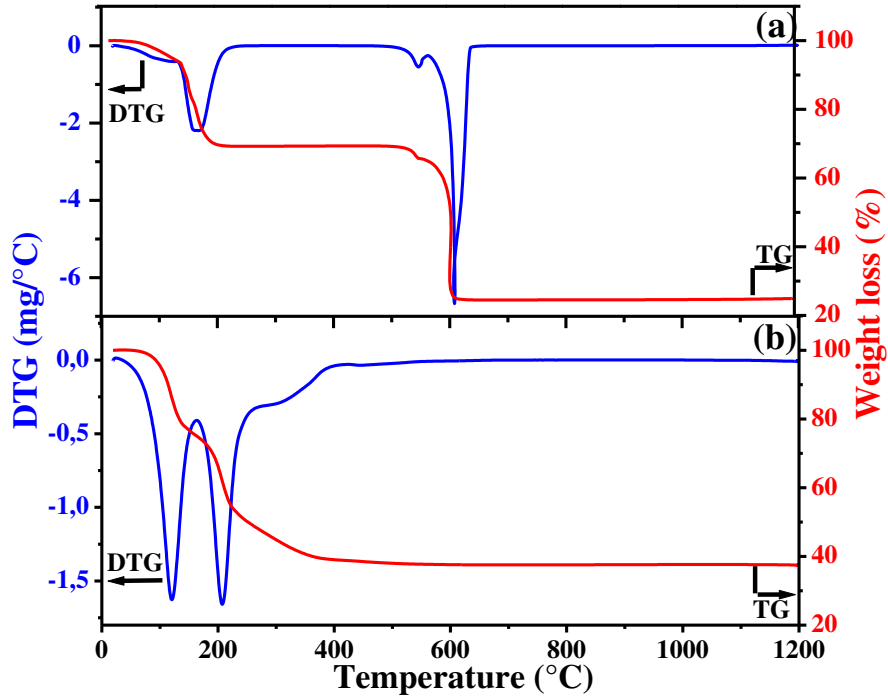


Figure 58 : Dérivées de l'ATG (DTG) et l'ATG des nitrates précurseurs sur la plage 20-1200 °C. (a) nitrate de calcium, (b) nitrate de zirconyle

Le profil thermique différentiel du  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (Figure 57b) ne présente que trois pics, deux endothermiques et le troisième exothermique, ce qui a entraîné une perte de masse totale de 62% dans la plage de température ambiante à ~600 °C. Ces pertes de masse se produisent dans trois plages de température (voir Figure 58). La première perte de masse (22,4 %) se produit dans la plage de température de 25 à 153 °C, accompagnée d'un pic endothermique important à 133 °C et est due à la volatilisation de l'eau adsorbée. La deuxième perte de 25 % apparaît entre 153 et 236 °C, accompagnée d'un pic endothermique à 214 °C, en raison de la décomposition complète des nitrates en  $ZrO_2$  amorphe [71]. Un autre pic exothermique a été observé à 450 °C, qui pourrait être attribué à la formation de  $ZrO_2$  tétragonal cristallin à partir du matériau amorphe [72]. Nos résultats sont conformes aux résultats précédents de Jadhav et al. [73]. La perte de masse de 35 % observée dans la plage 25-200 °C est utilisée pour déterminer la teneur en eau, les résultats donnent un équivalent de 7  $H_2O$  par nitrate de zirconyle.

Ces résultats montrent que les décompositions thermiques des nitrates de calcium et de zirconyle se produisent dans deux plages de températures différentes. Les fonctions nitrate du zirconyle se décomposent à basse température, contrairement à celles du nitrate de calcium qui se décomposent à plus haute température. Ce point pourra influencer sur la formation des solutions solides  $Ca(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . On peut également conclure que le nitrate de zirconyle et le nitrate de



calcium utilisés dans ce travail sont très proches de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Ces valeurs seront celles prises pour les calculs des formulations. En effet, au vu des deux comportements thermiques, nous pouvons montrer qu'à des températures plus élevées ( $>600$  °C), aucune perte de masse significative n'a été observée, ce qui indique que tous les composants organiques ont été éliminés et que les deux oxydes formés sont stables.

### **b) Analyse spectrométrique**

Afin de déterminer les gaz émis au cours du processus de perte de masse du nitrate de calcium et du nitrate de zirconyle jusqu'à  $800$  °C, les mesures ATG ont été couplées à la spectroscopie IR-TF in situ. Les spectres IR sont présentés à la Figure 59.

La Figure 59(a) montre les spectres d'absorption IR des gaz émis par le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à différentes températures de l'analyse ATG (à  $21$ ,  $60$ ,  $104$ ,  $165$ ,  $181$ ,  $190$ ,  $199$ ,  $240$ ,  $265$ ,  $421$ ,  $549$ ,  $594$ ,  $607$ ,  $608$ ,  $622$ ,  $647$ ,  $684$ ,  $714$  et  $816$  °C). Ces températures correspondent aux points marqués par les lettres (a) à (s) sur la courbe d'ATG de la Figure 57(a). La Figure 59(a) montre qu'à  $21$  °C (spectre a), aucune absorption IR n'a été détectée, ce qui indique l'absence de gaz émis à cette température. À  $60$  °C et  $116$  °C (spectres b et c), seul  $\text{H}_2\text{O}$  est produit (voir les bandes de pointage à  $4000$ - $3400$  et  $2000$ - $1300$   $\text{cm}^{-1}$ ) [74] [75]. Ce résultat est en accord avec le premier pic endothermique observé sur la courbe DTA et les données de la courbe DTG. L'analyse des spectres (d), (e), (f), (g) et (h) montre que la région d'étirement des hydroxyles située à  $4000$ - $3400$   $\text{cm}^{-1}$ , est décalée vers les nombres d'ondes plus faibles au cours de la montée en température. Ce large pic asymétrique est dû au mode d'étirement de l'hydroxyle fixé aux atomes de calcium. Le spectre obtenu à  $240$  °C (h) présente une forte absorption de la bande OH. Ce résultat est conforme aux données de l'ATG-DTG/ATD et peut être corrélé avec le second pic endothermique observé sur la courbe ATD. À des températures de recuit de  $264$  (i) et  $421$  °C (j), aucun signal résiduel d'un quelconque constituant organique n'est observé, conformément aux courbes ATG-DTG/ATD (Figure 57 (a) et Figure 58(a)). À  $549$  et  $594$  °C (spectres k et l), une contribution significative provenant du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  ( $1650$ - $1550$   $\text{cm}^{-1}$ ) apparaît. Cet échappement de gaz peut être associé au troisième pic endothermique vu sur les courbes ATG-ATD (Figure 57a) et à la 3<sup>ème</sup> perte de masse observée sur la courbe DTG (Figure 58a). Cette gamme de température consiste en la première étape de la décomposition principale du nitrate. A partir de  $607$  °C (m), on peut noter que d'autres nouveaux produits ont été générés. En effet, dans la gamme de température de  $607$  (m) et  $647$  °C (p), l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) se met en évidence par l'apparition de trois nouvelles bandes d'absorption situées à  $750$ ,  $1260$  et  $1750$   $\text{cm}^{-1}$ . Sur le spectre q, à  $684$  °C, seule la bande d'absorption du  $\text{NO}_2$  est présente,

mais plus aucune trace de  $\text{HNO}_3$  n'est détectable. Ces dernières émissions correspondent à la 4<sup>ème</sup> perte de masse associée au phénomène endothermique observé sur les courbes TG-DTG/ATD. Enfin, à haute température (à 714 et 816 °C), respectivement pour les spectres de (r) et (s), aucun gaz n'est identifié et, conformément aux courbes TG/DTG, la réaction est terminée. Ainsi, d'après les données des courbes TG-DTG/ATD, il semble que le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se décompose en quatre étapes : les deux premières (de 60 à 240°C) consistent en l'évolution des groupes OH (libres et liés), la troisième correspond à l'évolution du gaz  $\text{NO}_2$  dans une gamme de température de 549 à 684°C et la quatrième consiste en l'évolution du  $\text{HNO}_3$  dans la gamme de température de 607 à 647°C. Ces étapes sont résumées dans le Tableau 5.

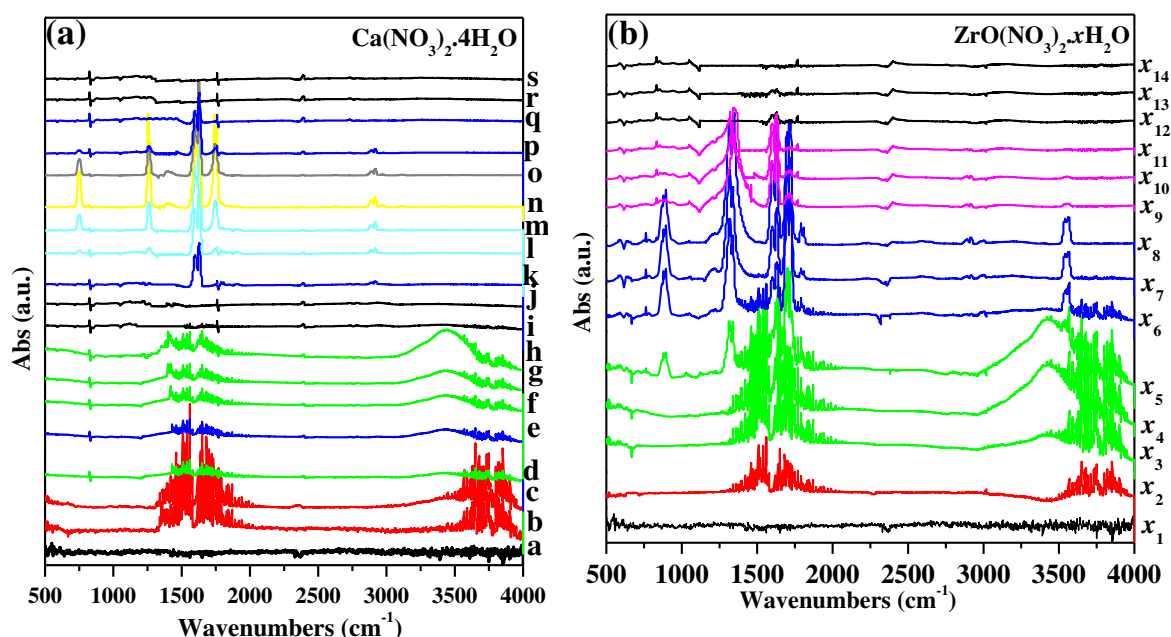


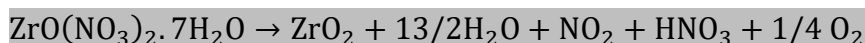
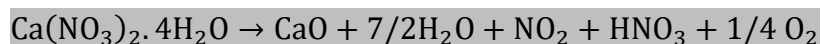
Figure 59 : Spectres IR-TF in situ des gaz émis à différentes températures pendant la mesure ATG avec une montée en température de 10°C/min. (a) nitrate de calcium, (b) nitrate de zirconyle

Tableau 5 : Composés chimiques émis lors de la décomposition thermique des  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à différentes températures réalisées par l'ATG couplée à IR-TF in situ

Espèce volatile	Température de décomposition des précurseurs (°C)	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	60-104	104-202
OH (lié au cation)	165-240	127-187
absence d'émission	264-421	-
$\text{NO}_2$	549-684	187-390
$\text{HNO}_3$	607-647	187-235
absence d'émission	à partir 714	à partir 444

Les spectres infra-rouge de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont illustrés sur la Figure 59(b). Quatorze températures ont été choisies afin d'illustrer le profil de décomposition du nitrate de zirconyle. La figure montre que le profil de décomposition de nitrate de zirconyle est différent de celui

observé pour le nitrate de calcium. L'eau est désormais émise de 104 (x<sub>2</sub>) à 202 °C (x<sub>6</sub>). Les groupes OH liés sont observés sur les spectres x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub> et x<sub>5</sub>, c'est-à-dire aux températures allant de 127-187 °C. Ce résultat est conforme aux données des courbes TG-DTG/ATD (Figure 57(b) Figure 58(b)) et à la perte de masse utilisée pour estimer le nombre de molécules d'eau, qui correspond à 7 H<sub>2</sub>O par nitrate de zirconyle (7 H<sub>2</sub>O correspondent à 35 % de perte de masse à 200 °C relevée sur la courbe ATG). A 187°C (x<sub>5</sub>), on peut également noter en plus de l'émission des groupes OH (libres et liés) l'émission de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). De 187°C (x<sub>5</sub>) à 235 °C (x<sub>8</sub>), on observe l'émission des groupes nitrate (HNO<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>). De plus, on observe également que le NO<sub>2</sub> est émis jusqu'à 390 °C (x<sub>11</sub>). Ce résultat est en bon accord avec les données de la courbe ATG. Enfin, pour des températures élevées (444, 527 et 803 °C), soit pour les spectres x<sub>12</sub>, x<sub>13</sub> et x<sub>14</sub>, on peut noter qu'aucun gaz n'est identifié et conformément aux courbes des TG-DTG, la réaction est terminée. Ainsi, il semble que conformément aux données des courbes TG-DTG/ATD, le ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O se décompose selon différentes étapes qui se chevauchent. Ce résultat diffère de celui obtenu pour la décomposition du nitrate de calcium qui montre quatre étapes distinctes. Ces étapes sont résumées dans le Tableau 5. En résumé, à 187 °C (x<sub>5</sub>) le nitrate de zirconyl se décompose en quatre espèces (OH (libres et liés), NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>). Par ailleurs, il s'est révélé que ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O se décompose à des températures plus basses (187-235 °C) pour permettre une émission gazeuse de NO<sub>2</sub> et de HNO<sub>3</sub>. Par contre, la même émission est observée à haute température (549-647 °C) pour le nitrate de calcium. De plus, les émissions des groupements OH, suite à la décomposition thermique de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, se produisent à des températures plus faibles que celles observées pour la décomposition de nitrate de zirconyle. On peut également remarquer qu'à des températures aux alentours de 240 °C, les espèces « OH » ne sont pas détectées (Tableau 2). Ce résultat est en accord avec les données des courbes TG-DTG/ATD (Figures 2 et 3) puisque la fin de la déshydratation des deux précurseurs est observée pour une température de 240 °C. Il est intéressant de noter que le N<sub>2</sub>O n'est pas détecté pendant la décomposition thermique des nitrates de Ca et de Zr. La décomposition complète des précurseurs peut s'écrire selon les équations suivantes :



Afin de définir de façon plus précise la répartition des différentes espèces pendant le processus de décomposition thermique des précurseurs, une analyse des surfaces des pics d'absorbance a été effectuée sur les spectres IR réalisés précédemment. La Figure 60 illustre l'évolution des espèces gazeuses en fonction de la température. Des pics caractéristiques des bandes d'absorbances (OH (libres et liés), NO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>) ont été intégrés et la fréquence de chaque bande est mentionnée sur la Figure 60. Pour le nitrate de Ca, on peut noter que la formation de H<sub>2</sub>O s'effectue sur une large gamme de température comprise entre 60 et 265 °C, par contre celle correspondante au nitrate de Zr se produit entre 104 et 202 °C. D'autre part, les processus de déshydratation et de décomposition se chevauchent pour le nitrate de Zr, et se distinguent pour le nitrate de Ca. Ce résultat est en accord avec les analyses TG-ATG/ATD.

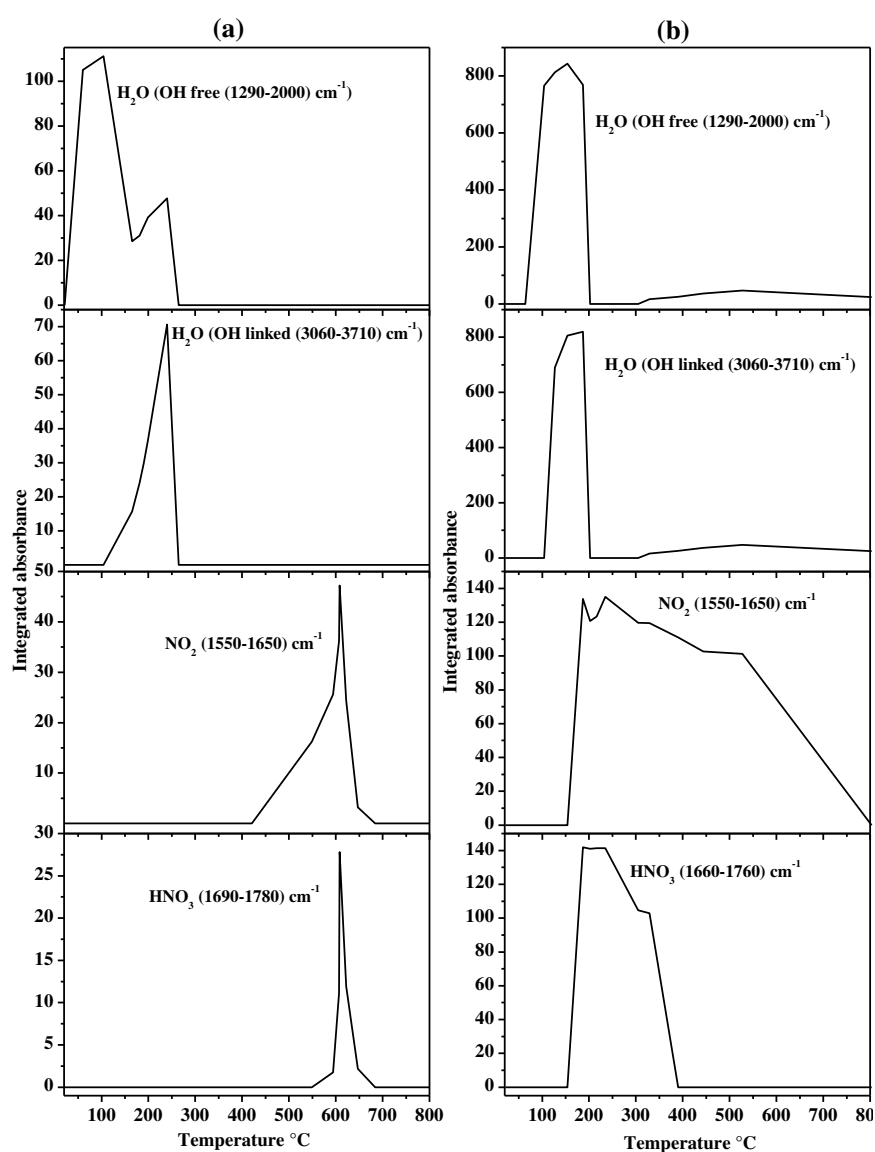


Figure 60 : Intégration des surfaces des pics d'absorbance IR en fonction de la température en montrant l'évolution des espèces gazeuses (H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>) in situ pendant l'analyse ATG. (a)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et (b)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

## **B. Synthèse de CaZrO<sub>3</sub>, étude de l'impact des combustibles**

Comme dans toute réaction de combustion, la nature du comburant et du combustible peut influencer sur la vitesse de la réaction. C'est pourquoi plusieurs combustibles ont été envisagés.

La synthèse de CaZrO<sub>3</sub> par flash combustion est connue dans la littérature. (par exemple : l'urée par Singh et al. [76], la glycine par Boobalan et al. [77], l'acide citrique par Du et al. [78] et la  $\beta$ -alanine par Ianoş et al.[79]). Il s'agit ici de comprendre les différences de comportement de ces quatre combustibles ainsi que d'étendre la synthèse au diagramme ternaire Ca/Zr/Ti et de comparer les propriétés des matériaux obtenus à ceux synthétisés par voie solide.

Lors de ces essais la richesse (rapport  $\varphi=O/F$ ) sera fixé à 1. Notre choix est basé sur les travaux de Naderi et al. menés sur deux combustibles différents (glycine et acide citrique) (Figure 56), et qui montrent que la température adiabatique maximale est obtenue pour un  $\varphi=1$  [70]. La teneur en eau des solutions sera réduite avant leur mise dans un creuset. Celui-ci sera placé dans le dispositif développé pendant cette thèse (Figure 12) on appliquera une rampe de montée en température de 10°C/min.

### **1. Analyses thermiques**

#### **a) Suivi thermique de la synthèse in situ à l'aide d'un thermocouple**

Afin d'analyser le comportement de la combustion pendant le processus de SCS, la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type B placé au plus près de l'échantillon placé dans la boîte métallique (Figure 12). Tout d'abord, un étalonnage de la température du four (vide et avec la boîte métallique) a été réalisé à l'aide du thermocouple en utilisant un système de mesure (Datalogger). Il est important de rappeler que le rôle de la boîte métallique dans cette synthèse est de limiter la contamination et de récupérer sans perte la poudre synthétisée. La Figure 61 illustre le suivi de la température mesurée par le thermocouple ainsi que la température du four. La Figure 61a illustre le cas où le four est vide tandis que la Figure 61b illustre le relevé des températures dans le cas où la boîte est placée à l'intérieur du four. Sur la Figure 61a, on observe le bon accord entre les températures du four vide et celles enregistrées par le thermocouple. Cependant, la Figure 61b montre un écart de température entre celles enregistrées par le four et celles mesurées par le thermocouple. Cet écart est dû à l'inertie de la boîte métallique qui se trouve à l'intérieur du four.

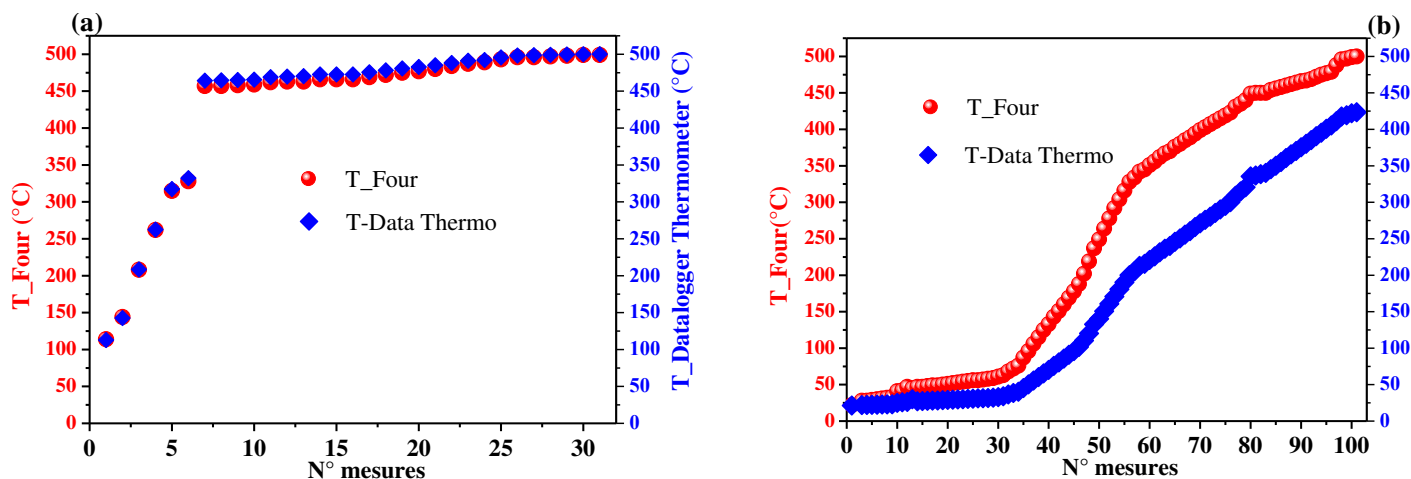


Figure 61 : Températures mesurées par le thermocouple ainsi que les températures du four. (a) four vide et (b) four avec la boîte métallique à l'intérieur

La Figure 62 montre le profil typique température-temps pendant la synthèse de  $CaZrO_3$  par SCS pour quatre combustibles différents (urée, glycine, acide citrique et  $\beta$ -alanine). Comme le montre la Figure 62, le comportement thermique est différent selon le combustible utilisé. Avec la glycine et la  $\beta$ -alanine comme combustible, le profil de température montre un pic exothermique net avec une température maximale de flamme assez élevée, supérieure à  $600^\circ C$ . L'acide citrique et l'urée n'ont pas provoqués de réactions exothermiques, elles se sont déroulées lentement avec une température uniformément croissante sans aucun pic exothermique. Le comportement similaire obtenu pour la glycine et pour la  $\beta$ -alanine est lié à la similitude observée dans les formules structurales des deux combustibles. De plus, il est intéressant de noter que, dans le cas de la glycine, la cinétique de la réaction est plus rapide que celle de la  $\beta$ -alanine, cela est dû à la présence du groupement méthyle ( $-CH_3$ ) dans la formule de la  $\beta$ -alanine [80].

Ainsi, une réaction présentant un pic exothermique très bref témoigne d'une vitesse de réaction élevée. L'émission gazeuse intense pendant ce court laps de temps entraîne la formation d'une poudre fine et très aérée, contrairement aux réactions lentes qui produisent des poudres assez denses et encore chargées de résidus organiques. Ces résultats sont en accord avec la forme des poudres obtenues en fin de synthèse (aérées ou non). Cependant, on constate également la présence d'une zone ( $\sim t=1500s$ ) où la température diminue fortement. Cette température est similaire pour les 4 combustibles et est située vers  $250^\circ C$ . Il apparaît que ce phénomène est plus ou moins étendu selon le combustible : très bref et très marqué pour la glycine; très marqué et long pour la  $\beta$ -alanine et l'urée et, quasiment pas marqué mais long pour l'acide citrique. Ce phénomène est peut-être lié à des réactions endothermiques dues à la volatilisation de l'eau

adsorbée et à la décomposition de certains nitrates. Il est intéressant de se rappeler que, pour le nitrate de Zr, les processus de déshydratation et de décomposition sont observés aux alentours de 500 °C (voir Figure 59). Ce résultat est en accord avec les données de TG-DTG/ATD (Figure 56 et Figure 57) et montre une bonne corrélation entre les données thermiques et celles de l'IR.

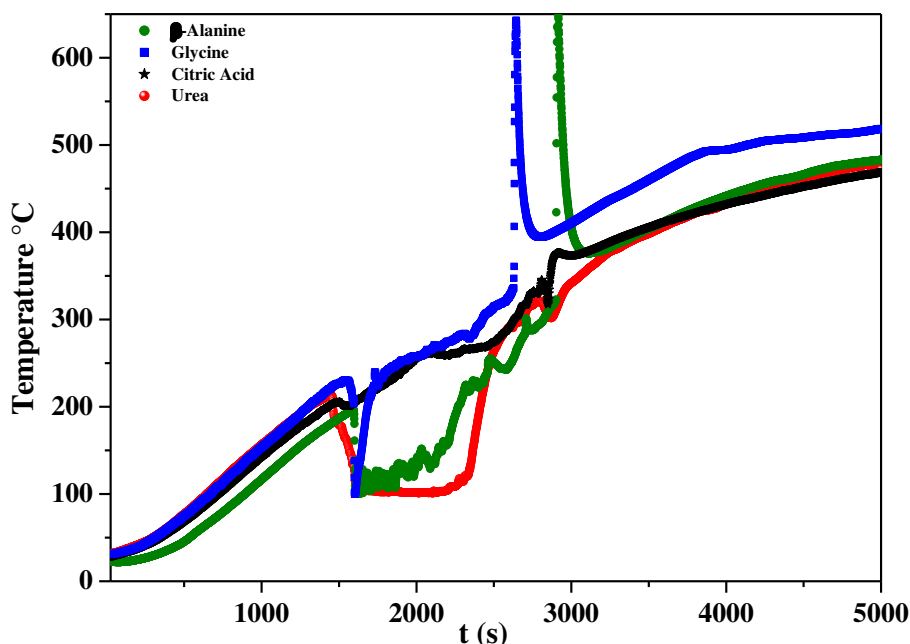


Figure 62 : Courbes des températures-temps mesurées au niveau du creuset dans le four pendant les réactions flash combustion pour les quatre combustibles (glycine,  $\beta$ -alanine, urée et acide citrique)

### **b) Analyse thermique des gels issus de la solution flash combustion**

Afin de clarifier le comportement thermique des solutions qui feront l'objet par la suite d'une réaction de flash combustion, des analyses thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par thermogravimétrie (ATG) ont été réalisées sur les quatre solutions en référence aux quatre combustibles utilisés.

#### **(i) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La teneur en eau des échantillons analysés est largement inférieure à celle des solutions utilisées dans les conditions réelles de la Flash combustion. Ainsi les températures d'ignition ne sont pas comparables. Les analyses DSC sont présentées sur la Figure 63. On constate que les solutions avec les combustibles de  $\beta$ -alanine et de la glycine montrent un comportement exothermique plus marqué sur une plage de température comprise entre 200 et 300 °C. Ce phénomène n'est pas observé avec l'urée et l'acide citrique. Ce résultat est en accord avec les courbes des températures-temps mesurées au niveau du creuset dans le four pendant les réactions de Flash combustion (Figure 62). Par ailleurs, on observe des pics endothermiques pour les quatre

solutions mais plus marqué pour l'acide citrique et pour l'urée. Cela est dû à l'évaporation de l'eau contenue dans les solutions et à la décomposition des nitrates.

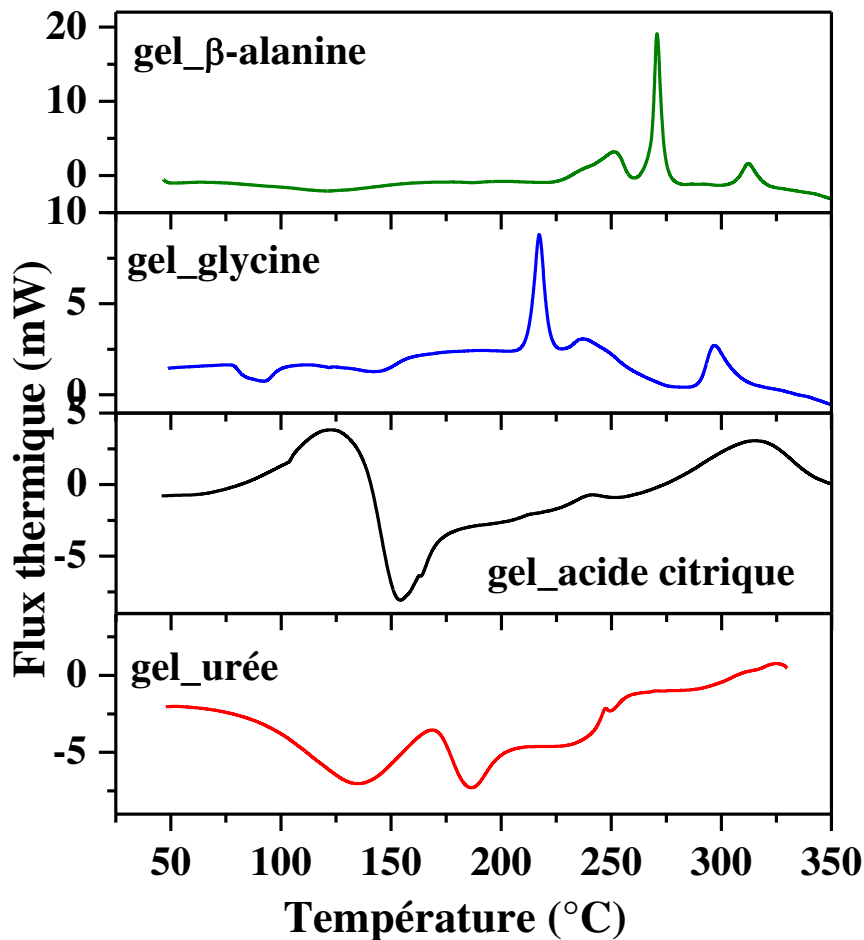


Figure 63 : Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des gels obtenus à partir des solutions de nitrate en utilisant différents combustibles (glycine, β-alanine, urée et acide citrique).

(ii) **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Comme précédemment, nous avons été amené à ajuster la teneur en eau des gels analysés par ATG (Figure 64). Les tests ont été réalisés sur des gels pour les quatre combustibles dans une gamme de températures comprises entre 25 et 600 °C. Les gels testés ont une teneur en eau largement inférieure à ceux utilisés lors de la combustion dans le four, mais supérieure à ceux analysés en DSC. Au vu des cinétiques d'évaporation, les températures d'ignition ne sont pas comparables.

Les résultats montrent ici encore que les solutions avec les combustibles de la glycine et de β-alanine ont des comportements similaires. En effet ces deux substances présentent une perte de masse brutale vers 200-250°C. Cela confirme nos résultats thermiques obtenus précédemment par le thermocouple (Figure 62).



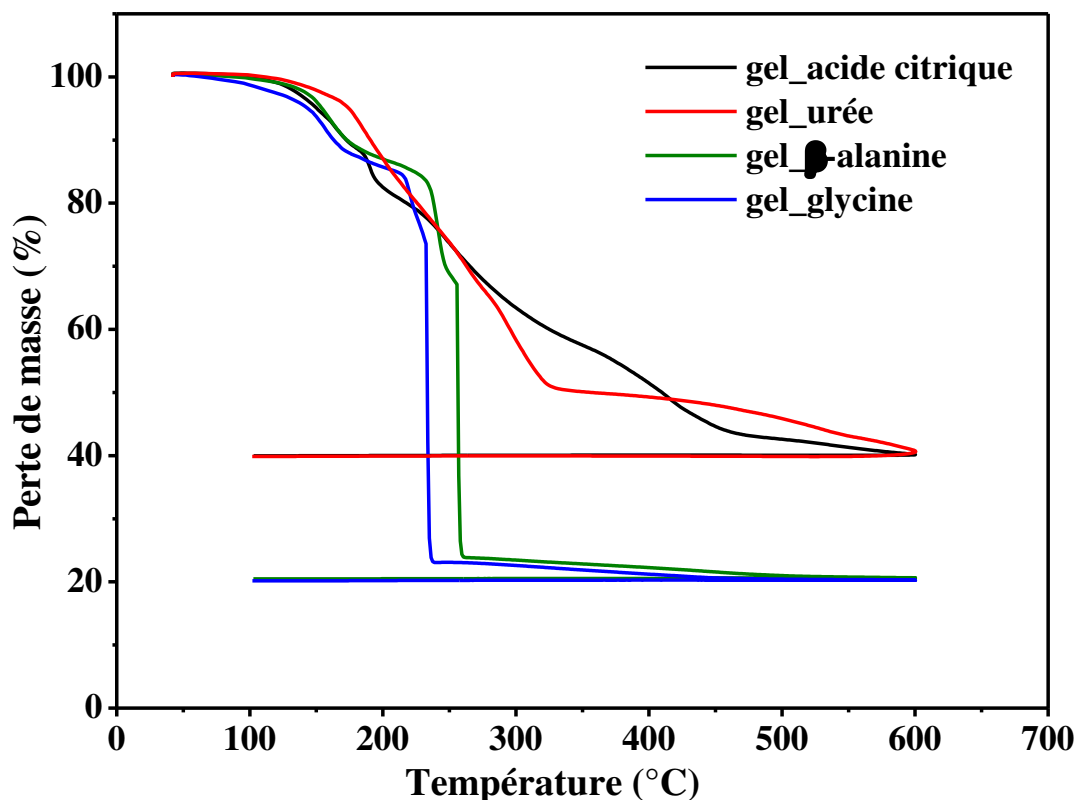


Figure 64 : Analyse thermogravimétrique des gels obtenus à partir des solutions de nitrates en utilisant différents combustibles (glycine,  $\beta$ -alanine, urée et acide citrique)

En ce qui concerne l'acide citrique et l'urée, le phénomène de perte de masse est plus lent et continu jusqu'à la fin du cycle thermique. Il semble aussi que les échantillons continuent à perdre de la masse à la température de fin d'analyse. Cela indique qu'il reste encore des éléments organiques dans ces poudres et que la réaction de flash produite n'est pas complète.

## 2. Analyses des poudres obtenues

D'après ce que nous avons analysé précédemment, les cinétiques et les températures de réaction sont différentes selon le combustible utilisé. Ce point peut influencer sur les propriétés des poudres obtenues, notamment en ce qui concerne la cristallinité ou la morphologie.

### a) Aspects, morphologies et microstructures des poudres obtenues

L'aspect des différentes poudres à la sortie du four de synthèse est présenté sur la Figure 65. Avec l'urée la poudre obtenue est de couleur blanc cassé et d'aspect plutôt grossier. C'est une poudre dense qui a tendance à s'hydrater à l'air libre, ce qui semble indiquer un reste de composés organiques hydrophiles qui ne sont pas partis lors de la réaction de combustion. La poudre reste contenue dans le creuset. Avec la  $\beta$ -alanine la poudre obtenue est blanche et

d'aspect cotonneux. C'est une poudre peu dense. Le volume final occupé par la poudre est important.

