



TOGETHER
for a sustainable future

OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50th anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



TOGETHER
for a sustainable future

DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

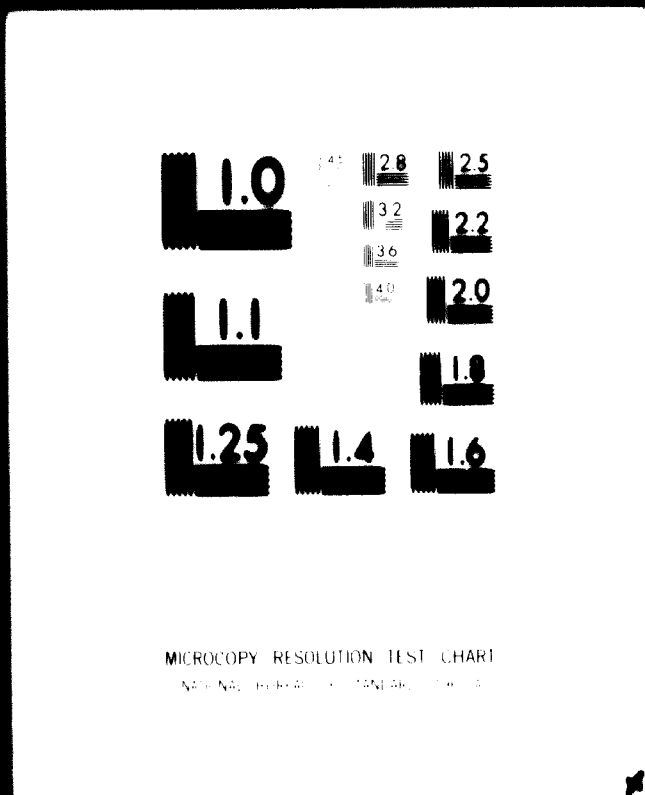
CONTACT

Please contact publications@unido.org for further information concerning UNIDO publications.

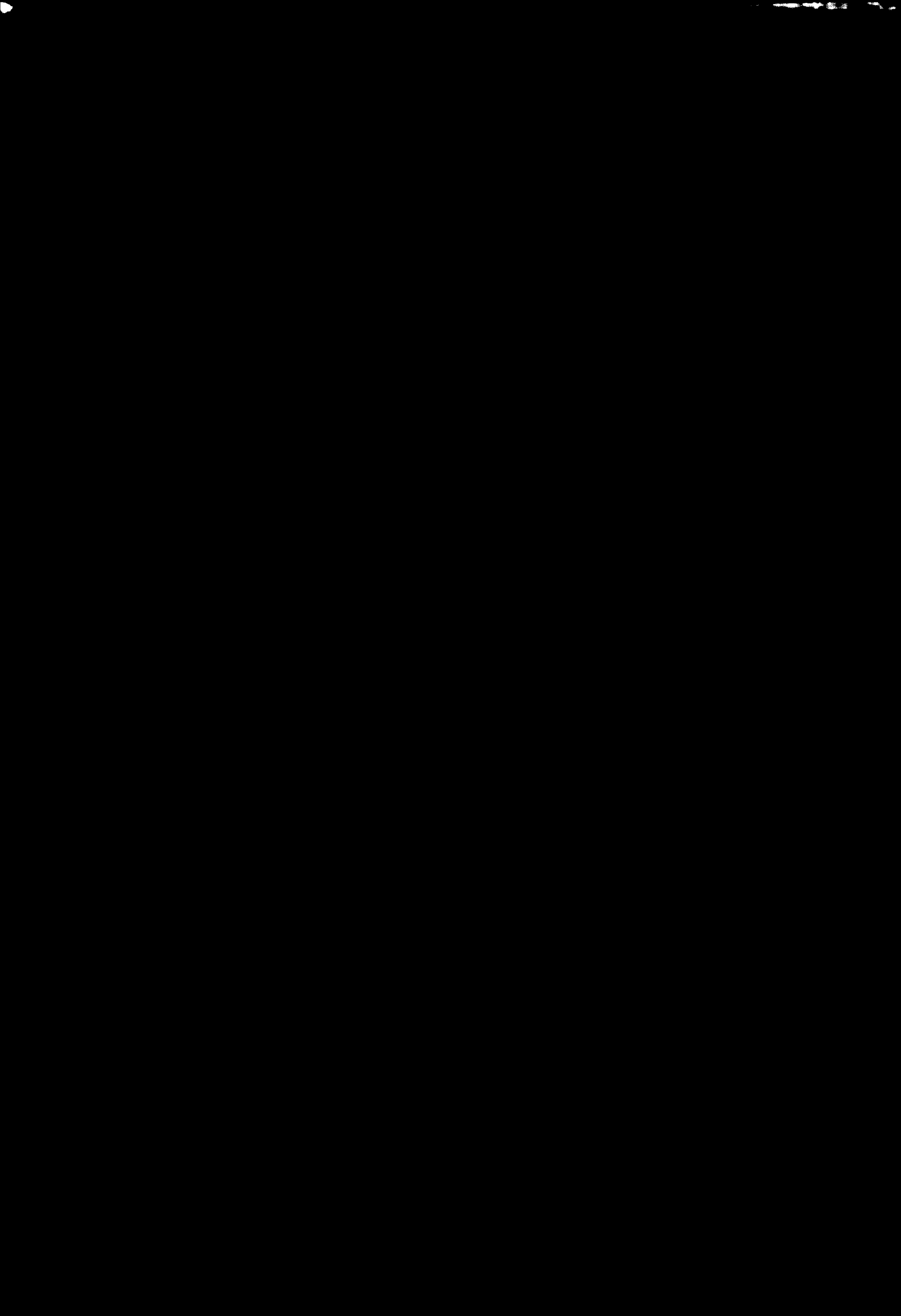
For more information about UNIDO, please visit us at www.unido.org

1 OF 5

04621



24 x
D



THOMSON - CEF

UNDO CONTRACT N° 71/57

PROJECT N° SIS 70/1057

————— C4fe21

FINAL REPORT

00000

CONTRAT UNIDO N° 71/87

PROJET SIS 70/1057

REPORT FINAL

04621

SECRET

EXECUTION DE LA MISSION EN ROUMANIE

de M. S. DUMOLIN de THOMSON - C. S. F.

du 27 mars au 27 mai 1972

TABLE DES MATIERES

I - INTRODUCTION

II - EXECUTION DE LA MISSION

1 - Cycles de conférences

1.1 - Conférences pour Ingénieurs

1.2 - Conférences pour Techniciens et Agents de Maîtrise

2 - La recherche : organisation, aménagements et équipements de laboratoire

2.1 - Production de céramiques de laboratoire

2.2 - Fabrication des échantillons - Mises en forme

2.3 - Moyens de cuisson

2.4 - Equipements particuliers pour traitement de certaines céramiques

2.5 - Equipements de diagnostic

3 - Programme de recherche

3.1 - Scelllements étanches au vide

3.2 - Supports pour substrats

3.3 - Les verres trempés pour isolateurs de ligne

3.4 - Compositions piézoélectriques

3.5 - Condensateurs à usage professionnel

3.6 - Condensateurs à usage grand public

3.7 - Résistances

3.8 - Varistances

3.9 - Thermistances

3.10 - Problèmes divers

4 - Les matières premières pour l'industrie céramique

4.1 - Matières premières pour I. P. R. S

4.2 - Oxydes des terres rares pour I. C. P. E.

4.3 - Matières premières nouvelles

5 - Atelier pilote

6 - Sélection des boursiers pour étude à l'étranger

III - CALENDRIER POSSIBLE DE L'EXECUTION DU PROGRAMME

1 - Le programme : ordre de mise en route

- 1.1. - Extension des fabrications actuelles
- 1.2. - Mise au point de composants nécessitant l'utilisation de matériaux nouveaux.
- 1.3. - Les composants ou ensembles entièrement nouveaux
- 1.4. - Personnel

2 - Etudes pouvant être abordées immédiatement

- 2.1. - Céramiques résistances et thermistances
- 2.2. - Céramiques basées sur l'induction de valence
- 2.3. - Céramiques diélectriques
- 2.4. - Réalisation ou perfectionnement de quelques composants

3 - Etudes devant être abordées avec des équipements particuliers

- 3.1. - Condensateurs de type III par réduction et réoxydation
- 3.2. - Pressage isostatique ou renrises isostatiques
- 3.3. - Condensateurs multicouche par coulage
- 3.4. - Condensateurs plaquettes de grande précision

4 - Etudes pour lesquelles des structures nouvelles doivent être créées

- 4.1. - Compositions céramiques
- 4.2. - Réalisation de quelques produits difficiles à réaliser

IV - CONCLUSIONS

I - INTRODUCTION

Tout d'abord une définition des sigles utilisés dans le texte :

I. C. P. E. - Institut de recherche pour l'Industrie Electrotechnique

I. P. A. - Institut de Projets pour Automation

I. P. R. S. - Institut de fabrication des Pièces Radio et Semiconducteurs.

Puisque le but du projet est :

- d'organiser la recherche concernant les matériaux céramiques
- d'organiser l'entraînement dans le développement des matériaux
- d'organiser leur production industrielle

L'Expert doit réaliser, dans le cadre de sa mission, un ensemble de tâches

- soit seul pour une partie
- soit en collaboration avec les Instituts de Recherche ou d'Enseignement pour l'autre partie.

Ces buts ainsi définis et repris sous une forme plus détaillée conduisent aux travaux suivants :

- a - Organiser et participer à une série de conférences sur les différents aspects techniques des divers matériaux céramiques ;

.../...

- b - Organiser la recherche, préciser les aménagements et équipements de laboratoire indispensables pour y parvenir ;
- c - Mettre au point un programme de recherche concernant les divers matériaux : ce programme doit être mis en oeuvre par le Gouvernement Roumain et doit couvrir :
 - la mise au point des matières premières
 - l'étude des matériaux de base
 - la production industrielle des deux éléments précédents
- d - Spécifier et préciser si nécessaire une installation pilote de développement.
- e - Aider à la sélection finale et au placement de quatre boursiers dans les trois domaines précisés par le contrat

Vue sous cet angle la mission très intéressante en elle-même est très simple.
Mais :

- le renforcement de la loi sur le "SECRET" intervenu en Roumanie au début de l'hiver 1971 - 1972 (je n'ai pu pénétrer que dans les bureaux et la salle de conférence mais pas dans les laboratoires)
- le manque de rapports entre I. C. P. E. et I. P. R. S. (tous deux dépendants du même Ministère)

ont diminué la portée de la mission, l'ont compliquée tout en m'imposant un surcroît de travail.

Je n'ai donc pu m'occuper d'une manière normale que des tâches qui incombent à l'expert seul. C'est pour cette raison que le point a défini ci-dessus a été développé beaucoup plus que prévu pour que des bases scientifiques sur les nombreux sujets et leurs solutions inconnus des Ingénieurs

.../...

de I. C. P. E. soient en leur possession et que la mission UNIDO soit accomplie avec toutes ses exigences.

Pour les autres tâches les dialogues Expert - Responsables roumains n'ont pas eu lieu aussi souvent qu'il aurait fallu et le programme n'a pas été discuté.

Il est curieux de constater que malgré le "SECRET" le renseignement technologique est toujours très demandé par les ROURAINS mais pas les renseignements scientifiques ou techniques : en somme l'Expert doit répondre mais ne doit pas interroger.

Comme il sera indiqué par la suite ce programme est énorme. Aussi cette mission doit être considérée comme une prise de contact, doit surtout situer les difficultés de tous ordres qui peuvent être rencontrées et délimiter exactement les problèmes et leur ampleur.

Nous allons examiner successivement les différents buts de la mission dans l'ordre indiqué ci-dessus et ce qui a été fait au sujet de chacun.

EXECUTION DE LA MISSION

1 - CYCLES DE CONFÉRENCES

Ces conférences sont de deux sortes :

- conférences pour des auditeurs Ingénieurs
- conférences pour des auditeurs Techniciens et Agents de Maîtrise

Si les premières ne peuvent pas être profitables aux auditeurs des secondes par contre l'inverse n'est pas vrai ; les secondes, plus simples, s'adressent en fait aux deux catégories d'auditeurs ; certaines traitent de sujets très complexes qui peuvent être des sujets de réflexion pour les Ingénieurs intéressés.

Leur exposé a demandé 28 heures et leur préparation un temps considérablement plus élevé que le temps exigé par UNIDO pour effectuer la mission totale (préparation et exécution). Leur texte est joint au rapport.

1. 1 - CONFÉRENCES POUR INGÉNIEURS

A part la première, qui pour un céramiste formé, est un rappel sur les équilibres des phases les autres traitent des réactions à l'état solide relatifs à divers sujets, d'abord dans leur ensemble, ensuite dans des types de réactions plus précises. Leurs titres sont les suivants.

- a - Diagramme de fusibilité ou diagramme de phase - Application aux systèmes dans le cas de formation de cristaux mixtes.
- b - Semiconductibilité dans les céramiques d'oxydes métalliques
- c - Structures granulaires à couche superficielle - La diffusion des défauts

- d - Physico-chimie des diélectriques céramiques type 1**
- e - Physico-chimie des diélectriques céramiques type 2**
- f - Variation de la constante diélectrique en fonction d'un champ électrique continu appliqué - Relation avec la structure du diélectrique.**
- g - Analyse de la production mondiale des diélectriques - Les tendances actuelles.**
- h - Thermistances - Posistances**
- i - Les scellements verre - métal**
- j - Les scellements céramique - métal**
- k - Les alumines pour tubes et substrats: leurs origines, leurs caractéristiques - Les gammes de compositions céramiques - Les fours de cuisson et leur contrôle.**

Les conférences g et k n'ont pas été rédigées.

Pour ne pas faire double emploi l'examen physico-chimique des diélectriques du type 3 (condensateurs à couche d'arrêt) n'a pas été traité car les principes de leur réalisation sont exposés aux conférences b, e, h :

- la conférence b, dans sa partie relative à la semi-conductibilité des céramiques d'oxydes des séries des métaux de transition indique leur processus de formation :

- soit par défaut de stoechiométrie avec lacunes d'oxygène

- soit par induction de valence sans lacunes

- la conférence e donne des précisions sur la réalisation de ces deux procédés.

- la conférence h dans le chapitre posistance précise les conditions de réalisation de la semi-conductibilité par induction de valence.

1. 2 - CONFÉRENCES POUR TECHNICIENS ET AGENTS DE MAÎTRISE

Elles étaient en principe destinées aux Techniciens et Agents de Maîtrise de I. P. R. S. ; mais ils ne comprennent pas le français et elles ont été examinées avec leurs Ingénieurs ; elles seront communiquées à la Maîtrise après traduction. Leur texte a été communiqué au personnel de I. C. P. E. (Ingénieurs et Techniciens)

Les sujets traités sont les suivants :

- a - Le broyage des compositions céramiques
- b - Diélectrique et condensateur
- c - Comportement d'un condensateur en courant alternatif
- d - Comportement d'un condensateur en courant continu
- e - Influence de l'habillage sur les caractéristiques électriques d'un condensateur.

2 - LA RECHERCHE ; ORGANISATION, AMÉNAGEMENTS ET ÉQUIPEMENTS DE LABORATOIRE

En Roumanie la recherche est très structurée ; en effet le Directeur Technique de I. C. P. E commande quatre échelons d'Ingénieurs ; la section Céramique - Verrerie, en dehors de son chef comporte quatorze Ingénieurs répartis en deux échelons.

L'ensemble est très centralisé et les décisions très longues.

Les moyens scientifiques d'investigation et de diagnostic situés aux deux laboratoires de I. C. P. E et au laboratoire de I. P. R. S sont très importants.

2. 1 - PRODIGES DE CERTAINES DE LA RECHERCHE

La recherche à I. C. P. E., dans la dernière des catégories électriques (hors ferrite) a consisté jusqu'à présent à attirer au service une petite équipe pour supports de lampes (voir rapport interne) et à entreprendre tout récemment une étude sur les aluminés pour tubes et enroulements.

Mais la mise au point des techniques peut être dite du type 2 est assez particulière ; elle utilise des moyens de mesure de constantes diélectriques très rapides lorsqu'ils sont bien adaptés au respect de tester par jour un nombre important de compositions. I. C. P. E. avec les structures très confortables qui lui sont propres devant pouvoir compter avec 1 Ingénieur, 1 Agent Technique et 4 ouvrières 18 compositions par jour, fabriquées en jarres de laboratoire et divisées en 2 ou 3 séries qui nécessitent d'idées différentes. Il faut noter qu'un problème de laboratoire n'est jamais résolu à moins de plusieurs centaines de compositions et souvent ce nombre dépasse 1000.

Ces chiffres déterminent les moyens minimum de production quantitative des compositions de laboratoire. Les brevets industriels font des cylindres tournant autour de leur axe il serait souhaitable que les jarres de laboratoire soient du même type. Bien entendu pour assurer les études sur diélectriques les moyens de fabrication d'échantillons et les moyens de mesures doivent être assortis à ces chiffres. Ce type de matériel qui correspond à une nécessité (rapport interne n° 102 au ci-dessus n° 102 et 3.6) demande un entraînement particulier ; c'est pour cette raison que j'ai proposé à I. C. P. E. au cours de mon premier séjour à I. C. P. E. un programme d'entraînement à la recherche en plus des formations de formation qui avaient été demandées. Ce programme a été communiqué le 8 mars 1972 à Monsieur LAZAROU Directeur Général au Ministère Industriel de Construction de Machines (dont dépendent I. C. P. E. , I. P. A. , I. P. H. S.)

Mon but était de m'intégrer dans une équipe de recherche, la conseiller sans la diriger et voir sur place, au cours de l'action le poste qu'il serait souhaitable d'améliorer ou d'équiper, le programme est le suivant :

- Diélectriques type 1

Le but sera la professionnalisation du type 1

- Diélectriques type 2

Etudes sur les compositions ayant des $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = f(T)$

compris entre $\pm 10\%$ entre -55°C et $+85^{\circ}\text{C}$;
Influence de la cuisson des chamottes et de leur
stoechiométrie sur les caractéristiques en fonction
de la température de la fréquence et de la tension
continue appliquée.

Ce programme est parvenu à I. C. P. E qui n'a pas jugé utile de le
prendre en considération pour l'instant, les problèmes diélectriques ne de-
vant être examinés qu'au moment de la décentralisation de I. P. R. S. à
CURTEA - DE - ARGES vers 1975. On ne peut que regretter cette position, ces
deux sujets étant essentiels dès maintenant pour I. P. R. S.

2. 2 - FABRICATION DES ECHANTILLONS - MISES EN FORME

Les procédés classiques sont bien connus : pressage humide ou sec,
filage sous vide, laminage, coulage centrifugé ou non, etc,... mais pour les
fabrications particulières telles que diélectriques, piézoélectriques pour
ultra-sons, substrats, boîtiers pour microélectronique, condensateurs multi-
couches, etc,... des moyens de mise en forme particuliers sont indispensables
tels que

- reprise isostatique de pièces déjà mises en forme et parfois
usées
- le coulage en feuille mince (3/100e mm à 45/100e mm d'épaisseur)

Ces deux procédés ne sont pas connus de I. C. P. E.

2. 3 - MOYENS DE COUPE

Ils sont nombreux

- pour diélectriques : four électrique jusqu'à 1500° C - 1550° C
- pour céramiques traditionnelles et certains oxydes frittés :
four à gaz dont certains doivent atteindre 1800 - 1850°C
- pour céramiques spéciales : fours à vide ou très réducteurs
(alumine transparentes par exemple)

Il faut ajouter à cela les fours de traitement particulier pour

- scellement verre-métal
- scellement céramique-métal (dépôt des moly-manganèse ou moly-titane
par exemple)
- C. T. P.
- Voltances

etc.....

qui de préférence doivent être des fours continus.

2. 4 - EQUIPEMENTS PARTICULIERS POUR TRAITEMENT DE CERTAINES CERAMIQUES

Il s'agit de satisfaire à au moins deux problèmes inscrits au programme ; il s'agit

- des résistances métallisées
- de la micro-électronique

Pour cela il est indispensable d'être équipé en matériel :

- de métallisation par évaporation sous vide
- de pulvérisation cathodique

2. 5 - EQUIPEMENTS DE DIAGNOSTIC

Ce sont des équipements qui n'existent pas encore à I. C. P. E.