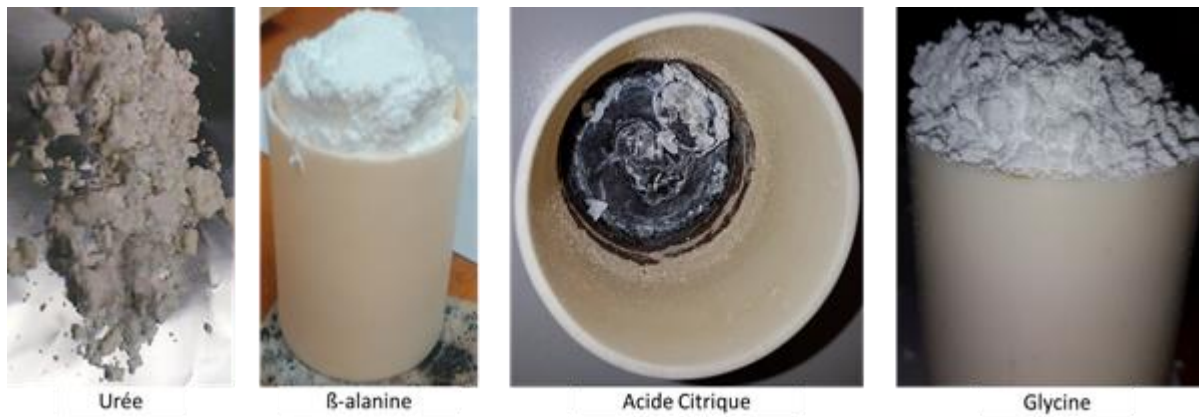


Figure 65 : Photos des poudres issues de flash combustion avec les quatre combustibles

Avec l'acide citrique la poudre obtenue est noire avec des traces blanches. Elle a un aspect spongieux, mais beaucoup moins aéré que celui de la β-alanine. Avec la glycine la poudre obtenue est quasi-similaire à celle obtenue avec la β-alanine. Elle est blanche et d'aspect cotonneux.

Nous pouvons donc déjà noter que les combustibles (β-alanine et glycine) qui présentaient les réactions les plus vives, mènent à des échantillons très aérés et très blancs contrairement aux échantillons réalisés avec l'urée et surtout avec l'acide citrique. Cela peut être expliqué par les formules structurales des combustibles utilisés. L'aspect noir de la poudre obtenue dans le cas de l'acide citrique nous permet de penser que celle-ci se compose d'une quantité importante de carbone. Cela est peut-être lié aux trois groupements carboxyliques et au nombre de carbone présents dans la formule de l'acide citrique. Il est intéressant de rappeler qu'à l'inverse des trois combustibles (urée, β-alanine et glycine), l'acide citrique ne possède aucun groupement amine. Les deux aspects (blanc et noir) seront analysés séparément à l'aide de l'analyse EDS.

Une analyse microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) a été enregistrée sur toutes les poudres de pérovskite obtenues par le procédé SCS. Les micrographies MEB des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  obtenues en utilisant différents combustibles sont présentées sur la Figure 66.

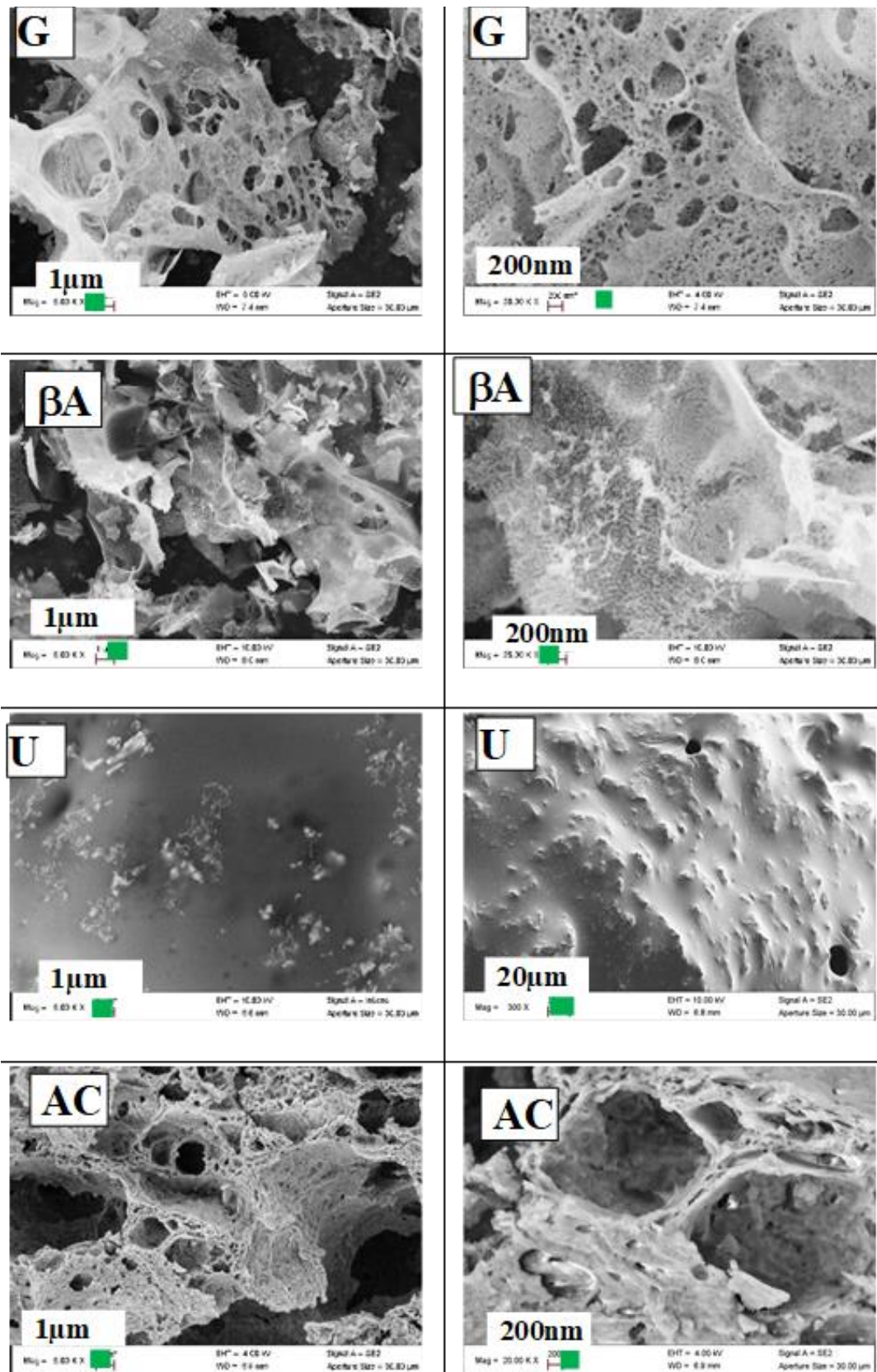


Figure 66 : Micrographies MEB des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  synthétisées par SCS en utilisant différents combustibles (G : glycine, BA :  $\beta$ -alanine, U : urée, AC : acide citrique).

Les poudres brutes obtenues avec la glycine, la  $\beta$ -alanine et l'acide citrique (notées respectivement G,  $\beta$ A et AC) se présentent sous forme d'agglomérats de nanoparticules (Figure 66 G,  $\beta$ A et AC). Ces derniers échantillons ressemblent à une mousse pelucheuse à structure poreuse. Ceci peut être attribué à la libération d'un grand volume de gaz pendant le processus de combustion ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). La morphologie de l'échantillon U (urée) montre une microstructure dense.

### b) Analyse élémentaire par EDS

L'analyse élémentaire des poudres brutes de synthèse a été réalisée par la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) en mode rétrodiffusion. Le spectre EDS a été enregistré sur l'ensemble du domaine représenté sur le cliché de microscopie électronique à balayage (Figure 67 à fort grossissement). Le dosage par EDS sur les poudres de la glycine, de  $\beta$ -alanine et de l'urée montre un bon accord avec les proportions théoriques des éléments constituant la pérovskite  $\text{CaZrO}_3$ . On observe un excès d'oxygène en particulier pour l'échantillon avec la glycine qui pourrait être attribué à des groupements OH piégés dans les pores de la structure et à l'oxygène capté par le porte-échantillon (scotch double face en carbone). Le Tableau 6 regroupe la composition des poudres analysées. Le spectre EDS de la poudre obtenue avec la glycine est illustré sur la Figure 67.

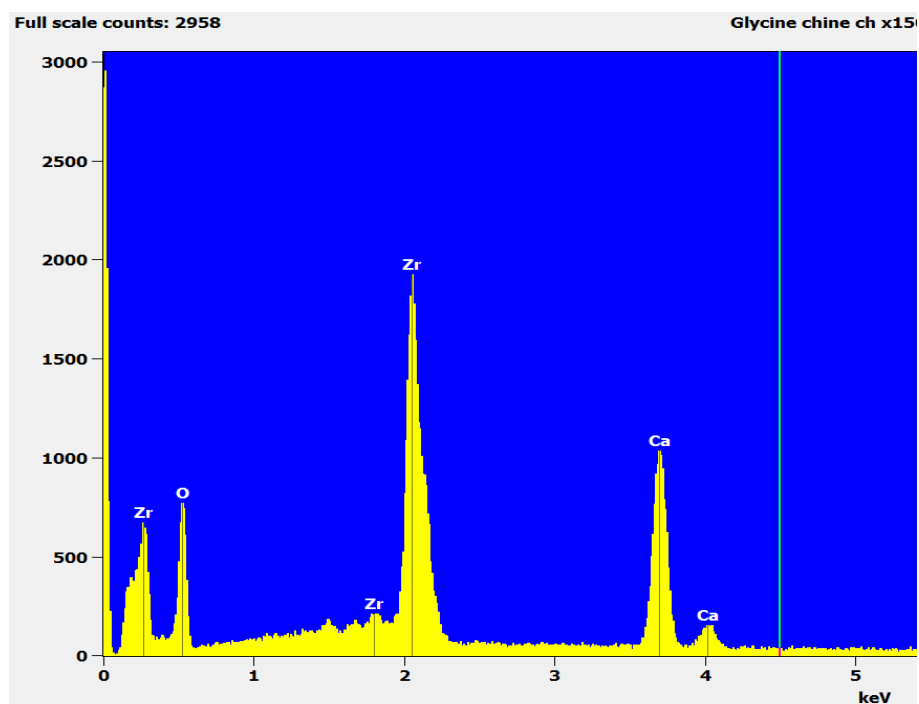


Figure 67 : Spectre EDS de la poudre obtenue par Flash combustion en utilisant la glycine comme combustible

Tableau 6 : Pourcentages atomiques des différents éléments estimés par l'analyse élémentaire (EDS) des quatre poudres issues de la synthèse SCS

Éléments	% atomique					Théorique
	Spectre expérimental				Acide citrique	
	Glycine	$\beta$ -Alanine	Urée	Zone blanche		
<b>Ca</b>	11,39 $\pm$ 0,17	18,54 $\pm$ 0,13	19,93 $\pm$ 0,15	17,73 $\pm$ 0,14	20,11 $\pm$ 0,24	20
<b>Zr</b>	11,66 $\pm$ 0,14	18,37 $\pm$ 0,11	19,63 $\pm$ 0,12	17,27 $\pm$ 0,11	16,86 $\pm$ 0,13	20
<b>O</b>	76,95 $\pm$ 1,41	63,09 $\pm$ 0,88	60,08 $\pm$ 1,01	65 $\pm$ 0,92	63,04 $\pm$ 1,53	60

L'observation minutieuse de la poudre compacte avec l'acide citrique (Figure 68) met en évidence deux zones de teintes différentes : une zone noire et une zone blanche.

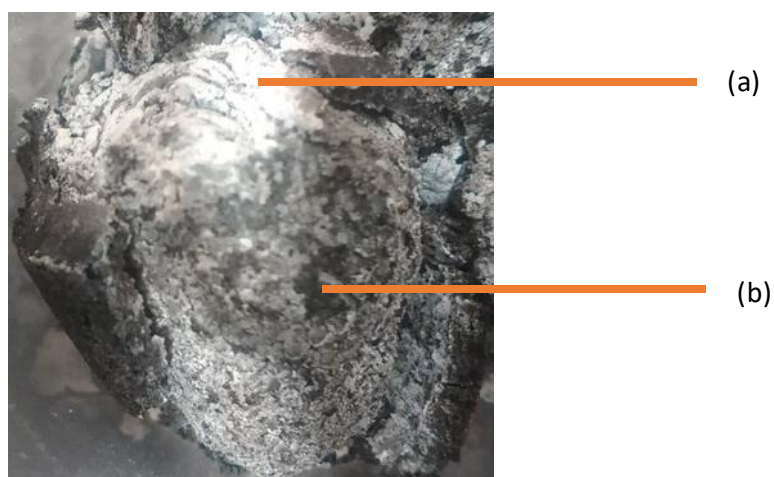


Figure 68 : Poudre de composition  $\text{CaZrO}_3$  obtenue par le procédé SCS en utilisant l'acide citrique, (a) partie blanche, (b) partie noire

Les données obtenues par EDS sur la partie noire (Tableau 6), montrent un déficit en zirconium. Pour ce qui est de la partie blanche, elle montre un bon rapport atomique calcium/silicium, en accord avec la teneur théorique.

c) Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

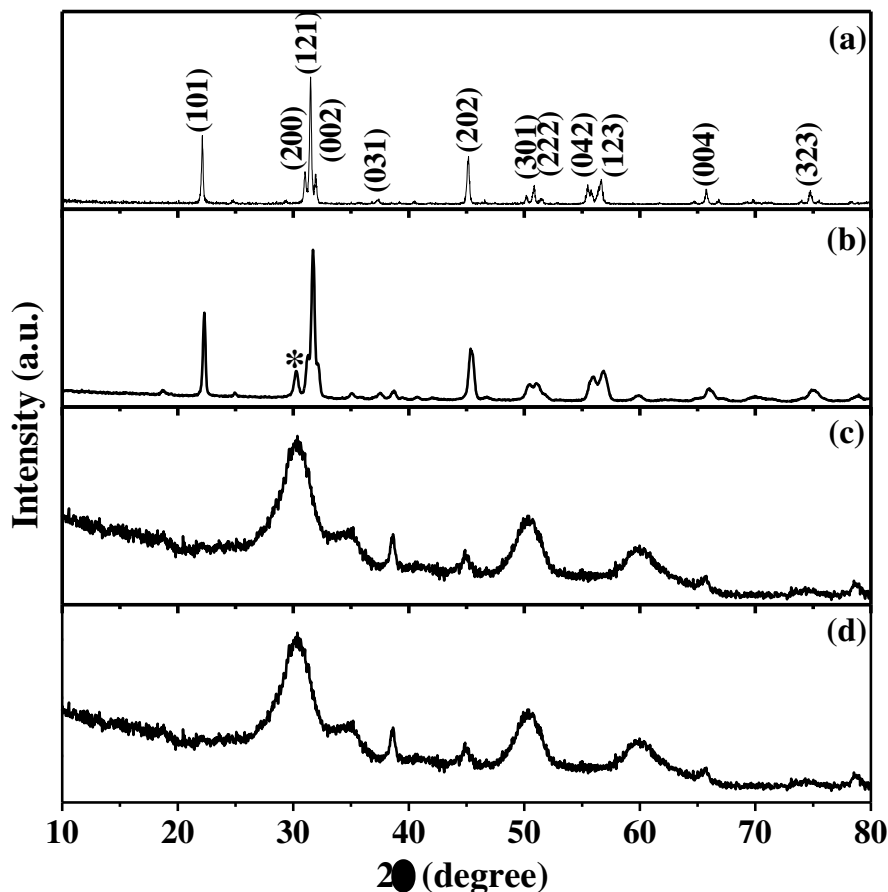


Figure 69 : Diagrammes de diffraction de rayons X des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  issues de la synthèse SCS en utilisant différents combustibles : (a) glycine, (b)  $\beta$ -alanine, (c) urée et (d) acide citrique ; \*  $\text{ZrO}_2$

Les poudres non traitées ont été analysées par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases présentes. La Figure 69 représente l'évolution des diffractogrammes des poudres en fonction du combustible utilisé. Dans le diffractogramme de la poudre obtenue avec la glycine seules les raies caractéristiques de la phase  $\text{CaZrO}_3$  (JCPDS n°35-0790) sont observées. Le diffractogramme DRX de la poudre obtenue avec la  $\beta$ -alanine montre la présence de la phase  $\text{CaZrO}_3$  cristallisée avec un pic supplémentaire à  $2\theta=30,2^\circ$  (marqué en étoile) qui semble correspondre à la phase de  $\text{ZrO}_2$  [81]. Ce pic d'impureté peut être lié aux précurseurs qui n'ont pas réagi complètement pendant le processus de combustion.

Lorsque l'acide citrique ou l'urée sont utilisés comme combustible, les profils de diffraction des rayons X montrent que la phase  $\text{CaZrO}_3$  est loin d'être cristallisée, et est quasiment amorphe. Ces différences entre les courbes de rayons X sont dues au fait que la réaction de combustion n'est pas uniforme et qu'elle dépend des combustibles utilisés dans le processus de SCS. Les réactions de combustion ne semblant pas complètes pour tous les combustibles, nous avons cherché à compléter celles-ci par un chamottage.

**d) Effet d'un recuit sur les poudres synthétisées**

Une première estimation de la perte au feu des poudres a été réalisée. Celui-ci consiste à placer les poudres obtenues dans des creusets en alumine puis de les mettre au four. Elles subissent alors un cycle thermique de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  pendant une heure. Les poudres obtenues avec la  $\beta$ -alanine et la glycine ont perdu, respectivement, 0,7 et 1,2% en masse. Cette perte de masse assez faible peut être expliquée par la phase cristallisée de  $\text{CaZrO}_3$  déjà formée lors de la synthèse. Les poudres obtenues avec l'acide citrique et l'urée ont des pertes de masse, respectivement, de 19 et 37 %. Ces pertes sont plus importantes, cela est dû à la présence de résidus de la réaction dans ces poudres, en accord avec les données de la diffraction des rayons X (Figure 69). Ce qui confirme que la combustion n'est pas complète pour l'urée et l'acide citrique. Ce résultat est en bonne corrélation avec les données des enregistrements température-temps réalisés lors de la synthèse SCS (Figure 62). Un traitement thermique postérieur sera toujours nécessaire pour ces deux combustibles.

**(i) Caractérisations structurales par diffraction des rayons X de la poudre chamottée**

Un cycle thermique peut bien évidemment influencer sur la cristallinité des poudres obtenues. La Figure 70 montre les diffractogrammes des poudres synthétisées par SCS (avec les quatre combustibles) après avoir subi un traitement thermique à  $900^\circ\text{C}$  pendant une heure sous air (la montée et la descente en température est de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ ).

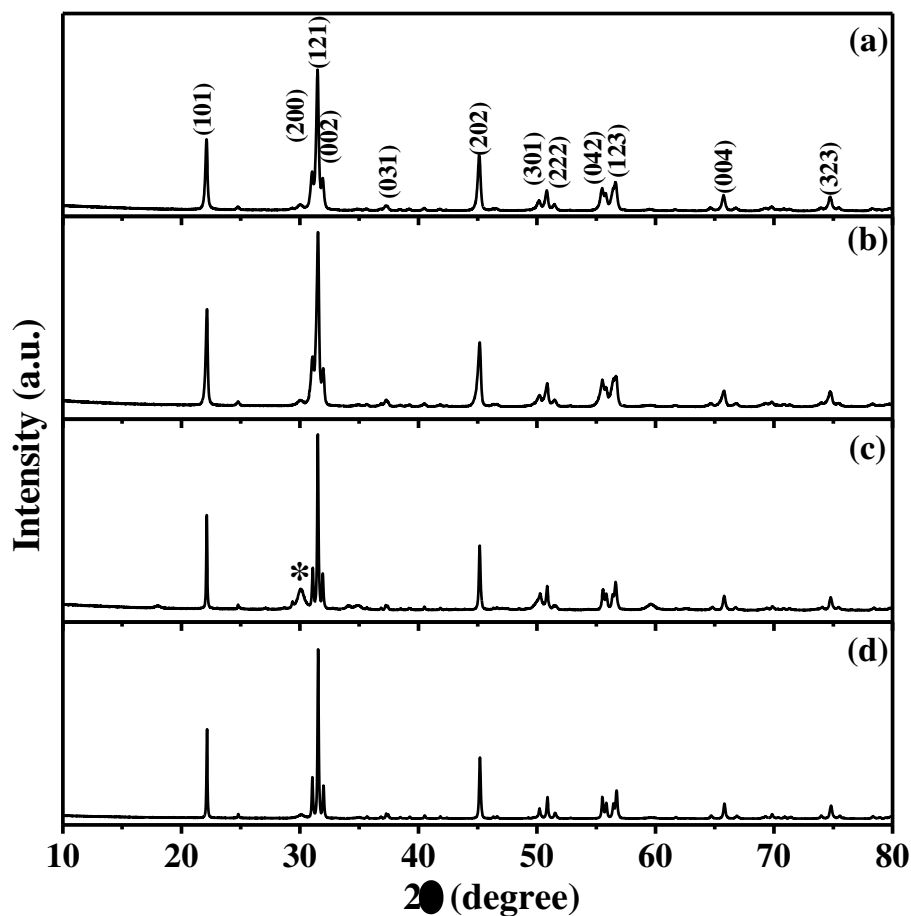


Figure 70 : Diagrammes de diffraction de rayons X des poudres chamottées de  $\text{CaZrO}_3$  à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h sous air en utilisant différents combustibles : (a) glycine, (b)  $\beta$ -alanine, (c) urée et (d) acide citrique

Les diffractogrammes DRX de ces échantillons montrent la présence de raies caractéristiques de  $\text{CaZrO}_3$  (JCPDS n°35-0790). Par ailleurs, on note la présence d'un pic à  $30,03^\circ$  (marqué en étoile) dont l'intensité est plus marquée que celle observée pour le cas de l'urée. Ce pic peut être attribué à la raie principale de  $\text{ZrO}_2$ . Ainsi, même si un chamottage permet la formation de la phase pure pour chacun des échantillons, ces résultats montrent clairement l'efficacité de la glycine et la  $\beta$ -alanine comme combustibles dans le processus SCS pour produire des poudres plus propres et bien cristallisées.



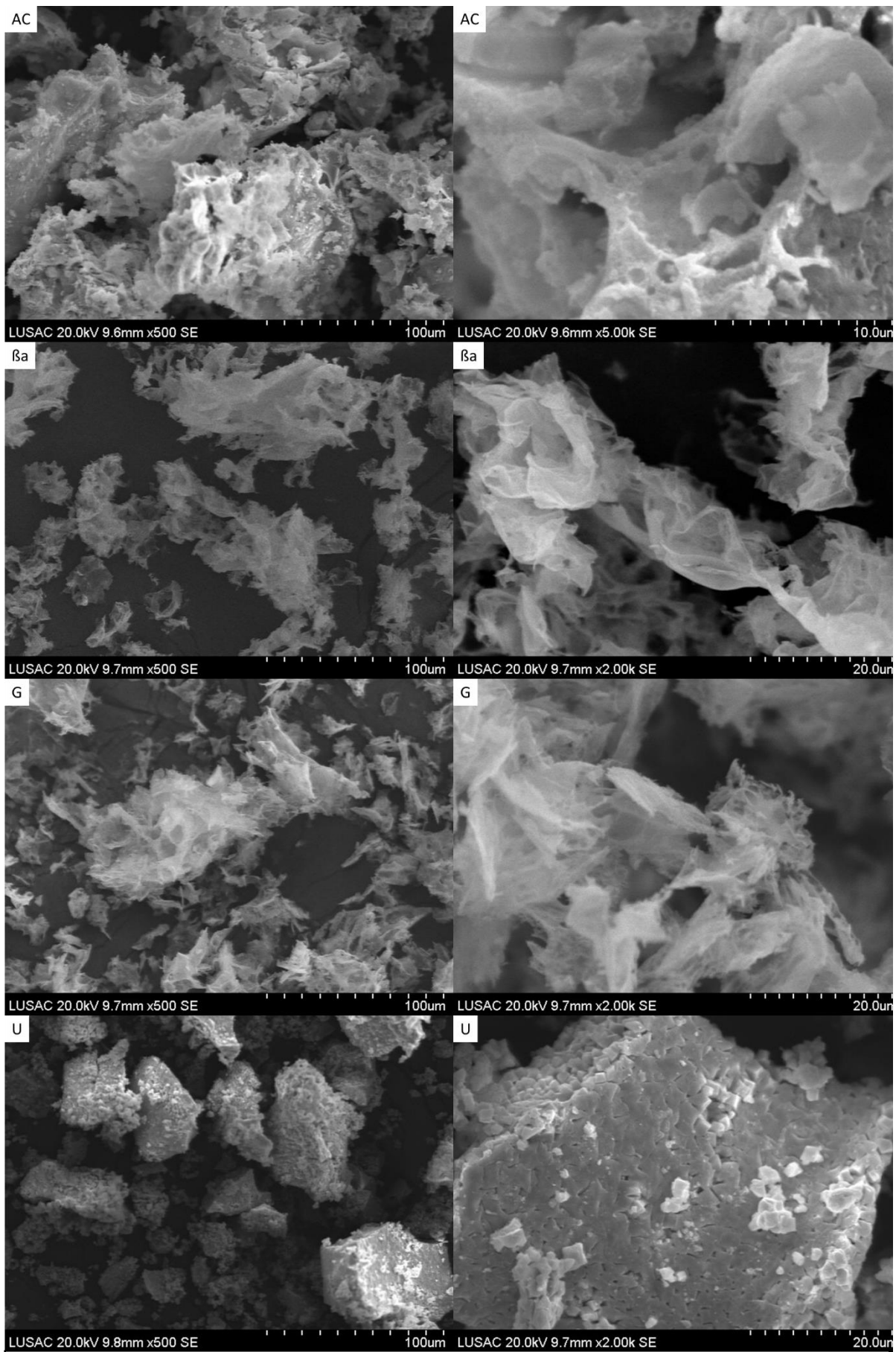


Figure 71 : Micrographies MEB des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  chamottées à  $900^\circ\text{C}$  1h sous air synthétisées avec différents combustibles (G: glycine, BA:  $\beta$ -alanine, U: urée, AC: acide citrique)

### (ii) Caractérisation microstructurale de la poudre chamottée

Une analyse microstructurale (MEB) a été enregistrée sur toutes les poudres de pérovskite chamottées à 900 °C pendant une heure sous air. Les micrographies MEB des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  obtenues en utilisant différents combustibles sont présentées sur la Figure 71.

Après calcination, la microstructure des poudres obtenues avec la glycine, la  $\beta$ -alanine et l'acide citrique semble identique avec la présence des nano-grains. La morphologie de ces poudres se présente sous forme alvéolaire. En revanche, la poudre de l'urée montre une morphologie dense et bien cristallisée avec des particules de forme cubique. La taille moyenne des particules de la poudre de l'urée est  $\sim 1,7 \mu\text{m}$ .

### (iii) Essais de densification

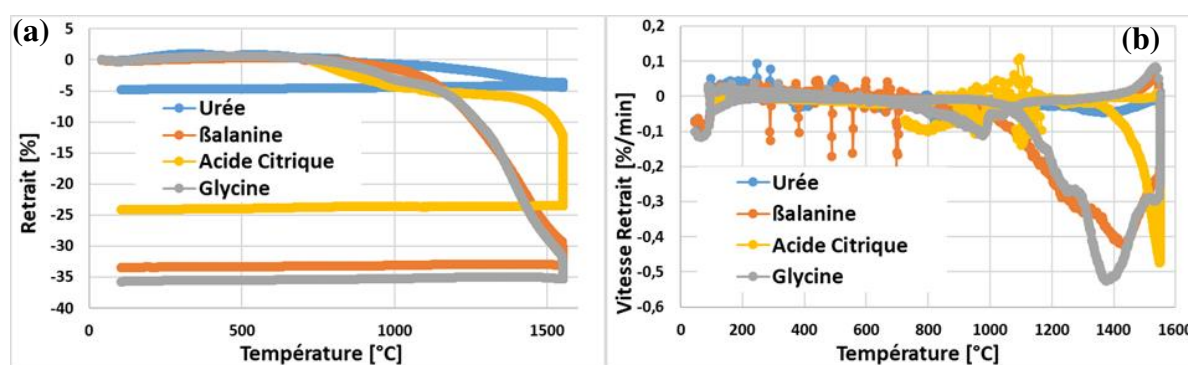


Figure 72 : (a) Courbes de dilatométrie et (b) vitesse de retrait des poudres chamottées obtenues par Flash combustion avec différents combustibles

Les essais de densification ont été menés sur les poudres brutes non chamottées entre 25 et 1550 °C dans un dilatomètre. La Figure 72(a) montre les courbes de retrait en fonction de la température enregistrées pour les quatre échantillons. On y constate que les poudres produites avec la glycine et la  $\beta$ -alanine présentent un comportement de densification similaire avec un retrait d'environ 35%. La poudre obtenue avec l'urée montre le plus faible retrait de 5%, en accord avec la microstructure dense de la poudre brute (Figure 66). Dans le cas de la poudre obtenue en utilisant l'acide citrique, on observe un comportement de densification intermédiaire avec un retrait de 25 %. Au regard de ces éléments, la glycine et la  $\beta$ -alanine sont à chaque fois les combustibles permettant d'obtenir les meilleurs résultats, aussi bien en terme de synthèse de poudre pure, qu'en terme de taille de grains de poudres et de cristallites. La glycine permet néanmoins une densification légèrement meilleure.

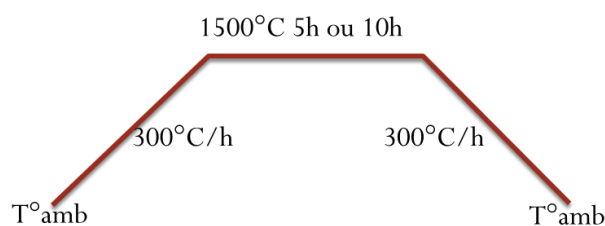


Figure 73 : Cycles thermiques utilisés pour le frittage des pastilles

Les poudres obtenues feront l'objet d'un frittage conventionnel à 1500 °C. Des tests de densification plus longs ont été réalisés. Deux cycles de frittage ont été menés sur les poudres de  $\text{CaZrO}_3$  obtenues avec les quatre combustibles, avec un palier de 5h et un autre de 10h (Figure 73). Il s'agit d'un frittage sans charge dans un four sous air, les pastilles sont frittées sur un lit de poudre.

Le Tableau 7 regroupe les données concernant les pastilles obtenues (densité par rapport à la densité théorique de la pérovskite  $\text{CaZrO}_3$  mesurée à  $4,66\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Tableau 7 : Retraits et densités des pastilles constituées de poudre de  $\text{CaZrO}_3$  obtenues à l'aide de différents combustibles, en fonction de la durée du frittage

Combustible utilisé	Durée du frittage/h à 1500 °C			
	5		10	
	Retrait (%)	Densité (%)	Retrait (%)	Densité (%)
glycine	24,58	91,49	25,07	92,54
$\beta$ -alanine	23,13	91,45	21,39	90,48
urée	0,05	52,59	1,12	52,65
acide citrique	16,49	69,55	18,26	73,87

On constate que quel que soit la durée du frittage, la glycine permet l'obtention des densités les plus élevées.

Au regard de ces éléments, la glycine et la  $\beta$ -alanine sont à chaque fois les combustibles permettant d'obtenir les poudres les plus pures, les grains les plus fins et une meilleure formation de la phase cristalline. La glycine permettant une meilleure densification, ce sera le combustible retenu pour les synthèses à base de  $\text{CaZrO}_3$ .

### C. Étude des compositions $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Le but de cette étude est d'investiguer le diagramme ternaire  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ , en particulier sur la ligne de solutions solides potentielles  $\text{CaTiO}_3/\text{CaZrO}_3$ . Les sources de titane ne sont pas nombreuses. Nous avons donc envisagé d'utiliser l'oxyde de titane de variété allotropique anatase, peu coûteux et très courant. En effet, pour la méthode Flash combustion, il est

recommandé d'utiliser des précurseurs solubles sous forme de nitrate. Cependant, il n'existe pas dans le commerce de Titane sous forme de nitrate.

## **1. Utilisation du TiO<sub>2</sub> anatase**

### **a) Choix du précurseur de titane et du combustible**

L'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> sous la forme anatase est très commun, on le trouve dans de nombreux produits cosmétiques, dentifrices, peintures et même bonbons. C'est un précurseur facilement trouvable. Celui utilisé pour ces expériences est le même qu'utilisé pour la synthèse par voie solide (le TiO<sub>2</sub> MA1474). L'utilisation de poudres d'oxyde a déjà été réalisée par A. Thongtha et al [82]. Quant au combustible choisi pour ce test il s'agit de la glycine, car d'après les tests précédents, celui-ci permet d'obtenir des poudres avec des meilleures propriétés. La richesse ( $\varphi=O/F$ ) choisie est toujours de 1.

### **b) Compositions testées**

Deux compositions ont été choisies pour la synthèse en utilisant du TiO<sub>2</sub> anatase. Il s'agit de la composition Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>, la phase la plus proche de la pérovskite CaZrO<sub>3</sub>, et la phase CaTiO<sub>3</sub>. Il est intéressant de noter que la phase CaZrO<sub>3</sub> joue un rôle de référence dans la synthèse des autres compositions à base de titane. Quant à CaTiO<sub>3</sub>, sa synthèse est testée pour vérifier si l'utilisation de cet ajout de titane peut être étendu par la suite à tout le domaine de composition.

### **c) Suivi thermique de la synthèse in situ à l'aide de thermocouple**

la Figure 74 présente le suivi thermique à l'aide de thermocouple lors de la synthèse de CaTiO<sub>3</sub> et de Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>. La synthèse Flash combustion de ces deux compositions a été réalisée avec le précurseur TiO<sub>2</sub> et la glycine comme combustible. En ce qui concerne la synthèse de Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub> on remarque une légère inflexion sur la courbe vers 220 °C. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour la synthèse de CaTiO<sub>3</sub>. En effet sur le suivi thermique de cette composition, on remarque une baisse de température qui semble être composée de plusieurs phénomènes : un pic assez large allant de 1460 s (226 °C) à 1920 s (236 °C) où la température descend jusqu'à 147 °C, et un second bref durant environ 180 s et où la température descend jusque 200 °C. Ce phénomène est peut-être lié à une réaction endothermique due à la volatilisation de l'eau adsorbée et à la décomposition de certains nitrates. La seconde différence entre ces deux courbes de température est un phénomène semblant exothermique, celui-ci est prolongé (plage d'environ 120°C) et commence vers 300°C pour CaTiO<sub>3</sub> tandis que celui de

$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  est très bref. Au-delà de ces observations, il est important de signaler que ces expérimentations en présence de  $\text{TiO}_2$  anatase est vraiment très violente. Lors de ces expériences, nous avons constaté, un emballement de la réaction. Ce détail fait que très peu de poudre ait pu être récupéré dans le dispositif expérimental. Ce phénomène étant reproductible, nous ne retiendrons pas  $\text{TiO}_2$  comme candidat pour la synthèse des compositions à base de titane.

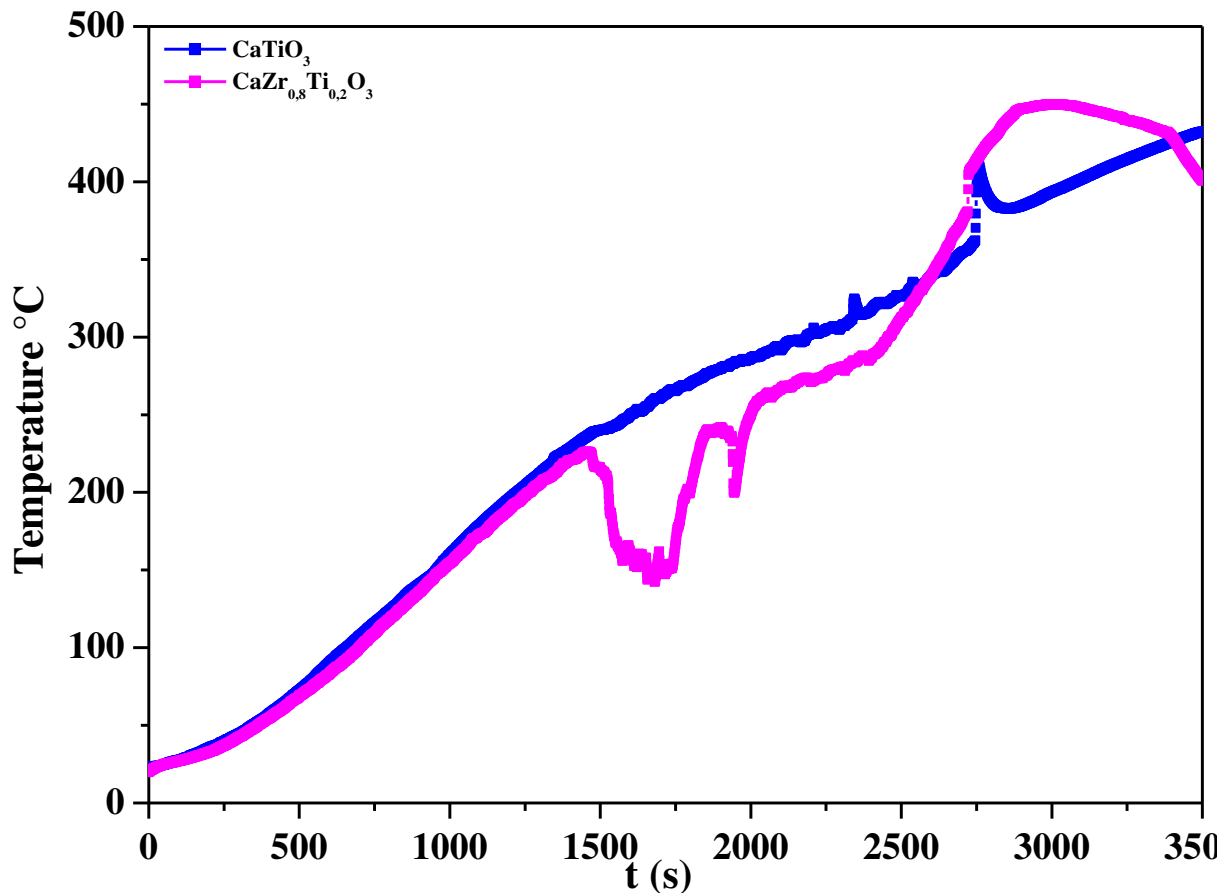


Figure 74 : Courbes des températures-temps mesurées au niveau du creuset dans le four pendant les réactions flash avec la glycine et  $\text{TiO}_2$ .