- Microsonde de CASTAING doublée d'un appareil de polissage
- Spectrographe à arc à lecture directe
- Détermination des structures par spectre DEBYE et SCHERRER (Phillips)

3 - PROGRAMME DE RECHERCHE

Le programme d'ensemble est défini au par. 5.2 du rapport intermédiaire. Une partie a été définie par I. P. A., l'autre par I. C. P. E.

a - I. P. A. souhaite l'amélioration des fabrications actuelles telles que :

- résistances à couche de carbons : amélioration de la céramique et de sa surface
- les thermistances et la résolution des difficultés actuelles de fabrication.

b - I. P. A. souhaite également la résolution de problèmes nouveaux mais qui ne sont pas des problèmes de pointe.

Ces problèmes intéressent les :

- varistances
- résistances bobinées de 10 à 200 watts : céramique, émail, technologie de fabrication.
- résistances à couche métallique : céramique et technologie de fabrication.
- les condensateurs grand public

-soit compositions nouvelles pour miniaturisation

-soit modèles nouveaux tels que condensateurs ajustables

- les condensateurs à usage professionnel et les compositions qui permettent de les réaliser (éventuellement condensateurs multicouches)

c - I. C. P. E. ajoute les problèmes suivants qui sont ses urgences

- les micromodules
- les circuits hybrides
- les compositions piézoélectriques (PZT)
- les vitrocéramiques diélectriques
- les scellements étanches au vide principalement sur alumine.

Ces trois parties présentent des difficultés qui décroissent dans l'ordre c, b, a.

Trois équipes travaillent à I. C. P. E. sur les sujets du paragraphe c ci-dessus ; elles ne sont pas bien avancées mais personne ne travaille sur les problèmes indiqués par I. P. A. et qui ne concernent que les composants passifs ; on peut noter que pour les condensateurs et résistances les souhaits sont la remise à jour de l'ensemble des compositions de I. P. R. S. ce qui est un programme très important.

Je crois que ces problèmes étant complexes, il ne suffit pas de les énumérer mais de les orienter en situant de façon sommaire puisqu'elles n'ont pas été discutées, les difficultés qui peuvent être rencontrées au cours de leur étude.

Les conférences faites traitent suffisamment de certains de ces

problèmes pour que le plan de travail puisse être dégagé par le responsable des études sans qu'il soit utile d'y ajouter quoi que ce soit.

Examinons ces sujets dans l'ordre des difficultés décroissantes (programme I. C. P. E. puis programme I. P. A.)

3. 1 - SCELLEMENTS ETANCHES AU VIDE

- alumine - métal

- verre - métal

Les conférences i et j traitent de ces problèmes et l'abondante documentation qui y a été jointe "HANDBOOK OF MATERIALS and TECHNIQUES for VACUUM DEVICES" permet d'aborder l'étude avec toutes les chances de réussite.

Il y a toujours dans ces cas superposition de métaux différents et il est indispensable de connaître quelles peuvent être les diffusions des uns dans les autres au cours des différents traitements thermiques que subit l'ensemble ; ces études permettront de déterminer les épaisseurs minimum de chacun des dépôts métalliques.

3. 2 - SUPPORTS POUR SUBSTRATS

Ils sont en général en alumine (parfois en glucine) et leurs dimensions sont comprises entre 1/2 inch et 1/2 inch jusqu'à 2 inches x 2 inches ; il est souhaité actuellement jusqu'à 5 inches x 5 inches et même 10 inches x 10 inches.

Les épaisseurs sont de 1/40 inch (0,635 mm) et aussi 0,2 mm. Il est possible de presser en 0,635 mm d'épaisseur jusqu'à 1 inch x 2 inches en utilisant un granulé spray-dryer mais pour des dimensions plus grandes ou des épaisseurs plus faibles la mise en forme par coulage est indispensable.

La nature du support dépend de la nature des dépôts qui y sont effectués :

pour des dépôts sérigraphiés la rugosité de la surface de la plaque peut être de l'ordre de 20 à 30 μ inch ; une alumine à 96-97 %

d'alumine est suffisante.

pour des dépôts évaporés la rugosité doit être comprise entre 1 et 5 μ inch ; les supports précédents polis ou émaillés peuvent convenir mais il vaut mieux que cette rugosité soit atteinte directement à la cuisson en utilisant des compositions à plus de 99 % d'alumine.

La nature de l'alumine n'est pas indifférente et sa granulométrie et son faciès, pour une température de cuisson et un cycle bien précisé sont en rapport avec la rugosité obtenue.

pour des rugosités plus faibles il faut utiliser l'alumine transparente.

Les dépôts doivent adhérer sur les supports et la nature des forces de liaison est différente suivant les cas :

Dépôts par sérigraphie :

la phase vitreuse du dépôt doit s'accorder à celle du support et la cuisson provoque l'adhérence par formation d'une liaison ionique

Les dépôts sérigraphiés sont toujours légèrement poreux et ne peuvent pas être attaqués chimiquement ; les métallisations doivent être déposées directement.

Dépôts évaporés :

la totalité du support est recouverte et les métallisations à conserver sont ajustées par un procédé de photogravure. Les liaisons sont de VAN DER WAALS

3. 3 - LES VERRES TREMPES POUR ISOLATEURS DE LIGNE (EVENTUELLEMENT DE POSTE)

Il s'agit bien de ce sujet et non des vitrocéramiques diélectriques, ce sujet sort du cadre de la mission ; mais j'ai indiqué à I. C. P. E que si ses démarches avec St GOBAIN avaient échoué pour un accord avec sa filiale SEDIVER les conversations pouvaient être reprises avec la C. G. E. pour un

accord avec sa filiale CERAVER résultat de la fusion SEDIVER et Cie Générale d'Electrocéramique.

3. 4 - COMPOSITIONS PIEZOELECTRIQUES

3. 4. 1 - A base de titanate de baryum

Elles sont généralement utilisées pour la production d'ultra-sons. Les pièces doivent être parfaites avec des tensions internes faibles ou nulles et éventuellement reprises avant cuisson par pressage isostatique.

La cuisson doit être faite sur des plaquettes en zircon stabilisé à la chaux et non sur des plaquettes en alumine.

3. 4. 2 - A base de titanozirconate de plomb (P.Z.T.)

Les matières à utiliser ne doivent pas être forcément très pures mais les impuretés ne doivent pas être insolubles dans le sens défini conférence a ; les joints de grain doivent être propres et les domaines ainsi que les cristaux de petites dimensions pour que après polarisation les risques de dépolarisation rapide soient limités.

Les impuretés insolubles qui pourraient provenir du broyage doivent être évitées (brevets CLEVITE ET MATSUSHITA). Il faut éviter les déperditions de Pb au cours de la cuisson ainsi que les diffusions de Pb dans les supports de cuisson.

3. 5 - CONDENSATEURS A USAGE PROFESSIONNEL

Les deux sujets proposés à I. C. P. E. (par. 2. 1) comme programme d'entraînement à la recherche devaient résoudre ce problème.

3. 6 - CONDENSATEURS A USAGE GRAND PUBLIC

3. 6. 1 - Compositions nouvelles pour miniaturisation

- En type I

La conférence a fait le point du problème, précise les réalisations pratiques et donne les directives.

- En type II

Actuellement la miniaturisation par la composition (augmentation de ϵ en ne modifiant pas la classe) n'est possible que dans quelques cas.

Mais il est possible pour une capacité et un arrangement déterminé

- soit de diminuer les variations de $\frac{\Delta C}{C}$ en fonction

de la température

- soit d'augmenter la température de fonctionnement et de passer dans certains cas de l'intervalle de température normalisé - 55° + 85° C à l'intervalle - 55° + 125° C (équivalent normalisé)

Les conférences d et e donnent de nombreuses indications à ce sujet.

Pour le type II la solution se trouve dans les phases définies conférence e en utilisant des oxydes d'éléments dont les rayons sont compatibles, trivalentes et appartenant au non à la série des lanthanides ou pentavalents substitués les sites substitués.

Les objectifs max. peuvent être les suivants :

- ≤ 2000 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre $\frac{1}{2}$ et 1 entre - 55° et + 125°

- ≤ 2000 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre $\frac{1}{2}$ et 1 entre - 55° et + 125°

- ϵ_N 1800 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre $\pm 15\%$ entre -55° et $+125^\circ$

- ϵ_N 4000 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre -56% et $+22\%$ entre -55°
et $+125^\circ$

- ϵ_N 1500 à 1800 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre $\pm 7,5\%$ entre -55° et
 $+85^\circ$

- ϵ_N 350 pour $\frac{\Delta C}{C}$ compris entre $\pm 5\%$ entre -55° et $+125^\circ$

La miniaturisation du type I peut être augmentée et celle du type II réalisée dans les modèles disques pressés, sans diminuer les tensions service de façon importante, en réalisant des disques plus minces ce qui est possible en utilisant des granulés Sprny-Dryer.

Pour des tensions service plus faibles et des capacités à tolérances de valeurs étroites la mise en forme des diélectriques par coulage est indispensable.

3. 6. 2 - Condensateurs ajustables à disques

Les modèles sont bien connus. Les surfaces en regard du rotor et du stator doivent être planes. Le stator est en stéatite et I. C. P. E doit pouvoir le réaliser sans difficulté.

3. 7 - RESISTANCES

3. 7. 1 - Résistances à couche de carbone ; amélioration de la céramique et de sa surface.

On peut conserver la formule actuelle ou la modifier en ajoutant un élément nouveau.

3. 7. 1. 1 - Avec la formule actuelle

Il faut utiliser des kaolins et argiles propres

Eliminer du kaolin les micés qui se broient mal soit par tamisage à un tamis très fin soit en les détruisant par calcination

Laver l'argile par délavage tamisage puis filtre pressage et séchage.

3. 7. 1. 2 - En modifiant la formule actuelle

Ajouter $B_2 O_3$ en petites quantités après avoir pris les précautions indiquées en 3. 7. 1. 1.

3. 7. 2 - Résistances à couche métallique

La céramique des résistances à couche de carbone suffit. Le métal est un alliage nikel-chrome évaporé sous vide dont l'épaisseur intervient pour réaliser la valeur de la résistance désirée.

3. 7. 3 - Résistances bobinées de 10 à 200 watts.

La solution est possible en utilisant des compositions céramiques vitrifiées dont le coefficient de dilatation est compatible avec celui de certains métaux et émaux qui les recouvrent.

Comme céramique on peut utiliser des porcelaines à fondant alcalino-terreux faiblement chargées en $Al_2 O_3$ ajoutée (de l'ordre de 20 à 25 %) ; le coefficient de dilatation de ces céramiques est de l'ordre de 50 à $55 \cdot 10^{-7}$; des émaux et métaux accordés existent.

Les conférences i et j et la documentation qui les accompagne doivent aider à atteindre le solution de ce problème.

3. 8 - VARIÉTANCES

Des demandes d'achat de techniques ont été faites par les organismes roumains compétents aux différents constructeurs spécialisés dans ces fabrications.

3. 9 - THERMISTANCES

Résoudre les problèmes de fabrication est du domaine du laboratoire de I. P. R. S. ; les conférences c et h donnent des renseignements à ce sujet et sont suffisants pour les résoudre.

3. 10 - PROBLÈMES DIVERS

Ils n'ont pas fait l'objet de demandes mais pour être complet, je les ajoute au programme précédent ; ils sont plus compliqués que les problèmes envisagés ci-dessus et concernent "l'induction de valence". On peut citer

- les diélectriques du type 3
- les résistances
- les variétés à l'oxyde de zinc
- les thermistances dopées avec Li_2O

4 - LES MATIÈRES PREMIÈRES POUR L'INDUSTRIE CÉRAMIQUE

I. C. P. E. avait précisé (rapport intermédiaire par. 5. 1) qu'il était indispensable

- de mettre au point des matières premières d'origine roumaine y compris les oxydes des terres rares et de fabriquer avec elles les composants de I. P. R. S.

- d'envisager la mise au point et la fabrication de matières premières nouvelles permettant de fabriquer des composants nouveaux.

Constatons que les matières premières pour compositions céramiques

sont de deux sortes :

- celles qui sont utilisées sans traitement après leur extraction du sol

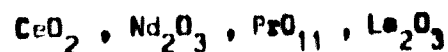
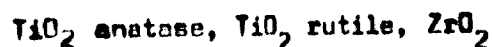
- les produits chimiques

4. 1 - MATIERES PREMIERES POUR I. P. R. S.

I. P. R. S. utilise comme éléments constitutifs des compositions céramiques

- dans la première catégorie des matières premières et en faibles quantités : argile, kaolin, stéatite, silice.

- dans la deuxième catégorie et en quantités importantes



Ces carbonates et oxydes livrés par les fournisseurs de I. P. R. S. ne sont pas des composés spéciaux pour l'industrie céramique ; par exemple l'utilisation principale de certains est :

charges de papier : anatase, $\text{CO}_3 \text{ Ba}$

pigments de peinture : rutile et anatase

couleurs pour faux d'artifice : SrCO_3

.../...

polissage en verrerie : CeO_2

fabrication de l'aluminium : Al_2O_3

Il n'existe pas pour l'instant d'industrie chimique implantée en Roumanie qui puisse réaliser ces composés et les minéraux indispensables à leur fabrication n'existent pas pour tous ces oxydes et carbonates. La prospection du sol semble cependant en cours.

Si l'industrie céramique n'utilise pas pour ses fabrications actuelles des produits spéciaux c'est pour bénéficier des bas prix des produits standards dont les qualités sont suffisantes. Leurs caractéristiques sont données par les fabricants en fonction de l'utilisation principale prévue. L'limitation de ces matières devra donc tenir compte à la fois

- de leur analyse chimique
- des caractéristiques physiques indispensables à l'utilisation principale.

Les fabricants donnent sur demande les éléments qui caractérisent leurs produits et principalement ceux indiqués ci-dessus.

Les résultats d'une enquête de cet ordre et la constitution d'un dossier concernant la totalité des produits sont indispensables pour parvenir rapidement à mettre ces matières premières au point dès que l'industrie chimique indispensable à cet effet sera constituée.

4. 2 - OXYDES DES TERRES RARES POUR I. C. P. E.

Il s'agit d'oxydes des terres rares très purs pour ferrites de structure "grenat".

I. C. P. E., bien que ce ne soit pas sa vocation (il existe un ministère de l'industrie chimique) désire se procurer des oxydes à l'étranger et créer une structure interne pour les purifier.

4. 3 - MATIERES PREMIERES NOUVELLES

Il s'agit de Al_2O_3 pour substrats, boitiers et enveloppes. Ce sont des alumines très pures de granulométrie très précise ; la seule qualité valable semble être ALCOA. L'utilisation pour enveloppes est la moins délicate. La conférence k a donné des précisions sur ce sujet.

Il faut y ajouter les matières de grande pureté et surtout d'incuretés contrôlées indispensables pour la réalisation des céramiques basées sur l'induction de valence.

5 - ATELIER PILOTE

Cet atelier pilote et de développement est destiné à la production d'enveloppes en alumine pour scellement céramique métal étanche à vide.

Les renseignements apportés par "HANDBOOK of MATERIALS and TECHNIQUES for VACUUM DEVICES" sont suffisants pour que l'implantation de l'atelier ne présente pas de difficultés.

Malgré l'apport de renseignements techniques essentiels, ce sujet numéro un dans les préoccupations de I. C. P. E. est sans doute très "difficile" car il n'a jamais été abordé, malgré mes demandes, au cours des conversations avec les Ingénieurs responsables de I. C. P. E. C'est dommage ; le choix des fours de cuisson et de traitement, s'il est mauvais, conduira à un échec.

6 - SELECTION DES BOURSIERS POUR ETUDES A L'ETRANGER

- Madame Eugénia CRUCEAN m'a chargé de remercier UNIDO d'avoir accepté sa sélection et d'avoir trouvé son placement pour un an en vue de sa spécialisation dans les techniques modernes de recherche et de diagnostic concernant les structures cristallines.
- Madame Maria ONUEREI attend son placement dans un Institut ou Organisme de recherche spécialisé dans la mise au point de matériaux céramique à usage électronique. Le placement est difficile

que li concerne également la technologie ; les qualités de Rodone GNEFRI, sa moralité, et sa probité intellectuelle doivent faciliter ce placement.

- Les connaissances en Anglais de Monsieur George GAVILIU sont maintenant suffisantes pour que son placement puisse être envisagé. Monsieur GAVILIU est physicien et doit étudier les phénomènes qui interviennent dans la formation des liaisons céramique-métal, verre-métal, verre céramique, et les mesures qui permettent de juger la qualité de ces liaisons.

Ce placement est souhaité soit aux U.S.A. soit en Angleterre.

- La quatrième heure ne peut être attribuée, par décision du Gouvernement Roumain qu'à un ingénieur qui accepte d'occuper son poste à CURTEA-DE-ARGES au moment de la décentralisation de I. P. R. S. BNEASA.

La démission de Monsieur DANILESCU, si elle est parvenue à UNIDO doit être annulée car il fait maintenant partie de l'enseignement Supérieur et est Assistant auprès de la chaire des Silicates et des Composés d'Oxydes de l'Institut Polytechnique (rapport intermédiaire paragraphe 9.3.)

La liste des ingénieurs acceptant d'être décentralisés à CURTEA-DE-ARGES n'est pas connue.

Cette quatrième heure doit rester sans titulaire pour l'instant.

- La spécialisation en atelier de production, pendant trois mois, soit en France, soit en Angleterre, de dix personnes titulaires du baccalauréat (deux groupes de cinq par exemple, cinq connaissant l'Anglais, cinq parlant de Français) destinées à être le personnel

d'encadrement de la nouvelle Usine de CURTEA-DE-ARGES est toujours valable. La mise en service de cette Usine est prévue, en principe, pour 1975, et les demandes à UNIDO seront probablement faites en temps voulu.

III - CALENDRIER POSSIBLE DE L'EXECUTION DU PROGRAMME

1 - Le programme à ordre de mise en route

Le temps passé avant le lancement des études est fonction du temps nécessaire à la mise en place des matériels particuliers indispensables à leur exécution.

Examiné sous cet angle, le programme précédent se divise en trois parties.

1.1. - L'extension des fabrications actuelles à d'autres modèles ou types de composants dont la mise au point ne nécessite pas l'utilisation de matériels de production de type nouveau. Les études qui y conduisent peuvent débiter immédiatement.

Dans ce chapitre figurent :

1.1.1. - L'étude des compositions céramiques nouvelles :

- céramiques pour résistances et thermistances
- céramiques basées sur l'induction de valence (condensateurs type III, CTP, voltances à l'oxyde de zinc)
- céramiques pour diélectriques

1.1.2. - La réalisation ou le perfectionnement de quelques composants, tels que :

- ajustables à disques
- résistances à couche métallique
- résistances à couche de carbone (remplacement du nickel carbonyle par du nickel chimique)
- résistances bobinées de 10 à 200 watts

1.2. - La mise au point de composants nécessitant l'utilisation de matériels de type nouveau à partir de compositions céramiques déjà connues de I. P. R. S. ou mises au point à partir des études du paragraphe 1.1.1. ci-dessus.

Les études peuvent commencer dès l'implantation du matériel indispensable. Il s'agit ici particulièrement des

1.2.1. - Condensateurs du type III par réduction en atmosphère contrôlée suivie d'une réoxydation ménagée

1.2.2. - Utilisation du pressage isostatique ou de la reprise isostatique d'une ébauche déjà formée pour réaliser des :

- condensateurs de puissance HF.
- condensateurs pour haute tension (continue ou alternative)
- condensateurs pour stockage d'énergie
- piézoélectriques en PbTiO_3 de dimensions importantes

1.2.3. - Condensateurs plaquettes monocouche ou multicouche des types I, II, ou III (III obligatoirement par induction de valence) de grande précision et qui nécessitent la mise au point du coulage en feuilles minces de 3/100e mm à 45/100e mm d'épaisseur. Ce procédé doit pouvoir être utilisé pour la fabrication de substrats pour microélectronique et circuits hybrides.

1.3. - Les composants ou ensembles entièrement nouveaux pour lesquels les structures de fabrication sont à créer en Roumanie; pour parvenir à leur réalisation; il est indispensable de :

- choisir et mettre au point le matériel de fabrication
- mettre au point les diverses compositions céramiques (alumine, glucine, CSi, piézoélectriques au titanate de plomb, etc...) avec les moyens particuliers de cuisson qu'elles nécessitent

- mettre ensuite au point les technologies de réalisation industrielle des éléments fabriqués à partir de ces compositions pour arriver par exemple aux ensembles suivants :

- vitesses au carbure de silicium,
- enveloppes étanches pour tubes,
- boîtiers céramique pour encapsulation,
- traversées céramique-verre-métal étanches au vide
- substrats pour microélectronique
- filtres piézoélectriques
- micromodules et circuits hybrides

1.4. - Personnel

Les études seront faites par des équipes dont chacune doit être constituée par : 1 ingénieur, 1 ou 2 agents techniques, 2 à 4 ouvriers. Si plusieurs équipes travaillent sur le même sujet elles doivent être groupées sous l'autorité d'un même chef.

Le calendrier peut supposer le démarrage immédiat de toutes les études

- soit réellement
- soit par la recherche immédiate des matériaux nécessaires

Si le nombre des équipes n'est pas suffisant pour entreprendre le tout à la fois, le Gouvernement Roumain établira les ordres d'urgence.

2 - ETUDES POUVANT ETRE ABORDEES IMMEDIATEMENT

2.1. - Céramiques résistances et thermistances (CTN)

L'amélioration de la céramique résistance effectuée par une équipe très réduite ne doit durer que quelques mois

Pour les thermistances il est indispensable de connaître parfaitement le diagramme



pour les fabrications actuelles et d'étudier d'autres diagrammes avec remplacement de MnO_2 par Mn_2O_3 ou CoO par d'autres oxydes des métaux de transition. Dans tous les cas le cycle de cuisson donnant le maximum de stabilité doit être déterminé.

Durée totale de l'ensemble, pour une équipe : 18 mois.

2.2. - Céramiques basses sur l'induction de valence

Ces problèmes peuvent être groupés en quatre sujets (bien que la quatrième nécessite un équipement particulier de cuisson)

- thermistances à induction de valence de Li^+ sur Ni^{2+} ou Co^{2+}
- induction de valence sur BaTiO_2 pour utilisation en diélectrique type III ou en CTP (thermistance à coefficient de température positif)
- valences à l'oxyde de zinc dopé
- valences au carbure de silicium (l'induction de valence est déjà faite dans CSi par le fournisseur)

Une équipe travaillerait sur les deux premiers sujets, une seconde sur les derniers.

Durée possible pour les deux équipes 2 à 3 ans.

2.3. - Céramiques diélectriques

2.3.1. - type 1 normal et type 1 à haute constante

durée : 1 à 2 ans pour une équipe y compris les problèmes d'industrialisation

2.3.2. - type 2

Étude des diagrammes

BaTiO_3 + autres pérowskites + oxydes trivalents

BaTiO_3 + autres pérowskites + oxydes pentavalents

BaTiO_3 + autres pérowskites + oxydes trivalents et pentavalents + éventuellement silice et argile.

Certaines de ces études conduisent à des compositions avec lesquelles il est possible de réaliser des condensateurs du Type III par réduction suivie d'une réoxydation ménagée.

D'autres conduisent à des "courbes plates" (voir chapitre II - paragraphe 3.6.1.) et peuvent avoir :

- soit des variations faibles de $\frac{\Delta C}{C}$ en fonction de la température
- soit des variations faibles de $\frac{\Delta C}{C}$ en fonction de la température et du champ continu appliqué
- soit des variations faibles de $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence

Durée de l'étude : 3 à 4 ans pour une équipe.

2.4. - Réalisation ou perfectionnement de quelques composants

2.4.1. - Condensateurs ajustables à disques

mise au point du stator : trois mois pour une équipe réduite
mise au point du condensateur : trois mois pour une équipe réduite

2.4.2. - Résistances

- résistances à couche métallique

- résistances à couche de carbone (remplissement de nickel carbonyle par du nickel chimique)
- résistances bobinées de 10 à 200 watts

Durée : 2 ans pour deux équipes connaissant de préférence les problèmes de liaisons céramique - métal et céramique - verre - métal.

3 - ETAPES DEVANT ETRE ABORDEES AVEC DES EQUIPEMENTS PARTICULIERS

3.1. - Condensateurs de type III sur réduction et réoxydation

Durée : 1 an pour une équipe après réalisation d'une céramique convenable.

3.2. - Processus isolateurs ou revêtements isolateurs

Durée : 1 an pour une équipe après choix des céramiques qui peuvent résoudre les problèmes posés ; les moyens de mesure électriques indispensables ne doivent pas être trop onéreux.

3.3. - Condensateurs multicouche par collage

Le problème est très complexe - technique et technologie sont très délicates.

Durée de la mise au point pour réaliser des produits de qualité valable et pour une équipe : 6 à 8 ans (à la condition que les moyens mécaniques de collage aient été préalablement réalisés d'une manière parfaite)

3.4. - Condensateurs électrolytiques de grande précision par collage

En possession des bases de collage : 2 ans pour une équipe.

4 - ETAPES POUR LESQUELLES DES STRUCTURES MEMBRANES DOIVENT ETRE CREEES

4.1. - Formations céramiques

4.1.1. - alézométriques PRT

durée : 2 ans pour une équipe.

4.1.2. - alumine

- alumines à 96 - 97 % de Al_2O_3
- alumines à 99 % ou plus de Al_2O_3
- alumines transparentes

durée : 2 ans minimum pour une équipe.

4.1.3. - alucine (oxyde de béryllium)

durée : 1 an pour une équipe réduite

4.2. - Realisations de quelques produits difficiles à exécuter

4.2.1. - Liaisons céramique - métal étanches au vide

durée : 2 ans minimum pour une équipe

4.2.2. - Boîtiers céramiques pour encapsulation (avec sorties multiples)

durée : 2 ans minimum pour une équipe.

Remarque

Les équipes 4.2.1. et 4.2.2. doivent travailler en étroite collaboration avec celles prévues en 4.1.2. et 4.1.3.

4.2.3. - Matrices au carbure de silicium

Le carbure de silicium mis au point par le fournisseur (granulométrie, dope), deux ans de travail pour une équipe.

Sont indispensables pour mettre au point :

- la composition céramique

- les limites de granulation
- la cuisson
- la protection des voltages

4.2.4. - Micromedules, circuits hybrides

durée : 2 ans pour deux équipes.

IV - CONCLUSIONS

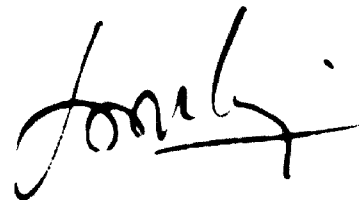
Les conclusions du rapport intermédiaire sont toujours valables.

Les décisions et prises de position sont toujours très longues et il semble que la politique d'achat de techniques soit encore prise en Roumanie : cela simplifie les problèmes ; certains responsables déplorent que ces techniques ne soient pas soutenues par des équipes chargées de les faire évoluer mais former ces équipes est très difficile pour eux.

Il est pourtant indispensable que, dans le cadre de l'aide UNIDO des équipes compétentes soient créées dans les usines et les Instituts pour pouvoir assumer de façon valable les études qui découlent des missions.

A la suite de l'exécution de ce projet un travail énorme est à faire en Roumanie ; les bourses qui vont être attribuées et la formation du personnel qui va en résulter doivent permettre d'entreprendre ce travail.

Il est évident que s'il n'en était pas ainsi les missions des Experts de l'UNIDO chargés de conseiller et non de remplacer les achats de techniques seraient sans effet.



G. DUMOULIN

DIAGRAMMES de FUSIBILITE

ou DIAGRAMMES de PHASE

APPLICATIONS aux SYSTEMES DANS le CAS de FORMATION de CRISTAUX MIXTES

Les diagrammes binaires seront seuls envisagés dans les deux cas de formation de cristaux mixtes

- avec miscibilité en toute proportion
- avec discontinuité de miscibilité.

Tout d'abord quelques définitions.

1 - DIAGRAMMES de FUSIBILITE ou DIAGRAMMES de PHASE.

Ils définissent l'état des phases cristallines et liquides en équilibre au cours du refroidissement d'un mélange préalablement fondu. L'équilibre est défini à pression et température constantes dans toute la masse pendant un temps suffisamment long pour que les phénomènes intermédiaires soient complètement réalisés et ne viennent pas fausser les résultats des observations.

Ces diagrammes ne donnent aucune indication sur les vitesses de réaction ; ils fournissent cependant des résultats utiles à la condition de tenir compte des différences entre les conditions idéales prévues dans les diagrammes et celles des réalisations pratiques.

Lors des fabrications industrielles les produits obtenus sont formés par des réactions où l'équilibre n'est jamais atteint et les résultats obtenus dépendent des facteurs temps et température ; la tendance de plus en plus marquée d'employer un broyage de plus en plus

fin, des températures de cuisson élevées et un palier de température en fin de cuisson le plus long possible sont des facteurs favorables à la réalisation d'un état d'équilibre. Il faut remarquer que très souvent température de cuisson et long palier de cuisson sont incompatibles, les conceptions extrêmes étant température de cuisson élevée sans palier de cuisson (cuisson en pointe) et température de cuisson assez basse compensée par un long palier de cuisson. Au point de vue technique la meilleure de ces conceptions est la seconde car pour une température de cuisson relativement basse les vitesses de transformation sont faibles et facilement contrôlables ; la régularité des caractéristiques de l'ensemble des pièces contenues dans le four sera plus grande car la température y sera plus homogène.

Les diagrammes d'état concernent des réactions entre substances pures alors que les produits industriels utilisés comportent de petites quantités d'impuretés qui peuvent avoir une très grande influence sur les rapports d'équilibre des substances au cours du frittage ; par exemple le frittage de la magnésie pure nécessite une température de l'ordre de 1800°C alors que l'introduction de faibles quantités d'ions Fe^{3+} la diminue de plusieurs centaines de degrés.

Il faut également remarquer que les phénomènes qui se produisent au cours des cuissons industrielles se produisent pendant la chauffe et que les diagrammes d'équilibre qui traitent des mélanges préalablement fondus ne donnent aucun renseignement sur les réactions ayant lieu en phase solide au cours de la montée en température. Ces réactions sont très importantes car la totalité des compositions céramiques sont le résultat de réactions en phase solide avec ou sans présence de phase liquide.

2 - REGLE des PHASES.

C'est la règle de GIBBS (1878)

Elle s'applique à tous les équilibres réversibles et permet de déterminer la variance V d'un système en équilibre, c'est-à-dire le nombre de facteurs physiques qui peuvent varier sans que l'état d'équilibre devienne impossible. Elle fait appel aux notions de phases et de constituants

Indépendants.

Les phases sont les états physiques indépendants de système ; leur nombre est noté par ϕ . Les phases sont mécaniquement solides, liquide ou gazeuse et peut par conséquent être séparée sans affecter les autres parties du système ; un corps ne fait pas partie des phases ; solide et liquide.

Chaque variété allotropique d'un corps constitue une phase. Par contre, une solution saline (ou substitution de l'ester tétra-...) ne constitue qu'une seule phase.

Deux systèmes en équilibre sont dits de même nature s'ils contiennent les mêmes phases et qu'ils ne diffèrent que par les masses de ces phases.

On appelle constituants d'un système les corps simples ou composés à partir desquels on peut reconnaître le système ; on appelle constituants indépendants C un ensemble de constituants de nombre \leq celui qui satisfait aux deux conditions suivantes :

- par un choix convenable des masses de ces corps on peut reconnaître le système donné ;
- par un choix arbitraire des masses des constituants on peut reconnaître tout autre système de même nature.

Si on a déterminé quel est un système en équilibre la variation est donnée par la relation

$$V = C - n + \phi$$

où V est le nombre de facteurs physiques variables indépendants du système ; si y en a en général deux : température et pression, mais lorsque le système est observé à pression constante $n = 1$

- Si $V = 0$ le système est équilibré au invariant
 $V = 1$ " " univariant ou univariant
 $V = 2$ " " bivariant

Un corps sous un seul état physique constitue un système
bivariant car

$$V = 1 + 2 - 1 = 2$$

et température et pression peuvent varier dans certaines limites sans
que l'équilibre soit détruit.

Si le corps se présente sous deux états en équilibre la variance
est :

$$V = 1 + 2 - 2 = 1$$

et le système est univariant ; on ne peut faire varier que la température
ou que la pression car l'autre est déterminée par les conditions d'équilibre.

Si le corps se présente sous les trois états en équilibre, solide,
liquide, vapeur, le système est invariant

$$V = 1 + 2 - 3 = 0$$

et les courbes de sublimation, de fusion et de vaporisation dans le
diagramme température pression se rencontrent au point triple I pour lequel
 $V = 0$ (fig. 1).

3 - ISOMORPHISME DE CRISTAUX MIXTES.

Pour les minéralogistes des substances sont isomorphes lorsqu'il
existe entre elles des relations cristallographiques étroites ; c'est la
forme extérieure du cristal qui compte.

BRUNSCWIDT précise cette définition en considérant comme
isomorphes des substances dont les structures cristallines sont analogues ;
c'est avant tout une définition de nature physique qui ne suppose pas
obligatoirement une ressemblance des propriétés chimiques. Cependant une
analogie de composition chimique est nécessaire puisque ces structures
analogues doivent pouvoir être représentées par des formules de même type.
Finalement selon GOLDSCHMIDT deux substances sont isomorphes si leurs
formules sont analogues et si les ions qui les composent ont des dimensions
et des polarisabilités comparables.

Cette définition n'impose pas que ces substances forment

obligatoirement des cristaux mixtes c'est-à-dire des solutions solides avec substitutions d'ions ; en effet CaF_2 et PbF_2 sont isomorphes car ils ont tous deux la structure type CaF_2 et ne donnent pas de cristaux mixtes. GOLDSCHMIDT a montré que cette condition n'est réalisée que si les ions homologues des deux substances ont des rayons qui ne diffèrent pas entre eux de plus de 15 % à la température ambiante, par rapport au rayon le plus petit. A des températures plus élevées on peut avoir des différences plus importantes mais si la limite précédente est dépassée le domaine de compositions donnant des cristaux mixtes est limité.

La règle de GOLDSCHMIDT n'impose pas que les structures soient identiques pour former des cristaux mixtes mais s'il n'en est pas ainsi leur formation n'a pas lieu pour toutes les proportions des éléments constituant le mélange.

Il est indispensable, pour que les substitutions d'ions soient possibles, que la neutralité électrique du réseau soit respectée ce qui entraîne que :

- dans les structures simples les ions substituants et substitués doivent avoir les mêmes charges électriques.
- dans les structures multiples cela n'est pas obligatoire s'il existe un cation à valence multiple qui en changeant de valence peut rétablir la neutralité du réseau.

On voit donc qu'il existe deux possibilités de formation de cristaux mixtes entre deux composés A et B :

- les cristaux mixtes existent quelles que soient les proportions des composés A et B ; on dit alors que ces composés sont miscibles en toutes proportions. Dans ce cas les structures doivent être analogues et les rayons des ions homologues doivent obéir à la règle de GOLDSCHMIDT.
- les cristaux mixtes ne se forment que dans certains domaines de proportions de A et B ; il y a discontinuité dans la miscibilité des solutions solides formées et c'est généralement le cas lorsque les rayons des ions s'écartent trop de la règle de GOLDSCHMIDT lorsque les structures des composants sont analogues

ou, lorsqu'elles ne le sont pas si la règle de GOLDSCHMIDT est respectée.

Remarque : ThO_2 et Li_2O ont des structures analogues mais la position des cations et des anions est inversée ; ce sont des substances antiautomorphes qui ne peuvent fournir de cristaux mixtes.

4 - CRISTAUX MIXTES DANS le CAS de MISCIBILITE en TOUTES PROPORTIONS.

Une solution peut laisser déposer des cristaux homogènes mais qui n'ont pas la même composition chimique que le produit fondu qui leur a donné naissance. Dans ce cas la courbe de solidification commençante (solidus) est une ligne continue qui joint les points de fusion des deux corps purs qui constituent la solution et la courbe de liquéfaction commençante (liquidus) est semblable et ne se confond pas avec elle.

Soient deux composants A et B ; les températures de fusion de ces deux corps sont portées en ordonnée (fig. 2a). Considérons une composition C constituée des corps A et B et portée à une température supérieure à sa température de fusion, à cette température elle est représentée par P.

Refroidissons le mélange fondu ; à la température T la solution laisse déposer des cristaux de composition S qui selon la règle de KONOVALDOW sont plus riches en corps le moins fusible A que le bain à partir duquel ils sont formés et parallèlement le liquide s'enrichit en corps B. Il existe donc deux phases : les cristaux S de premier dépôt et la phase liquide ; la variance est si l'on opère à pression constante :

$$V = 2 + 1 - 2 = 1$$

Le système étant invariant à toute température T_2 comprise entre T et T_1 correspond une phase solide S_2 et une phase liquide l_2 en équilibre ; les cristaux qui se déposent entre ces deux températures au cours du refroidissement seront toujours en équilibre avec la composition liquide qui correspond à la température de dépôt.

Les cristaux de compositions différentes comprises entre S et C

qui y sont déposés peuvent diffuser entre eux et former une masse cristalline homogène qui ne constitue qu'une seule phase solide composée de cristaux mixtes de même composition ; à la température T_1 il n'y a plus de phase liquide et les cristaux mixtes ont la composition de C.

Les diagrammes sont établis pour les cas de diffusion parfaite des cristaux déposés ; souvent il n'y a pas homogénéisation instantanée et il existe un gradient de composition à l'intérieur du solide déposé son noyau étant le plus riche en corps A. Les différents cristaux restent juxtaposés les derniers déposés entourant les premiers en formant une infinité de phases solides mais comme la phase liquide est en contact avec les cristaux de dernier dépôt qui lui font équilibre le système reste monovariant et la température baisse constamment pendant toute la durée de la solidification.

Représentons la courbe température-temps (fig. 2b). Dans la phase liquide la température décroît avec une certaine vitesse qui dépend des conditions expérimentales. A la température T de premier dépôt la courbe de refroidissement présente une cassure provoquée par la chaleur dégagée au cours de la solidification et la température décroît pendant toute la durée des dépôts. A la fin du dépôt la courbe température-temps présente une autre cassure, le refroidissement continue plus lentement car on est à basse température et les pertes de chaleur par rayonnement sont réduites.

Ce mode de cristallisation permet la séparation des deux constituants par cristallisation fractionnée. En effet, considérons un mélange C que l'on porte au-delà de sa température de fusion et refroidissons le liquide ; à la température T les premiers cristaux se déposent. Enlevons les ; pendant cette opération la température diminue jusqu'à T' (fig. 3). Les cristaux retirés ont la composition moyenne S. Si on fait fondre ces cristaux au refroidissement on obtiendra entre les températures T et T_1 des cristaux de composition moyenne S_1 . En recommençant l'opération plusieurs fois de suite on obtiendra des cristaux A presque purs.

La courbe de solidification convergente peut présenter un maximum ou un minimum (fig. 4) ; dans ce cas les couches du solide et du liquide sont tangentes en ces points.

Dans le cas d'un minimum la cristallisation fractionnée conduit à l'un des deux corps purs suivant que le mélange initial est d'un côté ou de l'autre du minimum ; dans le cas d'un maximum la séparation est impossible par ce procédé.

5 - CRISTAUX MIXTES DANS le CAS de DISCONTINUITÉ de MISCIBILITE.

Deux composés A et B non miscibles en toutes proportions sont isodimorphes. Ces corps sont miscibles dans les proportions comprises entre 0 % et C_1 % de B et entre C_2 % et 100 % de B (fig. 5). Dans ce cas la courbe du liquidus possède un point singulier E (fig. 6).

Les cristaux déposés par les liquides dont les compositions sont comprises entre A et E seront isomorphes de A, les autres seront isomorphes de B.