#### d) Aspects, morphologies et microstructures des poudres obtenues

La poudre de formulation  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  Figure 75(a) a le même aspect que celui de  $\text{CaZrO}_3$  formé précédemment avec la glycine : elle est d'aspect blanche et très aérée.

La poudre de  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 75b) récupérée en faible quantité est très fine et également de couleur blanche, cependant elle est granuleuse et non aérée.

Des images MEB ont été également enregistrées sur les deux compositions et sont illustrées sur la Figure 76 et Figure 77. La poudre de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  non chamottée observée au MEB (Figure 76) possède un aspect similaire à celle du  $\text{CaZrO}_3$  obtenu avec la glycine et la  $\beta$ -alanine. C'est à dire un aspect très aéré, fait d'agglomérats de grains très fins.

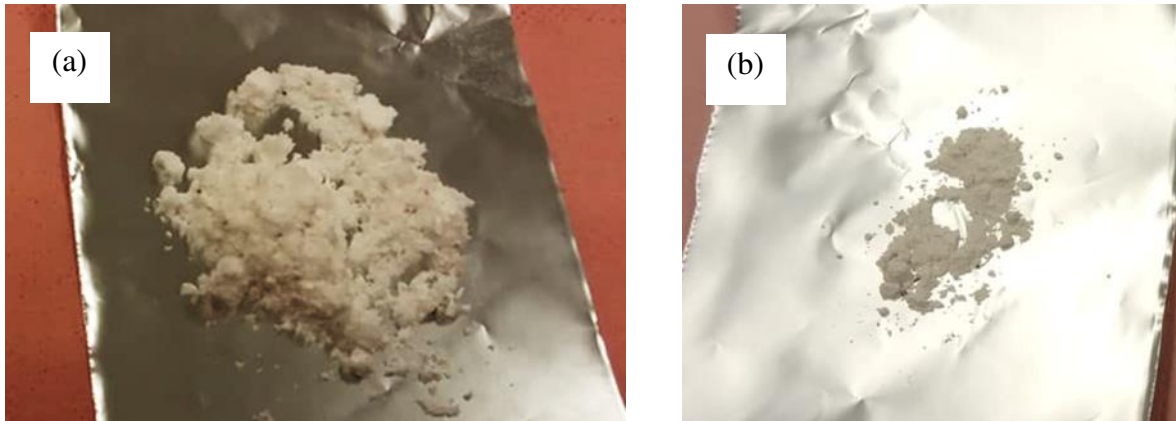


Figure 75 : Photo des poudres obtenues avec un ajout de  $\text{TiO}_2$  anatase, (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (b)  $\text{CaTiO}_3$

La poudre de  $\text{CaTiO}_3$  non chamottée observée au MEB (Figure 77) est constituée d'agglomérats de grains arrondis avec une taille des particules proche de  $1 \mu\text{m}$ . Cela est surprenant du fait que la réaction de flash de cette synthèse fut extrêmement violente. Au vu de la quantité et de la vitesse d'émission du gaz, l'obtention d'une microstructure similaire à celle du  $\text{CaZrO}_3$  obtenue avec la glycine ou la  $\beta$ -alanine était attendue.

Une hypothèse serait que le souffle de l'explosion lui-même fut si puissant que toute la poudre fine s'est échappée du creuset, ainsi elle ne peut être collectée pour analyse.

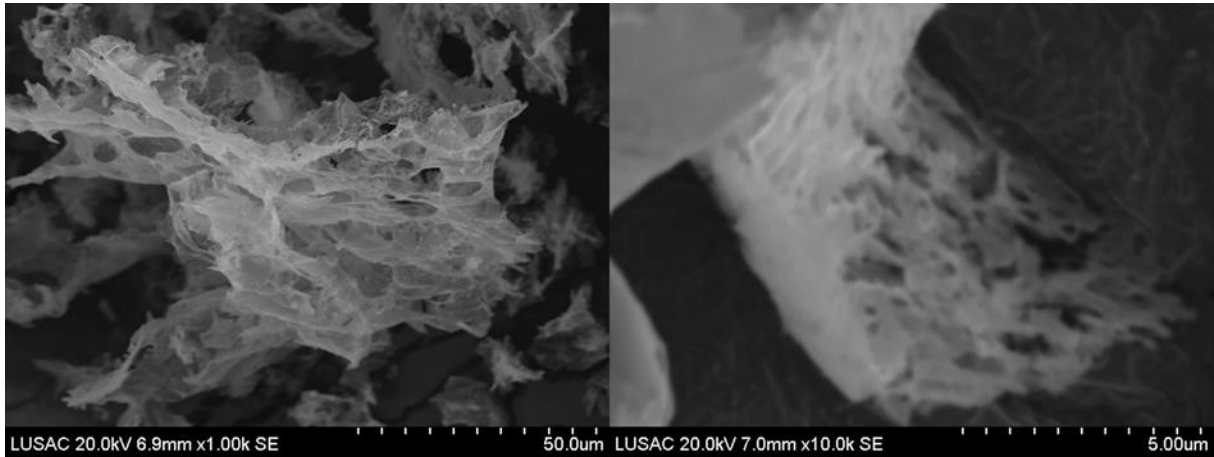


Figure 76 : Micrographie de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  non chamottée obtenue par flash combustion avec de la glycine, ajout de titane avec du  $\text{TiO}_2$  anatase

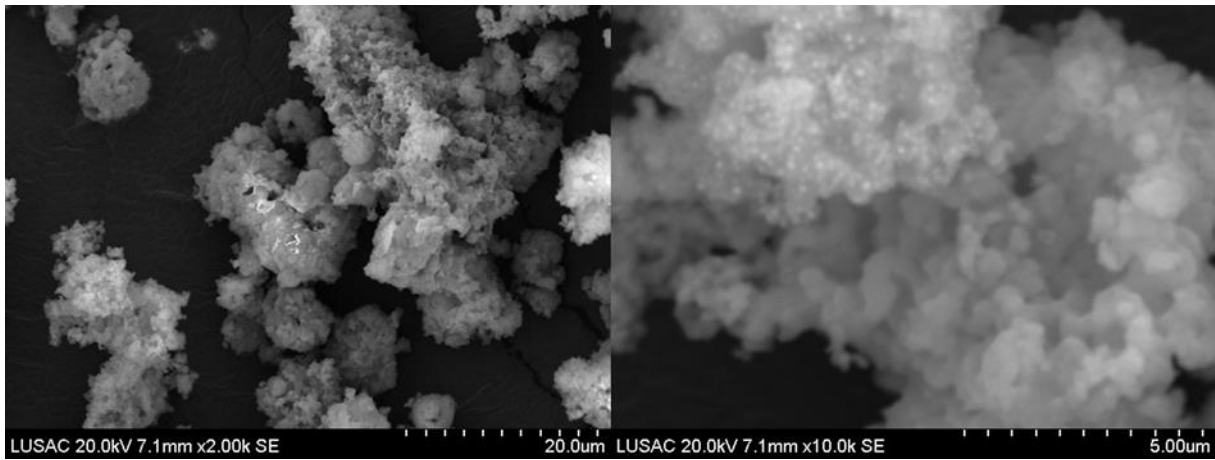


Figure 77 : Micrographie de  $\text{CaTiO}_3$  non chamottée obtenue par flash combustion avec de la glycine, ajout de titane avec du  $\text{TiO}_2$  anatase

**e) Caractérisations structurales des poudres brutes et chamottées par diffraction des rayons X**

Suite à la synthèse Flash combustion des compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$ , et afin d'éliminer les nitrates et l'excès de solvants et de cristalliser les composés, un traitement thermique est ensuite réalisé à 900 °C pendant une heure dans un creuset en alumine sous air. Il s'agit du même cycle thermique que nous avons effectué lors de l'étude des poudres de  $\text{CaZrO}_3$ . Les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur les poudres de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  brute et chamottée sont illustrées sur la Figure 78.

Le diffractogramme obtenu sur le composé non chamotté montre des raies caractéristiques de la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (marquée en +) avec quelques traces de  $\text{CaTiO}_3$  (marquées en .). Pour le composé traité à 900 °C pendant un heure, on observe une meilleure cristallisation de la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . La raie supplémentaire marquée par (\*) est attribuée à l'aluminium (le support de porte échantillon).



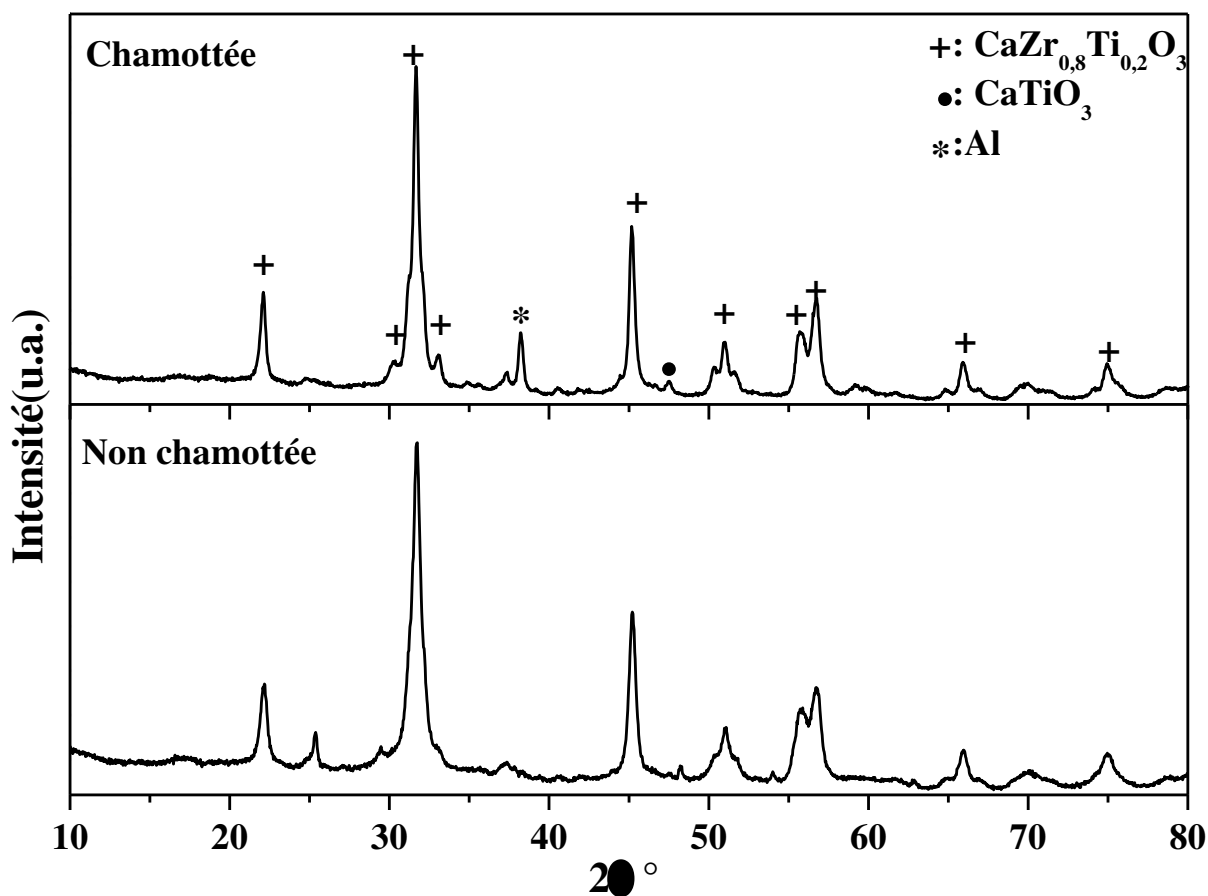


Figure 78 : Diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  avant et après chamottage à  $900^\circ\text{C}$  pendant 1h. (+)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ , (.)  $\text{CaTiO}_3$  et (\*) Al.

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur les poudres de  $\text{CaTiO}_3$  brute et chamottée sont illustrés sur la Figure 79. Le diagramme des rayons X montre que la poudre est majoritairement constituée de la calcite  $\text{CaCO}_3$  (+), de l'anatase  $\text{TiO}_2$  (\*) et d'une nouvelle phase minoritaire de  $\text{CaTiO}_3$  (.).

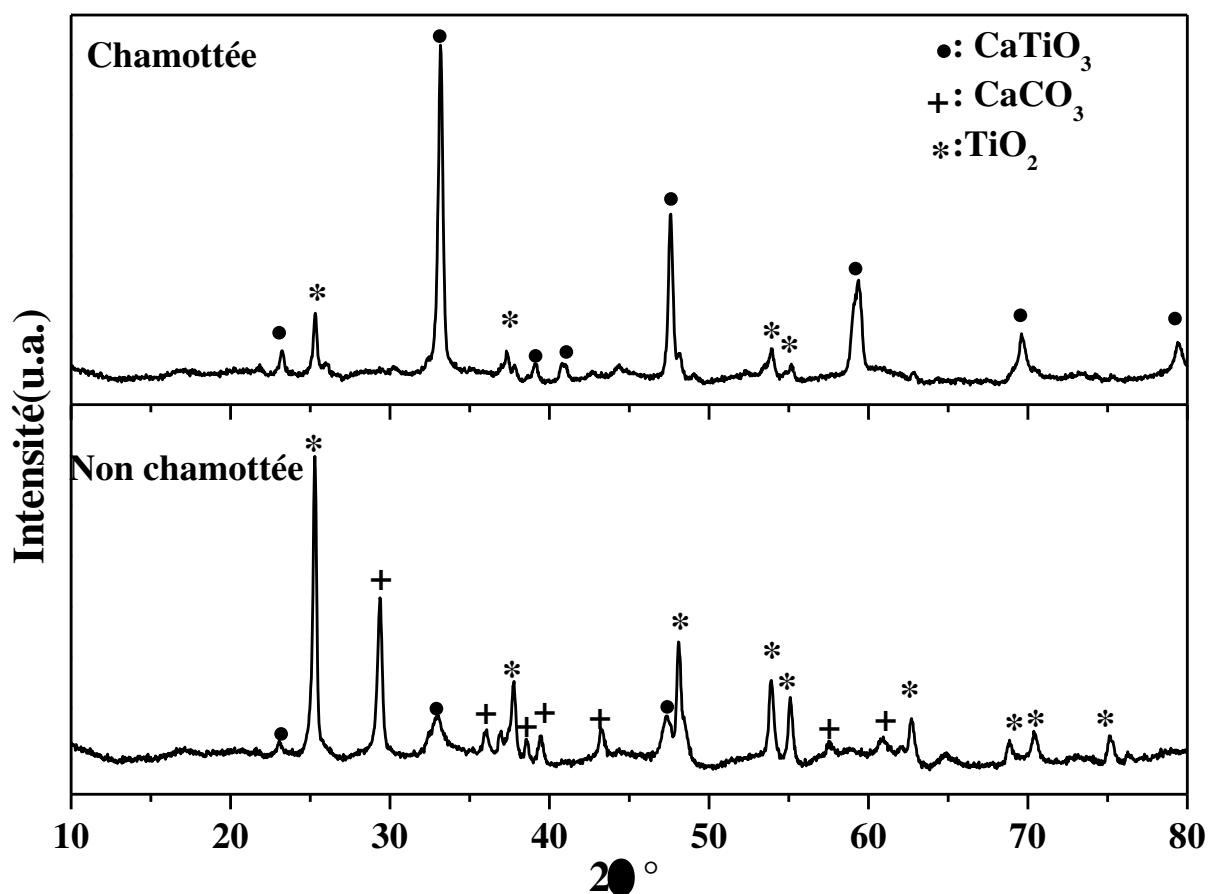


Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{CaTiO}_3$  avant et après chamottage à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h, (.)  $\text{CaTiO}_3$ , (+)  $\text{CaCO}_3$  et (\*)  $\text{TiO}_2$

Après chamottage, on observe que la phase  $\text{CaTiO}_3$  est plus présente et plus cristallisée, cependant la teneur en  $\text{TiO}_2$  anatase est encore très importante.

## 2. Utilisation du butoxyde de titane

Au vu de la dangerosité de l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en tant que réactif, nous avons cherché d'autres sources de titane, notamment le butoxyde de titane.

### a) Choix du combustible

L'alcoxyde  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  est un précurseur disponible chez les fournisseurs. Nous allons l'utiliser pour la synthèse de nitrate de titanyle ( $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ). S'il est possible de synthétiser convenablement les phases avec cet ajout de Titane, alors nul besoin d'étudier la synthèse du nitrate de titanyle. Par ailleurs, la richesse choisie est toujours de  $\phi=1$  pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  mais elle tombe à 0,18 pour  $\text{CaTiO}_3$ . En effet, étant donné que le butoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  est un puissant réducteur ( $F=-96$ ), il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un réducteur comme combustible tel que la glycine.

### b) Compositions testées

Les deux compositions ( $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$ ) synthétisées précédemment, en utilisant le précurseur de  $\text{TiO}_2$ , ont été testées. Le choix de la phase  $\text{CaTiO}_3$  a pour but de vérifier l'efficacité du butoxyde de titane en tant que source de Ti qui sera peut-être étendu par la suite à la synthèse des différentes compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ).

### c) Suivi thermique de la synthèse in situ à l'aide de thermocouple

La Figure 80 présente le suivi de la température de la synthèse de  $\text{CaTiO}_3$  et de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  en fonction du temps à l'aide d'un thermocouple. Pour la synthèse de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ , on observe une baisse de température diffuse lors de la chauffe pendant environ 1000s à 220°C. Tandis que pour la synthèse de  $\text{CaTiO}_3$ , on observe deux phénomènes espacés dans le temps et brefs vers 220 °C et 290 °C pour lesquels la température descend, respectivement, jusqu'à 150 °C et 100 °C. Ces phénomènes sont peut-être liés à une réaction endothermique due à la volatilisation de l'eau adsorbée et à la décomposition des résidus organiques des précurseurs. Cependant, contrairement aux synthèses précédentes aucun phénomène exothermique n'a été enregistré sur la courbe de température-temps.

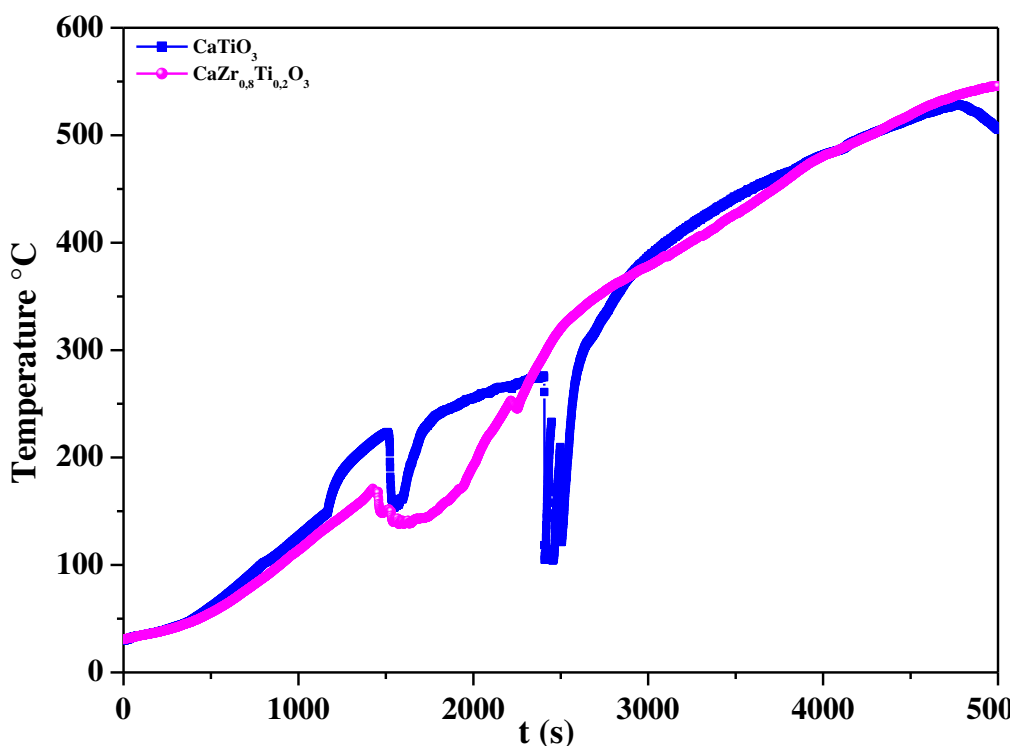


Figure 80 : Courbes des températures-temps mesurées au niveau du creuset dans le four pendant les réactions Flash avec le butoxyde de titane.

**d) Aspects, morphologies et microstructures des poudres obtenues**

L'aspect de la poudre de formulation  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (Figure a) est comparable à celui de  $\text{CaZrO}_3$  formé avec l'urée (Figure 65) : les particules sont micrométriques, de couleur légèrement brunâtre. La poudre  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 81 b) est également granuleuse, cependant sa couleur est beaucoup plus blanche.



Figure 81 : Photos des poudres brutes issues de la Flash combustion avec l'utilisation du butoxyde de titane et sans combustible. (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et (b)  $\text{CaTiO}_3$ .

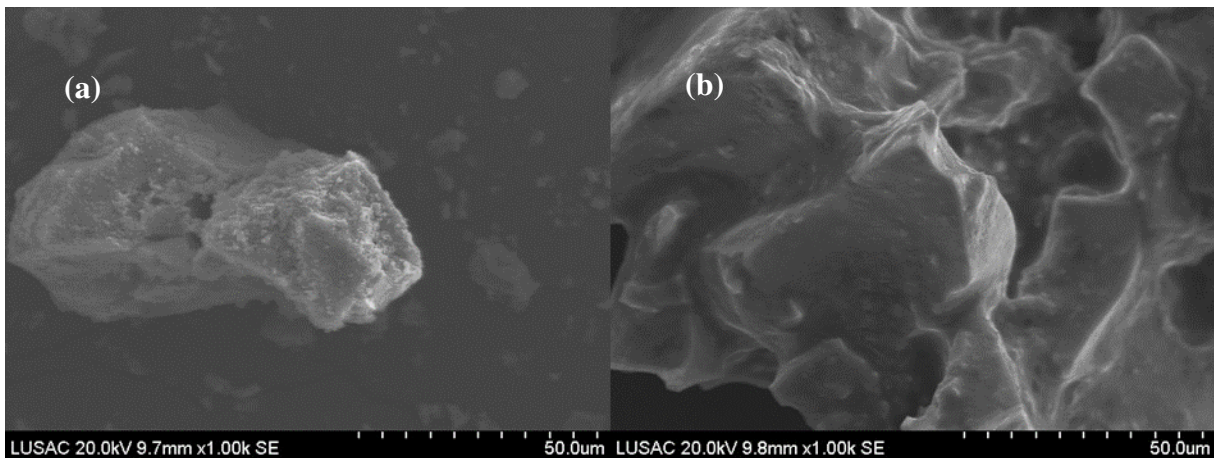


Figure 82 : Images MEB des poudres brutes avec l'utilisation du butoxyde de titane et sans combustible, (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et de (b)  $\text{CaTiO}_3$

Pour analyser la texture, taille et morphologie des particules, des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisés sur des poudres brutes de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$ . Que ce soit  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  ou  $\text{CaTiO}_3$ , les poudres apparaissent toujours grossières et peu aérées. Elles sont composées de grains ayant une taille allant de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (Figure 82a) jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  pour  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 82b).

e) Caractérisations structurales des poudres brutes et chamottées par diffraction des rayons X

Afin d'éliminer les nitrates et l'excès de solvants et de cristalliser les composés, un traitement thermique a été réalisé sur les deux compositions dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment (900°C pendant une heure sous air). La Figure 83 et la Figure 84 présentent les diffractogrammes des rayons X enregistrés, respectivement, sur des poudres brute et chamottée de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$ .

Le diffractogramme obtenu de la poudre non chamottée de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (Figure 83) montre un composé mal cristallisé avec un mélange de phases de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (marquée en +), de  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  (marquée en .) et de  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  (marquée en \*). Pour le composé traité à 900 °C pendant une heure, on observe une meilleure cristallisation pour la composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (+). Cependant, on note la persistance des phases  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  et  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ .

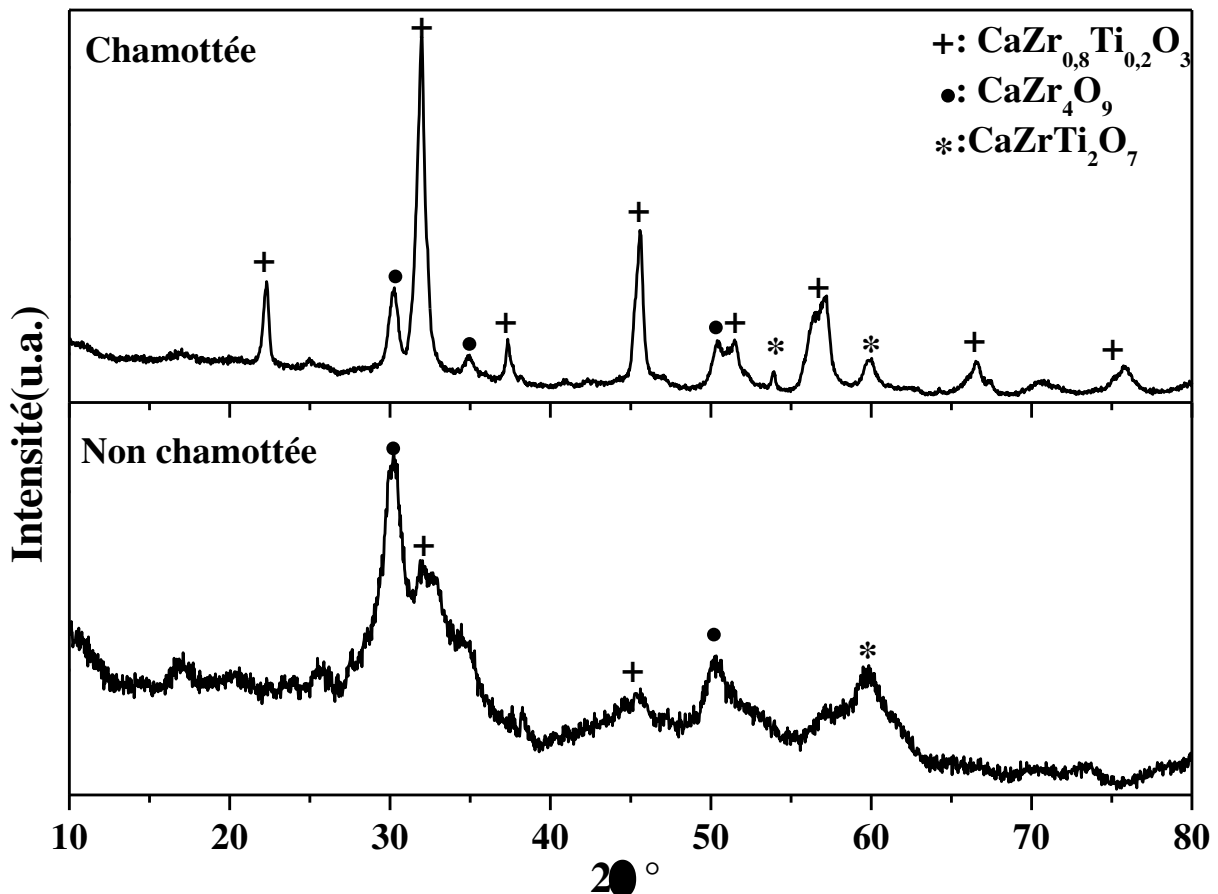


Figure 83 : Diffractogrammes des poudres de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  obtenues par flash combustion avec du butoxyde de titane avant et après chamottage à 900°C\_1h. (+)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ , (.)  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$ , (\*)  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ .

La Figure 84 montre les diffractogrammes des poudres de  $\text{CaTiO}_3$  brute et chamottée. La poudre non chamottée est bien cristallisée et est constituée d'une seule phase de  $\text{CaTiO}_3$  (marquée en  $\bullet$ ). Les pics marqués par le symbole (\*) font référence au support de l'aluminium du porte échantillon utilisé pour la mesure. Après l'étape du chamottage, le diffractogramme des rayons X montre, en plus de la phase  $\text{CaTiO}_3$ , l'apparition du composé  $\text{TiO}_2$  rutile (marqué en +). Ce résultat indique que le  $\text{TiO}_2$  rutile cristallise pendant le traitement thermique et que la phase  $\text{CaTiO}_3$  ne semble pas affectée par cette étape de calcination.

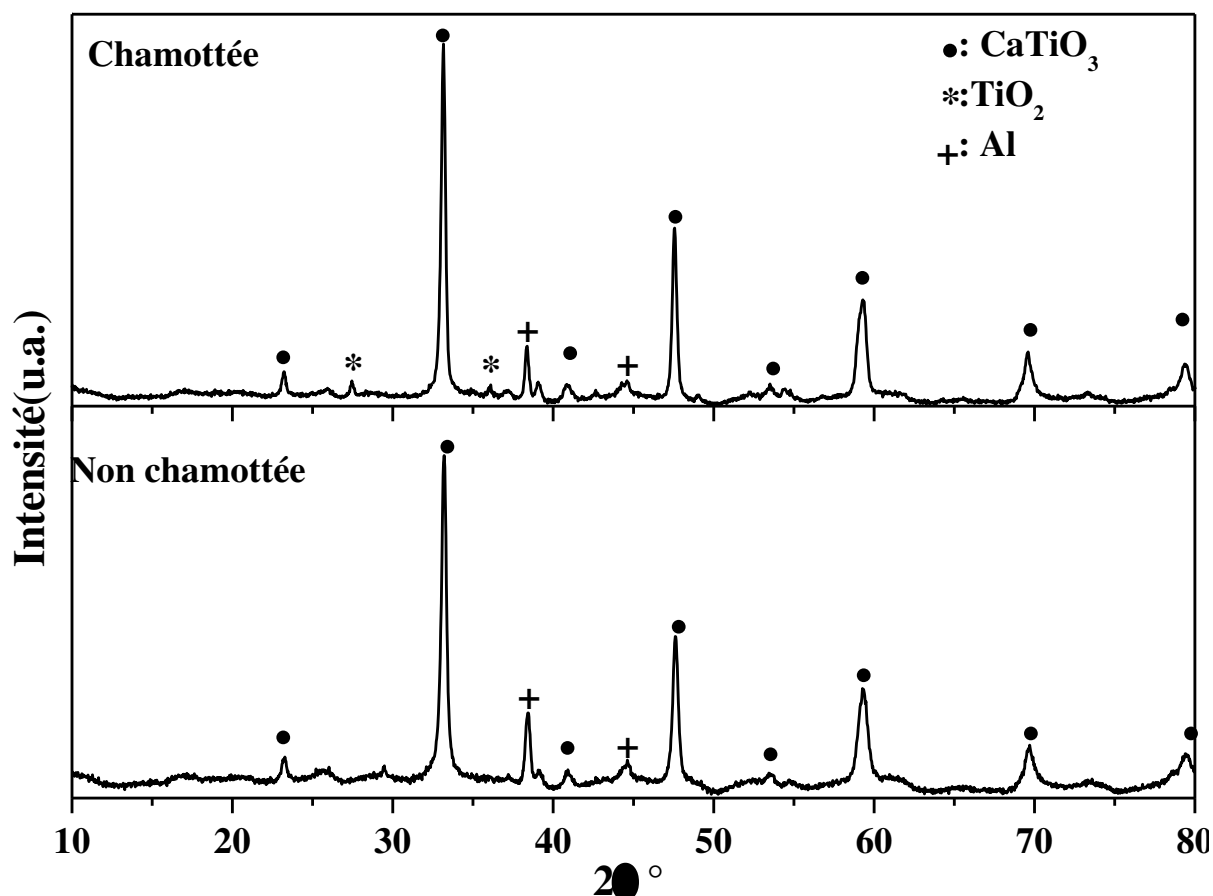


Figure 84 : Diffractogrammes des poudres de  $\text{CaTiO}_3$  obtenues par Flash combustion avec le butoxyde de titane avant et après chamottage à  $900^\circ\text{C}$ \_1h. ( $\bullet$ )  $\text{CaTiO}_3$ , (\*)  $\text{TiO}_2$  et (+) Al

### 3. Utilisation du nitrate de titane

#### a) Choix du combustible

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est recommandé de favoriser des précurseurs sous forme de nitrates pour la synthèse Flash combustion à cause de leur solubilité dans l'eau. Ce produit n'est pas courant et nous n'avons pas réussi à en trouver dans le commerce. Nous

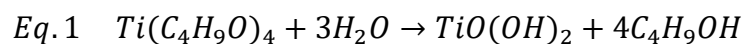
avons alors essayé de le synthétiser. Dans ce contexte, nous avons procédé à une première étape de synthèse de précurseur de nitrate de titanyle ( $TiO(NO_3)_2$ ) à partir de l'alcoxyde  $Ti(C_4H_9O)_4$ . Quant au combustible choisi il s'agit de la glycine, car d'après les tests précédents, celui-ci permet d'obtenir une poudre pure et fine. La richesse choisie est toujours de  $\phi=1$ .

### b) Synthèse du nitrate de titanyle $TiO(NO_3)_2$

Afin d'élaborer le nitrate de titanyle  $TiO(NO_3)_2$ , notre choix s'est orienté vers la méthode de synthèse décrite dans les travaux de Yin et al. [56]. Pour la mise en œuvre de celle-ci, nous avons utilisé le butoxyde de titane ( $Ti(C_4H_9O)_4$ ). Les étapes de la synthèse sont illustrées par les réactions suivantes (Eqs. 1 et 2) qui se déroulent en deux étapes :

La première étape consiste en l'hydrolyse de l'alcoxyde  $Ti(C_4H_9O)_4$  pour former l'hydroxyde de titane ( $TiO(OH)_2$ ) et du butanol (Eq. 1). Pour ce faire, dans un bécher et sous agitation, du  $Ti(C_4H_9O)_4$  a été mélangé avec de l'eau déionisée. Un précipité blanc ( $TiO(OH)_2$ ) apparaît. Ce dernier est filtré et lavé 3 fois à l'eau déionisée en utilisant du papier filtre afin d'éliminer toute trace du butanol.

La deuxième étape consiste en une réaction de nitration par réaction de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) avec l'hydroxyde de titane ( $TiO(OH)_2$ ) (Eq. 2). La solution de nitration est préparée sous agitation par dissolution du précipité blanc dans de l'acide nitrique. La solution obtenue sera utilisée pour préparer la solution de Flash combustion en ajoutant les précurseurs de nitrates de Ca et de Zr ainsi que la glycine.



Le protocole de la synthèse est résumé sur la Figure 85.