Deux cas peuvent se produire :

- la température de fusion du composé de formule E est comprise entre les températures de fusion des corps A et B ; le point E situé sur la courbe du liquidus est appelé point peritectique.
- la température de fusion de E est inférieure à la température de fusion la plus basse des composés A et B ; E est appelé point eutectique.

Envisageons chacun de ces cas.

5.1. - ISODIMORPHISME à POINT PERITECTIQUE.

Les phénomènes observés pendant le refroidissement sont les suivants (fig. 7)

- Compositions comprises entre B et C_2 (n° 1)

A la température de premier dépôt il se forme des cristaux mixtes β isomorphes de B et on est dans le cas traité au paragraphe précédent.

- Compositions comprises entre C_2 et E (n° 2)

A la température de premier dépôt il se forme des cristaux mixtes β isomorphes de B. Au cours du refroidissement la verticale représentant l'état de la composition en fonction de la température rencontre la ligne $C_1 E C_2$ entre E et C_2

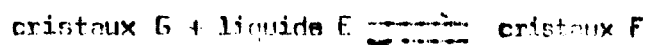
à la température T_1 et pénètre dans la zone où il n'y a pas de cristaux mixtes. La solution solide formée est détruite et des cristaux non miscibles, g sur GC_2 et f sur FC_1 apparaissent en se transformant jusqu'au refroidissement complet en cristaux C_2 et C_1 .

- Composition G (n° 3)

Les cristaux déposés sont isomorphes de B et à la température T du point péritectique ce sont des cristaux G. Au-dessous de T la composition pénètre dans la zone de miscibilité et les cristaux G se transforment en cristaux des lignes FC_1 et GC_2 pour finalement donner des cristaux C_2 et C_1 à la température ambiante.

- Compositions entre G et E (n° 4)

Les cristaux déposés sont isomorphes de B ; au cours du refroidissement lent jusqu'à la température T ils se transforment en cristaux G. A la température T ils se trouvent en équilibre avec le liquide E et réagissent avec lui pour former des cristaux F suivant la réaction d'équilibre



La variance du système qui jusqu'à présent était égale à 1 devient

$$V = 2 + 1 - 3 = 0$$

et la réaction se produit à température constante jusqu'à disparition du liquide. La solidification se termine à la température T avec des cristaux F et G qui, par refroidissement lent voient leur composition se modifier à l'état solide selon les lignes FC_1 et GC_2 .

- Composition F (n° 5)

C'est la même chose que précédemment jusqu'à la température T. A cette température des cristaux G sont en équilibre avec le liquide E et donnent des cristaux F ; la réaction se termine lorsque le dernier cristal G s'est combiné avec la dernière goutte de E pour donner le dernier cristal F. Les cristaux F formés se transforment à des températures inférieures à T en des cristaux des lignes FC_1 et GC_2 comme dans le cas précédent.

- Compositions entre F et C_1 (n° 6)

Phénomènes identiques aux précédents jusqu'à la température T où se trouvent en présence des cristaux G et du liquide E qui réagissent l'un sur l'autre à température constante jusqu'à épuisement des cristaux G. Il existe alors du liquide E et des cristaux F. Pour les températures comprises entre T et T_2 le liquide E donne jusqu'à ce qu'il soit épuisé des cristaux isomorphes de A qui diffusent avec les cristaux F. A la température T_2 le point représentatif de la composition pénètre dans la zone de non miscibilité et la solution solide présente se décompose en cristaux non miscibles qui au cours du refroidissement se transformeront en cristaux C_1 et C_2 .

- Compositions entre C_1 et E (n° 7)

Tout se passe comme précédemment jusqu'au moment où des cristaux F et du liquide E sont en présence. Lorsque la température devient inférieure à T le liquide E donne des cristaux α jusqu'à épuisement et les cristaux α et F diffusent.

- Composition E (n° 8)

A la température T il se forme des cristaux F qui sont en équilibre avec le magma fondu. La variance devient égale à 1

$$V = 2 + 1 - 2 = 1$$

et il n'y a plus de transformations à température constante. Par refroidissement lent ces cristaux se modifient en cristaux α isomorphes de A jusqu'à ce qu'ils aient atteint la composition F.

- Compositions entre E et A (n° 9)

Il se dépose des cristaux α isomorphes de A.

REMARQUES -

- Les indications données se rapportent à la figure 7. Si le point C_1 se trouvait à gauche de E le raisonnement devrait être modifié ; il n'y aurait plus d'intervalle FC_1 mais l'intervalle EC_1 devrait être créé
- La zone GF peut se réduire à un point.

5.2. - ISODIFFUSION ET A POINT LIQUIDE.

Pour simplifier l'exposé, les intervalles de compositions FC_1 et GC_2 ne seront pas envisagés; les raisonnements du paragraphe précédent concernant ces intervalles peuvent être faits si l'on veut les créer (fig. 6).

- Composition entre A et F (n° 1)

Il se dépose des cristaux mixtes χ isomorphes de A qui auront à la température T_1 la composition du mélange.

- Composition F (n° 2)

Ce cas est analogue au précédent; les différents cristaux χ diffusent entre eux pour former des cristaux F à la température eutectique T. Au-dessous de T les cristaux mixtes F se transforment en cristaux non miscibles des courbes FC_1 et GC_2 .

- Composition entre F et E (n° 3)

Les cristaux de premier dépôt sont des cristaux mixtes χ isomorphes de A. Au cours du refroidissement lent et jusqu'à la température T les cristaux déposés diffusent entre eux pour former des cristaux F à la température T. Le bain qui fait équilibre aux cristaux F à la composition E qui dépose à température constante des cristaux F et G. Au cours du refroidissement qui suit la fin de la cristallisation les cristaux F et G se transforment en cristaux des lignes FC_1 et GC_2 .

- Composition E (n° 4)

A la température T de l'eutectique il se dépose des cristaux F et G qui après solidification complète à température constante se transforment en cristaux des lignes FC_1 et GC_2 au cours du refroidissement.

- Composition entre E et B (n° 5)

Les premiers dépôts sont des cristaux β isomorphes de B. Au cours du refroidissement jusqu'à la température T les divers cristaux β déposés diffusent entre eux pour donner

des cristaux G à la température T. Le liquide L, qui fait équilibre aux cristaux G dépose à son tour, à température constante, des cristaux F et G jusqu'à la fin de la solidification. Au cours du refroidissement en phase solide ces cristaux se transforment en cristaux des lignes FC₁ et GC₂.

- Composition G (n° 6)

Les premiers cristaux déposés sont des cristaux β isomorphes de B. A la température T tous ces cristaux ont diffusé pour former des cristaux G isomorphes de B. Au cours du refroidissement qui suit ces cristaux G se décomposent en cristaux non miscibles des lignes FC₁ et GC₂.

- Compositions entre G et B (n° 7)

Il se dépose des cristaux mixtes β isomorphes de B qui auront à la température T₂ la composition du mélange.

6 - CARACTERISTIQUES PRINCIPALES des DIAGRAMMES à CRISTAUX MIXTES.

Les courbes d'équilibre solidus et liquidus sont distinctes et les fusions sont en général pâteuses ; il y a cependant quelques exceptions qui se produisent :

- dans les diagrammes où les constituants sont miscibles en toute proportion lorsque la courbe du liquidus présente un maximum ou un minimum à une température déterminée ; les deux courbes liquidus et solidus sont tangentes à cette température et il y a fusion franche ou solidification franche.
- dans les diagrammes présentant des zones de non miscibilité la fusion est franche au point eutectique s'il en existe un.

D'autre part, dans les cuissons céramiques les réactions se font à l'état solide au cours de la montée en température sans atteindre la fusion. Les produits de ces réactions peuvent être modifiés au cours du refroidissement comme indiqué au cours des paragraphes précédents. Ces modifications n'existent pas dans un diagramme à miscibilité totale des constituants à la condition de ne pas atteindre le domaine de fusion pâteuse : le produit obtenu est stable.

Il n'en est pas de même pour les diagrammes avec zones de non miscibilité. Par exemple, dans le cas des figures 7 et 8, lorsque des cristaux doivent se modifier suivant les lignes FC_1 et GC_2 les structures peuvent se gâter au cours du refroidissement provoquant des modifications instantanées qui pourraient se produire très lentement au cours du temps et la céramique "vieillira". Il en est de même pour les compositions comprises dans les intervalles FC_1 et GC_2 ; elles devraient normalement comporter deux phases solides mais si la cuisson est faite à une température proche de T le résultat est une solution solide formée de cristaux mixtes qui dans de nombreux cas ne peuvent pas se décomposer au cours du refroidissement par suite du gel des structures.

7 - APPLICATIONS INDUSTRIELLES des SOLUTIONS SOLIDES.

7.1. - FRITAGE A L'AIDE D'AJOUT SYNCRYSTALLISABLE.

C'est une application et ce n'est pas la seule. La principale, dans le cadre de ces conférences est l'application qui intéresse la fabrication des diélectriques et leur frittage. Pour favoriser le frittage en phase solide il est souvent intéressant de faire appel à des ajouts en faible proportion qui le favorisent.

Le frittage en monophasé ordinaire consiste en une recristallisation d'un oxyde (par exemple) qui revient à une réaction solide de l'oxyde sur lui-même par passage des éléments structuraux d'un cristal à l'autre ; il y a recristallisation par échange de matière entre cristaux voisins avec grossissement de cristaux existant au détriment des plus petits sous l'effet de la température grâce au déséquilibre électrostatique qui règne à la surface de tout cristal et qui fait que la couche superficielle de toute particule matérielle possède un excès d'énergie. Ce déséquilibre provient, d'une part de ce que les ions de surface ne sont pas complètement entourés et de ce que les cristaux ne sont jamais parfaits et présentent certains désordres architecturaux d'où découlent des énergies superficielles différentes pour chacun d'eux. Tout ce qui entraîne des défauts de structure est donc favorable au frittage :

.../

bruyage de la matière qui augmente sa surface spécifique ; emploi de composés non stœchiométriques donnant une mobilité plus grande en volume et en surface par création d'un grand nombre de lacunes ; préparation spéciale à basse température à partir d'un sel de structure différente du corps à fritter, ce qui donne un grand désordre atomique, ou au contraire calcination à haute température suivie d'une trempe pour figer les lacunes ainsi créées.

L'ajout d'une petite quantité de matière plus fusible que celle à fritter et capable de donner avec elle une solution solide sans point d'eutectique permet un frittage à plus basse température. Sous l'action de la température la substance ajoutée pénètre à l'état solide dans le cristal de la matière à fritter et s'y substitue progressivement en donnant des cristaux mixtes sans former, en aucun moment, de phase liquide. Ces substitutions ont lieu à une température toujours plus faible que celle qui est nécessaire aux cristaux dans le frittage monophasé sans ajout ; la densification peut être obtenue à une température inférieure au point de fusion de l'ajout.

Pour obtenir un tel frittage il faut que l'élévation de température soit suffisamment lente pour permettre à la diffusion de s'accomplir d'une manière continue ; si la chauffe est trop rapide il peut arriver que la diffusion en phase solide ne soit terminée avant que les premiers cristaux mixtes riches en la matière la plus fusible B (fig. 9) ne viennent à fondre.

Admettons qu'à la température T, la diffusion de A dans B ait été telle que les cristaux formés C soient fusibles à cette température ; en fondant ils vont donner une phase liquide D plus riche en composant B et une phase solide qui s'enrichit en A. Ces deux phases s'éloignent des conditions d'équilibre à la température considérée et si la vitesse de montée en température n'est pas excessive l'équilibre se rétablit par enrichissement du liquide en composé A ce qui a pour effet de le solidifier. La phase liquide apparaît alors en état intermédiaire du frittage.

Par ce procédé il est possible de réaliser des tisons étanches d'oxydes réfractaires tels que ThO_2 , Al_2O_3 , NbO , ... à des températures plus basses que celles qui seraient nécessaires par

les oxydes purs. La réfractarité des produits obtenus est peu modifiée. Il est indispensable que l'ajout ait un état de division très poussé pour favoriser le contact des deux oxydes et en pratique on utilise des sels à acide volatil qui se décomposent sous l'action de la chaleur (HgF_2 par exemple pour Al_2O_3 , LiF pour HgO).

L'utilisation de ce procédé exige quelques précautions pour que les propriétés mécaniques des produits obtenus ne soient pas diminuées par l'obtention de trop gros cristaux. Ce procédé est encore dénommé : frittage par activation de surface.

7.2. - FRITAGE en PHASE LIQUIDE.

Ce cas est cité pour illustrer les scelléments céramique-métal par utilisation des brasures.

Les alliages cuivre-argent présentent un diagramme de fusibilité d'isodimorphisme à point d'eutexie.

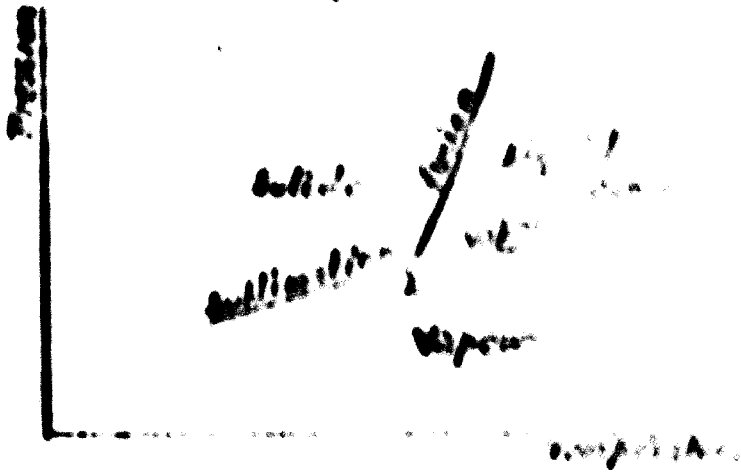
Supposons que l'on ait un mélange de 80 % de Cu et 20 % d'Ag en poids. Au cours de la chauffe les particules d'Ag dissolvent progressivement du cuivre jusqu'à la teneur limite de 8,9 % et les particules de Cu dissolvent 8 % d'argent au maximum à la température de l'eutectique 779°. Il en résulte la formation en phase solide de deux solutions solides Ag_{Cu} ou phase α et Cu_{Ag} ou phase β . A 779° C l'énergie calorifique fournie servira à provoquer la fusion de l'eutectique de composition 28,5 % Cu et 71,5 % Ag par suite de la réaction réversible.

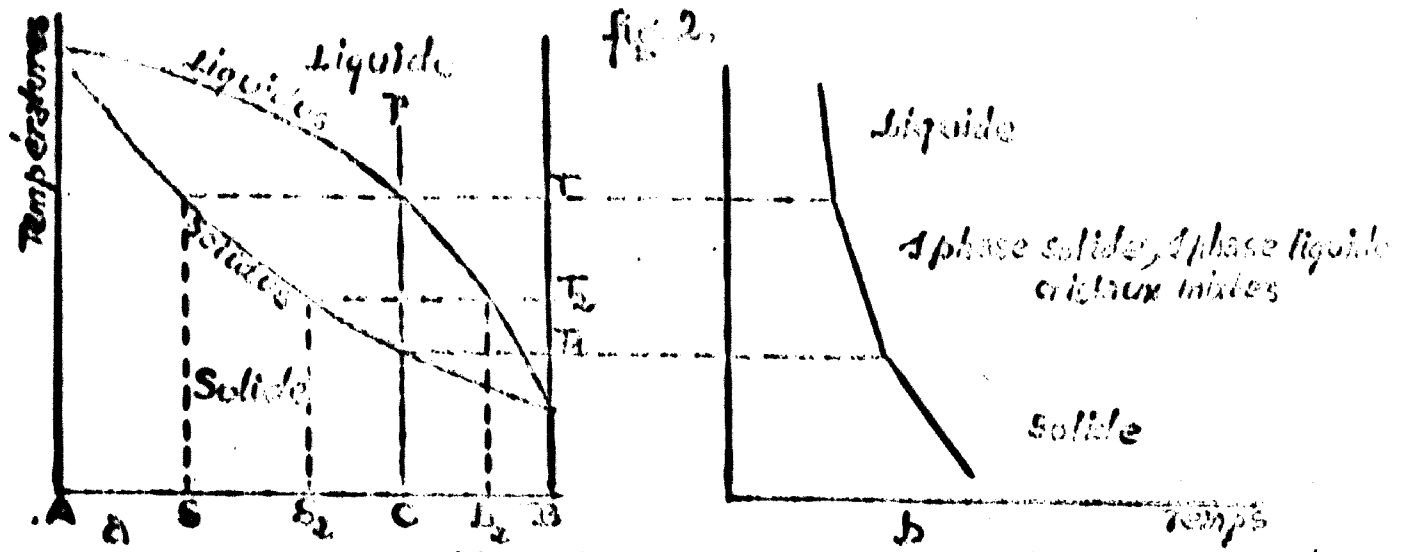


cela à température constante le système étant zérovariant. Lorsque la totalité de la solution solide Ag_{Cu} a disparu il reste un excès de solution Cu_{Ag} . Une nouvelle élévation de température a pour effet une dissolution de la solution solide β dans la phase liquide dont la composition évolue de E en C', tandis que la solution solide voit sa composition se modifier de β en β' . Si l'on arrête la chauffe, cette phase liquide qui recueille la solution solide, laissera déposer des cristaux mixtes de composition comprise entre β' et β qui viendront cimenter les premiers. On obtient ainsi par frittage

en présence d'une phase liquide des produits de porosité nulle.
La densité des produits frittés au-dessus de la température
eutectique atteint celle des produits fondus de même composition.
Au contraire, les produits frittés en dessous de cette température
possèdent une nette différence de propriétés.