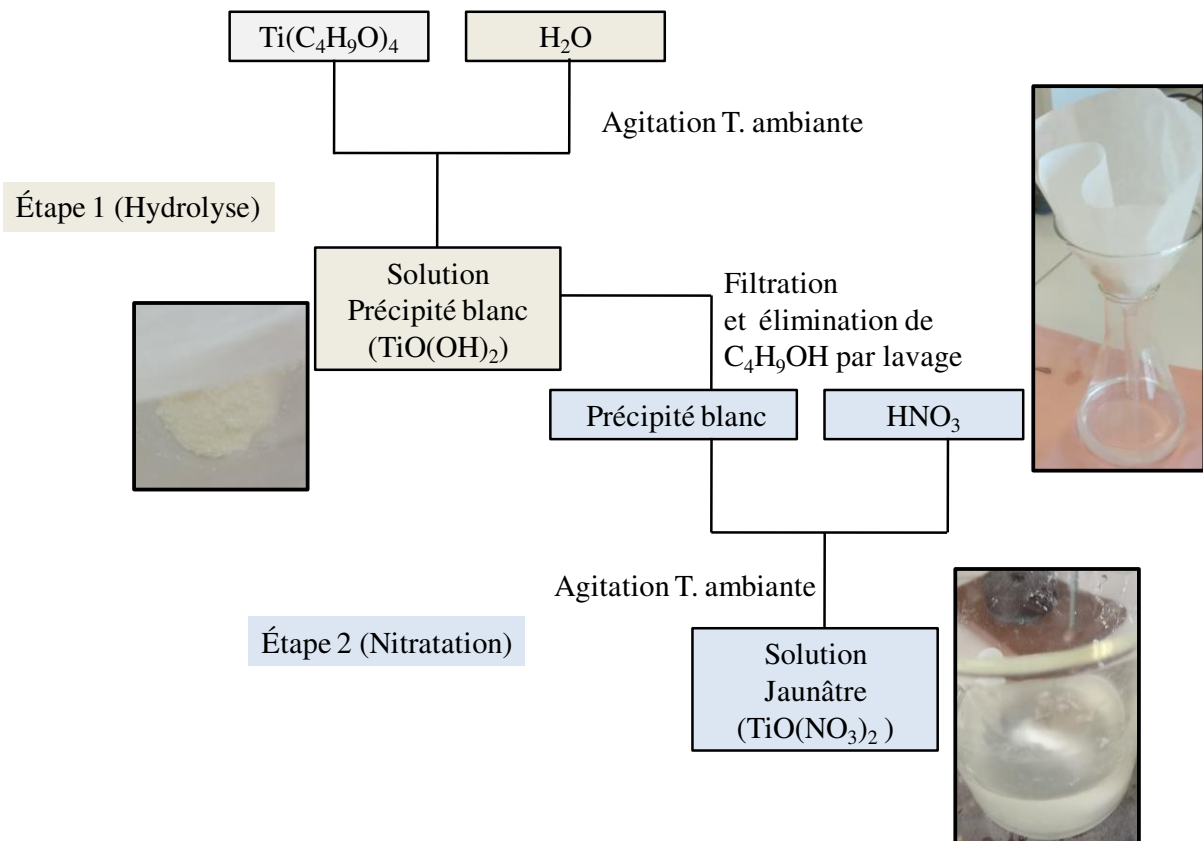


Figure 85 : Schéma du mode opératoire de la synthèse de  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$

### c) Compositions testées

Les compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  ont été choisies pour la synthèse Flash combustion. La solution préparée précédemment de  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  a été utilisée et le rapport  $\varphi$  est ajusté à 1 par ajout de la glycine. Les nitrates de calcium et de zirconyle ont été utilisés respectivement comme précurseurs de Ca et Zr.

### d) Suivi thermique de la synthèse in situ à l'aide de thermocouple

Le suivi thermique des réactions lors des synthèses de  $\text{CaTiO}_3$  et de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  en fonction du temps est illustré sur la Figure 86. Ces deux comportements thermiques sont similaires à celui mesuré lors de la synthèse de  $\text{CaZrO}_3$  avec la glycine. Cela semble cohérent : les nitrates utilisés (titanyle et zirconyle) contiennent des éléments métalliques de la même colonne du tableau périodique, et le combustible est le même. Par ailleurs, On observe une légère chute de la température suivie de pics exothermiques assez nets. Avec  $\text{CaTiO}_3$ , la température maximale de la flamme est de  $425^\circ\text{C}$  et la combustion est observée après un temps de 2300s. cependant, avec  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , on relève une température de flamme plus faible ( $250^\circ\text{C}$ ) avec une



cinétique plus rapide (combustion après 1700s). De plus, on constate également et pour les deux compositions la présence de zones où la température diminue fortement. Ce phénomène est peut-être lié à des réactions endothermiques dues à la volatilisation de l'eau adsorbée et à la décomposition de certains nitrates.

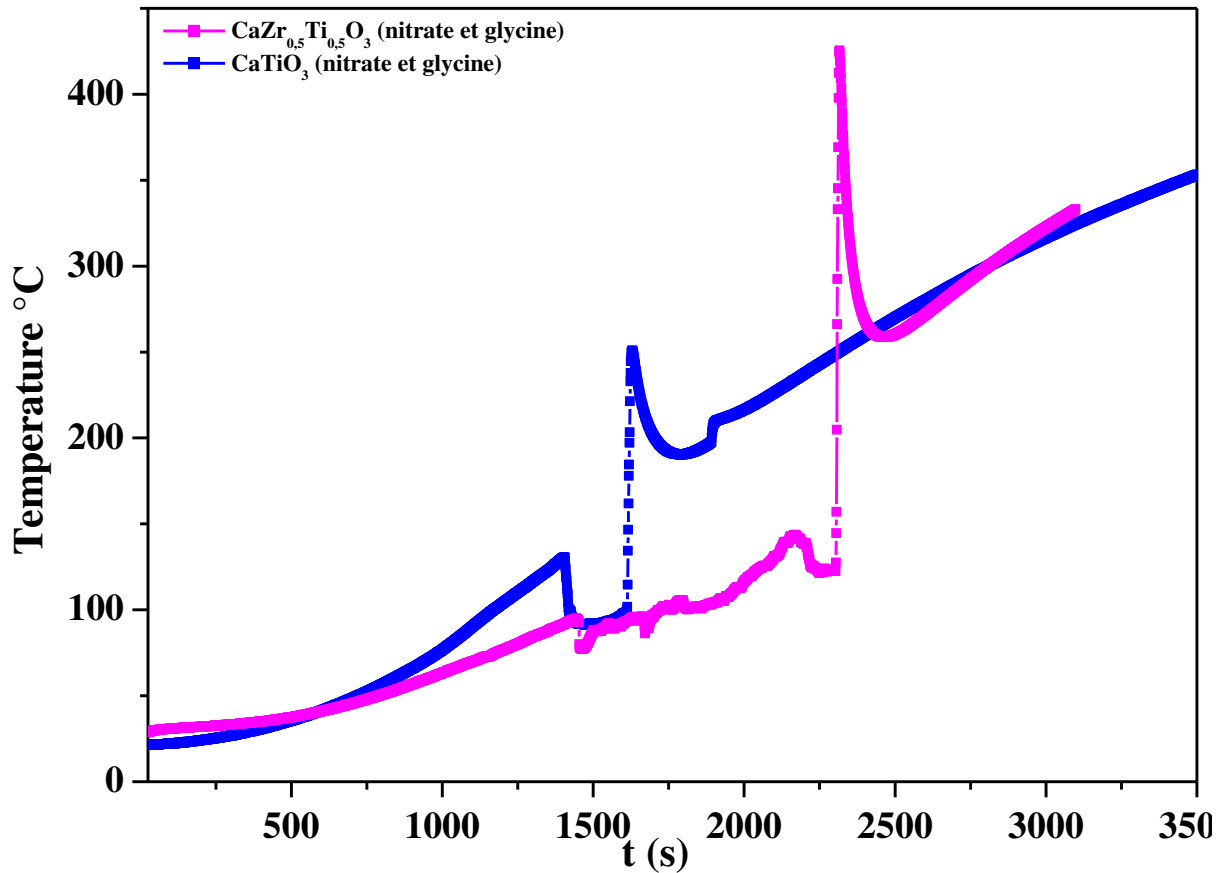


Figure 86 : Courbes des températures-temps mesurées au niveau du creuset dans le four pendant les réactions Flash avec le nitrate de titanyle

### e) Aspects, morphologies et microstructures des poudres obtenues

Les deux poudres synthétisées par Flash combustion, celles de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  Figure 87 (a)) et  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 87 (b)), présentent le même aspect que celui de  $\text{CaZrO}_3$  obtenu avec la glycine. Cependant, la poudre de  $\text{CaTiO}_3$  est légèrement plus compacte. La poudre obtenue est très blanche et aérée, presque comme de la mousse. Une différence est à noter avec le  $\text{CaZrO}_3$ , la présence de poudre beaucoup plus brune au fond du creuset (voir les poudres dans les 2 tubes), comme si la réaction n'avait pas été complète, et ce pour les deux poudres. Ces dernières deviennent aussi blanches que lors d'une réaction totale suite à un chamottage à  $900^\circ\text{C}$  pendant 1h sous air.



Figure 87 : Photo des poudres brutes issues de la Flash combustion avec l'utilisation de nitrate de titanyle avec la glycine en tant que combustible, (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et (b)  $\text{CaTiO}_3$

La Figure 88 (a et b) représentent les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des poudres non chamottées de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$ . Et la Figure 88c présente les images MEB de la partie brune de la poudre  $\text{CaTiO}_3$ . Les poudres non chamottées de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  (Figure 88 a) et de  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 88 b) possèdent un aspect similaire à celui observé pour le  $\text{CaZrO}_3$  obtenu avec la glycine. Elles ressemblent toutes les deux à une mousse pelucheuse à structure poreuse qui peut être attribuée à la libération d'un grand volume de gaz pendant le processus de combustion ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le même commentaire peut être attribué à la poudre brune issue de la formation de  $\text{CaTiO}_3$  (Figure 88 c).

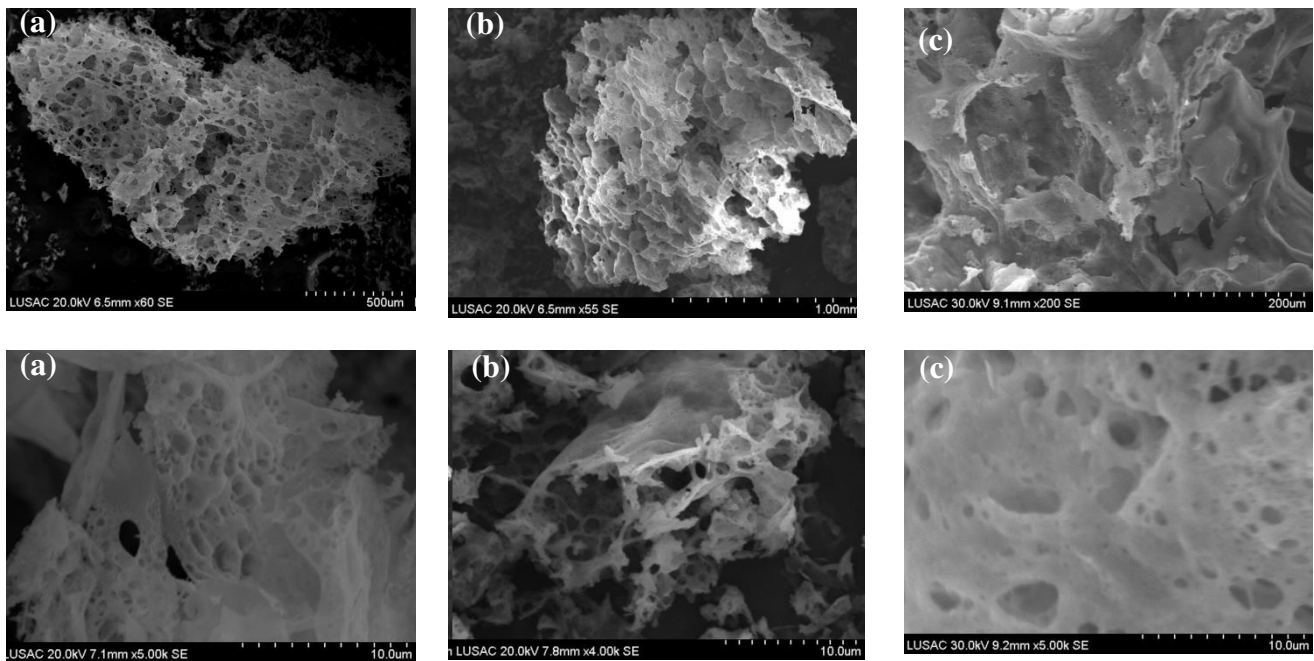


Figure 88 : Images MEB brutes issues de la Flash combustion avec l'utilisation de nitrate de titanyle avec la glycine en tant que combustible, (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , (b)  $\text{CaTiO}_3$  et (c) partie brune de  $\text{CaTiO}_3$

#### **f) Caractérisations structurales des poudres brutes et chamottées par diffraction des rayons X**

Suite à la synthèse par Flash combustion des compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$ , un chamottage a été réalisé à 900 °C pendant une heure sous air). La Figure 89 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés sur des poudres brutes et chamottées de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$ . Il est important de noter que des diffractogrammes de RX ont été également enregistrés sur les poudres brunes des deux compositions. Ces derniers sont insérés dans la Figure 34.

La figure 34a de la poudre  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  montre, sur les diffractogrammes enregistrés sur la poudre blanche chamottée et non chamottée et sur la poudre brune chamottée, la présence en majorité des raies caractéristiques de la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  (marquée en +). Il y a cependant, quelques traces de calcite  $\text{CaCO}_3$  (.). Cette dernière persiste malgré l'étape de chamottage. Le chamottage ne permet de cristalliser que la poudre. En ce qui concerne la poudre brune, celle-ci contient une quantité de calcite beaucoup plus importante que la poudre blanche. Ce résultat confirme que l'aspect brun de la poudre est attribué à la présence d'éléments riches en carbone. Après chamottage, ces deux poudres sont cependant indissociables. Cela démontre que la réaction n'a pas eu lieu dans tout le volume de la solution et que certaines parties manquent d'énergie pour pouvoir réagir.

La Figure 89 (b) montre les diffractogrammes enregistrés sur les poudres (blanche et brune) de  $\text{CaTiO}_3$  brute et chamottée à  $900^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Avant chamottage, les deux poudres présentent le même diffractogramme avec la présence des raies de  $\text{CaTiO}_3$  (\*). De plus, on observe la présence d'un pic intense à  $29.4^\circ$ , qui peut être attribué à la calcite  $\text{CaCO}_3$ . Après chamottage, on observe la présence d'une seule phase de  $\text{CaTiO}_3$  (\*) et la disparition de la calcite. Tout comme les poudres de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , les poudres chamottées brune et blanche de  $\text{CaTiO}_3$  sont indissociables, ce qui indique que la réaction n'a pas eu lieu dans tout le volume de la solution et que certaines parties manquent d'énergie pour pouvoir réagir.

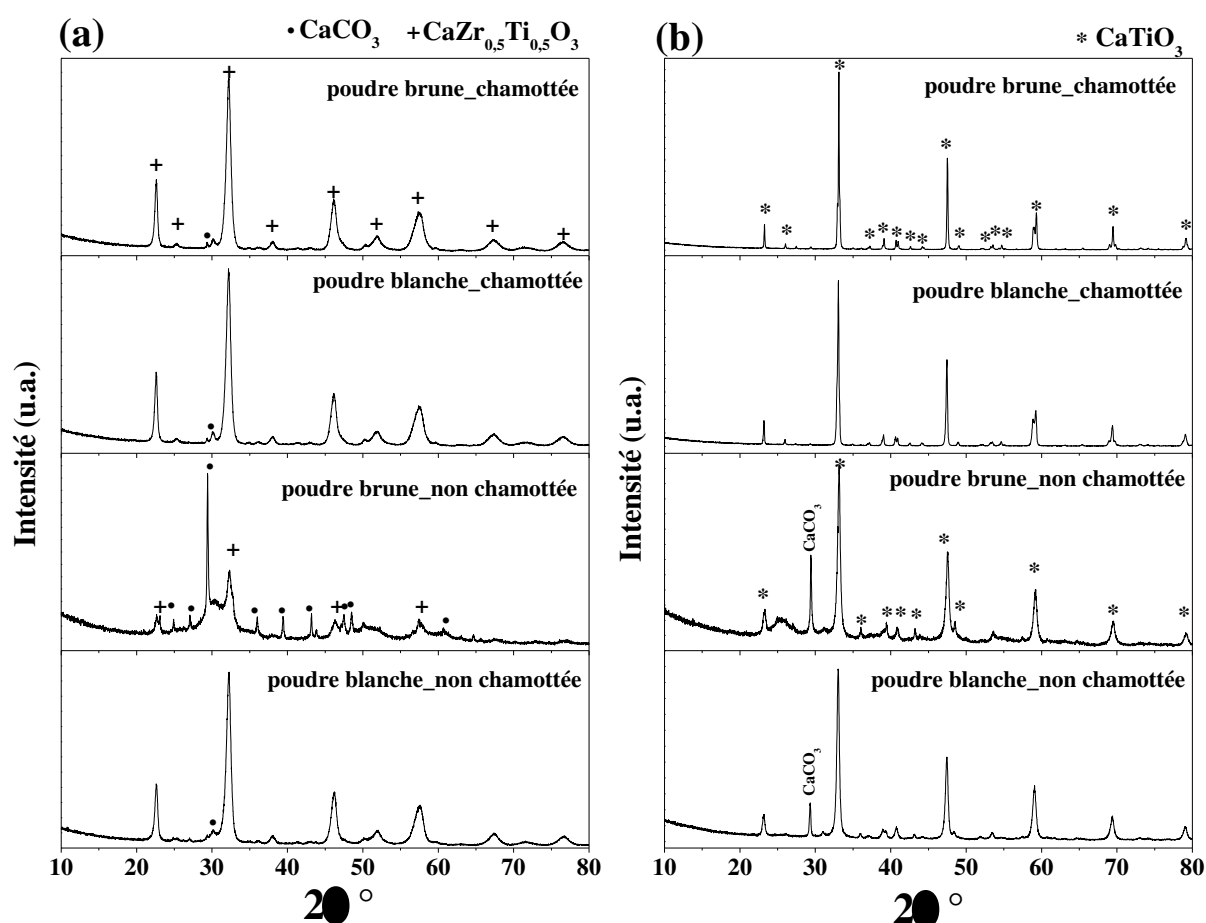


Figure 89 : Diffractogrammes des RX des poudres (blanche et brune), obtenues par Flash combustion avec du nitrate de titanyle et de la glycine, avant et après chamottage à  $900^\circ\text{C}$ \_1h, (a)  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et (b)  $\text{CaTiO}_3$

## D. Conclusion

Ce chapitre montre l'influence du combustible sur la synthèse du zirconate de calcium  $\text{CaZrO}_3$ . Parmi les combustibles étudiés, celui permettant l'obtention de la poudre de  $\text{CaZrO}_3$  ayant les meilleures propriétés (pureté cristalline, densification, etc.) semble être la glycine. Les poudres obtenues sont de granulométrie très fine. Cependant, un recuit post-synthèse est nécessaire pour obtenir une bonne cristallisation.

En ce qui concerne l'investigation dans le diagramme ternaire Ca/Zr/Ti, les sources de titane utilisées ( $\text{TiO}_2$  et butoxyde de titane) n'ont pu mener à des composés parfaitement monophasés malgré les recuits. Cependant, les phases souhaitées à savoir  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  ont pu être synthétisées. Par ailleurs le nitrate de titanyle nous permet de synthétiser la phase  $\text{CaTiO}_3$  et la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ . Il reste donc à étendre l'étude sur tout le domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . Le nitrate de titanyle semble être une source prometteuse.



# **V. Chapitre densification et** **mesures diélectriques :**

La densification des diélectriques est une étape clef de l'élaboration des condensateurs. Une pièce mal densifiée possèdera des propriétés diélectriques moins bonne qu'une pièce avec peu de porosité. La taille des grains est également un facteur important qui peut influencer sur les propriétés électriques et diélectrique.

Aussi, dans ce chapitre plusieurs paramètres seront comparés afin d'optimiser la densification des pastilles. Nous étudierons tout d'abord l'influence du mode d'élaboration des poudres sur le frittage ainsi que celle de leur composition (ratio Zr/Ti). Nous regarderons ensuite l'effet de frites de verre, de façon à diminuer la température de frittage. L'atmosphère lors du cycle de frittage peut également modifier les phénomènes de densification, nous avons donc étudié les comportements de densification lors de cycles thermiques sous atmosphère oxydante et sous atmosphère réductrice. Nous comparerons également l'impact du processus de fabrication de la poudre sur la structure et microstructure après frittage. Suite à cela, les pastilles obtenues seront caractérisées diélectriquement.

## **A. Densification sans agents de frittage**

### **1. Sous air**

#### **a) Voie solide**

Les poudres étudiées dans ce paragraphe seront toutes synthétisées en voie solide selon les procédés exposés Chapitre 2 (Synthèse des poudres par Voie solide)).

#### **(i) Evolution en fonction de la composition**

Les échantillons étudiés couvrent l'ensemble du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (pour  $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$ ). Les poudres ont toutes été broyées à l'attriteur de laboratoire puis chamottées 5 heures à  $1300^\circ\text{C}$ , puis rebroyées à la pulvérisette. Leurs profils granulométriques (Figure 90) sont similaires : une taille de grains inférieure à  $1\mu\text{m}$  avec des agglomérats supérieurs à  $10\mu\text{m}$  (Figure 91 (zoom)). Ce point est précisé si on observe l'évolution du diamètre médian ( $D_{50}$ ) des grains, ainsi que de la valeur du mode principal de ces mêmes poudres (Tableau 9). De prime abord, on observe ( Figure 92) que les deux courbes expriment les mêmes tendances. Cependant pour les compositions  $x=0$   $x=0.1$   $x=0.2$  et  $x=0.7$   $x=0.8$   $x=0.9$   $x=1$  les courbes sont parfaitement superposables (signe de très peu d'agglomérats) tandis que pour les compositions  $x=0.3$   $x=0.4$   $x=0.5$  et  $x=0.6$  une différence notable est observée, signe de présence de particules plus grosses (sans doute des agglomérats). Il est de plus à noter qu'un pic est observé pour la composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  Il semble donc que nous formions plus d'agglomérats au centre du domaine de composition.



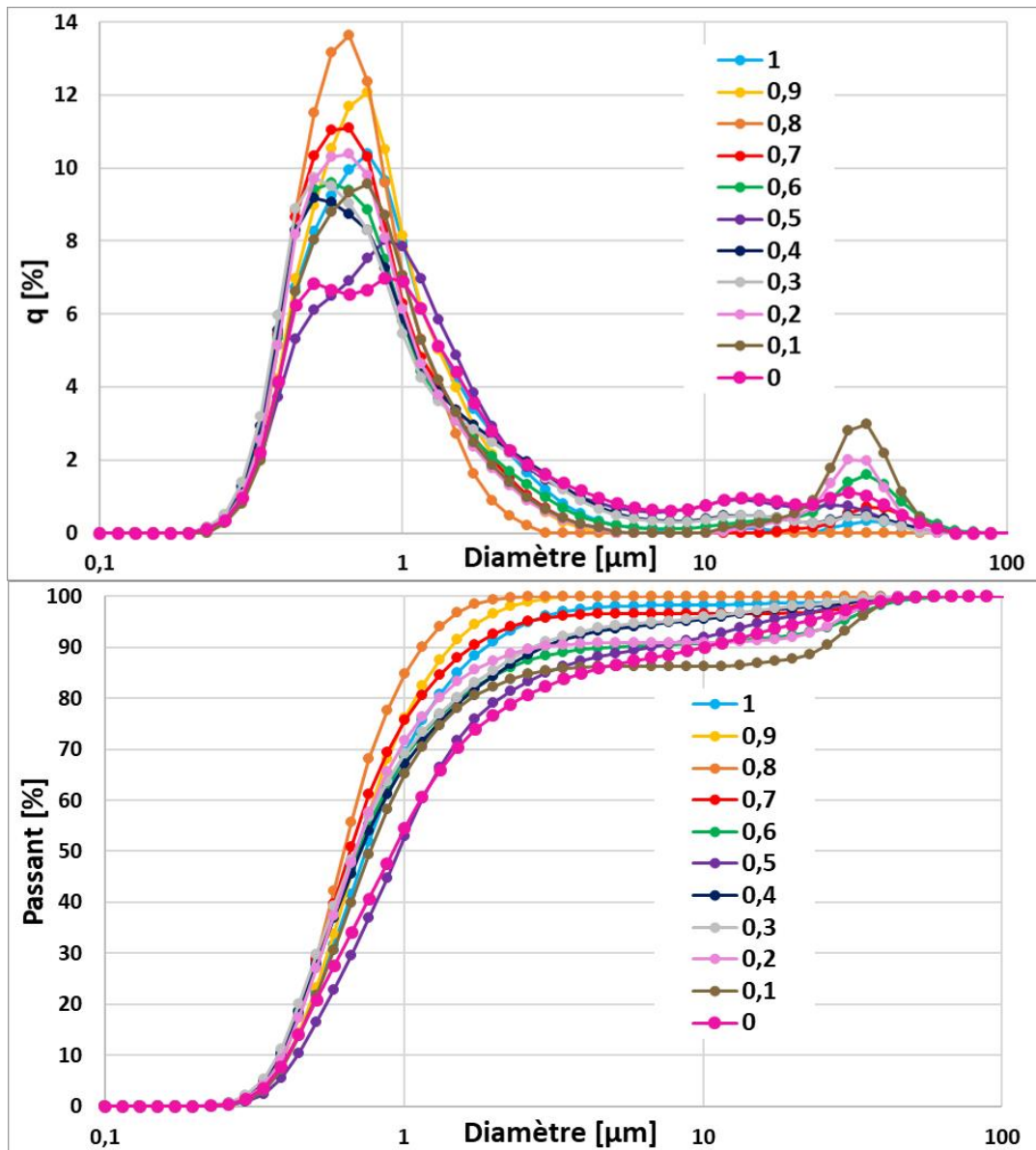


Figure 90 : Analyse granulométrique des poudres du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

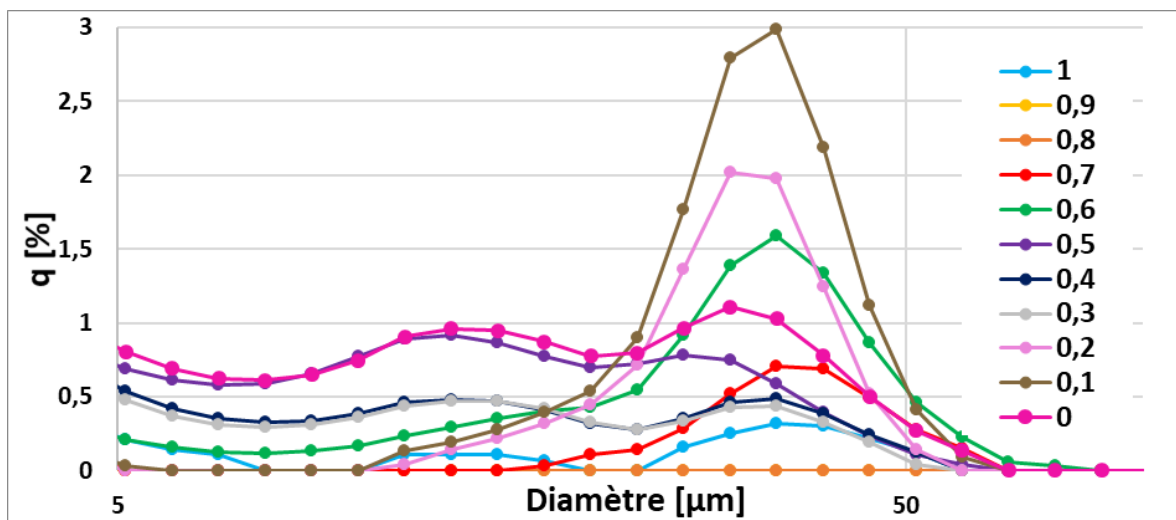


Figure 91 : Granulométrie des poudres du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , zoom sur la partie 5-60 $\mu\text{m}$

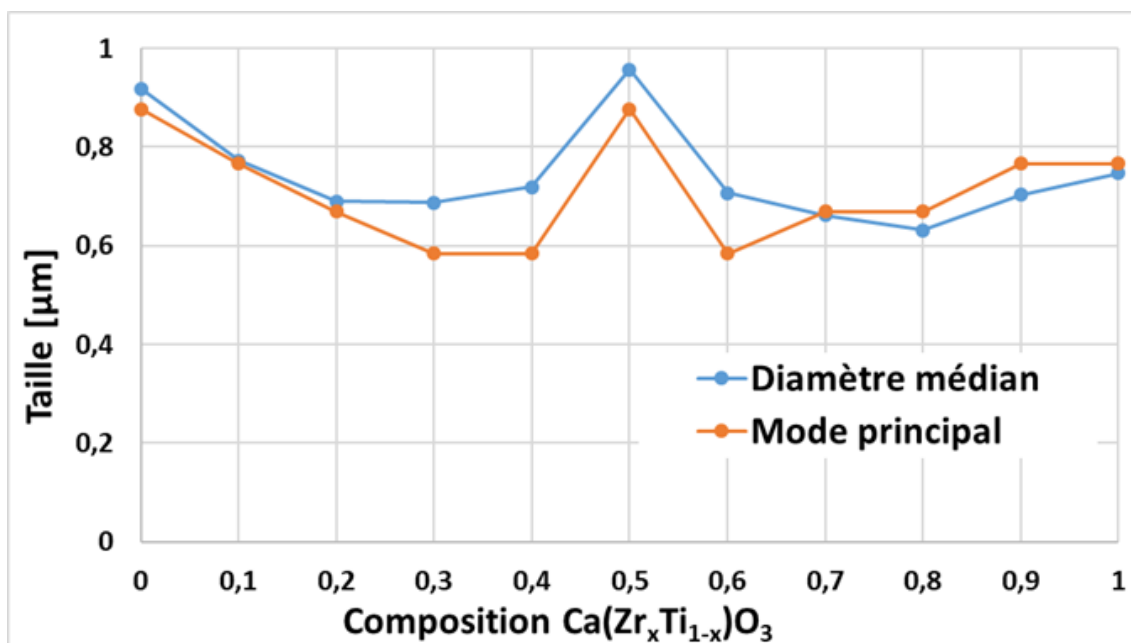


Figure 92 : Comparaison de la granulométrie des poudres du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

La densité des phases formées par la voie solide a été mesurée au pycnomètre à Hélium. La masse volumique des pastilles du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (avec  $0 < x < 1$ ) ont été mesurées après pastillage, après avoir été séchées en étuve une nuit, et avant leur densification. Les valeurs obtenues sont exposées Tableau 8. Cette méthode a été utilisée car aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature, hormis pour les compositions limites  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$ . En théorie, les pastilles non frittées ne contenant pas de porosité fermée, le pycnomètre verra leur volume squelettique. En connaissant la masse de ces pastilles, nous pouvons remonter à la masse volumique du matériau massif. Ces valeurs ont été tracées en fonction de la composition des pastilles Figure 93. L'équation sur la figure est celle de la droite de tendance linéaire de cette série de points, elle est accompagnée de son coefficient de détermination. Celui-ci étant proche de 1, on peut considérer que l'évolution est linéaire, montrant l'absence de changement drastique de la structure cristalline le long du domaine de composition.

Tableau 8 : Masse volumique des compositions du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Composition	$\text{CaZrO}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	4,68	4,59	4,52	4,49	4,37	4,35
Composition	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	$\text{CaTiO}_3$	
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	4,27	4,25	4,19	4,09	4,02	

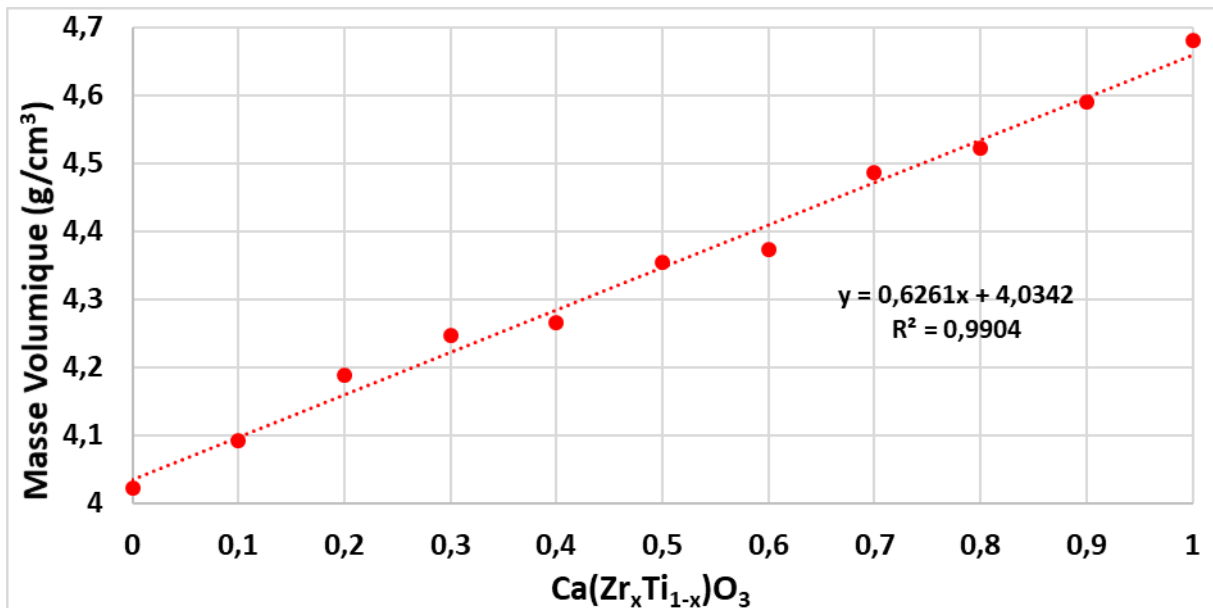


Figure 93 : Evolution de la masse volumique des compositions du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  en fonction de l'évolution du ratio Zr/Ti

Les échantillons mis en oeuvre pour l'étude de la densification sont des pastilles de 10 mm de diamètre. Elles font l'objet de caractérisations de façon à déterminer la densité à cru.

Tableau 9 : Caractéristiques des pastilles obtenues avec des poudres de différentes compositions chimiques

Nom	Composition chimique	Diamètre médian [ $\mu\text{m}$ ]	Position du pic [ $\mu\text{m}$ ]	Masse volumique apparente avant frittage	Densité relative à cru
CZ	$\text{CaZrO}_3$	0,74	0,77	$2,79 \text{ g.cm}^{-3}$	59,9%
CZ9T1	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	0,70	0,77	$2,65 \text{ g.cm}^{-3}$	57,7%
CZ8T2	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	0,63	0,67	$2,66 \text{ g.cm}^{-3}$	58,6%
CZ7T3	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	0,66	0,67	$2,58 \text{ g.cm}^{-3}$	57,7%
CZ6T4	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	0,71	0,58	$2,51 \text{ g.cm}^{-3}$	57,0%
CZ5T5	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	0,6	0,88	$2,60 \text{ g.cm}^{-3}$	59,9%
CZ4T6	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	0,72	0,58	$2,52 \text{ g.cm}^{-3}$	58,7%
CZ3T7	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	0,69	0,58	$2,55 \text{ g.cm}^{-3}$	60,4%
CZ2T8	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	0,69	0,67	$2,53 \text{ g.cm}^{-3}$	60,9%
CZ1T9	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	0,77	0,77	$2,74 \text{ g.cm}^{-3}$	66,8%
CT	$\text{CaTiO}_3$	0,92	0,88	$2,31 \text{ g.cm}^{-1}$	57,2%

Les valeurs de densité à cru sont donc toutes sensiblement similaires, environ 60% (moyenne 59.5%) sauf pour un échantillon, CZ1T9, dont la compressibilité n'est pas expliquée.

Les courbes et vitesses de retrait au cours du frittage sont présentées dans la Figure 94. Le cycle thermique appliqué consiste en une montée et descente en température à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusque  $1550^\circ\text{C}$  et un palier de 1 heure à cette température. Il apparaît que les compositions CZ et CT se densifient le plus tard et présentent un retrait moindre.