fig. 1





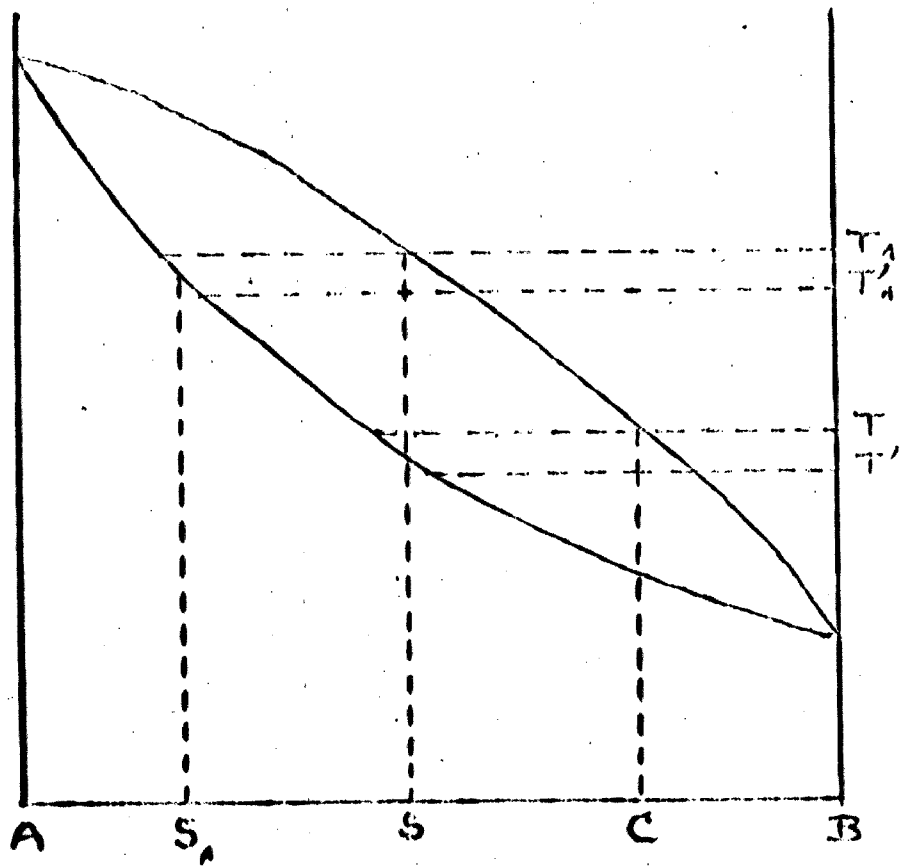
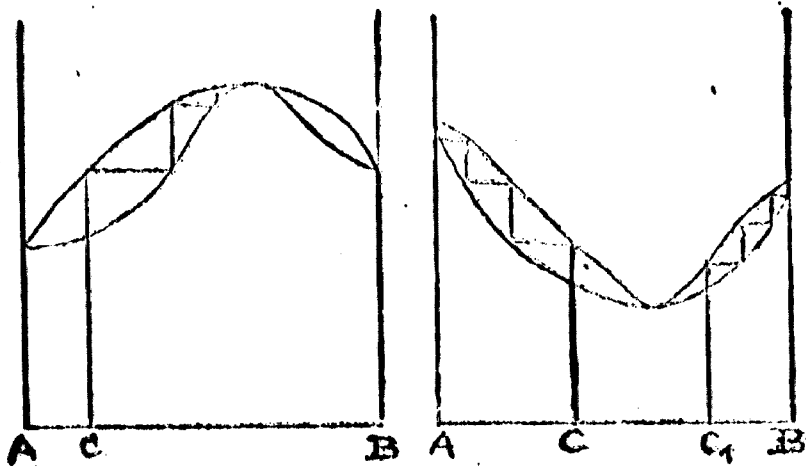


fig. 3

fig. 4



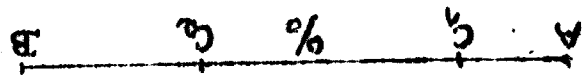
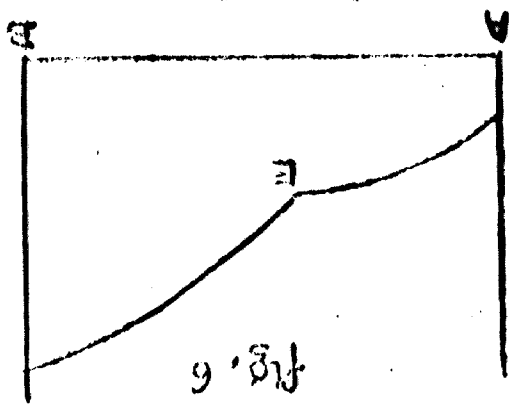
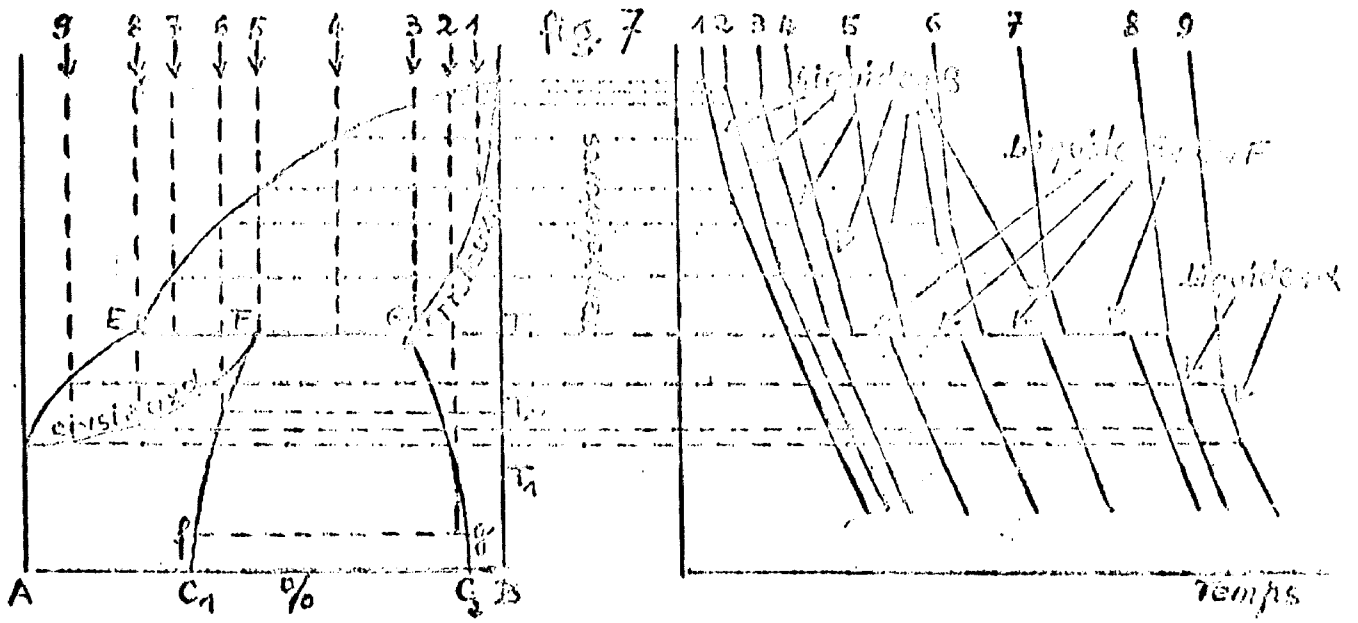
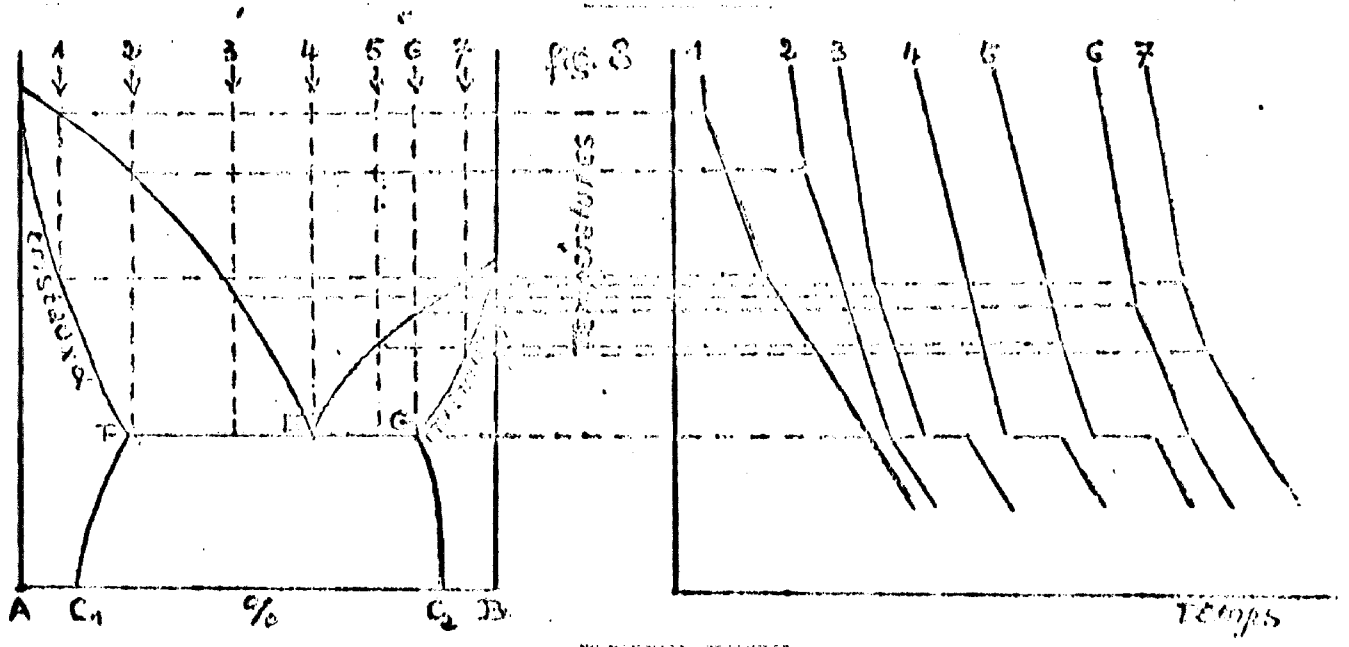


fig. 5





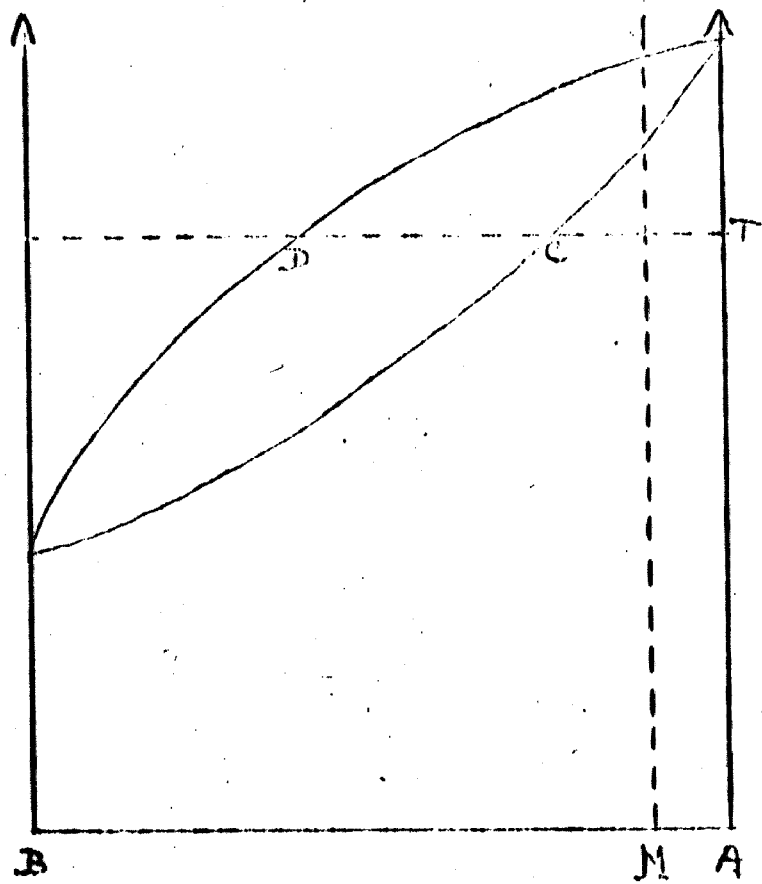


fig. 9.

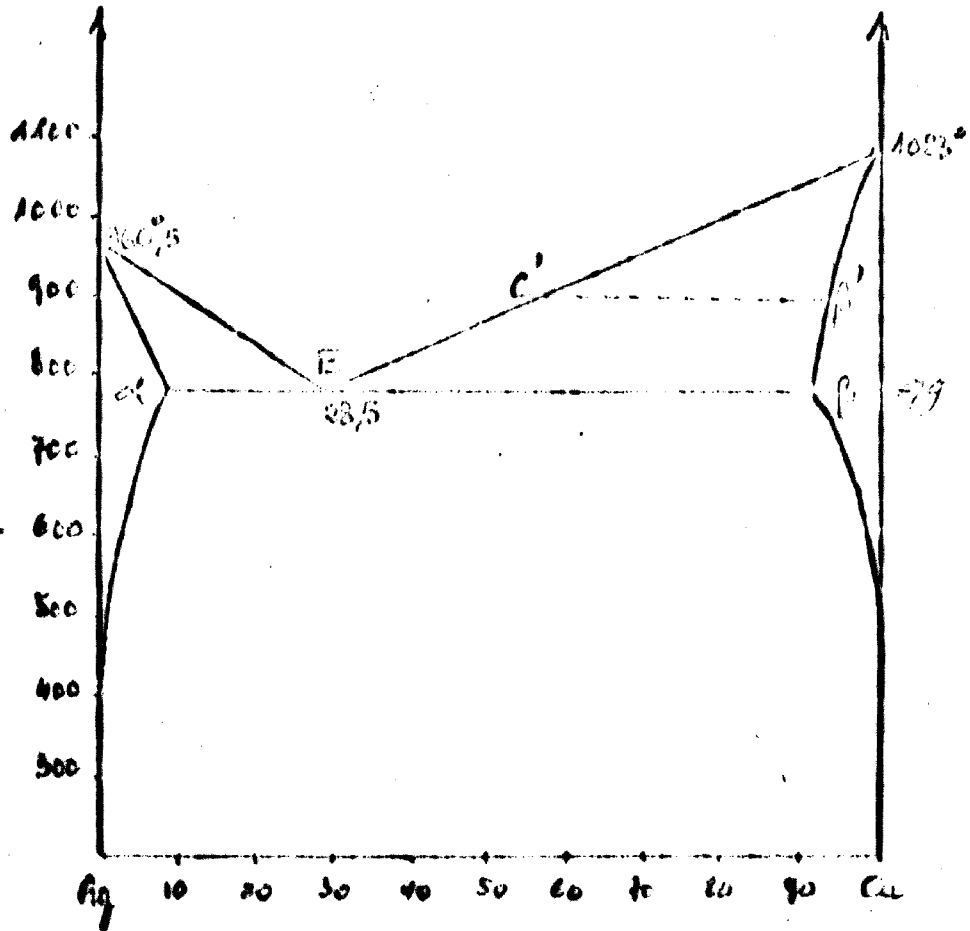


fig. 10

SEMICONDUCTIBILITE DANS LES CERAMIQUES

d'OXYDES des METAUX de TRANSITION

Parfois elle est indispensable, thermistances par exemple et condensateurs du type III hors de la couche d'arrêt, d'autre fois elle est à proscrire, dans les diélectriques notamment.

Le lecteur trouvera dans ce chapitre ce qui lui convient suivant les cas qu'il doit traiter et en même temps le moyen de ne pas réaliser ce qu'il veut éviter.

La nature des défauts dans les oxydes des métaux de transition est très variée et il n'est pas toujours possible de certifier leur nature exacte ; ils seront classés par rapport à leur nature chimique soit :

- les défauts de stoechiométrie dus à un excès de l'un des constituants oxygène ou métal ; ils conduisent à des défauts physiques tels que lacunes de cations ou cations interstitiels ;
- les défauts d'impuretés qui produisent des phénomènes d'induction de valence.

1 - SEMICONDUCTIBILITE par DEFATS de STOECHIOMETRIE.

1.1. - PRODUCTION des DEFATS.

Les oxydes même dans leur état le plus pur ne sont pas exactement stoechiométriques ;

- le métal peut parfois être en excès comme TiO_2 par exemple ; l'excès du métal occupe des positions interstitielles du réseau et oblige certains cations des sites normaux à diminuer leur état d'ionisation de une unité pour rétablir la neutralité électrique

du réseau détruite par l'apport de charges supplémentaires. La conductibilité qui en résulte est du type n.

- l'oxygène peut aussi être en excès comme dans NiO ou CeO mais l'ion oxygène étant de grande dimension il ne peut se loger en position interstitielle dans les structures compactes. On doit donc admettre que certains sites Ni^{2+} par exemple sont vacants et que pour rétablir la neutralité électrique du réseau certains ions Ni^{2+} passent à la forme Ni^{3+} et la semiconductibilité qui en résulte est du type p.

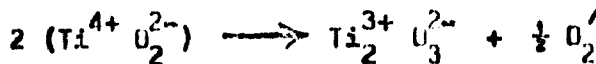
La densité des défauts dépend du traitement subi par l'oxyde :

- un excès de métal provient :

- d'un traitement réducteur

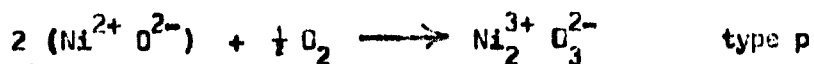


- ou d'une dissociation thermique



} type n

- un excès d'oxygène (défaut de métal) provient d'un traitement oxydant



C'est pour ces raisons que l'on désigne les semiconducteurs n et p respectivement semiconducteurs par réduction ou par oxydation.

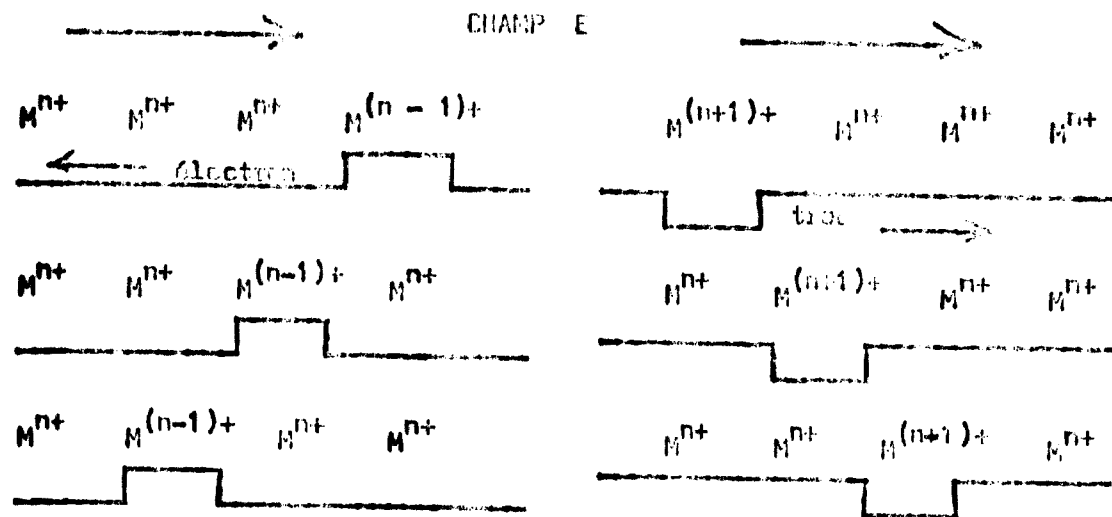
Le mécanisme de la semiconductibilité est basé sur le fait que les niveaux d'énergie d'une sous-couche s et de la couche d de la couche électronique précédente sont très voisins.

C'est ainsi que, par exemple, pour les métaux de transition de la première série des échanges d'électrons sont possibles entre les niveaux 3d et 4s. Lorsque un électron passe du niveau 3d au niveau 4s en laissant un trou P^+ dans le niveau 3d un cation M^{2+} par exemple devient M^{3+} ; inversement un cation M^{2+} peut devenir M^+ par transfert d'un électron

du niveau 4s au niveau 3d.

Sous l'action d'un champ électrique l'électron excité par un cation M^{n+} passera sur un cation voisin et se déplacera de proche en proche : c'est un semiconducteur du type n ; de la même manière le trou existant sur un cation $M^{(n-1)+}$ passera sur un cation voisin : c'est un semiconducteur du type p.

Le déplacement des charges se fera en sens inverse du champ électrique dans le cas d'un oxyde semiconducteur du type n et dans le sens du champ pour un semiconducteur du type p ce qui conduit au schéma suivant :



1.2. - NOTATION des DEFANTS.

Adoptons par exemple la notation de REES

- les sites normaux seront indiqués par \square
- les sites normaux de cations " " \square^+
- les sites normaux d'anions " " \square^-
- les sites interstitiels " " \triangle

avec éventuellement introduction d'électrons \bar{e} et de trous positifs p^+ qui sont des vides dans la distribution des électrons au niveau électronique sous-jacent du niveau de valence ; ces trous se comportent comme une charge positive par rapport à la population électronique qui les entoure.

On convient de considérer un nombre de sites correspondant à un atome gramme ce qui revient à supposer leur indice inférieur toujours égal à l'unité dans le cas d'une occupation complète de sites.

Ainsi un échantillon constitué d'atomes de même nature A occupent tous les sites normaux pourra être représenté par A/\square . Si x défauts de FRENKEL se produisent entraînant x lacunes ou défauts de SCHOTTKY et x positions interstitielles il ne restera que $1 - x$ atomes en position normale et on pourra écrire

$$(A/\square) = (A_{1-x}/\square) (A_x/\Delta)$$

Si x atomes sont expulsés du cristal $1 - x$ atomes resteront en position normale et x lacunes se formeront ; on écrira dans ce cas :

$$(A/\square) = (A_{1-x}/\square) + xA$$

Considérons maintenant l'introduction de x atomes d'impuretés B. Si ces atomes se placent en position interstitielle on aura :

$$xB + (A/\square) = (A/\square) (B_x/\Delta)$$

Si l'impureté est substitutionnelle les x atomes de B occuperont des sites normaux à la place de x atomes de A et il ne restera que $1 - x$ atomes de A ; si ces x atomes de A sont expulsés on aura :

$$xB + (A/\square) = (B_x A_{1-x}/\square) + xA$$

et s'ils se placent en position interstitielle

$$xB + (A/\square) = (B_x A_{1-x}/\square) (A_x/\Delta)$$

Appliquons cette notation aux exemples suivants :

- Cas de NaCl avec x paires de lacunes Na^+ et Cl^-

$$(Na_{1-x}^+ / \square) (Cl_{1-x}^- / \square)$$

- Cas de FeO avec x lacunes de Fe^{2+}

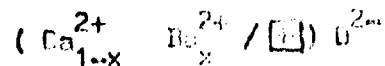
$$(Fe_{1-3x}^{2+} Fe_{2x}^{3+} / \square) O^{2-}$$

- Cas de ZnO avec x ions Zn^{2+} en position interstitielle

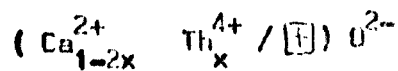
$$(Zn_{1-x}^{2+} / \square) (Zn_x^{2+} / \Delta) O^{2-}$$

.../...