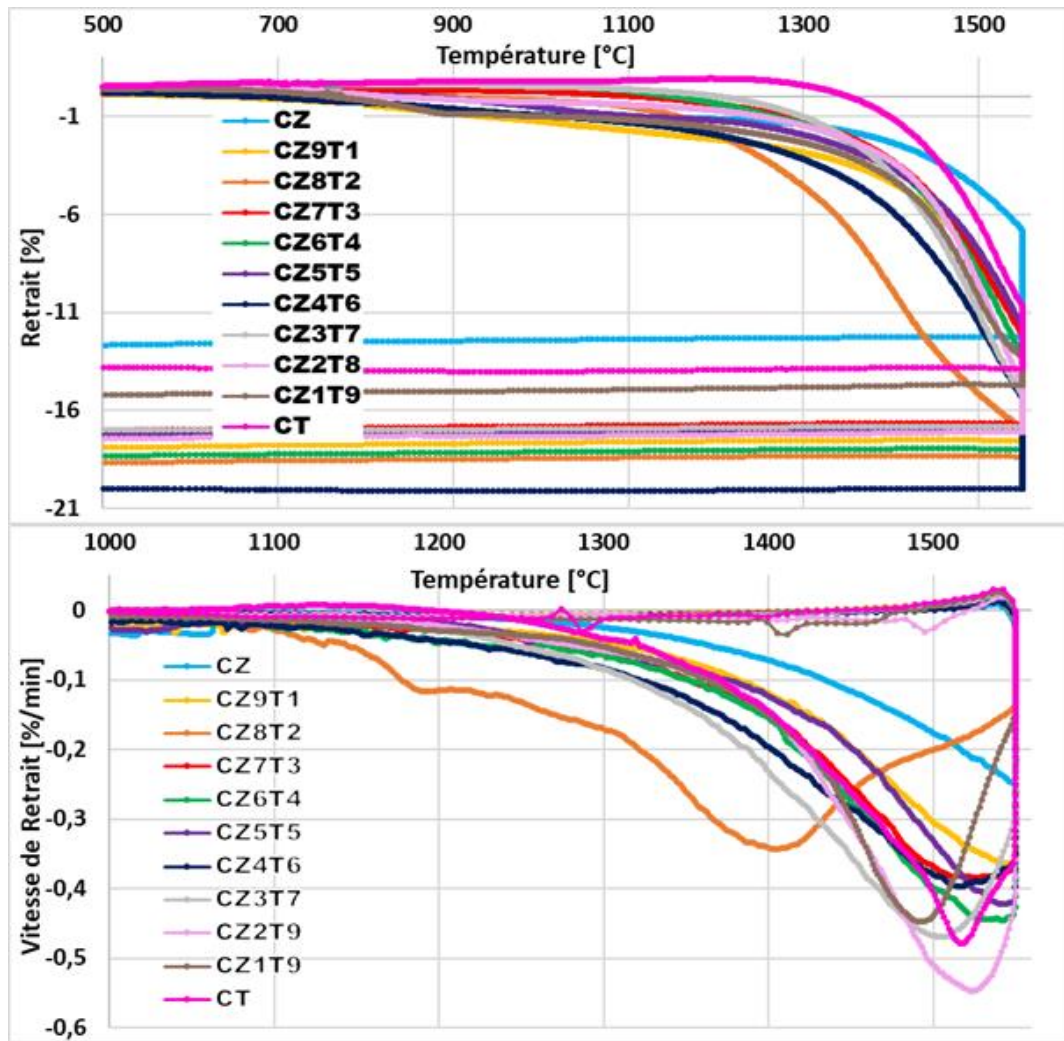


Figure 94 : Courbes dilatométriques des pastilles du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Cependant une composition semble se détacher et se densifier à plus basse température, il s'agit de la formulation CZ8T2. Ce point est particulièrement visible sur la courbe dérivée du retrait. En effet, nous observons tout au long du cycle thermique des vitesses de densification supérieures aux autres échantillons pour cet échantillon pour obtenir un retrait final d'environ 18 % à 1550°C. De plus, la densification de cet échantillon semble être quasiment finie lors du palier à la température maximale effectué pendant le cycle thermique. La Figure 95 résume les phénomènes de densification.

Une estimation de la densification finale des échantillons via la porosité est détaillée dans le Tableau 13. On constate que les compositions très proches de  $\text{CaZrO}_3$  (CZ et C9T1) sont moins densifiées que les autres, alors que les poudres de départ sont les moins agglomérées. La formulation  $x=0.8$  semble se densifier plus aisément, montrant ainsi un possible impact de la formulation sur la densification.

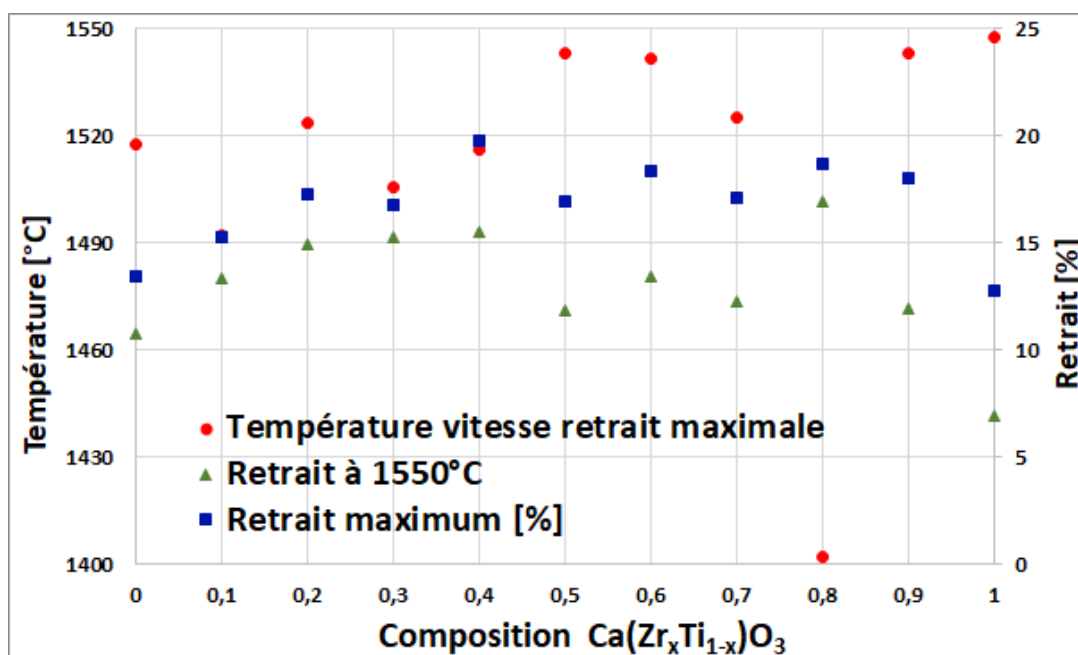


Figure 95 : Comparaison des données dilatométriques des pastilles de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Tableau 10 : Caractéristiques des pastilles obtenues avec des poudres de différentes compositions chimiques après frittage

Nom	Composition	Masse volumique apparente après frittage	Compacité
CZ	$\text{CaZrO}_3$	$3,99 \text{ g.cm}^{-3}$	85,2%
CZ9T1	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	$4,19 \text{ g.cm}^{-3}$	91,2%
CZ8T2	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	$4,29 \text{ g.cm}^{-3}$	94,9%
CZ7T3	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	$4,14 \text{ g.cm}^{-3}$	92,2%
CZ6T4	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	$4,15 \text{ g.cm}^{-3}$	94,9%
CZ5T5	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	$4,02 \text{ g.cm}^{-3}$	92,3%
CZ4T6	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	$4,09 \text{ g.cm}^{-3}$	95,8%
CZ3T7	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	$3,96 \text{ g.cm}^{-3}$	93,2%
CZ2T8	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	$3,99 \text{ g.cm}^{-3}$	95,3%
CZ1T9	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	$3,88 \text{ g.cm}^{-3}$	94,9%
CT	$\text{CaTiO}_3$	$3,76 \text{ g.cm}^{-3}$	93,6%



Figure 96 : Photographies des pastilles du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  obtenues

Ainsi les pastilles obtenues par la voie solide montrent une influence de l'état d'agglomération de la poudre. Nous avons ici, pour les compositions frittant le moins bien, des distributions granulométriques quasi monomodales avec un faible étalement de la granulométrie. Plusieurs auteurs (M Yann, etc.) rapportent qu'il est parfois préférable d'avoir une distribution large de taille de grain pour aider au frittage.

#### (ii) Evolution en fonction du mode de préparation

Nous avons vu précédemment que la formulation pouvait jouer sur la densification de nos échantillons. Nous avons donc choisi deux compositions "limites":  $\text{CaZrO}_3$  qui semble difficile à densifier à  $1550^\circ\text{C}$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ , dont la frittabilité semble plus aisée. Les poudres utilisées pour cette étude seront donc de composition  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . Nous regarderons ici l'effet du procédé de synthèse sur la densification. Les deux formulations ont été synthétisées par deux procédés d'attrition : attriteur de laboratoire et semi-industriel (Dyno-mill).

En ce qui concerne les poudres de  $\text{CaZrO}_3$ , les barbotines ont été broyées selon les protocoles suivant : au Dyno-mill (avec un temps réel de broyage d'environ 53min) ou à l'attriteur (2heures de broyage). Elles ont ensuite été chamottées à différentes températures. Les poudres obtenues avec le Dyno-mill ont été chamottées 5 heures à :  $900$ ,  $950$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Celles synthétisées avec l'attriteur ont été chamottées à  $1300^\circ\text{C}$ , une partie fut ensuite désagglomérée à la pulvérisette.

Pour les poudres de formulation  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  les barbotines ont également été broyées selon les mêmes méthodes : au Dyno-mill (avec un temps réel de broyage d'environ 43min) ou à l'attriteur (2heures de broyage). Elles ont ensuite été chamottées à différentes températures. Pour les poudres obtenues avec le Dyno-mill, celles-ci ont été chamottées 5 heures à  $1000^\circ\text{C}$ , et celles obtenues avec l'attriteur ont été chamottées à  $1300^\circ\text{C}$ . Ces expérimentations sont résumées ci-dessous.

Tableau 11: récapitulatif des expériences menées.

Nom	Composition chimique	Broyage	Chamottage
CZ-P1	CaZrO <sub>3</sub>	Dyno-mill (53min)	900°C
CZ-P2			950°C
CZ-P3			1000°C
CZ-P4		Attriteur	1300°C
CZ-P5		Attriteur + pulvérisette	1300°C
CZ8T2-P1	Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub>	Dyno-mill (43min)	1000°C
CZ8T2-P2		Attriteur	1300°C
CZ8T2-P3		Attriteur + pulvérisette	1300°C

La granulométrie des poudres est déterminée par granulomètre laser avec le modèle optique de Fraunhofer. Pour CaZrO<sub>3</sub> (Figure 97), il en ressort que la taille des grains obtenus est plus homogène avec le Dyno-mill qu'avec l'attriteur.

Avec les poudres synthétisées par broyage au Dyno-mill, on observe la présence d'agglomérats. Leur proportion de la fraction supérieure à 30µm augmente avec la température de chamottage. La proportion estimée d'agglomérats est d'environ 0,8% en nombre à 900°C, de 2,5% à 950°C et augmente jusqu'à 7,8% pour une température de 1000°C. Le diamètre médian des poudres reste stable (0,726µm après chamottage à 900°C, 0,742µm à 950°C et 0,748µm à 1000°C).



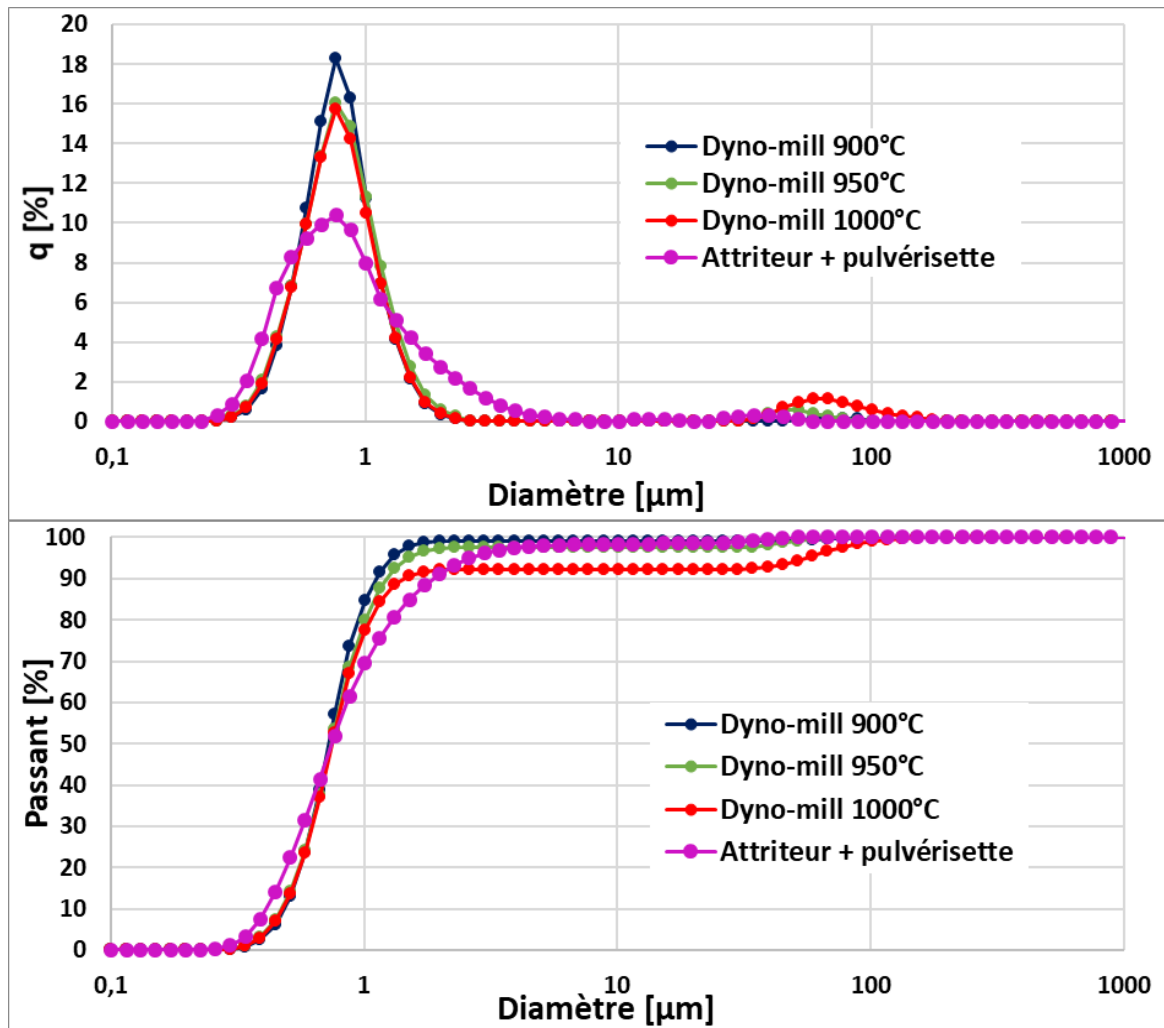


Figure 97 : Analyse granulométrique des poudres de composition  $\text{CaZrO}_3$  produite suivant différents paramètres

La distribution granulométrique des poudres obtenue avec l'attriteur, puis rebroyées à la pulvérisette est légèrement différente. Bien que la taille des grains semble centrée sur la même valeur, la répartition moins homogène offre un pic de distribution beaucoup plus large. Cependant la quantité de gros agglomérats a été diminuée par la pulvérisette (leur proportion supérieure à  $20\mu\text{m}$  est estimée à environ 1,4% en nombre). L'élargissement du pic au-delà de 1 micron pourrait provenir également de l'existence d'agglomérats plus fins et donc non complètement broyés. Ainsi les différents moyens d'élaboration des poudres mènent à des distributions sensiblement différentes, notamment entre le broyage au Dyno-mill et attriteur de laboratoire.

Pour la composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  (Figure 98), il ressort que la distribution granulométrique des grains est plus homogène que pour  $\text{CaZrO}_3$ . Cependant, avec les poudres obtenues après broyage au Dyno-mill, nous observons également la présence de gros agglomérats. La proportion d'agglomérats supérieurs à  $30\mu\text{m}$  est d'environ 3,8% après un chamottage à  $1000^\circ\text{C}$ .

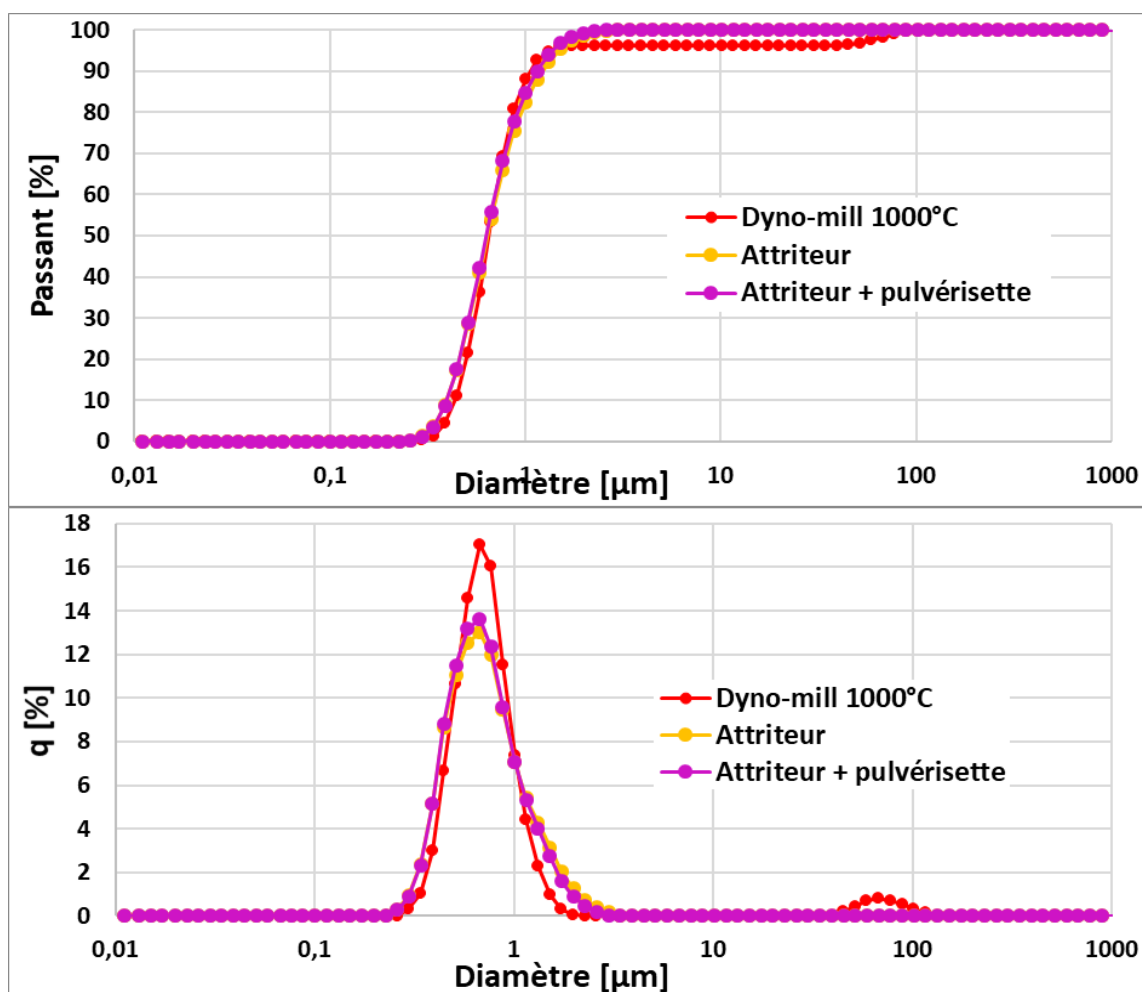


Figure 98: Analyse granulométrique des poudres de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  produite suivant différents paramètres

Le diamètre médian de la poudre broyée au Dyno-mill est d'environ  $0,652\mu\text{m}$ . Cependant la distribution granulométrique des poudres obtenues en fonction des moyens de broyage (Dyno-mill, attriteur de laboratoire, rebroyées ou non à la pulvérisette) semble légèrement différente. Bien que le mode principal de la taille de grains est centré sur la même valeur, la répartition est moins homogène (pic de distribution moins resserré). Cependant, on n'observe pas d'agglomérats pour les poudres broyées à l'attriteur ou attriteur + pulvérisette. La poudre non rebroyée à la pulvérisette a un diamètre médian de  $0,63\mu\text{m}$  contre  $0,64\mu\text{m}$  pour la rebroyée à la pulvérisette. Ce qui montre la non-efficacité de cette étape de broyage pour cette composition.

Lorsque l'on compare les analyses granulométriques des poudres issues du broyage des précurseurs non chamottés (Figure 99), on observe que la poudre obtenue à l'attriteur possède une distribution très similaire à celle obtenue après le broyage au Dyno-mill pendant un temps réel de broyage court (environ 1min). Cependant, des temps plus longs de broyage au Dyno-Mill (environ 43 min) la distribution s'affine fortement montrant ainsi l'efficacité supérieure de ce moyen de broyage. Cette différence ne permet cependant pas l'obtention de diamètres médian significativement différents malgré la différence des modes de production.

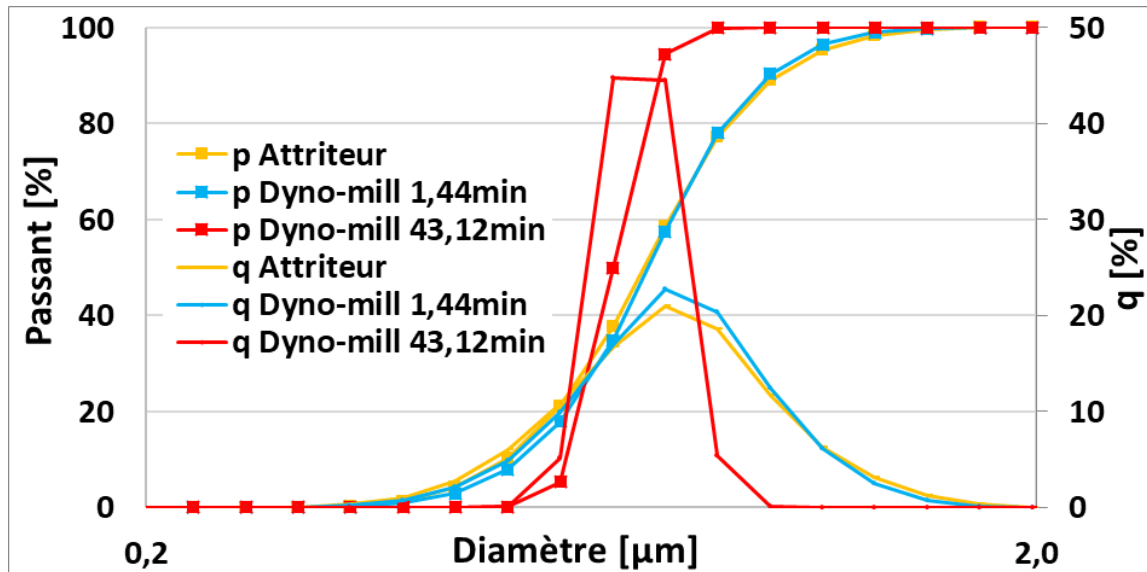


Figure 99 : Analyse granulométrique de barbotines des précurseurs de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  issues de différents broyages, échelle du diamètre logarithmique

Le cycle thermique utilisé pour l'analyse dilatométrique, et qui sera utilisée pour tous les échantillons présentés, est le même que précédemment (montée à  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  jusque  $1550^\circ\text{C}$ , suivi d'un palier en température de 1 heure).

Les caractéristiques des pastilles étudiées sont résumées dans le Tableau 12. On y remarque que les différents moyens de production de la poudre, bien qu'ils n'aient pas d'influence notable sur la taille des grains, ont une influence sur la compressibilité des poudres produites. Ainsi, alors que les pastilles produites avec de la poudre fabriquée avec l'attriteur ont toutes une densité relative légèrement inférieures à 60%, celles obtenues avec le Dyno-mill ont une compacité toujours légèrement inférieure à 50%. Ces dernières sont celles présentant les distributions granulométriques les plus fines. Or, une poudre composée de grains de plusieurs tailles a tendance à être plus dense, ce qui explique la meilleure densité à cru obtenue avec les poudres fabriquées à l'attriteur de laboratoire. Les agglomérats peuvent aussi être néfastes à la compacité du cru. En effet, les ils sont déjà des ensembles compacts. De ce fait, leur présence

pourrait, en bloquant l'écoulement des grains non-agglomérés, être néfaste à la compacité de la pièce crue.

Tableau 12 : Caractéristiques des pastilles obtenues avec les différentes poudres

Nom	Composition chimique	Broyage	Chamottage	Diamètre médian des grains	Masse volumique apparente avant frittage	Densité relative
CZ-P1	CaZrO <sub>3</sub>	Dyno-mill (53min)	900°C	0,73 μm	2,20 g.cm <sup>-3</sup>	47,2%
CZ-P2			950°C	0,74 μm	2,31 g.cm <sup>-3</sup>	49,5%
CZ-P3			1000°C	0,75 μm	2,31 g.cm <sup>-3</sup>	49,5%
CZ-P4		Attriteur	1300°C	-	2,75 g.cm <sup>-3</sup>	59,1%
CZ-P5		Attriteur + pulvérisette	1300°C	0,74 μm	2,79 g.cm <sup>-3</sup>	59,9%
CZ8T2-P1	Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub>	Dyno-mill (43min)	1000°C	0,65 μm	2,26 g.cm <sup>-3</sup>	49,9%
CZ8T2-P2		Attriteur	1300°C	0,64 μm	2,65 g.cm <sup>-3</sup>	58,5%
CZ8T2-P3		Attriteur + pulvérisette	1300°C	0,63 μm	2,66 g.cm <sup>-3</sup>	58,6%

Sur les courbes de dilatométrie (Figure 100) ) on observe pour la composition CaZrO<sub>3</sub> que les poudres broyées à l'attriteur de laboratoire (avec ou sans pulvérisette) fritte à plus haute température que pour les poudres synthétisées au Dyno-mill. Il faut noter que ces formulations ont une distribution granulométrique plus fine.

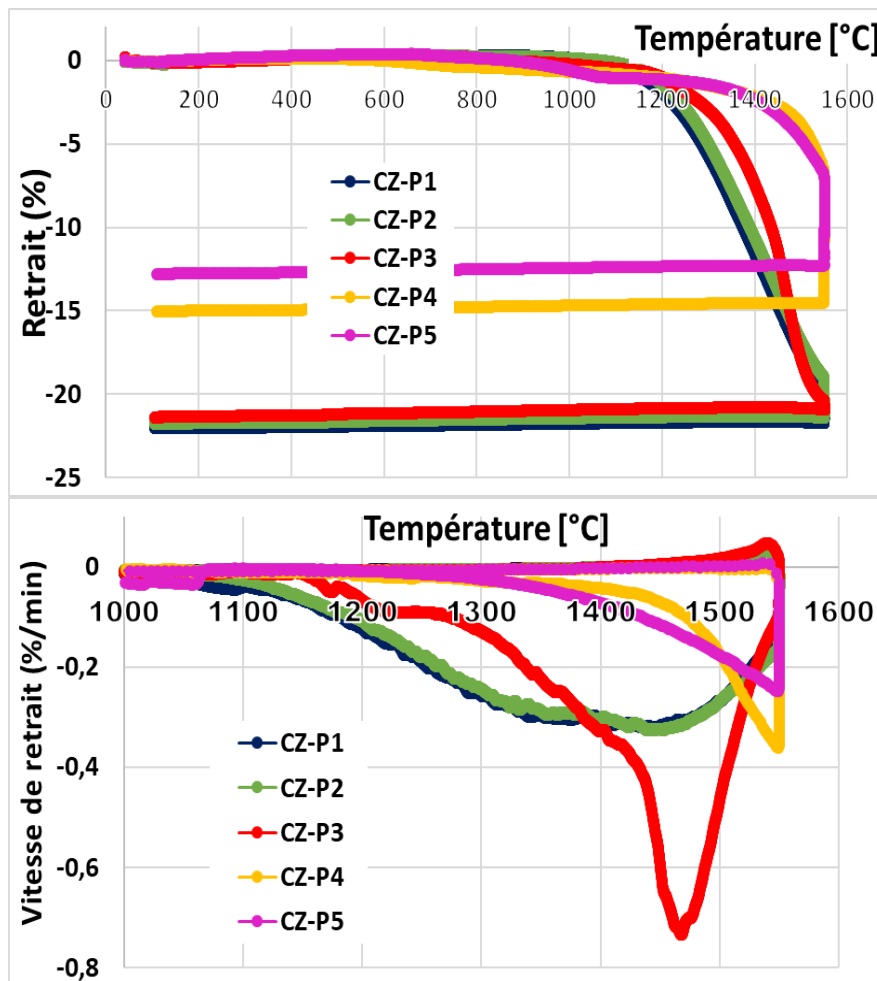


Figure 100 : Courbes dilatométriques des différentes pastilles de composition  $\text{CaZrO}_3$

La température de vitesse maximum de retrait de ces pastilles (P1, P2 et P3) est aux alentours de  $1450^\circ\text{C}$ , alors qu'elle est supérieure à  $1550^\circ\text{C}$  pour les poudres produites à l'attriteur (P4 et P5). Le retrait final est également plus important avec CZ-P1, CZ-P2 et CZ-P3 (entre 21,5% et 22%) qu'avec CZ-P4 (15%) et CZ-P5 (13%) alors que les densités à cru sont semblables. Ainsi, on observe que ce sont les poudres contenant le plus d'agglomérats qui densifient le mieux. Cependant, les agglomérats peuvent être néfastes à la pièce frittée : en faible nombre leur densification différente du reste de la pièce risque de la fissurer, et en grand nombre, ils laissent de grandes porosités intra agglomérats qui sont impossibles à éliminer. Leur comportement lors de la densification est différent du reste de la poudre et fait intervenir d'autres mécanismes, la diffusion atomique a lieu simultanément au réarrangement des grains [83]. La porosité finale des échantillons est détaillée dans le Tableau 13. On y constate que les pastilles CZ-P1, CZ-P2 et CZ-P3 (environ 95%) sont beaucoup plus denses que CZ-P4 et CZ-P5 (environ 85%). Cependant, il faudrait réaliser des tests avec une durée de frittage plus longue afin de déterminer quelle densification maximale peuvent atteindre ces pastilles.

Tableau 13 : Caractéristiques des pastilles obtenues de poudres de différents broyages après frittage

Nom	Composition chimique	Masse volumique apparente après frittage	Densité Relative
CZ-P1	CaZrO <sub>3</sub>	4,53 g.cm <sup>-3</sup>	97,2%
CZ-P2		4,52 g.cm <sup>-3</sup>	97,0%
CZ-P3		4,44 g.cm <sup>-3</sup>	95,2%
CZ-P4		3,94 g.cm <sup>-3</sup>	84,6%
CZ-P5		4,00 g.cm <sup>-3</sup>	85,8%
CZ8T2-P1	Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub>	4,36 g.cm <sup>-3</sup>	96,2%
CZ8T2-P2		4,27 g.cm <sup>-3</sup>	94,0%
CZ8T2-P3		4,29 g.cm <sup>-3</sup>	94,6%

En ce qui concerne la composition Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub> (Figure 101) le constat est différent.

Pour rappel : les différentes dénominations sont rappelés ci-dessous.

CZ8T2-P1	Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub>	Dyno-mill (43min)	1000°C
CZ8T2-P2		Attriteur	1300°C
CZ8T2-P3		Attriteur + pulvérisette	1300°C

L'échantillon fabriqué avec la poudre du Dyno-mill (CZ8T2-P1) et contenant des agglomérats présente le retrait le plus important (21,5%), cependant ce n'est pas celui qui densifie à plus basse température. En effet, l'échantillon CZ8T2-P3 présente une différence notable de comportement, la densification semble commencer à plus basse température. Cependant, après frittage, toutes les pastilles affichent la même porosité (environ 95%). Comme pour CaZrO<sub>3</sub>, il faudrait réaliser des tests pour optimiser la phase de frittage.

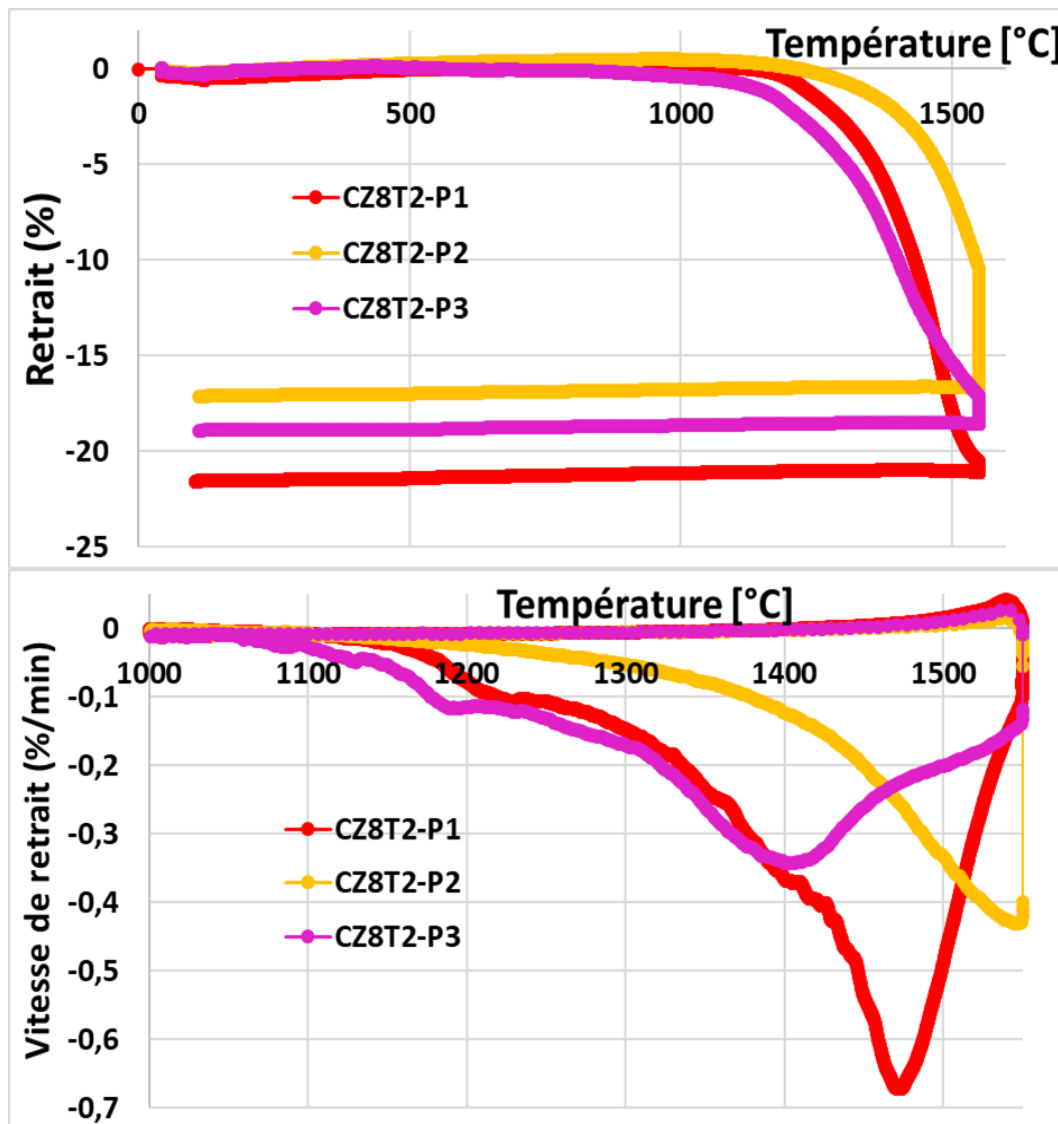


Figure 101 : Courbes dilatométriques des différentes pastilles de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$

Aussi, le mode de production de la poudre à partir des mêmes précurseurs n'a pas eu d'influence notable sur le diamètre médian des grains, cependant elle a influencé la distribution granulométrique et la proportion des agglomérats produits. Cela implique qu'une étape de forte désagglomération sera à utiliser pour les poudres produites au Dyno-mill.

### b) Synthèse flash

Le détail de l'étude de l'influence des combustibles sur la synthèse des poudres par flash-combustion a été présentée précédemment. Cette étude portait sur la cristallographie et la densification des poudres de  $\text{CaZrO}_3$  selon les quatre combustibles différents. Il en ressortait que la glycine était le combustible permettant d'obtenir une poudre pure et qui densifie le mieux.

Nous détaillerons donc dans ce paragraphe l'étude de la densification des pastilles de compositions  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  obtenues avec  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$  et la glycine. Ces poudres ont été chamottées une heure à  $900^\circ\text{C}$  avant le pastillage.

Les caractéristiques des pastilles étudiées sont résumées dans le Tableau 14. On constate que les compacités des poudres obtenues sont équivalentes.

Tableau 14 : Caractéristiques des pastilles obtenues avec de la poudre produite par flash combustion

Nom	Composition chimique	Masse volumique apparente avant frittage	Densité Relative
CZ-F	$\text{CaZrO}_3$	$2,36 \text{ g.cm}^{-3}$	50,6%
CZ5T5-F	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	$2,03 \text{ g.cm}^{-3}$	46,7%
CT-F	$\text{CaTiO}_3$	$1,99 \text{ g.cm}^{-3}$	49,2%

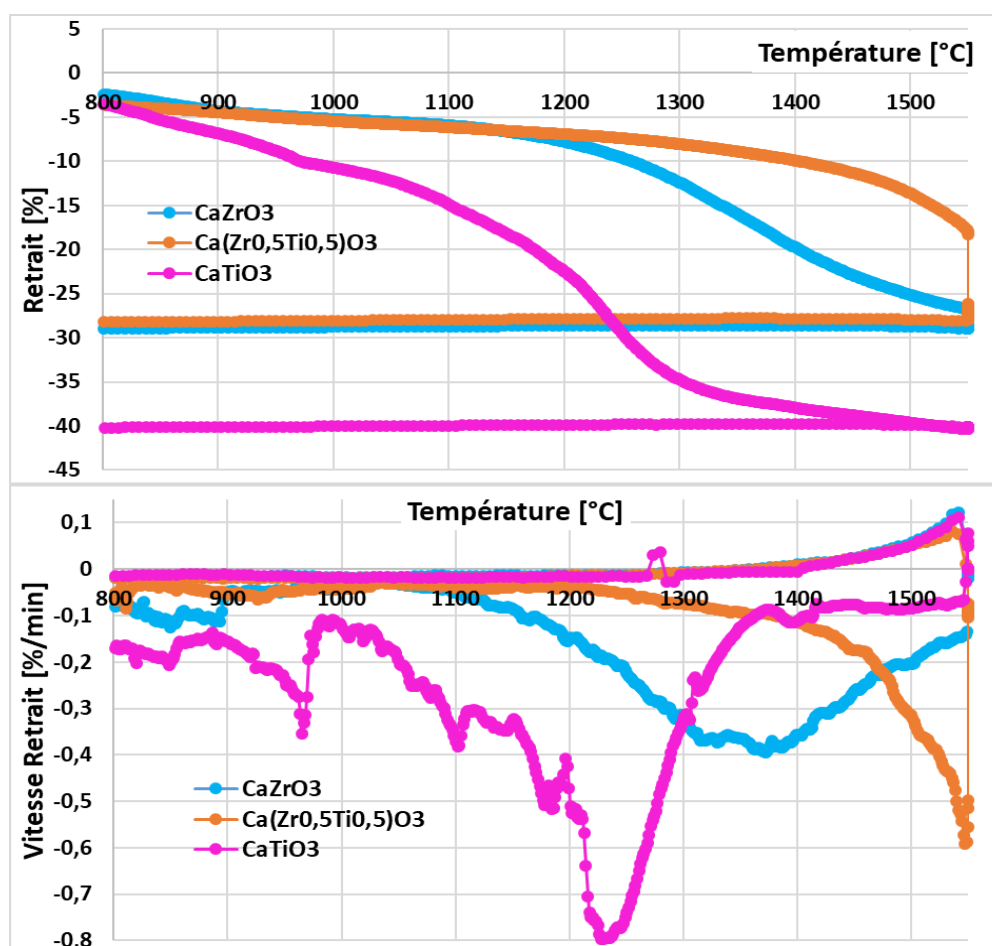


Figure 102 : Courbes dilatométriques des pastilles obtenues avec la poudre produite par flash combustion



Au vu des courbes dilatométriques (Figure 102) il apparaît des différences de comportement en fonction de la composition chimique et que celles-ci ne sont pas équivalents à ceux des poudres obtenues par voie solide.

Pour ces dernières, ce sont les compositions limites  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$  qui densifient à plus haute température. Pour les poudres obtenues par flash combustion, ce sont ces compositions limites qui semblent se densifier à plus basse température. Les caractéristiques des pastilles frittées sont indiquées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques des pastilles obtenues avec de la poudre produite par flash combustion après frittage

Nom	Composition chimique	Masse volumique apparente avant frittage	Densité Relative
CZ-F	$\text{CaZrO}_3$	4,43 $\text{g.cm}^{-3}$	95,1%
CZ5T5-F	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	3,26 $\text{g.cm}^{-3}$	75,0%
CT-F	$\text{CaTiO}_3$	3,66 $\text{g.cm}^{-3}$	90,6%

On remarque que les pastilles CZ-F et CT-F sont beaucoup plus densifiées que CZ5T5-F. Cela est un résultat intéressant comparé à celui obtenu avec les pastilles synthétisées par voie solide. En effet la composition CZ était difficile à densifier. On remarque également que la valeur maximale de vitesse de retrait des compositions  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  pour la flash-combustion est observée à beaucoup plus basse température que pour la voie solide. Elle apparaît cependant à la même température pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , supérieure à  $1550^\circ\text{C}$ .

Concernant les différences de températures de vitesse maximum de densification relevées pour  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$ , les granulométries très différentes des poudres utilisées peuvent influencer sur les phénomènes de frittage. En effet, les poudres de flash font quelques dizaines de nanomètres, alors que celles de la voie solide font presque un  $\mu\text{m}$ . La loi de similitude de Herring [84] permet d'expliquer l'influence qu'à la différence de taille des grains sur le frittage. Ainsi, à composition chimique similaire, une granulométrie plus faible permet d'obtenir le même retrait en un temps plus court au vu de la réduction des distances de diffusion. Cependant ces différences de paramètres granulométriques sont les mêmes pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ . Pour ce dernier cas, on peut conjecturer que la différence de densification est due au mode de diffusion qui fut différent. Pour cette composition intermédiaire, le processus favorisé a pu être la diffusion surfacique,

qui favorise la consolidation sans retrait, au lieu de mécanismes permettant la densification comme les diffusions en volume ou aux joints de grains.

Les poudres obtenues par flash combustion ont ainsi un comportement lors du frittage totalement différent que celles obtenues par voie solide.

## **2. Atmosphère réductrice**

Le but final de cette étude serait le cofrittage des diélectriques avec des métaux non nobles comme le cuivre ou l'argent. Ces métaux requièrent un frittage sous atmosphère réductrice. Cependant lors du frittage d'oxydes sous atmosphère réductrice, la création de lacunes d'oxygène est largement favorisée. Si le frittage est limité par la diffusion de l'oxygène dans le matériau, la création de ces lacunes va favoriser la densification. Cependant l'apparition de ces lacunes entraîne également l'augmentation très importante de la conduction ionique dans le matériau. Cela a pour effet de faire baisser la résistance d'isolement du matériau. Ceci est à éviter absolument dans notre cas car cela rendrait les condensateurs fabriqués inutiles.

Pour des raisons techniques connues (hydruration des thermocouples, etc.), les densifications sous atmosphère réductrice n'ont pu être étudiées dans notre dilatomètre. Aussi celles-ci seront effectuées dans un four tubulaire. Le cycle thermique appliqué sera toujours constitué d'une rampe de montée à 300°C/h jusque 1550°C, suivie d'un palier en température de 1 heure, puis d'une descente en température de 20°C/h jusqu'à température ambiante. Cependant, pour la descente en température, l'inertie thermique du four est trop importante pour qu'elle soit suivie fidèlement.

### **a) Voie solide**

Comme précédemment, les échantillons proviendront de plusieurs sources de fabrication.

#### **(i) Evolution en fonction du mode d'élaboration**

Les poudres utilisées pour cette étude sont de composition  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . Deux méthodes de fabrication seront comparées, elles sont décrites dans la partie 0. L'une est avec broyage au Dyno-mill (avec un temps réel de broyage d'environ 53min pour  $\text{CaZrO}_3$  et 43min pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ ) suivi d'un chamottage à 1000°C. La seconde méthode est un broyage à l'attriteur (2heures de broyage) suivi d'un chamottage à 1300°C puis d'une désagglomération à la pulvérisette. Leurs profils granulométriques ont déjà été décrits dans les paragraphes précédents ( Figure 97 et Figure 98).

Les caractéristiques des pastilles sont décrites dans le Tableau 16. On constate que les résultats sont similaires à ceux obtenus lors du frittage sous air. Seul le  $\text{CaZrO}_3$  obtenu après broyage à l'attriteur ne densifie pas autant que les autres. De plus les valeurs de compacité sont équivalentes à celles obtenues sous atmosphères oxydante. Ainsi le changement d'atmosphère de frittage pour ces échantillons n'a pas d'effet d'un point de vue de la densification.

Tableau 16 : Caractéristiques des pastilles issues de différents broyages pour l'essai du frittage sous atmosphère réductrice

Composition chimique	Broyage	Masse volumique apparente avant frittage	Compacité avant frittage	Masse volumique apparente après frittage	Densité Relative après frittage
$\text{CaZrO}_3$	Dyno-mill (53min)	2,40 $\text{g.cm}^{-3}$	51,4%	4,51 $\text{g.cm}^{-3}$	96,7%
	Attriteur + pulvérisette	2,85 $\text{g.cm}^{-3}$	61,1%	3,99 $\text{g.cm}^{-3}$	85,5%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	Dyno-mill (43min)	2,45 $\text{g.cm}^{-3}$	54,1%	4,37 $\text{g.cm}^{-3}$	96,3%
	Attriteur + pulvérisette	2,25 $\text{g.cm}^{-3}$	49,7%	4,33 $\text{g.cm}^{-3}$	95,5%

(ii) **Evolution en fonction de la composition (attriteur)**

Les poudres étudiées ici sont du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (pour  $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$ ). Elles ont toutes été broyées à l'attriteur, puis chamottées 5 heures à  $1300^\circ\text{C}$ , puis rebroyées à la pulvérisette. Leurs profils granulométriques ont déjà été décrits (Figure 90 et Figure 92 en début de chapitre).

Les caractéristiques des pastilles sont décrites dans le Tableau 17. On constate que les poudres de compositions extrêmes sont celles qui densifient le moins. Au vu de la réduction possible du titane sous atmosphère réductrice (exemple :  $\text{BaTiO}_3$ ), nous aurions pu s'attendre à ce que la création de lacunes en oxygènes favorisée dans les échantillons riches en titane favorise la densification, mais ce n'est pas le cas. Aussi la diffusion des lacunes d'oxygène ne semble pas être le facteur limitant la densification dans les compositions du domaine de composition.

Tableau 17 : Caractéristiques des pastilles du domaine de composition chimique  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  pour essais de frittage sous atmosphère réductrice

Nom	Composition	Masse volumique apparente avant frittage	Compacité avant frittage	Masse volumique apparente après frittage	Densité Relative après frittage
CZ	$\text{CaZrO}_3$	2,85 $\text{g.cm}^{-3}$	61,1%	3,99 $\text{g.cm}^{-3}$	85,5%
CZ9T1	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	2,73 $\text{g.cm}^{-3}$	59,3%	4,06 $\text{g.cm}^{-3}$	88,2%
CZ8T2	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	2,25 $\text{g.cm}^{-3}$	49,7%	4,33 $\text{g.cm}^{-3}$	95,5%
CZ7T3	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	2,57 $\text{g.cm}^{-3}$	57,4%	4,11 $\text{g.cm}^{-3}$	91,9%
CZ6T4	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	2,52 $\text{g.cm}^{-3}$	57,1%	4,22 $\text{g.cm}^{-3}$	95,6%
CZ5T5	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	2,53 $\text{g.cm}^{-3}$	58,3%	4,12 $\text{g.cm}^{-3}$	94,7%
CZ4T6	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	2,51 $\text{g.cm}^{-3}$	58,6%	3,76 $\text{g.cm}^{-3}$	87,8%
CZ3T7	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	2,43 $\text{g.cm}^{-3}$	57,4%	4,04 $\text{g.cm}^{-3}$	95,7%
CZ2T8	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	2,58 $\text{g.cm}^{-3}$	61,9%	3,96 $\text{g.cm}^{-3}$	95,2%
CZ1T9	$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	2,45 $\text{g.cm}^{-3}$	59,9%	3,51 $\text{g.cm}^{-3}$	85,6%
CT	$\text{CaTiO}_3$	2,93 $\text{g.cm}^{-3}$	72,7%	3,35 $\text{g.cm}^{-3}$	83,1%

Les pastilles obtenues après frittage sont présentées Figure 103.



Figure 103 : Photographies des pastilles du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  obtenues après densification sous atmosphère réductrice

### b) Synthèse flash

Les poudres utilisées sont les mêmes que dans la partie V.A.1.b). Pour ne pas à avoir à revenir sur ces précédents résultats, ceux-ci sont regroupés dans le Tableau 18. Les pastilles de  $\text{CaZrO}_3$  et de  $\text{CaTiO}_3$  sont plus densifiées que  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ . Cela est un résultat contradictoire avec

les pastilles obtenues par la voie solide où, sous atmosphère réductrice, ce sont les deux extrémités du domaine de composition qui ont le plus de mal à se densifier.

Tableau 18 : Caractéristiques des pastilles de flash combustion pour le frittage sous atmosphère réductrice

Composition	Masse volumique apparente avant frittage	Compacité avant frittage	Masse volumique apparente après frittage	Densité Relative après frittage
CaZrO <sub>3</sub>	2,24 g.cm <sup>-3</sup>	48,1%	4,35 g.cm <sup>-3</sup>	93,2%
Ca(Zr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub>	1,93 g.cm <sup>-3</sup>	44,4%	2,92 g.cm <sup>-3</sup>	67,0%
CaTiO <sub>3</sub>	2,04 g.cm <sup>-3</sup>	50,6%	3,54 g.cm <sup>-3</sup>	88,0%

On remarque que par rapport à une densification sous air, la densification post-frittage des pastilles frittées sous atmosphère réductrice est légèrement plus faible, signe que l'atmosphère réductrice n'est pas vraiment une aide à la densification pour le domaine de composition Ca(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>. La composition "moyenne" Ca(Zr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub> semble être la moins densifiée. Nous avons également observé que cette formulation est la plus difficile à former en termes de cycle thermique. Il faudrait sans doute envisager des temps de frittage des céramiques plus longs. Ce point pourrait augmenter la proportion de lacunes dans le matériau et donc dégrader les propriétés du matériau. Les pastilles obtenues après frittage sont visibles Figure 104.

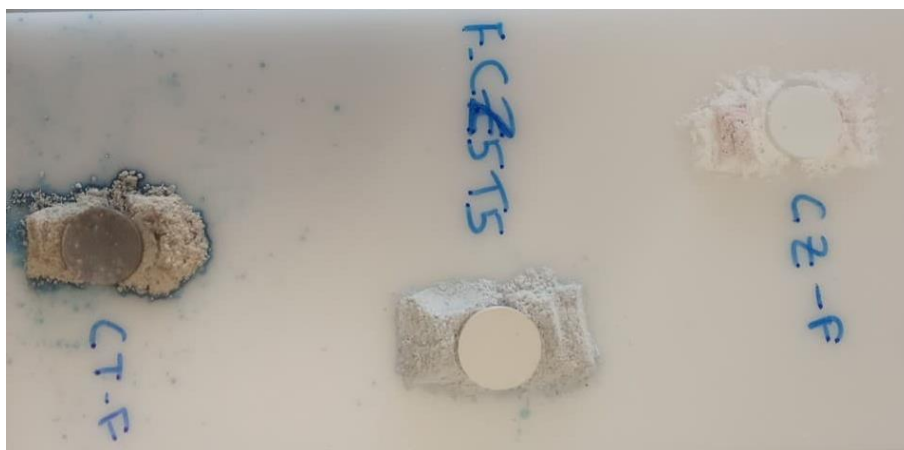


Figure 104: Photographies des pastilles de poudres flash obtenues après densification sous atmosphère réductrice

Ainsi l'étude d'agents de frittage permettant de diminuer la température de densification et la cinétique de densification paraît nécessaire. Ces agents devront non seulement favoriser la densification, mais également ne pas dégrader les propriétés diélectriques des condensateurs élaborés.

## **B. Densification avec agents de frittage**

Plusieurs solutions sont possibles en ce qui concerne l'ajout d'agents de frittage sur nos compositions. Le plus utilisé dans l'industrie est l'ajout d'une fritte de verre. Ce qui est recherché est l'ajout d'une phase à faible Tg. Vu cette faible température de transition vitreuse, les phases à faibles viscosités formées lors du frittage vont favoriser la diffusion et donc la densification.

### **1. Agents de frittages testés**

Les agents de frittage testés sont issus de formulations utilisées dans l'industrie. Les formulations étudiées ici sont issues des frites de verres commerciales produites par l'entreprise japonaise Asahi Glass Co. Ltd (AGC). Leurs propriétés sont fournies par la société Temex [85] et sont indiquées dans le Tableau 19. Les proportions des éléments ne sont évidemment pas indiquées par le fournisseur. La température du point Température de transition vitreuse est définie comme « La température à laquelle le verre se déforme sous son propre poids, avec une viscosité d'environ  $10^{7,6}$  poises ».

Tableau 19 : Caractéristiques des agents de frittage utilisés

Nom	Composition	Température transition vitreuse	Température du point de ramollissement	Température de cristallisation
ASF1099	BiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	480°C	515°C	560°C
ASF1109	BiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	460°C	540°C	-
ASF1891	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	490°C	585°C	710°C
ASF1460	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO	530°C	625°C	685°C

Concernant les constituants de ces verres, ils ont des températures de fusion ou de transition vitreuses très différentes. Sous sa forme cristalline, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un point de fusion de 450°C, sous une variété amorphe (trempée) sa température de transition vitreuse peut descendre jusque 278°C [86]. Concernant Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sa température de fusion est de 825°C [87]. Concernant SiO<sub>2</sub>, sa

température de fusion est de 1730°C [88]. Pour ZnO, sa température de fusion est de 1975°C [89].

Le diagramme ternaire BiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO a été étudié par Zargarova et al. [90], et plus récemment par Kim et al. [91]. Il en ressort que les températures fusion au cœur du diagramme sont effectivement de l'ordre de 500-600°C. Concernant le système ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92], il en ressort que même si l'ajout de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apporte une phase liquide, ZnO a du mal à s'y dissoudre de façon à former une composition homogène.

Cependant, concernant les interactions entre les éléments de ces oxydes et la phase CaZrO<sub>3</sub> pérovskite, aucune étude n'a été trouvée.

## **2. Essais de densification**

Concernant le diélectrique, nous avons étudié les poudres de composition CaZrO<sub>3</sub> et Ca(Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub>. Leurs précurseurs sont broyés 2 heures à l'attriteur. Les poudres sont ensuite chamottées 5 heures à 1200°C. Les chamottes obtenues sont ensuite mélangées aux frites de verre. Le mélange s'effectue à la pulvérisette pendant 15min. Une partie de la poudre sera également passée à la pulvérisette, mais sans ajout afin de servir de témoin.

### **a) Sous Air**

Le cycle thermique utilisé pour l'analyse dilatométrie est constitué d'une rampe de montée à 300°C/h jusque 1550°C, suivie d'un palier en température de 1 heure. Suite à cela, la descente en température est de 20°C/h jusqu'à température ambiante.

#### **(i) Cas de CaZrO<sub>3</sub>**

Les données dilatométriques sont présentées sur les Figure 105 et Figure 106. On constate que l'effet des ajouts de frittage est très important dès 1%<sub>m</sub>, et ce pour tous les agents testés. Pour 1%<sub>m</sub> d'agent de frittage, la référence ASF 1460 est celle qui permet la densification à la température la plus basse. En effet, avec cette fritte de verre la densification commence vers 1030°C, température compatible avec un co-frittage au cuivre.

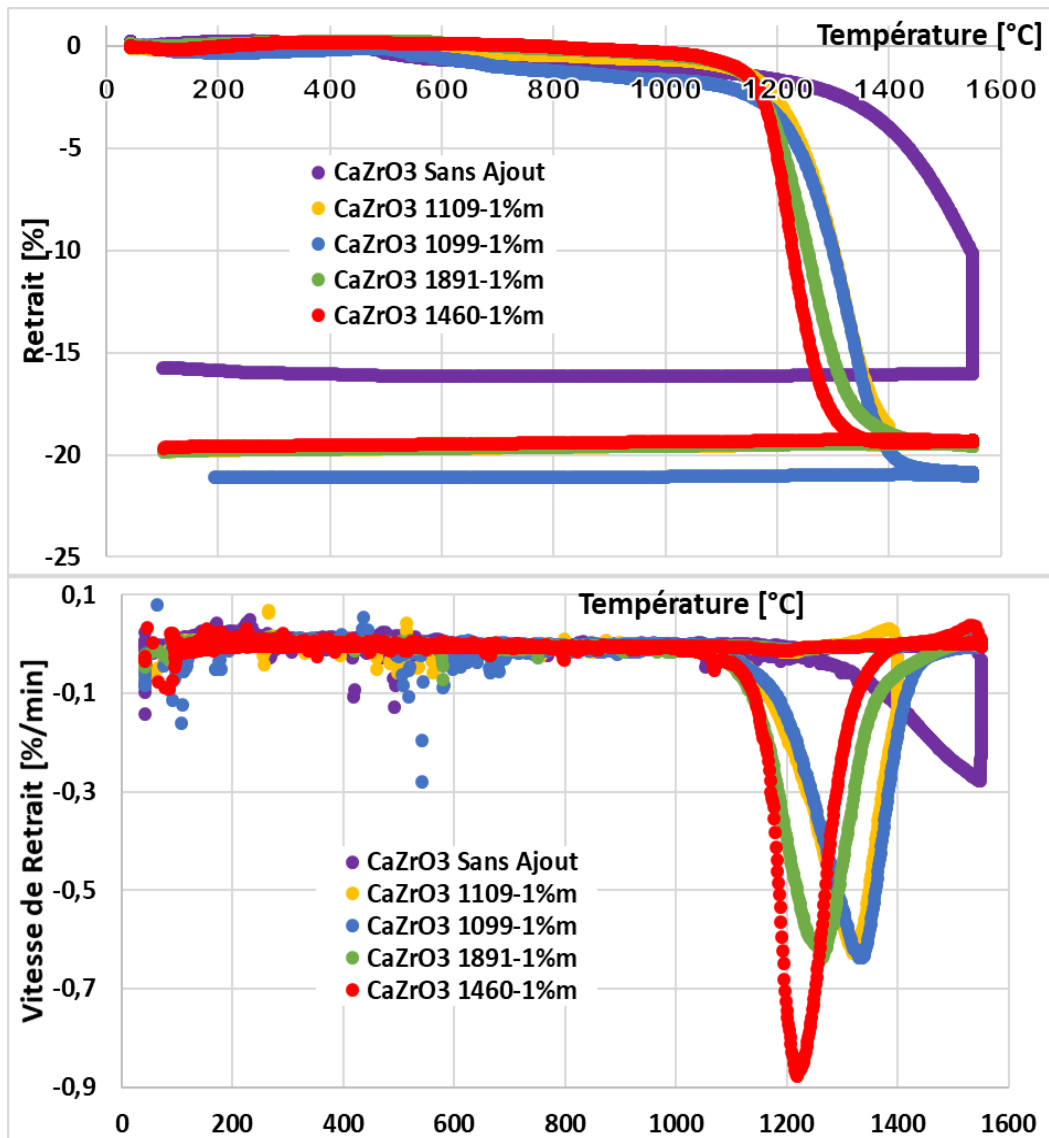


Figure 105 : Courbes dilatométriques des pastilles de  $\text{CaZrO}_3$  contenant 1%*m* de verre

Cependant, pour les ajouts de 2% de verre, les ajouts sont très proches : les valeurs maximales des vitesses de dérivées sont séparées de moins de 40°C. Cependant la fritte "1099" semble permettre une densification commençant à plus basse température.



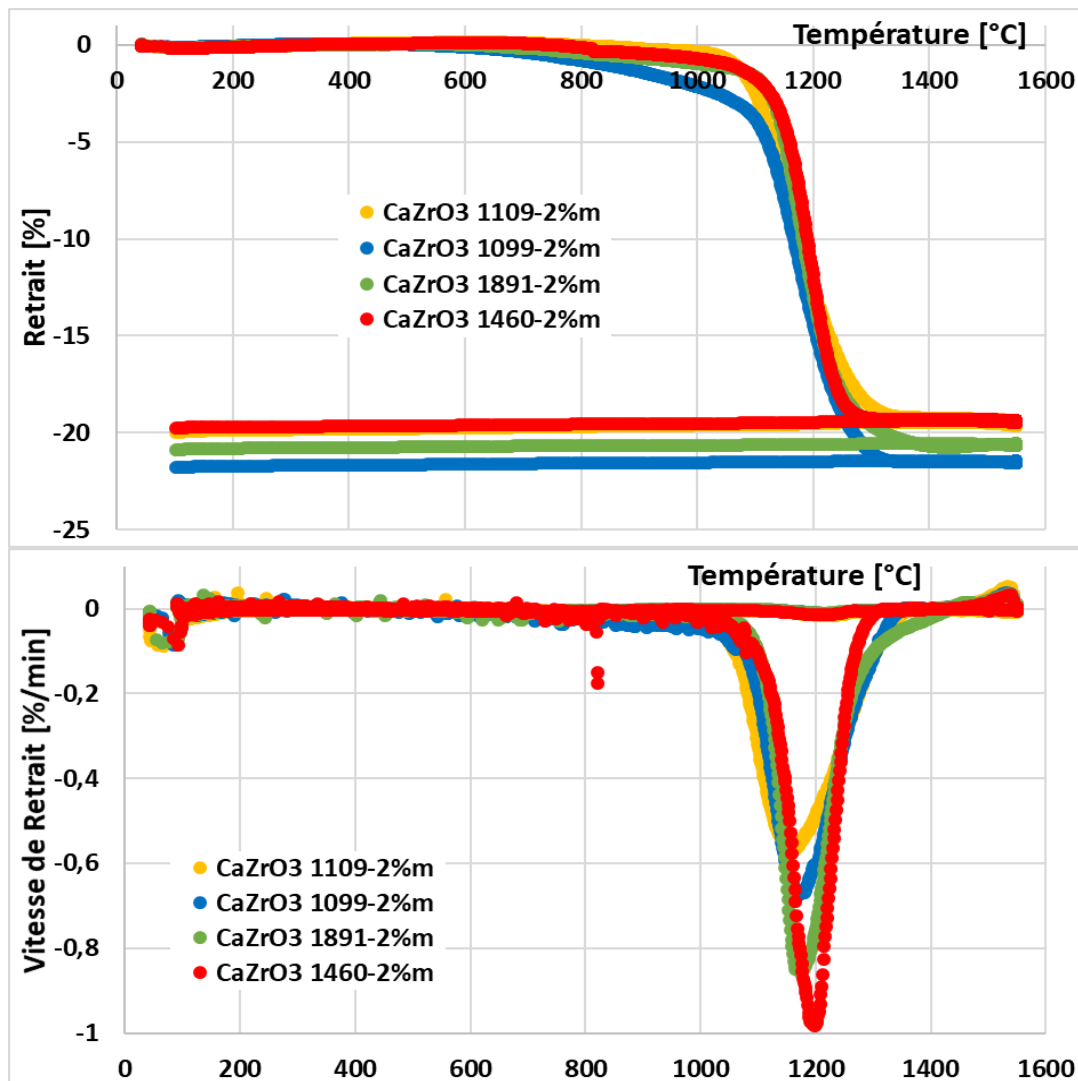


Figure 106 : Courbes dilatométriques des pastilles de  $\text{CaZrO}_3$  contenant 2% $m$  de verre

On remarque que les retraits des pastilles légèrement au-dessus des températures de transition vitreuse ou du point de ramollissement, et accélère à des températures supérieures, aux environs de 1080°C pour 1% $m$  d'ajout, et aux environs de 1030°C pour 2% $m$  d'ajout. Le fait que nous n'observons pas de dilatation des échantillons indique que la phase liquide mouille bien les grains. Aussi la phase liquide produite entraîne un réarrangement des grains grâce aux forces capillaires. La différence entre les ajouts de 1% $m$  et 2% $m$  d'ajout sur la température de début de retrait tient à la quantité de liquide formé depuis ces ajouts, puis de leur diffusivité et mouillabilité entre les grains. L'efficacité des différentes frites de verres est cependant notable. Les frites 1099 et 1460 menant à des températures de densification légèrement inférieures en fonction du pourcentage massique d'ajout. Des tests avec 5% $m$  d'ajout seraient intéressants.

(ii) Cas de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$

En ce qui concerne la seconde formulation étudiée ;  $\text{CaZr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_3$ , les données dilatométriques sont présentées sur les Figure 107 et Figure 108. Les commentaires faits sur la densification de  $\text{CaZrO}_3$  avec les différents agents de frittage utilisés ne sont pas valables pour la densification de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . Globalement, on remarque que l'effet des ajouts de frittage est très important dès 1%*m*, et ce pour tous les agents testés. Mais on constate ici qu'en présence de Titane, la fritte de verre la plus performante est la fritte de référence 1891. En effet, la densification commence pour cette formulation vers 600°C et se finit vers 1300°C, et ce pour 1 ou 2%*m* de verre.

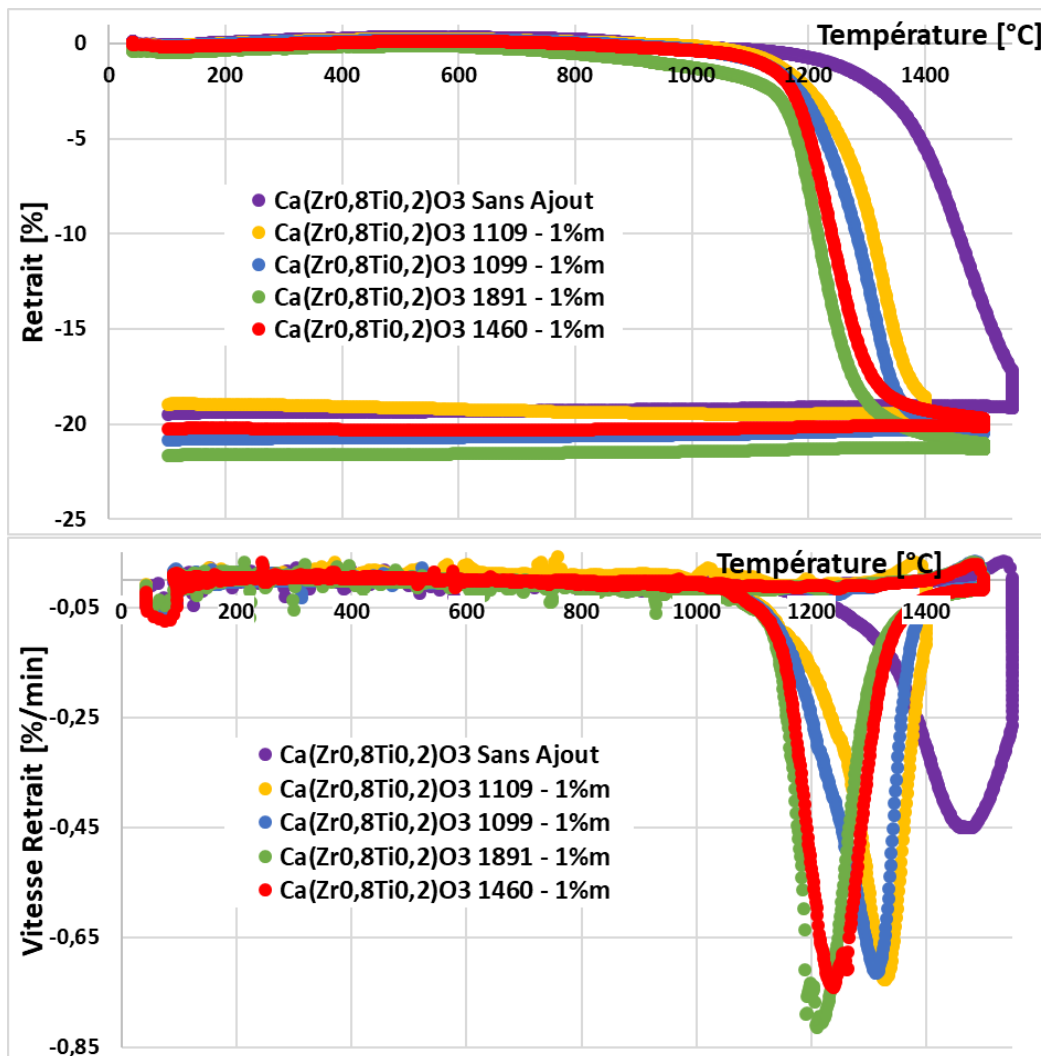


Figure 107 : Courbes dilatométriques des pastilles de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  contenant 1%*m* de verre

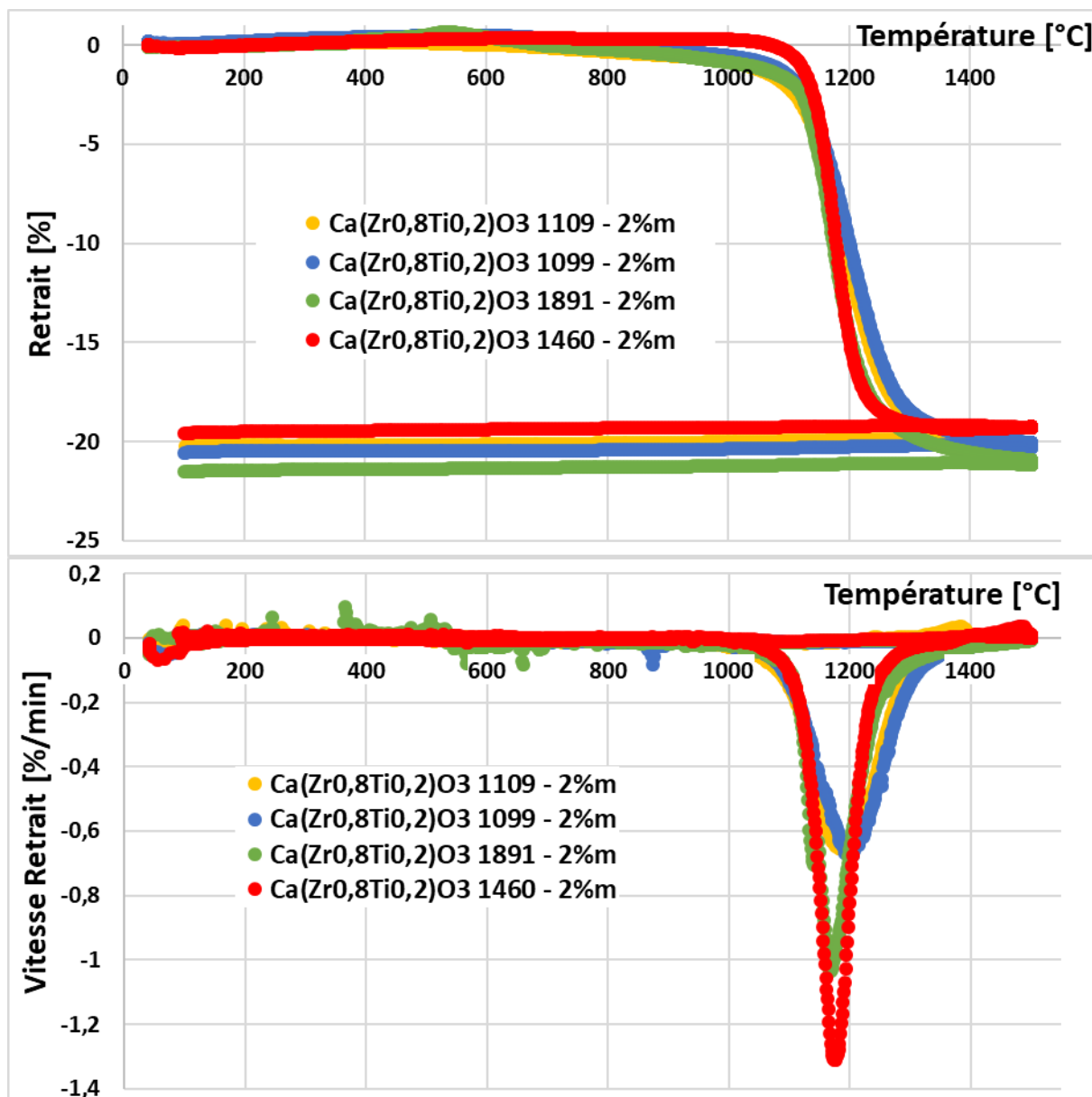


Figure 108 : Courbes dilatométriques des pastilles de  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  contenant 2% de verre

La composition à base de fritte 1891 conduit aussi à la vitesse maximale de retrait à la plus basse température. La température de la vitesse maximale de retrait pour chaque composition est indiquée dans le Tableau 20. Aucune combinaison testée ne pourra cependant être frittée en-dessous de la température de fusion du cuivre ( $1083^\circ\text{C}$ ). De façon à envisager un effet de la quantité de fritte, l'étude de l'effet de l'ajout de 5% de fritte de verre est envisagée.

Tableau 20 : Températures des vitesses maximales de retrait pour les différentes compositions testées

	Sans Ajout	1% 1109	2% 1109	1% 1099	2% 1099	1% 1891	2% 1891	1% 1460	2% 1460
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	1459°C	1326°C	1193°C	1313°C	1192°C	1210°C	1169°C	1237°C	1176°C
$\text{CaZrO}_3$	-	1319°C	1162°C	1334°C	1169°C	1256°C	1177°C	1217°C	1198°C

Les vitesses maximales de retrait restent supérieures à celle de la fusion du cuivre, ce qui semble écarter ces frittés comme potentiels agents de frittage.

### b) Atmosphère réductrice

Pour des raisons techniques, nous n'avons pas pu étudier les densifications sous atmosphère réductrice dans le dilatomètre. Aussi, elles auront lieu dans un four. Le cycle thermique appliqué sera toujours constitué d'une rampe de montée à 300°C/h jusque 1550°C, suivie d'un palier en température de 1 heure.

L'atmosphère lors du frittage peut influencer fortement un frittage avec ou sans phase liquide [93]. Elle peut influencer la température de formation de la phase liquide, la température de solidus et la formation de certains oxydes comme CuO. La formation de ceux-ci étant fonction de la pression partielle d'oxygène. L'atmosphère de frittage peut également influencer la mouillabilité du liquide formé, car en effet, une variation d'atmosphère modifie la valeur tension superficielle de l'interface liquide/vapeur.