- remplacement de x ions Ce^{2+} par x ions Ba^{2+} dans CaO



- remplacement de x ions Ca^{2+} par x ions Th^{4+} dans CaO avec formation de x lacunes.

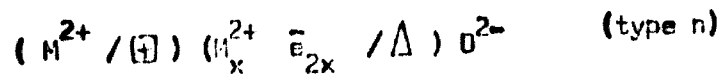


Les ions oxygène occupent toujours des sites normaux ce qui dispense de les préciser par le signe \square .

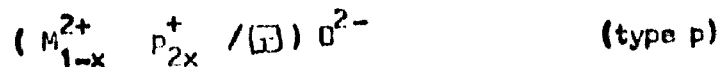
Il est possible d'affecter un indice aux sites pour caractériser leur nature : octaédrique, tétraédrique, etc... (cas des spinelles)

Maintenant qu'est précisée la notation des défauts considérons l'oxyde d'un métal bivalent n'appartenant pas à une série des métaux de transition.

- pour des cations interstitiels sans lacune dans les sites normaux :



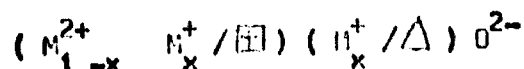
- pour les défauts de SCHOTTKY (lacunes)



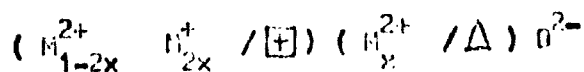
Pour les oxydes des métaux de transition les notations précédentes deviennent :

- interstitiels

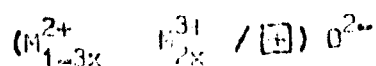
Si l'interstitiel a diminué son état d'ionisation



Si l'interstitiel conserve son état d'ionisation



- lacunes de cations

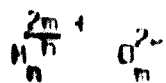


.../...

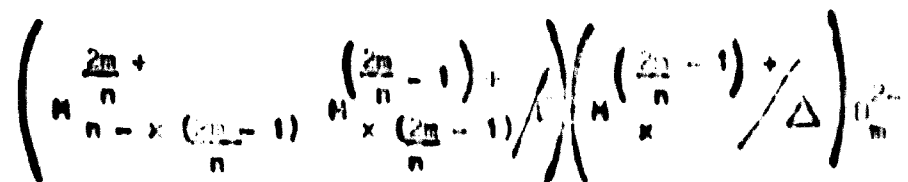
On voit donc qu, pour le complexe étudié :

- les cations interstitiels qui ont eu lieu de migrer vers leur état d'ionisation obligent le nombre de sites normaux à diminuer de un leur état d'ionisation de une unité.
- les cations interstitiels qui n'ont pas modifié leur état d'ionisation obligent un nombre égal des cations interstitiels normaux à diminuer leur état d'ionisation de une unité.
- une lacune de cation conduit deux cations des sites normaux à augmenter leur état d'ionisation d'une unité.

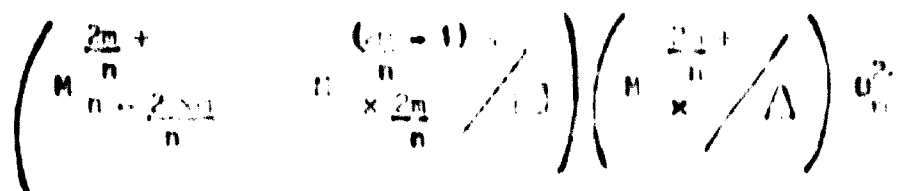
On peut généraliser ce qui précède pour un oxyde quelconque d'un métal de transition de formule générale M_xO_n qui sera alors désigné s'écrit :



Par exemple considérons le cas de x cations interstitiels M diminuant leur état d'ionisation de une unité ; ces cations prennent l'état d'ionisation $(\frac{2m}{n} - 1)$; ils créent un excès de charges positif égal à $x \frac{(2m - 1)}{n}$. Cet excès sera compensé d'un certain site normaux par une diminution de l'état d'ionisation de une unité ; il y aura donc $(\frac{2m - 1}{n}) \times x$ sites normaux qui seront affectés, le reste des sites de $n - (\frac{2m - 1}{n}) \times x$ ne l'étant pas. On aura donc la notation :



On établit de la même manière que x cations interstitiels conservant l'état d'ionisation normal conduisent à la notation :



De même x lacunes de cation conduisent à la notation :

$$\left(\begin{array}{c} 2n-1 \\ n \\ n - \frac{2n-1}{n} x \end{array} \quad \begin{array}{c} (2n+1)+ \\ n \\ \frac{2n}{n} x \end{array} \quad \Delta \right) O_n^{2-}$$

La règle précédente est généralisée de la manière suivante :

- x cations interstitiels dont l'état d'ionisation est diminué d'une unité entraînent la diminution de une unité de l'état d'ionisation de $x \frac{(2n-1)}{n}$ cations des sites normaux.
- x cations interstitiels dont l'état d'ionisation n'est pas modifié obligent $\frac{2n}{n} x$ cations des sites normaux à diminuer leur état d'ionisation de une unité.
- x lacunes de cations obligent $\frac{2n}{n} x$ cations des sites normaux à augmenter leur état d'ionisation de une unité.

Dans les trois cas des sites identiques sont occupés par des cations dont les états d'ionisation sont différents de une unité. VERDEY a établi que c'est la condition obligatoire pour que les oxydes des métaux de transition soient semi-conducteurs.

1.3. - CAS des OXYDES de la PREMIERE SERIE des METAUX de TRANSITION.

C'est la série la plus connue et la plus importante. Nous avons jusqu'ici considéré les transformations $M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n-1)+}$ ou $M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n+1)+}$ sans nous occuper de leur possibilité ; bien qu'elles soient théoriquement possibles lorsque les valences normales sont intermédiaires entre les valences extrêmes elles ne se font que rarement dans les deux sens ; certains oxydes se montrent aptes à devenir semi-conducteurs du type n alors que d'autres deviennent des semi-conducteurs de type p.

Considérons le tableau 1 concernant la première série des métaux de transition complété par les énergies d'activations successives en électrons-volts indiquées par le tableau 2 ; les valeurs encadrées correspondent aux états d'ionisation les plus stables.

Les cases immédiates au-dessus de la ligne brisée supérieure correspondent à un niveau 3p complet et un niveau 3d vide (Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}) et celles immédiates et en-dessous de la ligne brisée inférieure à un niveau 3d complet (Mn^{2+} , Zn^{2+}).

Considérons d'abord les premiers termes Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} ; la couche 3d étant vide le passage à un état d'ionisation supérieur de cette unité ne pourrait se faire que par l'extirpation d'un électron de la couche 3p plus profonde et cela demanderait une énergie d'ionisation très élevée indiquée sur le tableau. La réduction de l'état d'ionisation ne peut donc se faire que par réduction en Sc^{2+} , Ti^{3+} , V^{4+} . Les rayons ioniques des deux derniers sont faibles ($0,64 \text{ \AA}$ pour Ti^{4+} , $0,70 \text{ \AA}$ pour V^{5+}) et laissent prévoir leur passage en position interstitielle. La semiconductibilité sera de type n.

Pour les derniers termes Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+} l'instabilité du niveau 3d laisse prévoir une oxydation en Co^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{2+} et la semiconductibilité qui en résulte est de type p (lacunes de cations).

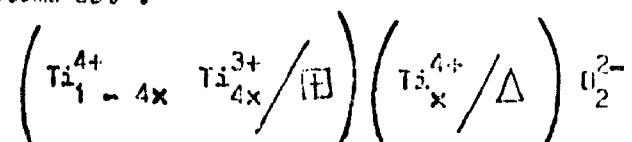
La situation n'est pas si nette pour les termes intermédiaires; Cr_2O_3 et Fe_2O_3 sont tétraoxydes dans la structure du corindon et se comportent de façon différente, Cr_2O_3 devenant semiconducteur de type p et Fe_2O_3 semiconducteur de type n. MnO_2 se comporte comme Fe_2O_3 .

1.4. - EXEMPLE de SEMICONDUCTIBILITE par DEFAUT de STOECHIOMETRIE.

Illustrons ce qui précède par deux exemples.

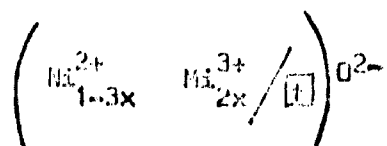
- cations interstitiels.

C'est l'exemple de la figure 1 qui est relative à TiO_2 avec des cations Ti^{4+} en position interstitielle. La partie gauche de la figure représente un réseau isolant, la partie droite un réseau semiconducteur de type n. La notation de REES d'un tel système est :



- Lacunes de cations.

La figure 2 donne l'exemple de NiO . La notation de REES est dans ce cas



Metal oxide	Number of electrons				Total	No.	Oxidation states
	2s	3p	3d	Total			
Sc ₂ O ₃	2	6	0	8	2	Sc ³⁺	
	2	6	1	9	2		
Ti ₂ O ₃	2	6	0	8	4	Ti ³⁺ Ti ²⁺ Ti ³⁺	
	2	6	1	9	3		
	2	6	2	10	2		
V ₂ O ₅	2	6	0	8	5	V ⁵⁺ V ⁴⁺ V ³⁺ V ²⁺	
	2	6	1	9	4		
	2	6	2	10	3		
	2	6	3	11	2		
Cr ₂ O ₃	2	6	0	8	6	Cr ⁶⁺ Cr ⁵⁺ Cr ⁴⁺ Cr ³⁺ Cr ²⁺	
	2	6	1	9	5		
	2	6	2	10	4		
	2	6	3	11	3		
	2	6	4	12	2		
	2	6	5	13	1		
Mn ₂ O ₃	-	-	-	-	-	Mn ⁴⁺ Mn ³⁺ Mn ²⁺	
	2	6	3	11	4		
	2	6	4	12	3		
Fe ₂ O ₃	2	6	4	12	1	Fe ⁴⁺ Fe ³⁺ Fe ²⁺	
	2	6	5	13	3		
	2	6	6	14	2		
Co ₂ O ₃	-	-	-	-	-	Co ⁵⁺ Co ⁴⁺	
	2	6	6	14	3		
Ni ₂ O ₃	2	6	7	15	3	Ni ³⁺ Ni ²⁺	
	2	6	8	16	2		
Cu ₂ O	2	6	9	17	2	Cu ²⁺ Cu ⁺	
	2	6	10	18	1		
Zn ₂ O	2	6	10	18	2	Zn ²⁺	

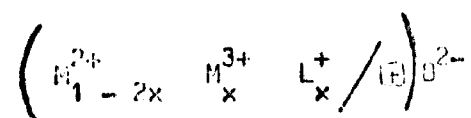
TABLEAU 2

Eléments	I	II	III	IV	V	VI
K	4,3	30	46	61		
Ca	6,1	11,8	51	70		
Sc	6,7	13	28	74	97	
Ti	6,8	14	32	\leftarrow (13)	100	
V	6,7	14	26	48	\leftarrow (65)	133
Cr	6,7	17	(27)	51	73	
Mn	7,4	16	24	\leftarrow (51)	76	
Fe	7,8	16	\leftarrow (31)	56		
Co	7,8	(17)	34	53		
Ni	7,6	(18)	36	56		
Cu	(7,7)	30	29	59		
Zn	9,4	18	110	62		
Ga						

2 - SEMICONDUCTIBILITÉ DE VALENCE - INDUCTION DE VALENCE.

Examinons le cas où il existe des impuretés dans les cristaux des oxydes des métaux de transition ; il est évident que celle-ci apportent au même titre qu'un défaut physique un défaut électrique dans le réseau si leur état d'ionisation diffère de celui des ions réseaux.

Supposons qu'un oxyde à valence stable L_2O soit ajouté à un oxyde de métal de transition MO capable de fixer l'oxygène en excès et puisse former avec lui une solution solide ; on obtiendra le composé suivant :



Il y a bien semiconductibilité puisque le cation M se trouve dans les états d'ionisation 2 et 3 mais il n'y a pas de lacunes de cations. La semiconductibilité est obtenue par induction de valence de l'oxyde L_2O sur l'oxyde MO .

Il est évident que les défauts de stœchiométrie peuvent néanmoins être présents comme dans tout cristal mais le phénomène principal de semiconductibilité ne leur est pas lié.

Le phénomène d'induction de valence a été découvert par VERWEY (1950) qui a défini les conditions de leur réalisation.

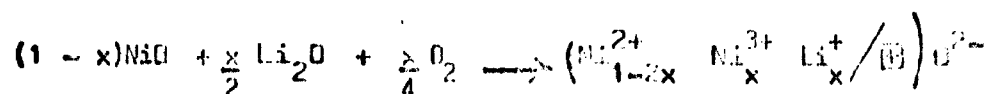
- la substance de base est un composé d'un métal dont la valence diffère de une unité de la valence normale du métal de la substance de base, l'anion étant commun. Bien qu'il soit souhaitable qu'il s'agisse d'un métal à valence stable l'induction de valence peut être obtenue par l'addition d'un composé de métal de transition (induction de valence de TiO_2 sur Fe_2O_3 par exemple). La valence du métal ajouté sera inférieure à celui du métal de base si ce dernier a tendance à devenir semiconducteur de type p, et sera supérieure s'il a tendance à devenir semiconducteur de type n.
- la substance ajoutée doit former une solution solide avec la substance de base ce qui met en application les considérations

exposées dans l'étude des diagrammes de faisabilité ou diagrammes de phases".

2.1. - EXEMPLES DANS LES COMPOSÉS D'OXIDE DE NIOBATE DE LIÉGE.

- La valence du cation ajouté est inférieure à celle du cation de base.

C'est le cas de l'induction de valence de NiO par Li₂O. La réaction chimique sera la suivante si on substitue x cations Ni²⁺ par x cations Li⁺.



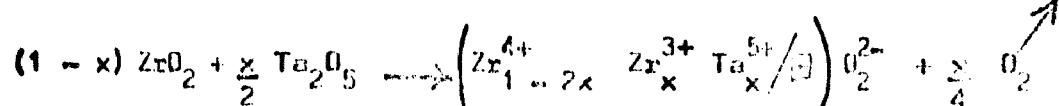
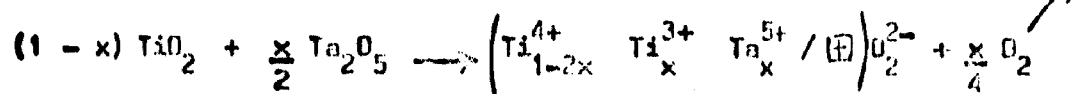
On obtient un semi-conducteur du type p.

Cette réaction montre que les substitutions doivent être réalisées en atmosphère oxydante si l'on veut éviter la formation de lacunes d'oxygène ce qui ajouterait à la semi-conductibilité par induction de valence une semi-conductibilité par défaut physique qui dépendrait de l'atmosphère de frittage.

La figure 3 indique le schéma du composé formé.

- La valence du cation ajouté est supérieure à celle du cation de base.

C'est le cas de l'induction de valence produite par Ta₂O₅ sur les oxydes de structure rutile tels que TiO₂ et ZrO₂. La substitution de x cations Ti⁴⁺ et Zr⁴⁺ par x cations Ta⁵⁺ conduit aux réactions :



Elles peuvent être réalisées en atmosphère neutre sans risque de création de lacunes dans les sites d'oxygène puisqu'il y a dégagement d'oxygène. Le schéma du composé formé est indiqué fig. 4.

On obtient des semi-conducteurs de type n.

2.2. - EXAMEN DES CAS PARTICULIERS DE COMPOSÉS DE REES

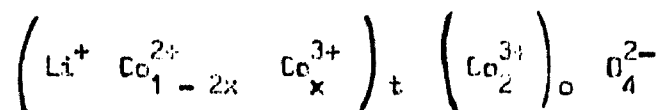
Il s'agit surtout des composés ayant des structures spinelle ou pérovskite ou ilménite. Ces structures sont caractérisées par la présence de plusieurs types de sites cristallographiques (octaédriques et tétraédriques par exemple) ; pour simplifier l'écriture nous simplifions la notation de REES.

- Le cation aigulé et le cation à valence multiple occupent des sites cristallographiques équivalents.

- Structure spinelle

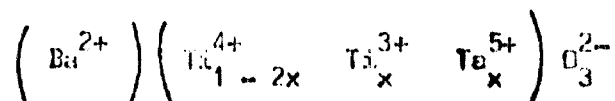
c'est le cas de l'induction de valence de Li_2O sur Co_3O_4

($\text{Co}_3\text{O}_4 = \text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3$) ; on obtient le composé



- Structure pérovskite

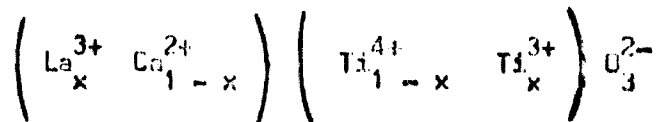
c'est le cas de l'induction de valence de BaAlO_3 par Ta_2O_5 ; on obtient le composé ;



- Le cation aigulé et le cation à valence multiple occupent des sites cristallographiques différents.

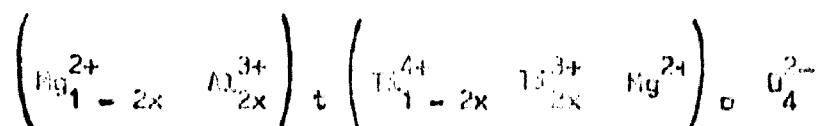
- structure pérovskite

induction de valence de La_2O_3 sur CaTiO_3 par exemple



- structure spinelle

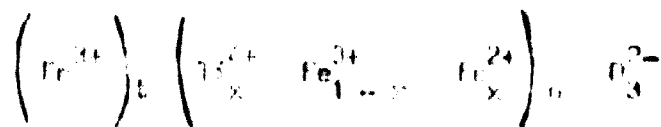
induction de valence de Al_2O_3 sur $\text{TiO}_2, 2\text{MgO}$ par exemple.



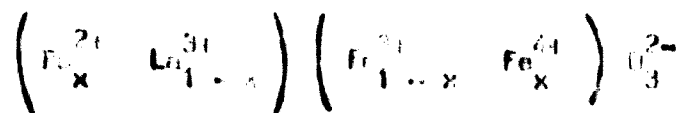
t cavité tétraédrique, O cavité octaédrique.

- 229 -

Il a été indiqué que les U_3^{4+} et Fe_3^{2+} bien qu'étant simples dans les oxydes, ne sont pas simples dans les oxydes mixtes. Fe_2O_3 devient un oxyde de type n et Fe_3O_4 un oxyde de type p. Dans l'oxydation de valence élevée, on se rapproche de Fe_2O_3 provoquant une certaine libération de type n et un défaut de valence de Fe_2O_3 par TbO_2 .



et de type p dans l'oxydation de valence de fer par le baryum.



3 - DIFFUSION DE FER DANS LES OXYDES DE FER EN PRESENCE D'UN OXYDE DE TERRE RARE DE VALENCE

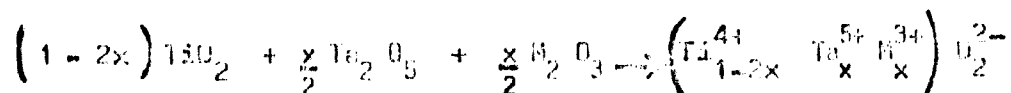
La concentration en défauts (lacunes ou interstitiels) est fonction de

$$c = \frac{F}{kT}$$

T étant la température absolue. Elle régle la sensibilité des céramiques d'oxydes des métaux de transition. Un refroidissement lent dans une atmosphère contrôlée suivant la nature de la conductivité obtenue (par réduction ou par réoxydation) devrait modifier cette conductivité jusqu'à la température ambiante. En fait l'équilibre thermique n'est jamais atteint et les matériaux se gèlent et conservent une conductivité plus défavorable que celle qu'ils devraient avoir. C'est le cas des céramiques très riches en TbO_2 qui conservent toujours un certain nombre de défauts en proportion interstitielle provoquant une légère conductivité de type n et une certaine résistance d'isolant. Ce défaut est le plus évident avec le défaut de TbO_2 dans que l'on en a enrichi le réseau de fer par le baryum.

Dans le cas de l'indication de valence de TbO_2 par un élément pentavalent le baryum est libéré et une certaine libération de type n est provoquée. En fait, on observe une certaine conductivité de type n et une certaine résistance d'isolant.

donc être exempt d'ions métés à valence 5 formant une solution solide avec TiO_2 . Ce défaut pourrait être compensé en introduisant dans TiO_2 un nombre d'ions trivalentes stables (ou l'un des ions p-valents) présents tels que par exemple la solution de polymère indiquée fig. 5 ; la condition à respecter est que l'oxyde de l'élément trivalent puisse former une solution solide avec TiO_2 . La réaction chimique :



montre que l'effet d'induction de valence serait détruit.

Les relations indiquées aux paragraphes 1.1 et 2.1 montrent que quel que soit le mode d'obtention des semiconducteurs de type n ou p, par création de défauts physiques ou par induction de valence la formation d'un semiconducteur de type n libre de l'oxygène et celle d'un semiconducteur de type p nécessite un apport d'oxygène.

Dans le cas de la réalisation des céramiques semiconductrices de type n par induction de valence il est indispensable que les réactions chimiques soient terminées avant la formation de la céramique (disparition de la porosité ouverte) pour éviter la création d'une porosité formée importante qui serait produite par la formation d'oxygène dans la masse.

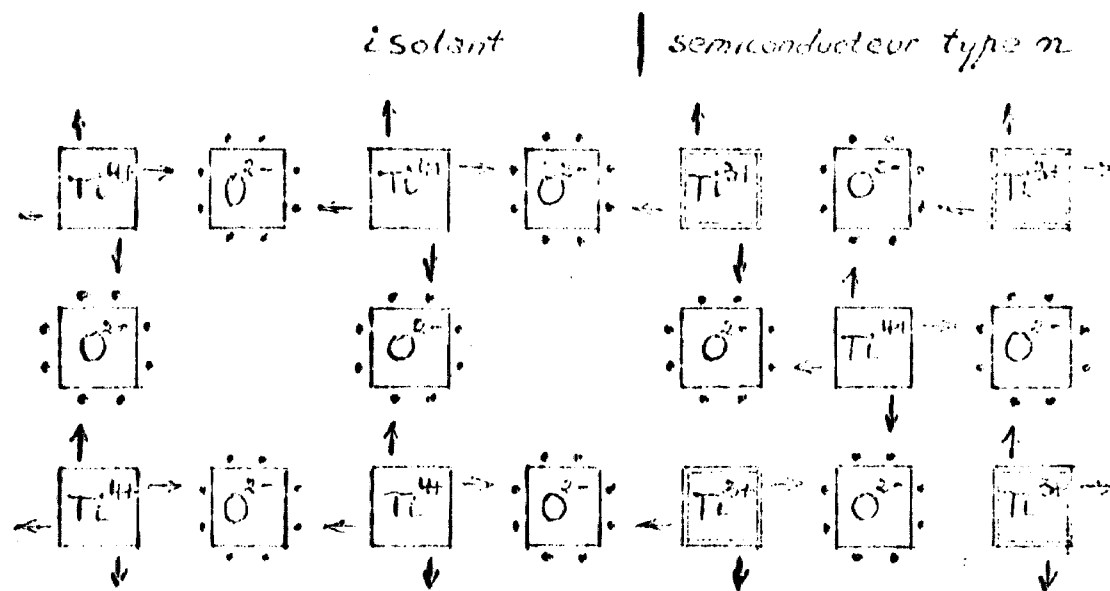


fig. 1

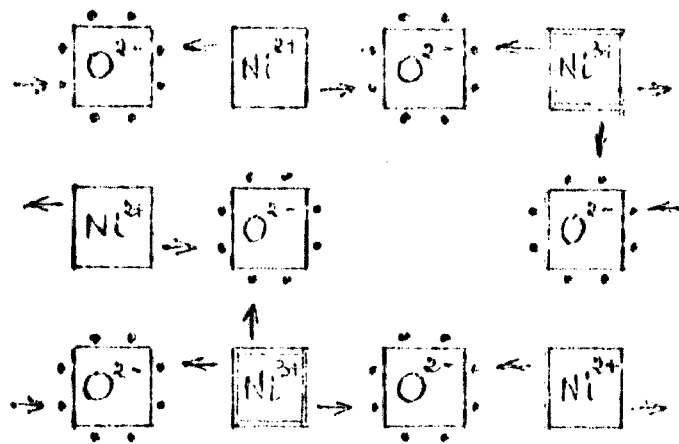


fig. 2

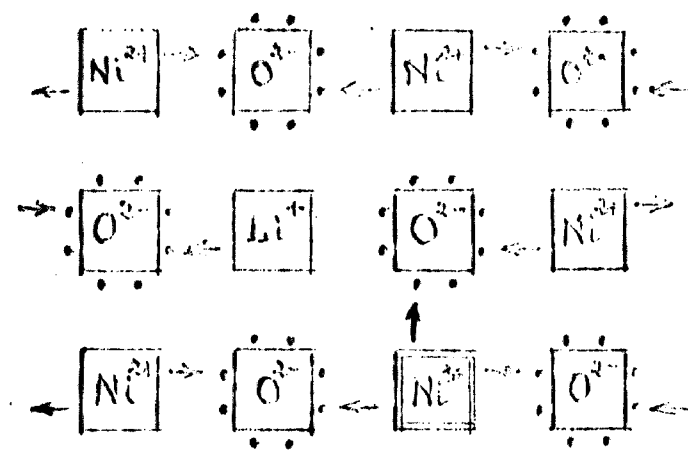


fig. 3

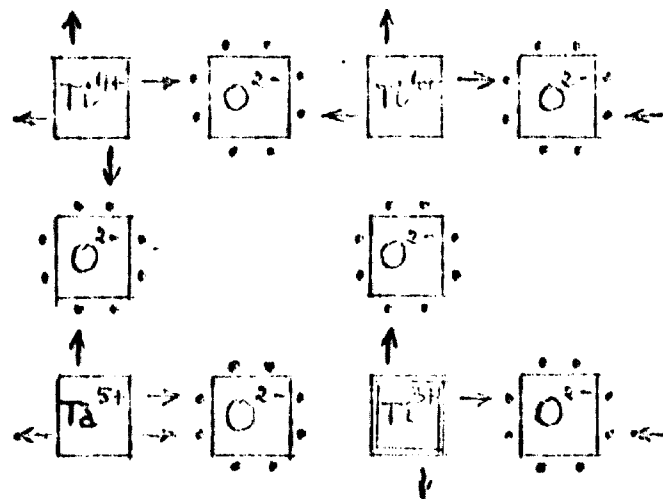


fig. 4

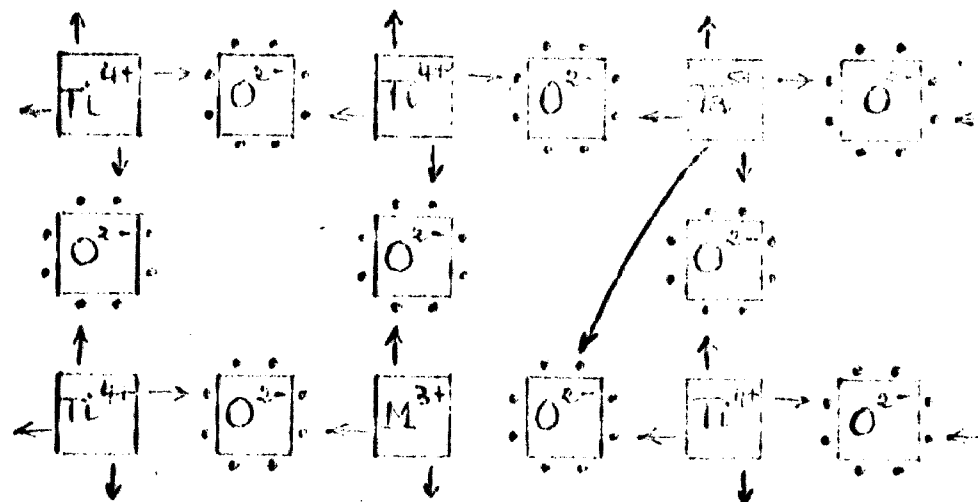


fig.5

1.1.1. - Diffusion

1. - Diffusion

Les défauts dans les cristaux peuvent être d'origine physique ou d'origine chimique.

Leur présence résulte de leur diffusion à partir d'une source telle que les dislocations pour les défauts physiques et des espèces étrangères pour les défauts chimiques. (voir chapitre 2 sur les défauts)

Quelle que soit leur origine leur diffusion obéit aux lois de FICK.

1.1. - Les lois de FICK

D'une manière simplifiée la diffusion, dans son aspect le plus simple, est le phénomène selon lequel un corps A, appelé soluté, peut passer d'un état A à l'état B d'un corps B appelé solvant. Les réciprocités binaires sont, comme nous venons de le voir, le plus fréquemment rencontrées. Il s'agit, plus de déplacer de A l'agit à un thermostat, c'est le cas de la diffusion par différence de concentration de A dans B, d'une phase un solide à l'autre, apparemment stable, les deux ne remplaçant mutuellement par une autre phase.

1.1.1. - Première loi de Fick

Le flux J de défauts d'une même espèce (ions ou lacunes) qui diffusent pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface d'un plan perpendiculaire à un axe Ox (fig. 1) qui est le gradient de diffusion est donc par la loi de Fick

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Il est possible de trouver des relations entre le rapport de diffusion et le rapport de flux en fonction de la température.

Une diffusion dans un gaz peut être considérée comme un processus de diffusion de volume. On considère un volume V_1 de gaz A et un volume V_2 de gaz B au point d'équilibre. On voit que l'expression est en $\frac{D}{v}$. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de D .

Corps diffusant A	Milieu B	Température	D en cm ² /sec.
Na ⁺	H ₂ O, air H ₂ O, gaz	20°C	10 ⁻⁴
Na ⁺	Water air	20°C	10 ⁻⁵
Hg ²⁺	Water	20°C	10 ⁻¹¹
O ²⁻	AJ ² U ³	20°C	10 ⁻¹⁰

1.1.2. - Diffusion dans un gaz

Il est possible de trouver des relations entre le rapport de diffusion et le rapport de flux en fonction de la température. On considère un volume V_1 de gaz A et un volume V_2 de gaz B au point d'équilibre. On voit que l'expression est en $\frac{D}{v}$. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de D .

On peut également trouver des relations entre le rapport de diffusion et le rapport de flux en fonction de la température. On considère un volume V_1 de gaz A et un volume V_2 de gaz B au point d'équilibre. On voit que l'expression est en $\frac{D}{v}$. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de D .

Il est possible de trouver des relations entre le rapport de diffusion et le rapport de flux en fonction de la température. On considère un volume V_1 de gaz A et un volume V_2 de gaz B au point d'équilibre. On voit que l'expression est en $\frac{D}{v}$. Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs de D .

$$\frac{D}{v} = \frac{D}{v} \left(\frac{D}{v} \right)$$

On a le div de \vec{v} tel qu'il est

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

Soit $\Delta \phi$ une fonction de x, y, z et t telle que $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$

- flux sortant par la face $dy dz$: $\int_{dy dz} v_x = \int_{dy dz} \frac{\partial \phi}{\partial x}$

- flux sortant par la face opposée : $\int_{dy dz} v_x = - \int_{dy dz} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \Delta x \right)$

= quantité de particules sortant de ΔV par $dy dz$

$$\int_{dy dz} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \Delta x$$

En faisant la somme sur les trois faces on trouve que la quantité de particules ΔN sortant de ΔV est

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \Delta V = \int_{\Delta V} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \Delta V$$

soit l'équation tel qu'il est généralisée

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Delta \phi$$

$\Delta \phi$ étant la Laplacienne de la concentration ϕ .

En fait, on a toujours $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$ car $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$ est la divergence de la vitesse

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Delta \phi$$

qui est la divergence de la vitesse. On a donc la relation $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$ qui est la relation de continuité. On a donc la relation $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$ qui est la relation de continuité. On a donc la relation $\Delta \phi = \frac{\partial v_x}{\partial t}$ qui est la relation de continuité.

1.2.1. - La fonction de répartition

Soit X une variable aléatoire continue. Soit $F(x)$ la fonction de répartition de X . On a $F(x) = P(X \leq x)$. On veut trouver la fonction de répartition de X à partir de la fonction de densité $f(x)$. On a $F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$. On veut trouver $f(x)$ à partir de $F(x)$. On a $f(x) = F'(x)$.

1.2.1. - La fonction de répartition

On a la fonction de répartition $F(x) = P(X \leq x)$. On veut trouver la fonction de densité $f(x)$ à partir de $F(x)$. On a $f(x) = F'(x)$. On veut trouver $F(x)$ à partir de $f(x)$. On a $F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$.

$$\frac{d}{dx} \int_{-\infty}^x f(t) dt = f(x)$$

qui donne en dérivant les deux membres

$$\frac{d}{dx} F(x) = f(x)$$

dans laquelle λ est une variable aléatoire continue.

$$\lambda = \frac{d}{dx} F(x)$$

λ est la fonction de densité de X (c'est la dérivée de F par rapport à la variable x)

La fonction

$$f(x) = \frac{d}{dx} F(x)$$

est la fonction de densité de X (c'est la dérivée de F par rapport à la variable x)

On a $F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$ et $f(x) = F'(x)$

1.2.1. - La fonction de répartition

On a la fonction de répartition $F(x) = P(X \leq x)$

et la fonction de densité $f(x) = F'(x)$

$$f(x) = \int_0^x (x-t) dt$$

Il s'agit d'une fonction continue.

On a donc $f(x) = \int_0^x (x-t) dt = \frac{1}{2}x^2$.
 On a donc $f'(x) = x$.
 On a donc $f''(x) = 1$.

$$f(x) = \int_0^x (x-t) dt$$

On a donc $f(x) = \frac{1}{2}x^2$.

$$f'(x) = x$$

On a donc $f''(x) = 1$.

On a donc $f'''(x) = 0$.

On a donc $f^{(4)}(x) = 0$.

On a donc $f^{(n)}(x) = 0$ pour $n \geq 4$.

Exercice 2 : Soit $f(x) = \int_0^x (x-t) dt$.

On a donc $f(x) = \frac{1}{2}x^2$.
 On a donc $f'(x) = x$.
 On a donc $f''(x) = 1$.
 On a donc $f'''(x) = 0$.

$$f(x) = \int_0^x (x-t) dt$$

On a donc $f(x) = \frac{1}{2}x^2$.

On a donc $f'(x) = x$.

... ..

...

... ..

...

0.2.1. = J'

0.2. = J'

... .. (...) ...
... ..
... ..

0.2.1. = J'

0.2.1.1. = J'

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

0.2.1.1. = J'

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..

... ..

... ..

- détermination de la température
- les données de la réaction de formation des produits
oxygénés sont les données de référence
- les données de la réaction de formation des produits
non oxygénés sont les données de référence
- et on peut utiliser les données de la réaction de formation
pour les produits non oxygénés
- les données de la réaction de formation des produits

1.1.2. = $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ (pour les gaz parfaits) $\ln \frac{T_2}{T_1}$ (pour les gaz parfaits)

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

1.1.3. = $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ (pour les gaz parfaits)

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

$$C_p = R \ln \frac{T}{T_0}$$

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

$$C_p = R \ln \frac{T}{T_0}$$

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

$$C_p = R \ln \frac{T}{T_0}$$

On peut aussi utiliser les données de la réaction de formation des produits
pour les produits non oxygénés

1.3.2. - La loi de Boltzmann pour les électrons de valence

Un ion i d'un atome est considéré comme un oscillateur harmonique qui vibre autour de sa position d'équilibre. Il faut donc lui attribuer une énergie E_n correspondant au niveau n de vibration. On suppose que l'énergie E_n est donnée par la relation $E_n = \frac{1}{2} h \nu$ où ν est la fréquence de vibration et h est la constante de Planck.

$$N_n \propto \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Ces ions ont une énergie E_n et une fréquence ν de vibration.

$$h\nu = kT$$

h étant la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27}$ erg/s).

Les électrons de valence sont attirés ν fois par seconde ν fois dans le sens positif, ν fois dans le sens négatif. L'ion i vibre donc autour de sa position d'équilibre. L'unité de temps pour un atome est prise comme l'unité de temps pour un ion. La probabilité d'un ion i de passer d'un état n à un état $n+1$ est :

$$\nu \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \frac{h\nu}{h} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Pour l'émission de photons, la probabilité d'un ion i de passer d'un état n à un état $n-1$ est :

$$P_{n-1} = \frac{h\nu}{h} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Mais il faut aussi que les ions possèdent l'énergie E_n pour émettre un photon. Le nombre de photons du niveau n est (1.3.2.1.)

$$n = N \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Un seul ion de la population est susceptible pour émettre A pour des questions de dimension et de charge électrique, on définit le nombre d'ions A par A réel et par un nombre de valence et par un nombre de :

$$P = \frac{A h \nu}{h} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Le coefficient de diffusion D dans l'air proportionnel
à P est donné par :

$$D = D_0 T^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D_0 est un coefficient de proportionnalité impliquant tous les
termes de diffusion par la température.

Il est à noter que cette diffusion est la même que celle
avec $E = 0$.

Cette diffusion simple est due au fait que la température
est la même dans les deux milieux.

Si la température est élevée, la diffusion est provoquée par la présence d'une
liquide, la diffusion est la même que celle dans l'air, mais la diffusion de la vapeur
précédente est utilisée pour compléter le tableau de diffusion
d'impression.

Quel que soit le cas envisagé, dans la diffusion, on peut
parvenir, le coefficient de diffusion prend la forme suivante :

$$D = D_0 T^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D_0 et Q dépendent de la nature de l'air qui diffuse et de
celle du milieu.

1.3.4. - Diffusion dans les gaz et les liquides

La relation précédente montre que D est une fonction
exponentielle en T avec un coefficient de proportionnalité en
 $T^{\frac{1}{2}}$ ce qui explique que D s'efface très rapidement devant le premier.
La courbe de la figure 7 du type

$$D = a T^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

montre que la température de D dans l'air est essentiellement
haute. La température des autres milieux est plus basse, mais elle est
la même que celle de l'air, ce qui explique que la diffusion dans
l'air est la plus rapide. On peut donc dire que la diffusion dans
l'air est la plus rapide.

$$D = u \cdot \frac{h}{\lambda}$$

et D varie ts le pour quant λ augmente.

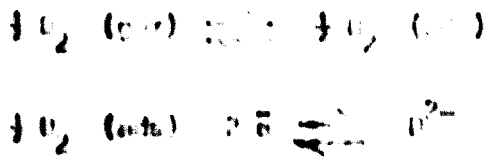
Dans ce dernier cas une réaction sera plus affectée par l'évolution des caractéristiques, d'ordre technique par exemple, d'une composition chimique que si D possède le caractère exponentiel de variation avec des effets importants.

2.1.3. - Conclusion.

- Deux conclusions peuvent être tirées de cette analyse :
 - l'atmosphère joue un rôle déterminant au cours de la combustion participant, grâce à la diffusion moléculaire, à la création de défauts superficiels qui différencient les sites de la surface.
 - les phénomènes de diffusion à l'intérieur d'un catalyseur et dans le milieu ne sont pas indépendants.

2.2. - Diffusion d'oxygène dans les catalyseurs.