En l'absence de données dilatométriques, la comparaison des masses volumiques apparentes et du retrait dans l'axe des pastilles constitue l'unique moyen d'analyse de la densification (Tableau 21). Après observation des données, il en ressort qu'aucune formulation de verre ne permet une amélioration de la densification plus importante que les autres. La seule exception semble être l'ajout de ASF1460 avec  $\text{CaZrO}_3$ . Avec ces seuls indicateurs, il est impossible de pouvoir tirer des conclusions quant à l'efficacité des verres testés. Leur seule distinction pourra être faite sur les valeurs que ces ajouts auront conférées aux diélectriques élaborés.

Tableau 21 : Caractéristiques des pastilles avec ajout de frittage pour densification sous atmosphère réductrice

Composition	Masse volumique apparente avant frittage	Masse volumique apparente après frittage	Retrait longitudinal
CaZrO <sub>3</sub> Sans Ajout	2,64 g.cm <sup>-3</sup>	4,35 g.cm <sup>-3</sup>	15,3%
CaZrO <sub>3</sub> 1109-2%	2,74 g.cm <sup>-3</sup>	4,27 g.cm <sup>-3</sup>	13,2%
CaZrO <sub>3</sub> 1099-2%	2,74 g.cm <sup>-3</sup>	4,326 g.cm <sup>-3</sup>	14,3%
CaZrO <sub>3</sub> 1891-2%	2,72 g.cm <sup>-3</sup>	4,28 g.cm <sup>-3</sup>	13,1%
CaZrO <sub>3</sub> 1460-2%	2,68 g.cm <sup>-3</sup>	4,63 g.cm <sup>-3</sup>	14,7%
Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub> Sans Ajout	2,63 g.cm <sup>-3</sup>	3,51 g.cm <sup>-3</sup>	9,3%
Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub> 1109-2%	2,65 g.cm <sup>-3</sup>	4,27 g.cm <sup>-3</sup>	13,9%
Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub> 1099-2%	2,63 g.cm <sup>-3</sup>	4,37 g.cm <sup>-3</sup>	15,3%
Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub> 1891-2%	2,58 g.cm <sup>-3</sup>	4,24 g.cm <sup>-3</sup>	14,2%
Ca(Zr <sub>0,8</sub> Ti <sub>0,2</sub> )O <sub>3</sub> 1460-2%	2,61 g.cm <sup>-3</sup>	4,25 g.cm <sup>-3</sup>	15,2%

### C. Mesures diélectriques

Afin d'établir l'efficacité des moyens de production de la poudre, ainsi que celles des différents ajouts de frites de verre sur les propriétés diélectriques des échantillons élaborés, ces caractéristiques ont été mesurées. Ces dernières sont fortement dépendantes de la microstructure des échantillons [94]. Les propriétés décrites le seront alors à mode de production constant et non à microstructure équivalente. Ces propriétés ont été étudiées dans une étuve chauffée à 45°C. La résistance d'isolement a été mesurée avec une tension continue de 1500V. La permittivité relative a été calculée à partir de la valeur de la capacité mesurée à la fréquence de 1kHz.

## 1. Influence de la composition chimique, étude du domaine $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Les compositions limites  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  ont des permittivités relatives différentes. Elle est d'environ 170 pour  $\text{CaTiO}_3$  [43] et 30 pour  $\text{CaZrO}_3$  [39].

Les données des échantillons de composition  $\text{CaZrO}_3$  ne peuvent être indiqués ici. Ceux-ci ont été trop fortement dégradés lors de l'étape de polissage. Leurs mauvaises propriétés mécaniques sont imputables à leur mauvaise densification.

### a) Echantillons densifiés sous air

Les propriétés calculées sont présentées dans le Tableau 22 et tracées sur la Figure 109. On constate que la permittivité relative des échantillons évolue de façon linéaire avec le ratio Zr/Ti. Les seules mesures diélectriques dans la littérature de ce système, fait par Zhou et al. [53] entre  $x=0$  et  $x=0.5$ , confirment en effet une forte dépendance entre la permittivité et la composition chimique. Cependant cette étude n'étudie pas la résistivité de ses échantillons. Les valeurs que nous avons obtenues sont comprises entre celles données par la littérature : environ 170 pour  $\text{CaTiO}_3$  et 30 pour  $\text{CaZrO}_3$ . Seule une composition ne suit pas cette tendance :  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$ . Ce point montre la nécessité d'une observation de la microstructure des échantillons. La résistivité des pastilles est très élevée et variable, de  $10^9 \Omega\cdot\text{m}$  à  $10^{12} \Omega\cdot\text{m}$ . Les échantillons réalisés sont de très bons isolants. Quant à la variation de la résistivité des échantillons, aucune tendance ne se dégage, que ce soit en fonction de la composition chimique ou de la densité relative.

Tableau 22 : Caractéristiques diélectriques des pastilles du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  après frittage sous air

Composition	Résistivité [ $\Omega\cdot\text{m}$ ]	Permittivité relative	Densité Relative
$\text{CaTiO}_3$	$10^{10}$	153	93,3%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	$10^{12}$	137	94,8%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	$10^{12}$	130	96,0%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	$10^9$	106	93,8%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	$10^9$	101	94,4%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	$10^{10}$	83	92,5%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	$10^{10}$	12	94,2%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	$10^{10}$	47	92,5%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	$10^{12}$	39	94,6%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	$10^{12}$	30	91,0%

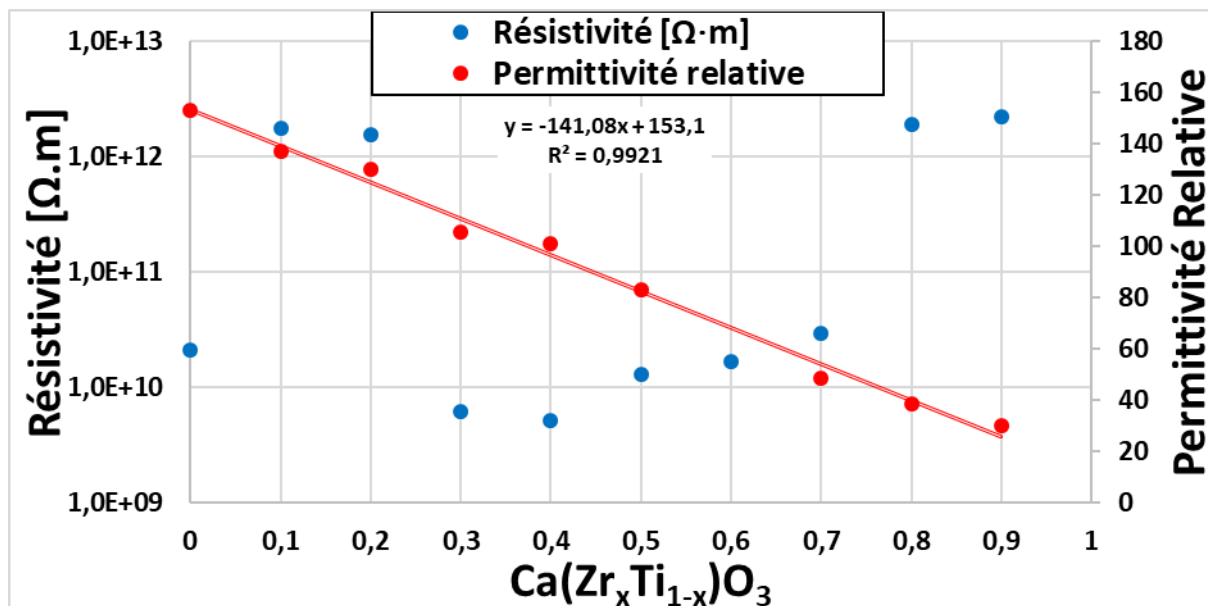


Figure 109 : Caractéristiques diélectriques des pastilles du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  après frittage sous air

#### b) Echantillons densifiés sous atmosphère réductrice

Concernant les échantillons frittés sous atmosphère réductrice, les propriétés mesurées sont présentées dans le Tableau 23 et tracées sur la Figure 110. Comme pour les pastilles frittées sous air,  $\epsilon_r$  varie en fonction de la composition. Cependant, les valeurs de résistivité des compositions riches en titane sont plus faibles que celles frittées sous air. Ceci pourrait s'expliquer par une réduction partielle du titane  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . La permittivité du matériau semble affectée. En effet, celle-ci et pour toutes les compositions est diminuée, contrairement à ce qu'on peut trouver dans la littérature [95]. Cette baisse de permittivité n'est pas directement corrélée à la densification (Tableau 23). Concernant la résistivité, comme pour les pastilles réalisées sous air, il ne semble pas y avoir de tendance qui se dégage, que ce soit en fonction de la composition chimique ou de la densité relative, hormis pour les pastilles riches en titane de composition  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$  qui présentent une résistivité plus faible.

Tableau 23 : Caractéristiques diélectriques des pastilles du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  après frittage sous atmosphère réductrice

Composition	Résistivité [ $\Omega\cdot\text{m}$ ]	Permittivité relative	Densité Relative
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1})\text{O}_3$	$10^{11}$	22	88,2%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	$10^{11}$	36	95,5%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})\text{O}_3$	$10^{10}$	39	91,9%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{O}_3$	$10^{10}$	76	95,6%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$	$10^{10}$	47	94,7%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$	$10^9$	67	87,8%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$	$10^{11}$	79	95,7%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$	$10^{11}$	127	95,2%
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3$	$10^9$	93	85,6%
$\text{CaTiO}_3$	$10^9$	99	83,1%

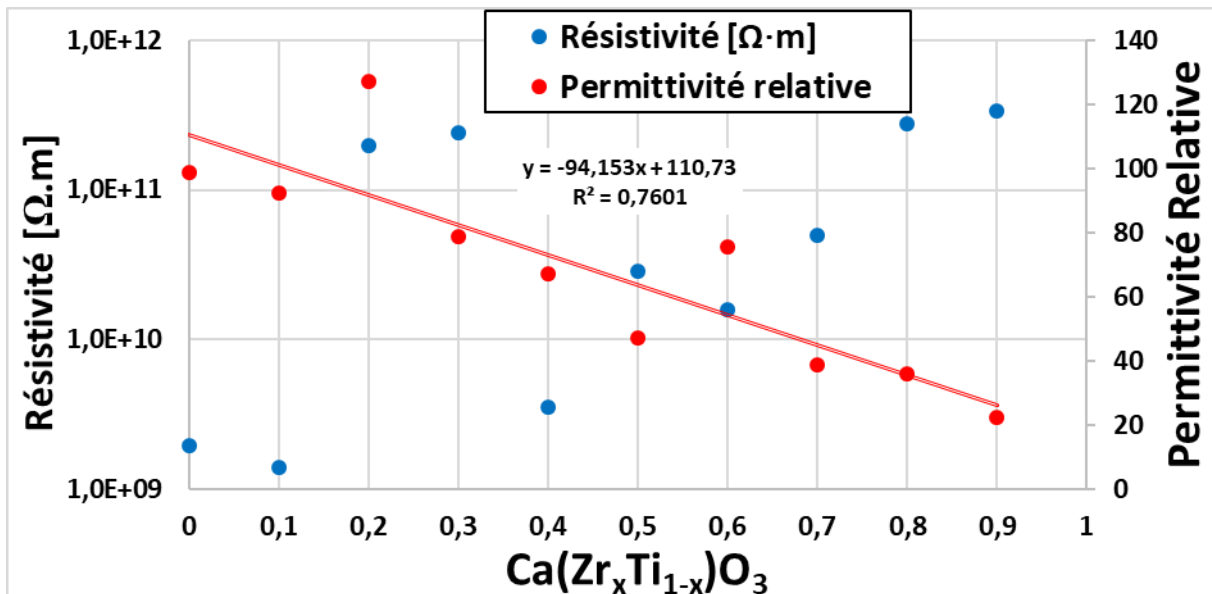


Figure 110 : Caractéristiques diélectriques des pastilles du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  après frittage sous atmosphère réductrice

On constate donc un fort effet de la composition sur les propriétés diélectriques. Même si quelques anomalies nécessitent des observations microstructurales supplémentaires.

## 2. Influence des agents de frittage utilisés

Les pastilles obtenues après ajout de fritte de verre afin de faciliter la densification ont été caractérisées diélectriquement afin de constater l'effet de celles-ci sur les propriétés. Cette étape permettra également de sélectionner les frites de verre donnant les résultats les plus



prometteurs. Les pastilles présentées ici ont été densifiées avec l'ajout de 2% de verre, et comparées avec des pastilles constituées de la même poudre mais sans ajout de verre.

**a) Echantillons densifiés sous air**

Les propriétés calculées sont présentées dans le Tableau 24. Comme lors de l'étude de l'influence du ratio Zr/Ti, les données de l'échantillon de composition  $\text{CaZrO}_3$  sans ajout ne pourra être indiqué ici pour le même problème de polissage dû à une mauvaise densification.

Tableau 24 : Caractéristiques diélectriques des pastilles avec ajout de verre après frittage sous air

Composition	Ajout	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	Permittivité relative
$\text{CaZrO}_3$	1109	$10^{10}$	39
	1099	$10^{11}$	29
	1891	$10^{10}$	24
	1460	$10^{11}$	24
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	Sans Ajout	$10^{10}$	21
	1109	$10^{12}$	41
	1099	$10^{12}$	45
	1891	$10^{12}$	41
	1460	$10^{12}$	42

On constate d'après les données que les pastilles de composition  $\text{CaZrO}_3$  présentent une résistivité et une perméabilité relative en moyenne plus basse que celles de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . La seule exception étant la pastille de  $\text{CaZrO}_3$  réalisée avec le verre 1109. Cependant le même ajout ne produit pas le même effet sur la poudre contenant 20%at de titane. On observe dans la série des compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  que la pastille sans ajout de fritte de verre est celle présentant les moins bonnes propriétés : une permittivité en moyenne deux fois plus faible que les autres pastilles avec ajout, et une résistivité inférieure de deux ordres de grandeur. Cela est corrélé à une densification moins élevée.

Ainsi, rien ne permet de conclure quant au verre permettant à la pastille d'acquérir les meilleures propriétés après densification sous air. Il semble néanmoins plus intéressant de travailler avec une composition légèrement enrichie en Ti.

**b) Echantillons densifiés sous atmosphère réductrice**

Les propriétés mesurées sont présentées dans le Tableau 25. On remarque que les résistivités et permittivités relatives des pastilles de composition  $\text{CaZrO}_3$  sont équivalentes à celles des échantillons frittés sous air. Cependant on ne rencontre plus de valeurs remarquables avec la fritte 1109. Pour les pastilles de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  la permittivité relative est très fluctuante. Ainsi, si la fritte 1460 présente une permittivité de 130, la fritte 1099 présente un  $\epsilon_r$  3 fois moindre. On remarque également une grande différence avec les valeurs de résistivité

pour les compositions  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  : elles sont inférieures à celles obtenues après frittage sous air. Ces variations de valeurs sont explicables par l'influence de l'atmosphère de frittage sur les échantillons via la réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . La stagnation des valeurs de résistivités des échantillons obtenues avec les frites 1099 et 1109, avec les différentes atmosphères de frittage et pour les deux compositions testées, semble indiquer que ces agents de frittage sont les plus prometteurs pour permettre une densification sous atmosphère réductrice.

Tableau 25: Caractéristiques diélectriques des pastilles avec ajout de verre après frittage sous atmosphère réductrice

Composition	Ajout	Résistivité [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	Permittivité relative	Masse volumique apparente après frittage
$\text{CaZrO}_3$	Sans Ajout	$10^{10}$	24	$4,35 \text{ g.cm}^{-3}$
	1109	$10^{10}$	18	$4,27 \text{ g.cm}^{-3}$
	1099	$10^9$	20	$4,33 \text{ g.cm}^{-3}$
	1891	$10^{11}$	13	$4,28 \text{ g.cm}^{-3}$
	1460	$10^8$	24	$4,63 \text{ g.cm}^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$	Sans Ajout	$10^7$	31	$3,51 \text{ g.cm}^{-3}$
	1109	$10^{11}$	41	$4,27 \text{ g.cm}^{-3}$
	1099	$10^{12}$	39	$4,37 \text{ g.cm}^{-3}$
	1891	$10^{11}$	84	$4,24 \text{ g.cm}^{-3}$
	1460	$10^9$	130	$4,25 \text{ g.cm}^{-3}$

Là aussi une formulation légèrement enrichie en titane ( $x=0.2$ ) semble permettre l'obtention de meilleures propriétés après densification sous atmosphère réductrice.

### 3. Echantillons élaboré par Flash combustion

Les pastilles obtenues sont testées afin de pouvoir comparer les poudres produites par flash combustion à celles produites par voie solide du point de vue des propriétés diélectriques.

#### a) Echantillons densifiés sous air

Les propriétés calculées sont présentées dans le Tableau 26. On constate que les valeurs de permittivité sont équivalentes aux mêmes compositions obtenues par la voie solide. Elles sont beaucoup plus importantes pour  $\text{CaTiO}_3$  et diminuent avec l'accroissement de la teneur en zirconium. Concernant la résistance d'isolement, celle-ci est fortement liée à la densité relative des pastilles : pour  $\text{CaTiO}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$  qui sont bien densifiées, elle est élevée ( $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ ), mais descend à  $10^9 \Omega \cdot \text{m}$  pour la composition intermédiaire  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  qui est beaucoup moins dense.

Tableau 26 : Caractéristiques diélectriques des pastilles de flash après frittage sous air

Composition	Résistivité [ $\Omega \cdot m$ ]	Permittivité relative	Densité Relative
CaTiO <sub>3</sub>	10 <sup>12</sup>	166	90,6%
Ca(Zr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub>	10 <sup>9</sup>	79	75,0%
CaZrO <sub>3</sub>	10 <sup>12</sup>	41	95,1%

Les poudres obtenues par flash permettent l'obtention de pastilles avec de bonne permittivité. Quant à la résistivité, celle-ci est bonne aux compositions limites. Une étude comparative serait à refaire avec des pastilles pleinement densifiées.

**b) Echantillons densifiés sous atmosphère réductrice**

Les propriétés calculées sont présentées dans le Tableau 27. On constate que la permittivité de CaTiO<sub>3</sub> est équivalente à celle obtenue sous air. Pour les compositions Ca(Zr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub>, la permittivité diminue fortement : presque 30% . Cela est une observation contraire à ce qu'observé avec la voie solide où les compositions riches en zirconium conservaient leur permittivité, mais que celles riches en titane la voyaient diminuer.

Tableau 27 : Caractéristiques diélectriques des pastilles de flash après frittage sous atmosphère réductrice

Composition	Résistivité [ $\Omega \cdot m$ ]	Permittivité relative	Densité Relative
CaZrO <sub>3</sub>	10 <sup>12</sup>	28	93,2%
Ca(Zr <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> )O <sub>3</sub>	10 <sup>8</sup>	47	67,0%
CaTiO <sub>3</sub>	10 <sup>2</sup>	171	88,0%

Concernant la résistivité, celle-ci diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en titane, confortant le fait de travailler avec peu de Ti. En effet, alors que le CaZrO<sub>3</sub> conserve une résistivité de 10<sup>12</sup>  $\Omega \cdot m$ , le Ca(Zr<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub> perd un ordre de grandeur et tombe à 10<sup>8</sup>  $\Omega \cdot m$ . Quant à CaTiO<sub>3</sub>, il a perdu son caractère isolant avec une résistivité de 10<sup>2</sup>  $\Omega \cdot m$ . Ce phénomène est plus marqué avec les poudres synthétisées par " flash-combustion".

## **D. Conclusion**

Les essais de densification des poudres ont permis de déterminer l'influence de plusieurs paramètres sur le frittage des compositions du domaine  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . En premier lieu le type de distribution granulométrique et la présence ou non d'agglomérats dans la poudre. Nous avons également mis en évidence que le type de broyage (Dyno-mill) favorise la formation de matériaux à plus basse température, propriété qui semble corrélée à la forte proportion d'agglomérats dans les poudres produites ainsi. Des analyses microstructurales sont cependant nécessaires afin de pouvoir pleinement conclure quant à l'effet des agglomérats sur la densification de ces pastilles par rapport aux autres, ainsi que sur leurs porosités.

Concernant l'influence du ratio  $\text{Zr}/\text{Ti}$  sur la densification, celui-ci montre des différences. La composition  $\text{CaZrO}_3$  semble toujours se densifier plus difficilement. Les compositions intermédiaires montrent une densification plus aisée pour  $x=0.8$ .

Le procédé de fabrication par flash combustion impacte également les phénomènes de densification. Cette étude étant que partielle elle reste à compléter.

Sous une atmosphère réductrice les études de densification montrent que cette fois ci  $\text{CaTiO}_3$  en plus de  $\text{CaZrO}_3$  a du mal à densifier. Les compositions intermédiaires semblent moins impactées.

Concernant les agents de frittage, leur ajout a un impact fort sur la cinétique du frittage. Cependant les différences de composition des ajouts testés n'ont pas une influence marquée sur les températures de densification.

On observe que le ratio  $\text{Zr}/\text{Ti}$  influence fortement les propriétés des pastilles. Il semble plus intéressant de travailler avec des formulations riches en  $\text{Zr}$  avec un léger ajout de Titane. La densité relative influence quant à elle la résistivité. Cette dernière valeur peut également être influencé par la teneur en titane si la densification a lieu sous une atmosphère réductrice.

Concernant les frites de verres utilisées pour la densification, si elles permettent effectivement d'obtenir des pastilles plus denses, aucune ne permet d'obtenir des températures de densification compatible avec le Cuivre ou l'argent, que ce soit après densification sous air ou sous atmosphère réductrice. Ce point restera donc à approfondir.

# VI. Conclusion Générale

Ce travail est dédié à l'étude du domaine de composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  dans l'optique d'une application pour les condensateurs multicouches à armatures en métaux non nobles, idéalement au cuivre. Cette étude a fait l'objet de nombreuses investigations en termes de synthèse. Notamment dans l'optimisation de la formation de ces pérovskites par la voie solide et par procédé rapide de synthèse, dit de "flash combustion". Les différences de densification des poudres produites ont été analysées. L'influence sur les propriétés diélectriques, pour des échantillons frittés sous différentes atmosphères, a été caractérisé.

Concernant la synthèse classique par voie solide, celle-ci a fait l'objet d'une optimisation de la dispersion des précurseurs en regardant particulièrement le comportement rhéologique de la barbotine de mélangeage-broyage. Nous avons, dans un premier temps, regardé l'efficacité de la dispersion par répulsion électrostatique des précurseurs. Trois compositions ont été testées à partir des précurseurs suivants :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  et  $\text{CaZrO}_3$ . Les paramètres pris en compte furent le pH (valeur de 8 ou 10,5) et la charge en masse de poudre des barbotines (30%*m*, 40%*m*, 50%*m*). L'évolution des valeurs du potentiel  $\zeta$  de ces poudres en fonction du pH a été définies. D'après ces mesures, les potentiels  $\zeta$  de ces trois poudres sont fortement négatifs aux pH basiques. Ce qui laisse la possibilité d'obtenir des barbotines défloculées dans ces conditions de pH. On remarque, en effet, que l'augmentation du pH permet de faire baisser la viscosité des barbotines. Sans surprise, la baisse du pourcentage massique de la poudre dans la barbotine fait évoluer la viscosité dans le même sens. Cependant, l'optimisation de la dispersion électrostatique ne permet pas de modifier suffisamment le comportement rhéologique des barbotines. Celui-ci reste rhéoépaississant, ce qui est un problème dans l'optique de broyer les barbotines dans un broyeur fortement énergétique comme le Dyno-mill. Cela pourrait obstruer le broyeur au sein de la chambre de broyage. La seconde solution envisagée pour obtenir une barbotine de faible viscosité, quel que soit le gradient de cisaillement, est l'utilisation d'un dispersant stérique. Nous avons utilisé ici le Dolapix CA. Ce dispersant fut testé sur des barbotines de précurseurs en vue de la formation des phases  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (avec  $x = 0 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,8$  et 1). Son efficacité est évidente, et ce peu importe la composition testée. L'ajout de 0,02 à 0,04%*m* de dispersant sec permet une réduction drastique de la viscosité sur l'ensemble du domaine de gradient de cisaillement testé. L'ensemble des barbotines de l'étude seront dispersées à l'aide de Dolapix CA.

Plusieurs moyens de mélangeage-broyage des barbotines ont été étudiés : l'attriteur de laboratoire, le Dyno-mill type kdl et le mortier agate. L'énergie de broyage mise en œuvre avec le Dyno-mill permet une augmentation de la surface spécifique dès le début du broyage. Ce qui est signe d'une réduction de la taille des grains efficace. L'étude du chamottage des poudres a permis de comparer les températures d'obtention des phases en fonction du ratio Zr/Ti et du mode de broyage utilisé. Concernant l'influence de la composition chimique, on remarque que les compositions du centre de la ligne  $\text{CaTiO}_3/\text{CaZrO}_3$  nécessitent une température de chamottage plus élevée. En effet, après un même broyage des précurseurs,  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{CaTiO}_3$  sont formées après un chamottage à  $1000^\circ\text{C}$ . Les autres formulations sur cette même ligne  $\text{CaTiO}_3/\text{CaZrO}_3$  le sont après un chamottage à  $1300^\circ\text{C}$  voire plus. Il semble également que nous formons d'abord un mélange de phase  $\text{CaTiO}_3/\text{CaZrO}_3$  avant de mener à la solution solide  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .

Concernant l'influence du moyen de broyage-mélangeage utilisé, c'est le Dyno-mill, plus énergétique, qui permet les températures de chamottage les plus basses, suivies par l'attriteur.

Le second moyen d'élaboration des poudres étudié est la flash combustion. Le premier paramètre testé est le combustible nécessaire pour les synthèses de la phase  $\text{CaZrO}_3$ . Les combustibles envisagés dans ce manuscrit sont l'urée, la  $\beta$ -alanine, l'acide citrique et la glycine. La richesse choisie pour l'ensemble des tests est de 1, car elle est celle qui permet le dégagement de chaleur le plus important. La glycine fut finalement retenue, car en plus de produire une poudre pure et avec une taille de grain très fine (comme la  $\beta$ -alanine), la poudre de ce combustible mène à une meilleure densification. Cependant, les poudres produites avec l'acide citrique et l'urée ne sont pas pures et nécessitent un chamottage supplémentaire à  $900^\circ\text{C}$  pour former la phase souhaitée. De plus, elles densifient mal, surtout les poudres issues de la combustion avec l'urée qui ne présente pas de retrait lors du frittage.

La seconde étape de cette partie d'étude fut de déterminer quelle source de titane permet d'obtenir la poudre la plus pure. Trois sources furent testées : le  $\text{TiO}_2$  anatase en poudre, le butoxyde de titane et le nitrate de titanyle synthétisé avec le butoxyde de titane.

L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  anatase s'est révélée dangereuse pour la synthèse de  $\text{CaTiO}_3$ , la réaction s'emballe. Ce résultat étant parfaitement reproductible, l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  anatase n'est pas retenue. L'utilisation du butoxyde de titane ne permet d'obtenir une poudre pure qu'après chamottage. Avant ceci, la phase pérovskite est présente mais minoritaire. L'utilisation du

nitrate de titanyle a permis l'obtention d'une phase pure. Seule reste une impureté de  $\text{CaCO}_3$  qui semble disparaître après chamottage.

Toutes les poudres produites ont ensuite été pastillées afin d'analyser leurs densifications. Plusieurs paramètres furent étudiés : la composition chimique des pastilles, le mode de production de la poudre utilisée pour les fabriquer, ainsi que l'atmosphère de frittage (sous air ou sous atmosphère réductrice). Suite à cela, certaines compositions seront mélangées à différentes frites de verres afin d'observer l'impact sur la densification. L'influence de la composition chimique pour un frittage sous air a été étudiée avec les poudres produites à l'attriteur. La composition  $\text{CaZrO}_3$  semble mal se densifier, tandis que  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  paraît plus facile à fritter, et ce en point de vue du retrait maximal de la densification, ou de la température de la vitesse maximale de retrait.

Concernant le frittage sous atmosphère réductrice, on constate que les compositions du bord du domaine de composition ont un peu plus de mal à se densifier. Concernant le mode de production, nous observons que les poudres produites par le Dyno-mill, bien que très riches en agglomérats, sont celles qui permettent l'obtention de la meilleure densification. En ce qui concerne les poudres fabriquées par "flash combustion", celles-ci se densifient plus aisément si leur composition est sur le bord du domaine de composition, et ce quelle que soit l'atmosphère de frittage. Il est à noter que la composition  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$ , donc au centre du domaine, semble très difficile à densifier. Ce comportement est à l'opposé de ceux des poudres obtenues par la voie solide, peut-être lié à la granulométrie différente favorisant d'autres modes de diffusion qui ne favorisent pas la densification. Une optimisation du cycle thermique de frittage serait donc à étudier.

L'étude de l'ajout de fritte de verre pour favoriser la densification fut menée avec deux compositions :  $\text{CaZrO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ . Quatre frites industrielles furent comparées :  $\text{BiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (ASF1109),  $\text{BiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (avec différentes proportions, ASF1099),  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (ASF1891) et  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (ASF1460). Chacun a permis une forte diminution de la température de la vitesse maximale de retrait, et ce pour les deux compositions de céramiques testées. A deux pourcents massiques d'ajout, il semble que la fritte la plus efficace pour  $\text{CaZrO}_3$  est ASF1109 et pour  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$  c'est ASF1891. Cependant, aucune densification n'a lieu en-dessous de la température de fusion du cuivre, aussi des tests avec 5% de verre seraient intéressants. Un frittage sous atmosphère réductrice des pastilles ne semble pas modifier le frittage.

L'ensemble des pastilles ainsi obtenues par ces différentes méthodes a été caractérisé diélectriquement. On observe l'influence du ratio Zr/Ti sur la permittivité des pastilles, ainsi que l'influence de la densité relative des pastilles sur leur résistivité. Le frittage sous atmosphère réductrice ne semble pas avoir affecté la résistivité des pastilles mais a entraîné une légère baisse de la permittivité des pastilles riches en titane. Néanmoins les microstructures de ces pastilles devront être étudiées afin de pouvoir conclure quant aux propriétés intrinsèques de ces compositions. Les résultats obtenus avec les poudres de flash sont similaires à ceux des pastilles obtenues à l'attriteur. Cependant, pour le frittage sous atmosphère réductrice, les tendances sont très différentes : la permittivité de l'échantillon riche en titane ne diminue pas, contrairement à ceux riches en zirconium. Mais la résistivité s'effondre avec l'augmentation de la teneur en titane.



# Annexe : Méthodes d'analyse

## A. Caractérisation des poudres

### 1. Surface spécifique BET

La surface spécifique d'une poudre peut être déterminée par une méthode d'adsorption de gaz selon la théorie BET de Brunauer, Emmett et Teller <sup>(96)</sup>. L'analyseur utilisé est un Tristar II de la marque Micromeritics [Figure 111].

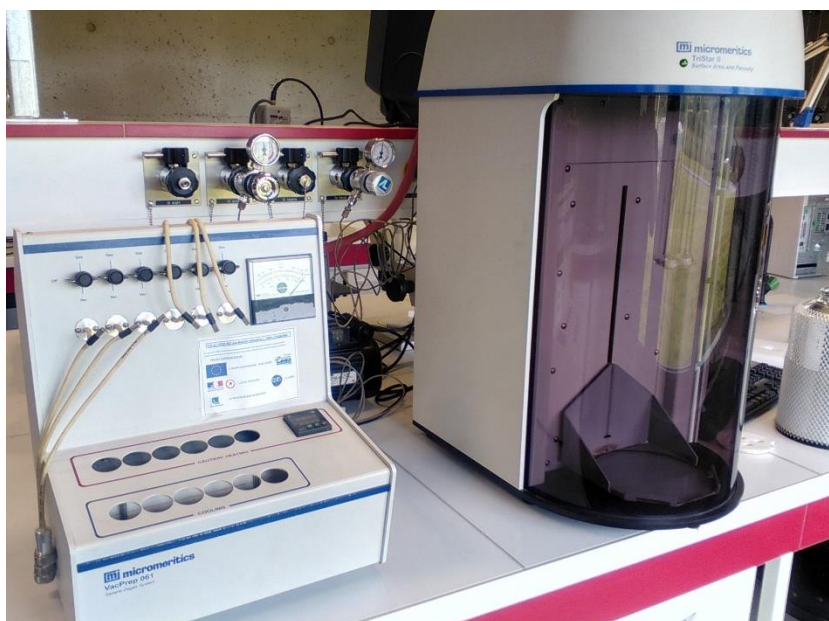


Figure 111 : dégazeur VacPrep 061 (gauche) et analyseur de surface spécifique Tristar II (droite)

La méthode consiste à faire passer une quantité connue d'adsorbat, l'azote, mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable, l'hélium, au travers d'un adsorbant préalablement dégazé à l'aide du dégazeur VacPrep 061 de Micromeritics [Figure 111]. L'échantillon est balayé d'une façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. On mesure les variations de concentration en azote à la sortie de l'échantillon par un système de conductivité thermique. La cellule échantillon est tout d'abord immergée dans l'azote liquide. Ainsi refroidi, l'échantillon adsorbe l'azote et diminue la concentration de celui-ci dans l'effluent. Après réchauffement à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant alors la concentration de ce gaz dans l'effluent. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume  $V_a$  adsorbé puis désorbé par l'échantillon, puis calcule la surface  $S$  de l'échantillon selon la théorie BET.

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

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

où  $V_a$  est le volume total de gaz adsorbé à la pression  $P$ ,  $V_m$  est le volume de gaz adsorbé sous forme de mono couche,  $P_s$  est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption et  $C$  est une constante relative à l'énergie adsorption. Généralement  $C$  est très supérieur à 1 et  $P/P_s$

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

est supérieur à  $1/C$ , alors l'équation se simplifie :

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

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

connaissant  $s$  la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $\tilde{V}$  le volume molaire du gaz dans les conditions normales. La surface spécifique  $s$  s'exprime en  $m^2/g$  d'échantillon.

## 2. La granulométrie laser :

L'analyse granulométrique des poudres est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Horiba LA-950 [Figure 112]. La détermination de la répartition granulométrique repose sur le principe de la diffusion de la lumière par des particules en suspension dans un liquide. L'appareil utilisé est équipé d'un faisceau laser collimaté sur les grains de poudre mis en suspension dans un fluide (ici de l'eau). Le signal



Figure 112 : Granulomètre Laser Horiba LA-950

diffusé est recueilli, après focalisation par des lentilles de Fourier, sur un détecteur. Le calcul utilise le modèle de Fraunhofer, qui ne prend pas en compte les indices optiques des poudres mesurées et considère les particules de forme sphérique, ce qui est rarement le cas, mais constitue une approximation généralement acceptable.

## **B. Caractérisation des barbotines**

### **1. Comportement rhéologique**

Le comportement rhéologique des barbotines est l'évolution de l'écoulement de la barbotine caractérisé par sa contrainte de cisaillement  $\tau$  en fonction d'un gradient de cisaillement imposé  $D$ . Les rhéogrammes, i.e. les courbes d'écoulement  $\tau = f(D)$ , sont mesurés par le rhéomètre Anton Paar RheolabQC [Figure 113]. La cellule de mesure utilisée est du type cylindres coaxiaux. Le cylindre cuve est fixe et l'autre cylindre est un plongeur mobile de même axe vertical dont on peut faire varier la vitesse de rotation. Dans l'espace annulaire, la barbotine est entraînée par le plongeur et retenue par la cuve. Conformément au principe de non-glissement au niveau des parois, la barbotine en contact avec le plongeur possède la même vitesse que celui-ci, et celle en contact avec la cuve (qui subit un effort angulaire bien défini en fonction de la vitesse du plongeur et de la viscosité du fluide) a une vitesse nulle. La barbotine est donc soumise à un gradient de cisaillement qui dépend de la vitesse de rotation du plongeur. La contrainte de cisaillement est automatiquement calculée à partir de la mesure du couple résistant qu'exerce la barbotine sur le plongeur.



Figure 113 : Rhéomètre Anton Paar RheolabQC avec cellule de mesure

La viscosité  $\eta$  est définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de cisaillement :

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$
. Elle s'exprime en Pa.s et plus traditionnellement en Poise, 1Pa.s = 10P. Les graphes peuvent être présentés sous les formes  $\tau = f(D)$  ou  $\eta = f(D)$ .

Le plongeur utilisé est le CC27/S.

### **2. Zétamétrie électrophorétique**

Pour une particule en suspension dans un milieu liquide, le potentiel zêta  $\zeta$  est le potentiel vu au niveau de la couche diffuse. C'est donc la différence de potentiel entre la surface de la particule et le plan extérieur d'Helmutz PEH, aussi appelé plan de cisaillement. Les mesures ont été effectuées avec un zetamètre ZetaPals Brookhaven [Figure 114] couplé avec un pHmètre afin d'étudier la variation de  $\zeta$  avec le pH du milieu.

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

vitesse v. On en déduit la mobilité électrophorétique u de la particule :  $u = \frac{v}{E}$  exprimée en  $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ . Pratiquement, la vitesse des particules est déterminée par effet Doppler, à l'aide d'un Laser. On remonte ensuite au potentiel zêta par la formule de Henry<sup>97</sup>:

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

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

Les mesures par électrophorèse de  $\zeta$  nécessitent d'être dans des conditions diluées. La charge en solide doit être inférieure à 1g/l, ce qui est loin des conditions de travail lors du mélangeage/broyage. Mais il est admis que le



Figure 114 : Zétamètre ZetaPals avec cellule de mesure

potentiel zêta, qui dépend entre autres du pH, de la force ionique, d'éventuels surfactants, etc., ne dépend pas de la charge en solide. Il existe d'autres techniques de détermination de  $\zeta$  comme l'acoustophorèse et la mesure du potentiel d'écoulement qui permettent de travailler avec des concentrations solides supérieures. Le potentiel zêta est exprimé en mV, l'incertitude de mesure est de  $\pm 5$  mV.

## C. Caractérisations thermiques

### 1. Dilatométrie

La dilatométrie permet de suivre la dilatation et le retrait d'un échantillon en fonction de la température et du temps. On note  $\Delta x$  le retrait selon une dimension de l'échantillon, et  $d(\Delta x)/dt$  est la vitesse de retrait. La dilatométrie permet de déterminer les températures de début de retrait, de vitesse de retrait maximum, d'apparition éventuelle de porosité secondaire. Elle permet donc d'adapter le cycle de frittage en fonction de la réactivité de la poudre. Il est possible

aussi de travailler à vitesse de frittage contrôlée. On regarde alors l'évolution du profil de température afin de garder une vitesse de retrait constante.

Le dilatomètre utilisé est un appareil Setaram SETSYS Evolution TMA [Figure 115] permettant de travailler jusqu'à 1750°C, sous atmosphère contrôlée. En pratique, un palpeur vertical (tige en alumine) est maintenu en contact avec l'échantillon posé sur un support également en alumine, le tout se trouvant à l'intérieur d'un four. Des feuilles de platine seront utilisées pour isoler l'échantillon de l'alumine, afin de prévenir tout risque de collage. Une petite pression doit être appliquée pour que le palpeur reste en contact avec l'échantillon, quel que soit le retrait. Sont couplés au palpeur un capteur de position et un système permettant d'appliquer, au cours de l'analyse, un poids constant. En pratique, on travaille avec un poids appliqué sur le palpeur correspondant à une masse de 5g. Afin d'éliminer l'effet de la dilatation du palpeur et de la tige

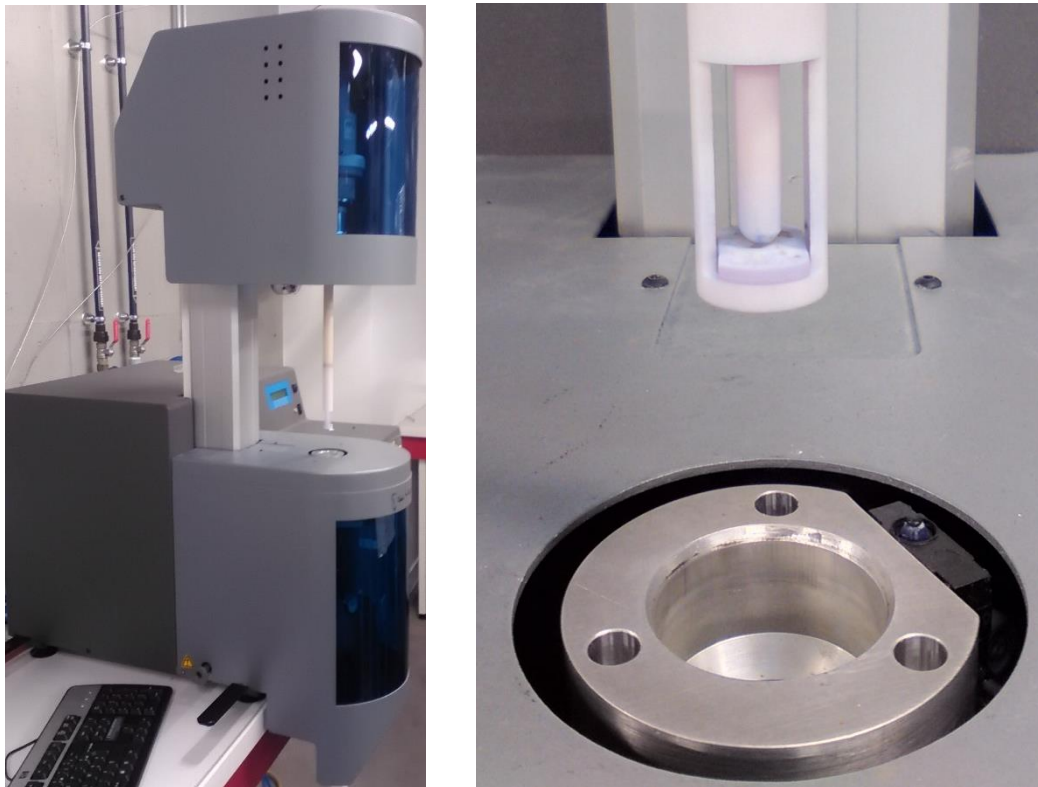


Figure 115 : Dilatomètre (gauche) et palpeur (droite)

alumine qui soutient le support échantillon, il faut soustraire une analyse «blanc», réalisée sans échantillon et enregistrée dans les mêmes conditions de vitesse de montée en température et d'atmosphère.

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



Figure 116 : TG-DTA92 de Setaram

## 2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), effectuée avec le TG-DTA92 de Setaram® [Figure 116], consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Certaines réactions peuvent ainsi être pistées comme des pertes de H<sub>2</sub>O liée, les décarbonatations, les réductions qui entraînent des pertes de masse ou alors des réactions d'oxydations qui entraînent des gains de masse. En principe, l'échantillon est placé dans un creuset à l'intérieur d'un four et ce creuset est relié à une microbalance. L'appareil utilisé possède une microbalance électronique à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts. Le fléau est asservi à une position constante par un système optoélectronique.

## 3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure les variations de flux thermique entre une référence et un échantillon, en fonction de la température ou du temps. Après calibration de l'appareil, le flux thermique peut être traduit en termes d'enthalpie. Les réactions endothermiques et exothermiques vont absorber ou libérer de l'énergie, ce qui va changer le flux de chaleur par rapport à la référence inerte. Cette variation de température est enregistrée avec des thermocouples au niveau du creuset de référence et du creuset échantillon. Les mesures réalisées au cours de cette thèse l'ont été avec une Setaram DSC 131 [Figure 117].



Figure 117 : DSC Setaram 131

## D. Caractérisations structurales et microstructurales des céramiques

### 1. Densité

La densité des échantillons solides est déterminée par pesée sur une balance de précision et par mesure du volume à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de la marque Micromeritics® [Figure 118]. Le volume est déterminé en mesurant la variation de pression d'hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon et la chambre d'expansion. En utilisant l'hélium, on atteint par cette mesure la densité squelettique de la céramique quand celle-ci présente de la porosité ouverte.



Figure 118 : Pycnomètre à Hélium

L'appareil peut mesurer un volume  $V$  allant jusqu'à 12  $\text{cm}^3$ , avec une précision de  $\pm 0,01\%$  du volume de la chambre échantillon soit  $\pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ , celle de la pesée  $M$  est de  $\pm 2,10^{-4} \text{ g}$ . On en déduit une précision sur la densité  $D = M/V$  de  $\pm 8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , dans le cas typique de pastilles de masse environ 4g et de volume 0,8  $\text{cm}^3$ . Le volume est en fait mesuré selon un cycle de 5 à 10 analyses. Il en résulte une dispersion typique d'écart type  $\sigma = 3 \cdot 10^{-3}$ , ce qui est en accord avec la précision sur  $D$  à  $\pm 3\sigma$ , donc on a  $D$  à  $\pm 0,01$ .

### 2. Analyse radiocristallographique par diffraction X

La diffraction des rayons X a pour rôle d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. Cela permettra en particulier de vérifier la présence de phases secondaires et d'analyser les structures cristallines. Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle  $2\theta$ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle  $2\theta$  est donc caractéristique, et de la structure cristalline d'un matériau.

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



Figure 119 : Diffractomètre Inel Exquinoxe 3000

Le diffractomètre utilisé est un Inel Equinoxe 3000 équipé d'un tube à anticathode de cuivre [Figure 119]. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 30 kV l'anticathode de cuivre par des électrons. Le cuivre excité émet des rayonnements «  $K_{\alpha}$  » et «  $K_{\beta}$  » par retombées des électrons du cuivre des couches L et M sur la couche K. On utilise la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0.15406$  nm, la raie  $K_{\alpha 2}$  peut être supprimée du diagramme par traitement mathématique et la raie  $K_{\beta}$  est absorbée par un filtre nickel. L'intensité des rayons diffractés est mesurée simultanément sur l'ensemble de la plage de mesure à l'aide d'un détecteur banane. Il s'agit d'un détecteur à flux gazeux argon-éthane avec un pas de mesure d'environ  $0,03^{\circ}$ . La mesure est effectuée sans mouvement du tube et du détecteur.

### **3. Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse X (EDS)**

Les analyses MEB ont pour objectif de contrôler la granulométrie et la morphologie des poudres, ainsi que la topographie des pastilles frittées. L'observation des images issues des électrons secondaires permettant une bonne vision topologie, et des électrons rétrodiffusés



permettant une analyse du contraste chimique, permettent une bonne analyse de l'échantillon. Les analyses EDS (cartographies et pointés) ont pour objectif de contrôler les compositions locales des échantillons.

Le principe du microscope électronique à balayage, MEB, s'appuie sur les interactions électrons-matière : un canon à électrons bombarde le matériau à observer et celui-ci réagit en réémettant des signaux récapitulés sur la Figure 121 a [98]. Ces signaux sont captés par différents

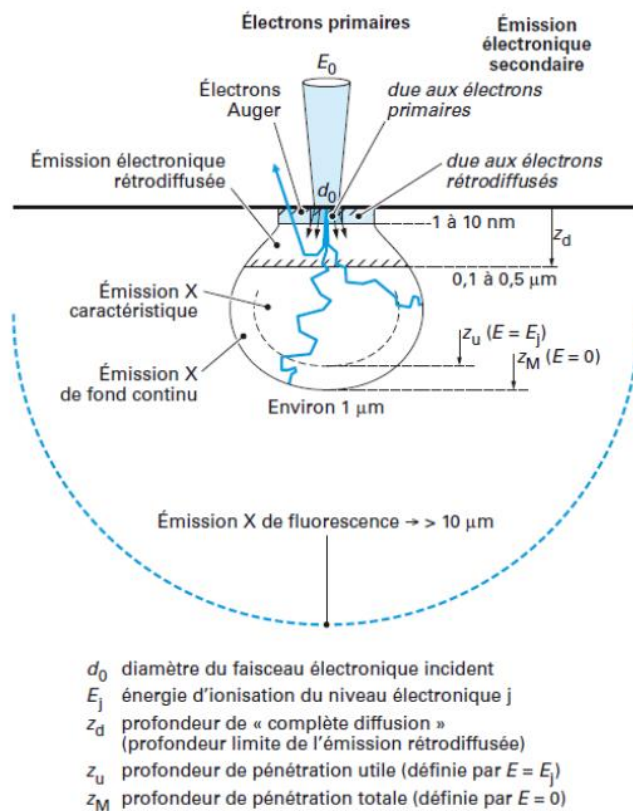


Figure 121 a : Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et des signaux émis par le matériau



Figure 121 b : MEB Hitachi S-3400N avec analyseur EDS Thermofisher

détecteurs et peuvent être interprétés pour l'obtention d'une image ou l'analyse chimique.

Le MEB utilisé est un Hitachi S-3400N 340504-08 à filament de tungstène, avec un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés, un système de micro-analyse des rayons X (EDS) de marque Thermofisher [Figure 121 b].

### a) L'imagerie

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire ayant subi un choc élastique avec un ou des atomes de l'échantillon. Ils sont sensibles au Z des éléments rencontrés, ainsi ils sont utiles afin d'observer les contrastes chimiques des échantillons. Cependant ils sont moins efficaces que les électrons secondaires pour une observation topographique.

L'image de la surface des échantillons est reconstituée grâce à la détection des électrons secondaires. Ce sont des électrons constituant la matière analysée qui se retrouvent arrachés par un électron primaire. De ce fait, ils sont beaucoup moins énergétiques que les électrons secondaires. Leur faible énergie fait qu'ils ont plus de mal à s'extraire de l'échantillon. Ainsi les irrégularités de surface de l'échantillon sont très visibles. Ils permettent d'obtenir des images différentes et souvent complémentaires de la surface étudiée. Ils fournissent une image contrastée caractéristique de la topographie de l'échantillon et permettent d'atteindre des régions tels les creux de la surface.

#### **b) Analyse chimique EDS**

L'analyse chimique EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) utilise les rayons X émis par le matériau lors des transitions électroniques internes de désexcitation. Ces rayons X ont des énergies caractéristiques des éléments en présence dans le matériau, ce qui permet l'analyse qualitative. L'intensité du rayonnement X proportionnel à la quantité d'atomes présents dans le matériau permet après étalonnage l'analyse quantitative. L'incertitude de mesure est difficilement estimable, elle dépend entre autres des éléments à quantifier, des réglages de l'appareil comme le temps mort. Elle ne pourra être évaluée qu'à partir de plusieurs analyses. Grâce au logiciel qui interface le MEB, l'analyse peut être effectuée de façon semi-quantitative, globalement sur toute la surface de l'échantillon observé en mode image, le long d'une ligne définie, ou sur une zone pointée sur l'image. Une cartographie en éléments est également faisable.

Pour les analyses, on choisit le pic d'énergie le plus intense des éléments que l'on veut mesurer. Cependant il est possible que certaines fenêtres d'énergie se chevauchent en partie. Il faudra alors choisir d'autres pics moins intenses mais plus isolés. Le chevauchement des pics d'énergie amène des incertitudes lors de la quantification et rend impossible la détection de certains éléments quand ils sont en très faibles quantités.

#### **4. Spectroscopie infrarouge**

En plus de l'EDS, un second type d'analyse chimique sera utilisé pour les échantillons en relation avec la flash-combustion. Il s'agit de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FITR) par absorption. L'appareil utilisé est un spectromètre Nicolet équipé d'un détecteur MCT et mesure entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , soit dans l'infra-rouge moyen. Cette méthode a pour objectif de déterminer les molécules émises par l'échantillon. Le principe de la

spectroscopie par absorption est que les liaisons atomiques des molécules possèdent des fréquences de vibration spécifiques. En envoyant un faisceau, les longueurs d'onde permettant de faire vibrer ces liaisons seront absorbées. Les pics d'absorption ainsi mesurés permettent de déterminer les molécules.

## **E. Caractérisation des propriétés diélectriques**



Figure 122 : Enceinte climatique

La résistivité électrique est calculée à partir de la mesure de la résistance d'isolement  $R_i$  par la formule  $\rho = RiS/e$  où  $S$  et  $e$  représentent respectivement la surface métallisée et l'épaisseur de l'échantillon. La métallisation s'effectue des deux côtés de la pastille à l'aide d'une encre métallique à base d'argent.

Les mesures seront effectuées (sauf mention spéciale) sous un gradient de tension de  $1V/\mu m$ . Celles-ci sont réalisées dans une enceinte climatique SECASI SLH100/70® [Figure 122] conçue pour la réalisation d'essais en température et humidité contrôlées. Les mesures sont notées après stabilisation de la valeur indiquée par l'appareil. La résistance d'isolement a aussi été étudiée en fonction de la température et de l'hygrométrie. L'ensemble de la préparation des échantillons sera décrit au chapitre concernant la sensibilité à l'hygrométrie.

Les valeurs des capacités à mesurer pouvant être de l'ordre du picofarad, chaque partie du montage a été optimisée afin de permettre une telle mesure. Le porte échantillon est constitué de deux cylindres en inox.

Le but étant d'étudier l'évolution des propriétés dans des conditions données, température, hygrométrie, l'ensemble du montage est placé dans une enceinte permettant de réguler la température et l'humidité. La régulation en température est réalisée par un circuit de production thermique. L'humidité est régulée par un humidificateur produisant de la vapeur. Le séchage est assuré par une batterie froide.



Figure 123 : solartron Modulab XM MTS

Les mesures de capacités, pertes et résistivité sont effectuées à l'aide SOLARTRON MODULAB XM MTS [Figure 123] et est interfacé avec le logiciel XM-studio software. Cet appareil émet en courant continu et en courant alternatif et

mesure le courant et la tension de réponse. En courant alternatif, il est possible de faire varier la fréquence au long de la mesure, permettant de réaliser des spectroscopies d'impédances des pastilles de diélectriques analysés. Il est possible d'effectuer des mesures de  $10^5$  Hz à  $10^{-3}$  Hz, quant à la plage de mesure en température, celle-ci est limitée entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+60^{\circ}\text{C}$  environ.

Le mégohmmètre utilisé pour la mesure des résistances d'isolement est un M1500P de marque Sefelec. Le pont RLC utilisé pour la mesure des capacités est un pm6306 de marque Fluke.



# VII. Bibliographie

- 
- <sup>1</sup> : H.Kishi, Y.Mizuno, H. Chazono «Base metal electrode multilayer ceramic capacitor : past, present and future perspectives» Japanese journal of applied physics, Vol 42, 2003, 1-15
- <sup>2</sup> : [www.murata.com/en-sg/products/info/capacitor/mlcc/2018/0607](http://www.murata.com/en-sg/products/info/capacitor/mlcc/2018/0607)
- <sup>3</sup> : J.M. Haussonne « Céramiques pour l 'électronique et l'électrotechnique » PPUR, 2002.
- <sup>4</sup> : [metaux-precieux.fr](http://metaux-precieux.fr) et [boursorama.com/bourse/matieres-premieres](http://boursorama.com/bourse/matieres-premieres)
- <sup>5</sup> : M. POLLET, X. HOCHART et S. MARINEL, Copper electrodes multilayer ceramic capacitors PART I, II, J. of Mat. Science 39 (2004) 1959 – 1966
- <sup>6</sup> J.C. Niepce, J.M. Haussonne, BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour les condensateurs céramiques Volume 1
- <sup>7</sup> M. Pollet, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques pour la conception de condensateurs multicouches à électrodes internes en métaux non nobles
- <sup>8</sup> Kerr, M.C. & Reed, J.S., «Comparative grinding kinetics and grinding energy during ball milling and attrition milling », Am. Ceram. Soc. Bull., 1992, 71, 12, pp 1809-1816
- <sup>9</sup> Padden, S.A. & Redd, J.S., « Grinding kinetics and media wear during attrition milling », Am. Ceram. Soc. Bull., 1993, 72, 3, 101-112
- <sup>10</sup> MONNIER Julien, Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution
- <sup>11</sup> Merzhanov A.G., (1981) SHS Process: Combustion Theory and Practice, Arch. Combust. 191, v. 1-2, 23-48.
- <sup>12</sup> Jiang, Y., Yang S., Hua Z., Gong J., Zhao X. « Sol-gel auto-combustion synthesis of totally immiscible NiAg alloy ». Materials Research Bulletin, 2011. 46(12): 2531-2536.
- <sup>13</sup> Mouyane, M.; Jaber B.; Bendjemil, B.; Bernard, J.; Houivet, D.; Noudem, J.G., « Sintering behavior of magnesium aluminate spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by different methods » Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019, 16, 1138–1149
- <sup>14</sup> Deganello F., Tyagi a. K., « Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials », Prog. in Cryst. Gro. and Char. of Mat. 64 (2018) 23–61
- <sup>15</sup> Patro P.K, Kulkarnia A.R., Harendranath C.S, « Combustion synthesis of Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>6</sub> and effect of fuel on its microstructure and dielectric properties », Materials Res. Bull. 38 (2003) 249-259
- <sup>16</sup> Hwang C.C, Wu T.Y, « Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method », Materials Science and Engineering B 111 (2004) 197–206
- <sup>17</sup> Deshpande, K., Mukasyan A. Varma A., « Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties. » Chemistry of Materials, 2004. 16(24): 4896-4904.
- <sup>18</sup> Nair, S.R., Purohit R.D., Tyagi A.K., Sinha P.K., Sharma B.P., « Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO<sub>3</sub>. » Materials Research Bulletin, 2008. 43(6): 1573-1582.
- <sup>19</sup> Valefi M., Falamak C., EbadzadehT., « New Insights of the Glycine-Nitrate Process For the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ. » Journal of the American Ceramic Society, 2007. 90(7): 2008-2014.
- <sup>20</sup> Kumar, A., Wolf E.E., Mukasyan A.S., « Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Copper and copper/nickel alloys. » AIChE Journal, 2011. 57(12):. 3473-3479.

- 
- <sup>21</sup> Hwang, C.C., Ting-Han Huanga, Tsai J.S., Lin C.S., Peng C.H., « Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO<sub>2</sub>) powders by a dry route. » *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2006. 132(3): 229-238.
- <sup>22</sup> Yang, J., Li X., Zhou J., Tang Y., Zhang Y., Li Y., « Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO<sub>3</sub> powders synthesized by solution combustion synthesis. » *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. 509: 9271- 9277.
- <sup>23</sup> Hwang, C.C., Wu T.Y., Wan J., Tsai J.S., « Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. » *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2004. 111(1):.49-56.
- <sup>24</sup> MONNIER Julien, Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution
- <sup>25</sup> Guo, R.S., Wei Q.T., Li H.L., Wang F.H., « Synthesis and properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> cathode by gel combustion.» *Materials Letters*, 2006. 60(2): 261-265.
- <sup>26</sup> Junliang L., Wei Z., Cuijing G., Yanwei Z., « Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M) » *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 863–869
- <sup>27</sup> Wu K.H., Yu C.H., Chang Y.C., Horng D.N., « Effect of pH on the formation and combustion process of sol-gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO<sub>2</sub> composites. » *Journal of Solid State Chemistry*, 2004. 177: 4119-4125.
- <sup>28</sup> Manukyan, K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E.,† and Mukasyan A.S., « Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies. » *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(46): 24417-24427.
- <sup>29</sup> Ianos R., Barvinschi P., « Solution combustion synthesis of calcium zirconate CaZrO<sub>3</sub> powders » *J. of Sol. St. Chem.* 183 (2010) 491–496
- <sup>30</sup> André R.S., Zanetti S.M., Varela J.A., Longo E., « Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO<sub>3</sub> powders: Potential application as humidity sensors, » *Ceram. Int.* 40 (2014) 16627–16634
- <sup>31</sup> Cizeron, G., « Le frittage sous son aspect physico-chimique », *L'industrie Céramique*, 1968, 611, 713-729
- <sup>32</sup> Bernache-Assollant, D., « Chimie-physique du frittage », ed Hermes, Paris, 1993
- <sup>33</sup> J. BERNARD, Réalisation de compositions diélectriques pour condensateurs de type I à base de titanate de magnésium MgTiO<sub>3</sub> destinées à la fabrication de condensateurs multicouches à armatures de cuivre
- <sup>34</sup> Bernache-Assollant Didier, Bonnet Jean-Pierre, Frittage : aspects physico-chimiques - Partie2 : frittage en phase liquide, *Techniques de l'ingénieur* ;
- <sup>35</sup> Luyanda L. Noto, Sefako J. Mofokeng, Fokotsa V. Molefe, Hendrik C. Swart, Angelina S. Tebele, Mokhotjwa S. Dhlamini, « 3 - Luminescent dynamics of rare earth-doped CaTiO<sub>3</sub> phosphors », "Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials", Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2020, Pages 57-86
- <sup>36</sup> M. R. Nadler, E. S. Fitzsimmons, « Preparation and Properties of Calcium Zirconate », *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, 38(6), 214-217
- <sup>37</sup> K.i Kobayashi, S. Yamaguchi, Y. Iguchi, « Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature », *Solid State Ionics* 108 (1998) 355–362
- <sup>38</sup> Y. Du, Z. Jin, P. Huang, « Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia System », *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (11) 5040-48 (1992)
- <sup>39</sup> I. Levin, T. G. Amos, S. M. Bell, L. Farber, T. A. Vanderah, R. S. Roth, B. H. Toby, « Phase equilibria, crystal structures, and dielectric anomaly in the BaZrO<sub>3</sub>–CaZrO<sub>3</sub> system », *Journal of Solid State Chemistry*, 175 (2003) 170–181

- 
- <sup>40</sup> M. Manso, M. Langlet, J.M Martínez-Duart, « Testing sol-gel CaTiO<sub>3</sub> coatings for biocompatible applications », *Materials Science and Engineering: C*, Volume 23, Issue 3, 2003, Pages 447-450
- <sup>41</sup> H. Iwahara, T. Esaka, T. Mangahara, « Mixed conduction and oxygen permeation in the substituted oxides for CaTiO<sub>3</sub> », *Journal Of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 173-177
- <sup>42</sup> M. Yashima, R. Ali, « Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO<sub>3</sub> », *Solid State Ionics*, 180 (2009) 120–126
- <sup>43</sup> Y.-J. Choi, J.-H. Park, J.-H. Park, J.-G. Park, « Middle-permittivity LTCC dielectric compositions with adjustable temperature coefficient », *Materials Letters*, 58 (2004) 3102–3106
- <sup>44</sup> L. W. Coughanour, R. S. Roth, V. A. DeProse, « Phase Equilibrium Relations In The Systems Lime-Titania And Zirconia-Titania », *Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards*, Vol 52 (1), 1954, 37-42
- <sup>45</sup> R. C. Kell, A. C. Greenham, G. C. E. Olds, « High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss », *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 56, No. 7 352-354, 1973
- <sup>46</sup> M. Preda, H. H. Rehner, C. Nicolescu, « The Stabilization of Zirconium Dioxide in the Ternary System CaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> », *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1997) 891-896
- <sup>47</sup> D. Swenson, T.-G. Nieh, J. H. Fournelle, « Solid-State Phase Relationships in the Calcia–Titania–Zirconia System at 1200°C », *Journal of The American Ceramic Society*, 81 [12] 3249–52 (1998)
- <sup>48</sup> S. Parida, S.K. Rout, N. Gupta, V.R. Gupta, « Solubility limits and microwave dielectric properties of Ca(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution », *Journal of Alloys and Compounds*, 546 (2013) 216–223
- <sup>49</sup> T. Motoki, M. Naito, H. Sano, T. Konoike, K. Tomono, « Effect of Microstructure on Reliability of Ca(TiZr)O<sub>3</sub>-Based Multilayer Ceramic Capacitors », *Japan Journal of Applied Physics*, Vol. 39 (2000) pp. 5565–5568
- <sup>50</sup> J. Xu, A. P. Wilkinson, S. Pattanaik, « Solution Processing of Calcium Zirconate Titanates, Ca(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>: An X-ray Absorption Spectroscopy and Powder Diffraction Study », *Chemistry of Materials*, 2000 (12), 3321-3330
- <sup>51</sup> I. Levin, E. Cockayne, M. W. Lufaso, J. C. Woicik, J. E. Maslar, « Local Structures and Raman Spectra in the Ca(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Perovskite Solid Solutions », *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 854-860
- <sup>52</sup> H. Lee, J. R. Kim, M. J. Lanagan, S. Trolier-McKinstry, C. A. Randall, « High-Energy Density Dielectrics and Capacitors for Elevated Temperatures: Ca(Zr,Ti)O<sub>3</sub> », *Journal of the American Ceramic Society*, 96 [4] 1209–1213 (2013)
- <sup>53</sup> H. Y. Zhou, X. N. Zhu, G. R. Ren, X. M. Chen, « Enhanced energy storage density and its variation tendency in CaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> ceramics », *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 687-691
- <sup>54</sup> T.F. Limar, T.P. Maidukova, L.P. Mudrolyubova, I.D. Fridberg, « A New Method For The Synthesis Of Compounds, Serving As The Basis For Radio Engineering Ceramics », *Translated from Steklo i Keramika*, No. 9, pp. 24-28, September 1967
- <sup>55</sup> C.S. Prasanth, H. Padma Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J.K. Thomas, « Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO<sub>3</sub> ceramics », *Journal of Alloys and Compounds* 464 (2008) 306–309
- <sup>56</sup> S. Yin, D. Chen, W. Tang, « Combustion synthesis and luminescent properties of CaTiO<sub>3</sub>: Pr, Al persistent phosphors », *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 441, Issues 1–2, 30 August 2007, p. 327-331
- <sup>57</sup> L. John Bercmans, T. Sornakumar, A. Harish Kumar, G. Siva, G. Venkatesh, « Synthesis and Characterization of Calcium Titanate and Calcium Zirconate Compound Powders by Molten Salt Method », *Nano Hybrids and Composites* Vol. 17, pp 88-95, 2017
- <sup>58</sup> D. Hennings, H. Schreinemacher, « Temperature Dependence Of The Segregation Of Calcium Titanate From Solid Solutions Of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> And Its Effect On The Dielectric Properties », *Material Research Bulletin*, Vol. 12, 1221-1226, 1977



- 
- <sup>59</sup> Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, X. Liu, P. Wang, « Effect of Zr<sup>4+</sup> content on the TC range and dielectric and ferroelectric properties of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by microwave sintering », *Ceramics International*, 40 (2014) 3589–3594
- <sup>60</sup> T. Wu, Y. Pu, K. Chen, « Dielectric relaxation behavior and energy storage properties in Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub> ceramics with glass additives », *Ceramics International*, 39 (2013) 6787–6793
- <sup>61</sup> T. Tsurumi, T. Teranishi, S. Wada, H. Kakemoto, O. Fukunaga, M. Nakada, J. Akedo, « Ultra Wide Range Dielectric Spectroscopy of Strontium Titanate - Strontium zirconate solid solution », *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114 [9] 774–781 (2006)
- <sup>62</sup> B.L. Cheng, C. Wang, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang, « Dielectric properties of (Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films grown by pulsed-laser deposition », *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Issue 12 (2005) p.2295-2298
- <sup>63</sup> G.D. PARFITT, “Dispersion of powders in liquids with special reference to pigments”, Applied Science Publishers, London, 1981.
- <sup>64</sup> D. HOUIVET, J. EL FALLAH, J.-M. HAUSSENE, « Dispersion and grinding of oxide powders into an aqueous slurry », *J. Amer. Ceram. Soc.*, 85, [2], pp. 321-328, 2002.
- <sup>65</sup> J. BERNARD, Réalisation de compositions diélectriques pour condensateurs de type I à base de titanate de magnésium MgTiO<sub>3</sub> destinées à la fabrication de condensateurs multicouches à armatures de cuivre
- <sup>66</sup> D. HOUIVET, Etude du matériau diélectrique céramique (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> pour filtres hyperfréquences : optimisation du mélange – broyage par attrition, réduction des pertes diélectriques
- <sup>67</sup> M. POLLET, Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques pour la conception de condensateurs multicouches à électrodes internes en métaux non nobles
- <sup>68</sup> I. Levin, E. Cockayne, M. Lufaso, J. Woicik, J. Maslar, “Local Structures and Raman Spectra in the Ca(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Perovskite Solid Solutions”, *Chem. Mater.* 2006, 18, 854-860
- <sup>69</sup> V. Ya. Yablokov, I. L. Smel'tsova, I. A. Zelyaev, and S. V. Mitrofanova, “Studies of the Rates of Thermal Decomposition of Glycine, Alanine, and Serine”, *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Vol. 79, No. 8, pp. 1704–1706
- <sup>70</sup> P. Naderi, S. M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, “Magnetic properties of Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by solution combustion method”, *Appl. Phys. A* (2017) 123:702
- <sup>71</sup> N.P. Bansal, “Low temperature synthesis of CaO–SiO<sub>2</sub> glasses having stable liquid–liquid immiscibility by the sol–gel process”, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2922–2933.
- <sup>72</sup> C.Y. Tai, B. Hsiao, H. Chiu, “Preparation of silazane grafted yttria-stabilized zirconia nanocrystals via water/CTAB/hexanol reverse microemulsion”, *Materials Letters* 61 (2007) 834–836
- <sup>73</sup> L.D. Jadhav, A.P. Jamale, S.R. Bharadwaj, Salil Varma, C.H. Bhosale, “Synthesis and characterization of YSZ by spray pyrolysis technique”, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9501–9504
- <sup>74</sup> Giulyane Felix de Oliveira, Robson Carlos de Andrade, Magno Aparecido Gonçalves Trindade, Heloysa Martins Carvalho Andrade and Cláudio Teodoro de Carvalho, “Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu”, *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 3 (2017), 284-292
- <sup>75</sup> Jie Li, Zhiyong Wang, Xi Yang, Ling Hu, Yuwen Liu, Cunxin Wang, “Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TG-FTIR”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 247–253
- <sup>76</sup> Vijay Singh, S.Watanabe, T.K.GunduRao, Katharina Al-Shamery, MarkusHaase, Young-Dahl Jho, “Synthesis, characterisation, luminescence and defect centres in solution combustion synthesized CaZrO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphor”, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 2036–2042
- <sup>77</sup> K. Boobalan, A.Varun, R. Vijayaraghavan, K. Chidambaram, U. KamachiMudali, “Facile, scalable synthesis of nanocrystalline calcium zirconate by the solution combustion method”, *Ceramics International* 40 (2014) 5781-5786

- 
- <sup>78</sup> Qingqing Du, Guangjun Zhou, Juan Zhou, Haifeng Zhou, “Combustion synthesis and photoluminescence properties of CaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> with highly enhanced brightness by Li<sup>+</sup> doping”, *J. Luminescence*, 137 (2013) 83-87
- <sup>79</sup> Robert Ianos, Paul Barvinschi, “Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO<sub>3</sub>, powders”, *J. Solid State Chem* 183 (2010) 491-496
- <sup>80</sup> V. Ya. Yablokov, I. L. Smel'tsova, I. A. Zelyaev, and S. V. Mitrofanova, “Studies of the Rates of Thermal Decomposition of Glycine, Alanine, and Serine”, *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Vol. 79, No. 8, pp. 1704–1706.
- <sup>81</sup> Qingqing Du, Guangjun Zhou, Juan Zhou, Haifeng Zhou, “Combustion synthesis and photoluminescence properties of CaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> with highly enhanced brightness by Li<sup>+</sup> doping”, *Journal of Luminescence*, 137 (2013) 83–87
- <sup>82</sup> A. Thongtha et al., Effect of Firing Temperatures on Phase and Morphology Evolution of CaZrO<sub>3</sub> Ceramics Synthesized Using the Combustion Technique, *Ferroelectrics* 403 (2010) 3–10
- <sup>83</sup> D. Bernache-Assolant, G. Gauthier, P. Deriu, « Réarrangement des grains au cours du frittage d'une poudre agglomérée », *Journal de chimie physique*, 1989, 86. n° 6, 1344-1367
- <sup>84</sup> C. Herring, « Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena », *J. Appl. Phys.* 21, 301 (1950);
- <sup>85</sup> [https://www.agc.com/en/products/electronic/pdf/calalog\\_data\\_glasspowders\\_glasspastes\\_en.pdf](https://www.agc.com/en/products/electronic/pdf/calalog_data_glasspowders_glasspastes_en.pdf)
- <sup>86</sup> W. Soppe1, C. van der Marel, W.F.van Gunsteren, H.W.den Hartog, “New insights into the structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, Vol 103, N°2-3, 201-209
- <sup>87</sup> E. M. Levin, C. L. McDaniel, “The System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal Of The American Ceramic Society*, 1962, Vol. 45, N°8, 355-360
- <sup>88</sup> [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/570103.xml](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/570103.xml)
- <sup>89</sup> <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0675.html>
- <sup>90</sup> M. I. Zargarova, M. F. Kasumova, *Inorganic Material*, 1990, Vol 26 [8], 1427-1430
- <sup>91</sup> Y.-J. Kim, S.-J. Hwang, H.-S. Kim, “Thermal Properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Glass System”, *Materials Science Forum*, 2006, Vols 510-511, 578-581
- <sup>92</sup> D. E. Harrison, F. A. Hummel, “Phase Equilibria and Fluorescence in the System Zinc Oxide-Boric Oxide”, *Journal Of The Electrochemical Society*, 1956, Vol. 103, No. 9, 491-498
- <sup>93</sup> D. Bernache-Assolant, J-P. Bonnet, « Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide » *Techniques de l'ingénieur*
- <sup>94</sup> Xiaoming Chen, Xuezheng Ruan, Kunyun Zhao, Xueqing He, Jiangtao Zeng, Yongsheng Li, Liaoying Zheng, Chul Hong Park, Guorong Li, “Low sintering temperature and high piezoelectric properties of Li-doped (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> lead-free ceramics”, *Journal of Alloys and Compounds*, 632 (2015), 103–109
- <sup>95</sup> Sophie Guillemet-Fritsch, Zarel Valdez-Nava, Christophe Tenailleau, Thierry Lebey, Bernard Durand, Jean-Yves Chane-Ching, “Colossal Permittivity in Ultrafine Grain Size BaTiO<sub>3-x</sub> and Ba<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>TiO<sub>3-x</sub> Materials”, *Advanced Material*, 2008, 20, 551-555
- <sup>96</sup> Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309A
- <sup>97</sup> Hunter, R.J., « Zeta potential in colloid science, principles and applications », Academic Press, London, 1981
- <sup>98</sup> Ruste Jacky, *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, Techniques de l'ingénieur.