L'adsorption de l'oxygène de catalyseurs tels que Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} de type p se fait par exemple Cu_2O , NiO , CoO , etc... se traduit par la réaction suivante :



et simultanément, au voisinage de la surface, il y a présence de Ni^{2+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} à Co^{3+} ou Cu^{3+} à Cu^{2+} . Il se produit une véritable oxydation superficielle qui consiste à transformer les ions métalliques en ions M^{3+} . Il s'agit d'une oxydation superficielle qui a lieu dans la couche d'adsorption moléculaire. Une réaction de ce type est d'ailleurs vérifiée sur les surfaces de l'oxyde de nickel et de cuivre. Il est évident que l'effet de l'oxygène est de créer une couche d'oxydation qui agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène vers le site catalytique.

L'adsorption de l'oxygène de Cu et les oxydes métalliques de type p se traduit par la réaction suivante :



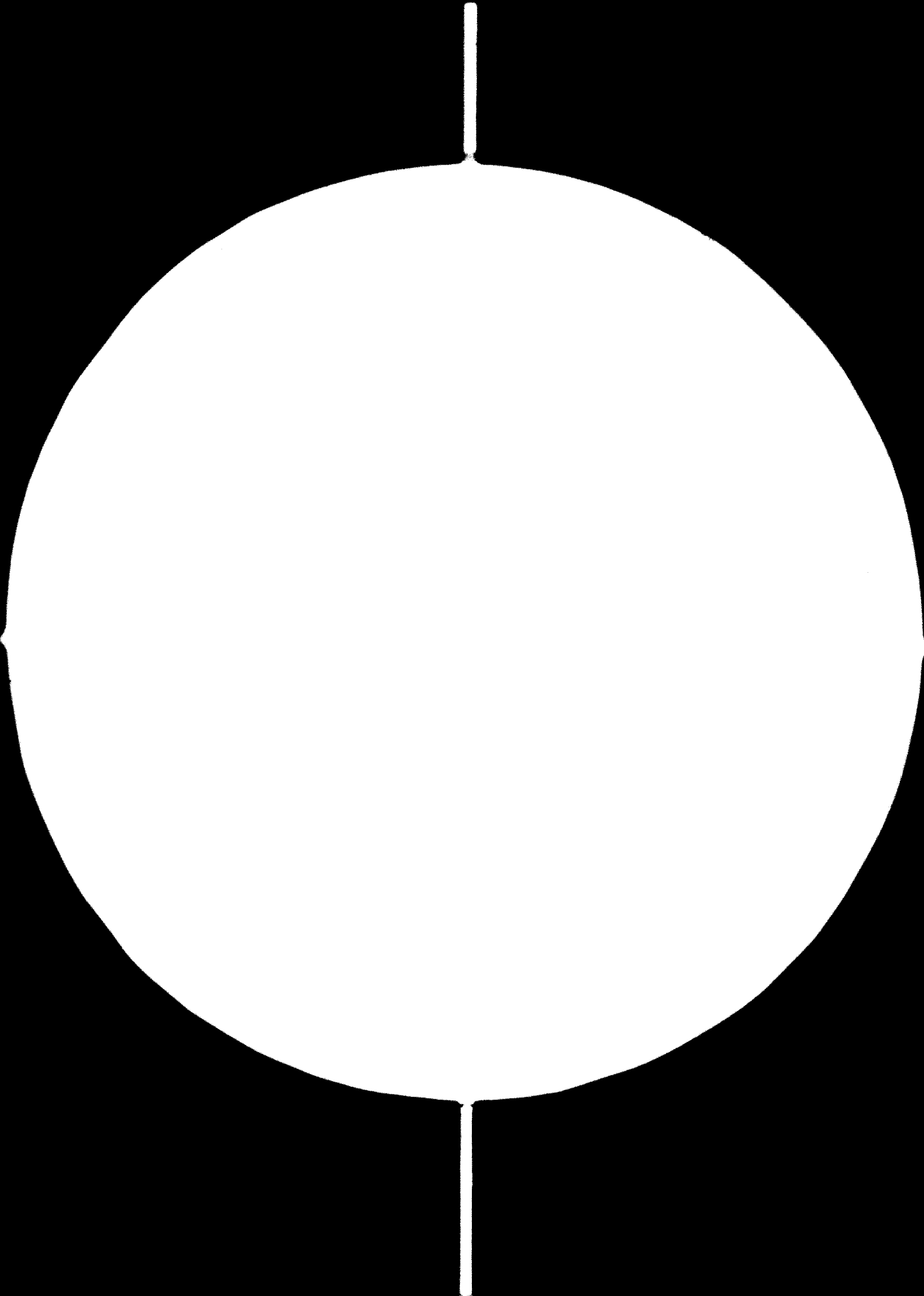
qui en présence de l'oxygène de surface crée des sites de diffusion de l'oxygène vers le site catalytique par la réaction $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}$.

Ces réactions sont complétées à l'aide des exemples suivants :

B - 561

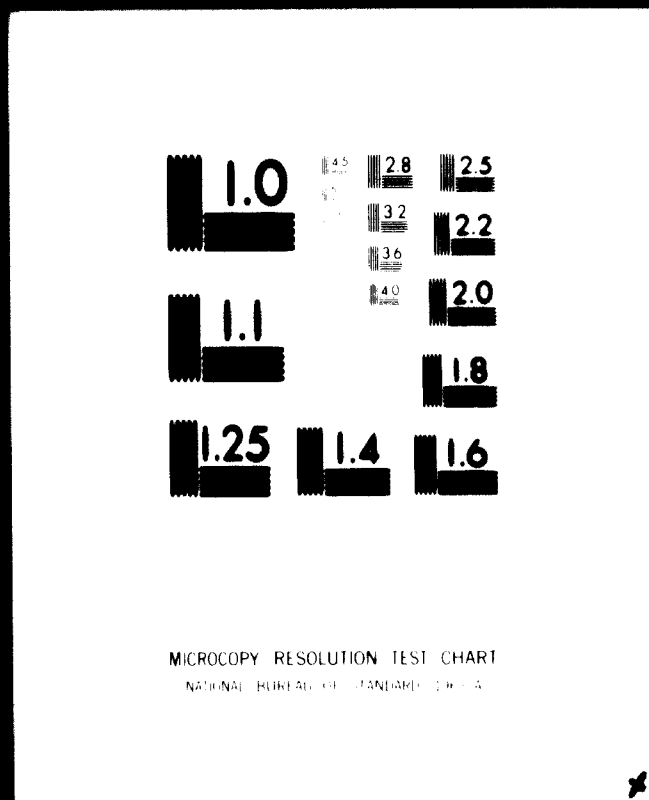


81.08.26



2 OF 5

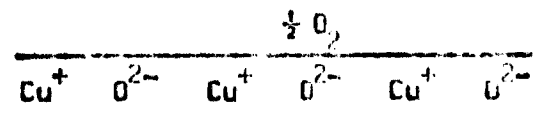
04621



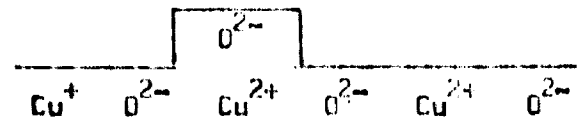
24 x
D

2.2.1. - Cas de Cu₂O cuit dans l'air.

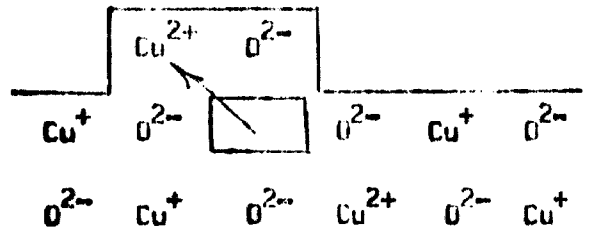
Au début la structure est en contact avec l'oxygène de l'air ;



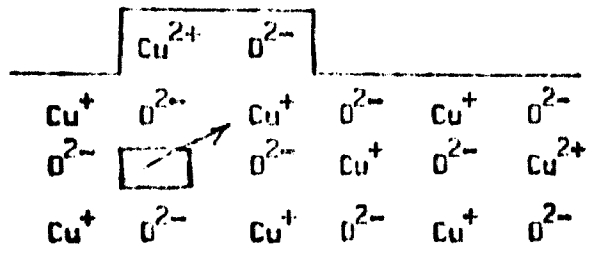
la chimisorbtion de O₂ commence vers 200° C



et entraîne ensuite la formation de défauts de SCHOTTKY

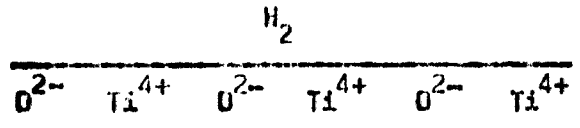


qui diffusent dans la masse vers 500° C

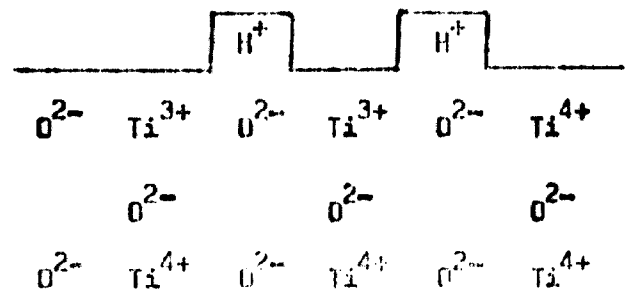


2.2.2. - Cas de TiO₂ cuit dans l'hydrogène.

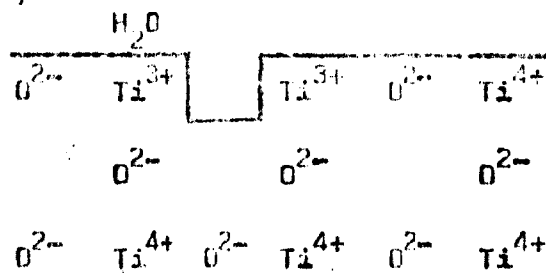
L'hydrogène est en contact avec le cristal.



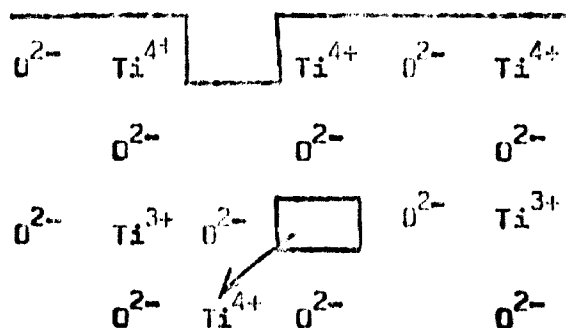
La chimisorbtion de H⁺ commence vers 400° C



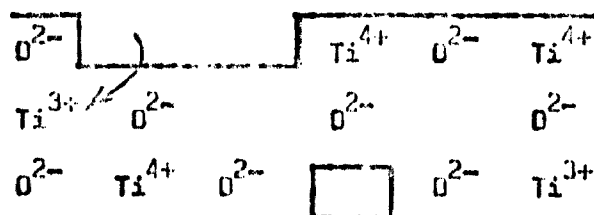
et provoque l'élimination d'eau avec formation de lacunes d'oxygène en surface ;



Vers 800° C formation de défauts de FRENKEL



et ensuite disparition des lacunes en surface



2.3. - CONCENTRATION des DÉFAUTS en SURFACE et DANS la MASSE.

La concentration des défauts à l'intérieur d'un cristal produits à une température supérieure à la température de TAMMANN est une fonction de $\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$. Ces défauts sont rapidement gués au cours du refroidissement alors que la concentration des défauts en surface résulte d'un équilibre établi au cours du refroidissement au-dessous de la température de TAMMANN. La concentration en défaut sera plus faible à la surface des cristaux qu'à l'intérieur et la conductibilité sera généralement plus faible en surface que dans la masse.

Dans le cas de TiO_2 de l'exemple précédent, on peut augmenter cette différence en refroidissant la composition dans une atmosphère oxydante ;

le frittage en atmosphère réductrice a formé des ions Ti^{3+} dans tout le cristal et le refroidissement en atmosphère oxydante forme une couche superficielle parfaitement réoxydée et isolante.

Dans le cas de NiO une température de frittage trop élevée diminuera la différence de conductivité entre la masse et la surface. En effet puisque la semiconductivité est produite par des lacunes de cation chaque lacune fait passer deux ions de l'état Ni^{2+} à l'état Ni^{3+} , une lacune d'anion provoquée par une dissociation thermique fera passer deux cations Ni^{3+} à l'état Ni^{2+} ce qui diminue la conductivité de la masse ; la différence de conductivité entre la masse et la surface du cristal diminuera aussi.

Les préparations céramiques sont très finement broyées, séchées si elles ont été broyées par voie humide, pulvérisées, intimement mélangées à des liants organiques, granulées puis mises en forme sous pression. La cuisson à température élevée assure :

- l'apparition de défauts dans le réseau de chaque grain
- la cohésion de l'ensemble par soudure des grains.

Au cours du frittage le volume diminue mais la densité théorique n'est jamais atteinte ce qui montre que chaque grain conserve son individualité ; même si deux cristallites voisins paraissent bien soudés une zone de composition chimique et de distances interatomiques irrégulières les sépare toujours ce qui facilitera la diffusion de l'atmosphère de frittage entre tous les grains. Les phénomènes de chimisorption aux surfaces intergrains et les temps moyens de diffusion des lacunes dépendront de la structure des cristallites et de leur dimension.

L'importance de la structure hétérogène des céramiques sera plus marquée lorsque la densité finale sera plus éloignée de la densité théorique et que la recristallisation sera peu marquée.

Finalement le facteur déterminant sera le rapport surface/volume de l'ensemble des grains et la connaissance des surfaces spécifiques est indispensable.

2.4. - STRUCTURES GRANULAIRES À COUCHE SURFACIALE.

C'est le terme qui désigne des céramiques d'oxydes semi-conducteurs telles que celles qui viennent d'être définies.

Si la céramique a une porosité élevée la réduction ou la réoxydation suivent les cas considérés à lieu à la surface de chaque grain ce qui donne une céramique à effet de couche intergranulaire (fig. 8a). Si la céramique a une faible porosité l'effet est limité à la surface et l'effet de couche est superficiel (fig. 8b).

De nombreux auteurs ont imaginé des circuits électriques équivalents qui expliquent les propriétés électriques de ces céramiques. Envisageons le circuit électrique équivalent, proposé par SUCRET qui admet que la structure granulaire est constituée par un assemblage de petits cubes isolants (ou conducteurs) entourés d'une couche conductrice (ou isolante). Dans ce modèle (fig. 9a) l'équilibre a été établi, pour la région 1, à une température $T > T_m$ et pour la région 2 à une température $T < T_m$ la région 3 représentant les pores de la substance.

Le comportement électrique d'un tel modèle dépend :

- du type de conductibilité vers lequel tend l'oxyde
- de l'atmosphère dans laquelle il est fritté.

2.4.1. - Cas de NiO fritté dans l'air.

On obtient un semi-conducteur de type p à couche superficielle moins conductrice. Le schéma électrique équivalent du modèle est celui de la figure 9b.

Si ρ_1 et ρ_2 sont les résistivités des milieux 1 et 2 la résistance d'un grain en courant continu est

$$r = r_1 r_2 / (r_1 + r_2) + r_3$$

avec $r_1 = k_1 \rho_1$, $r_2 = k_2 \rho_2$, k_1 et k_2 étant des facteurs de forme et r_3 négligeable.

La variation de ρ_1 et de ρ_2 avec la température est

.../..

conforme à la loi exponentielle classique

$$\rho = \exp\left(-\frac{E}{T}\right)$$

2.4.2. - Cas de TiO_2 , fritté dans l'hydrogène et refroidi dans l'air.

Ce traitement thermique conduit à un semiconducteur de type n à couche superficielle isolante. Si ϵ est la constante diélectrique de l'oxyde supposée uniforme l'équivalent électrique étant celui de la fig. 9c on montre que, pour des fréquences f et f' respectivement basses et très élevées les résistivités et constantes diélectriques apparentes de la céramique sont :

$$\rho(f) = \rho_1 \quad \rho(f') = x\rho_2 + \rho_1$$

$$\epsilon(f) = \epsilon \quad \epsilon(f') = \epsilon \left(x\rho_2^2 + \rho_1^2 \right) \left(x\rho_2 + \rho_1 \right)^{-2}$$

x étant le rapport de l'épaisseur de la couche superficielle au diamètre du grain.

Ces phénomènes sont très importants pour les applications des céramiques d'oxydes semiconducteurs telles que thermistances, ferrites, diélectriques céramiques réduits et réoxydés en surface. Rentrent également dans ce cas, bien qu'il ne s'agisse pas d'oxydes au départ, les condensateurs au tantale ou au niobium.

Il est possible de concevoir, par application de la théorie des structures granulaires à couche superficielle, la fabrication de condensateurs céramique à porosité contrôlée, répartie entre des grains de dimension choisie et dépourvus de porosité, qui subissent après formation une réduction poussée suivie d'une réoxydation ménagée ; la réduction et la réoxydation pourraient être produites par recuisson dans des atmosphères choisies, ou mieux, en atmosphère oxydante par application des règles de l'induction de valence.

.../..

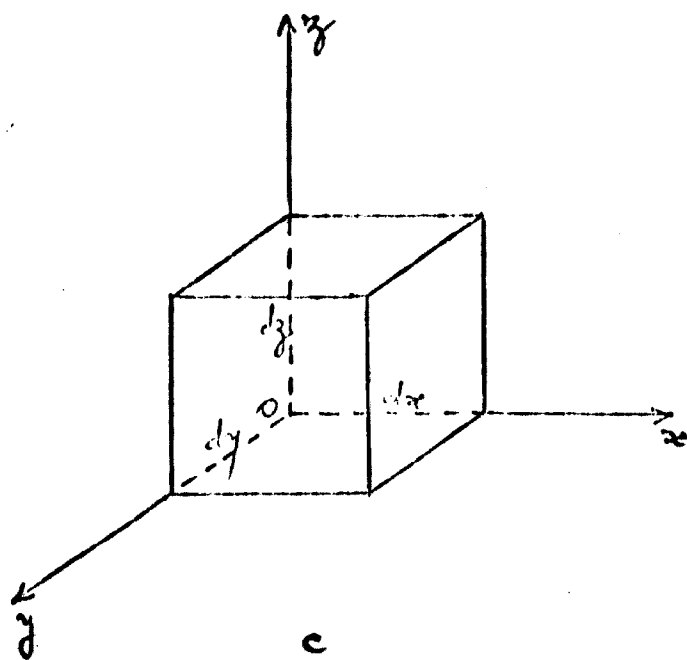
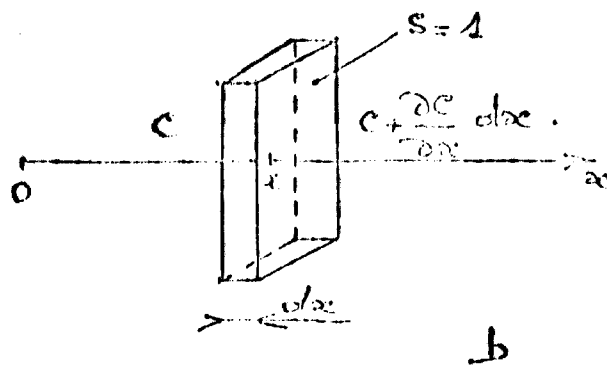
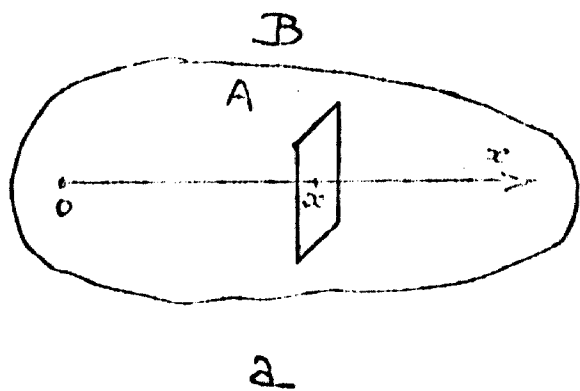


fig. 1

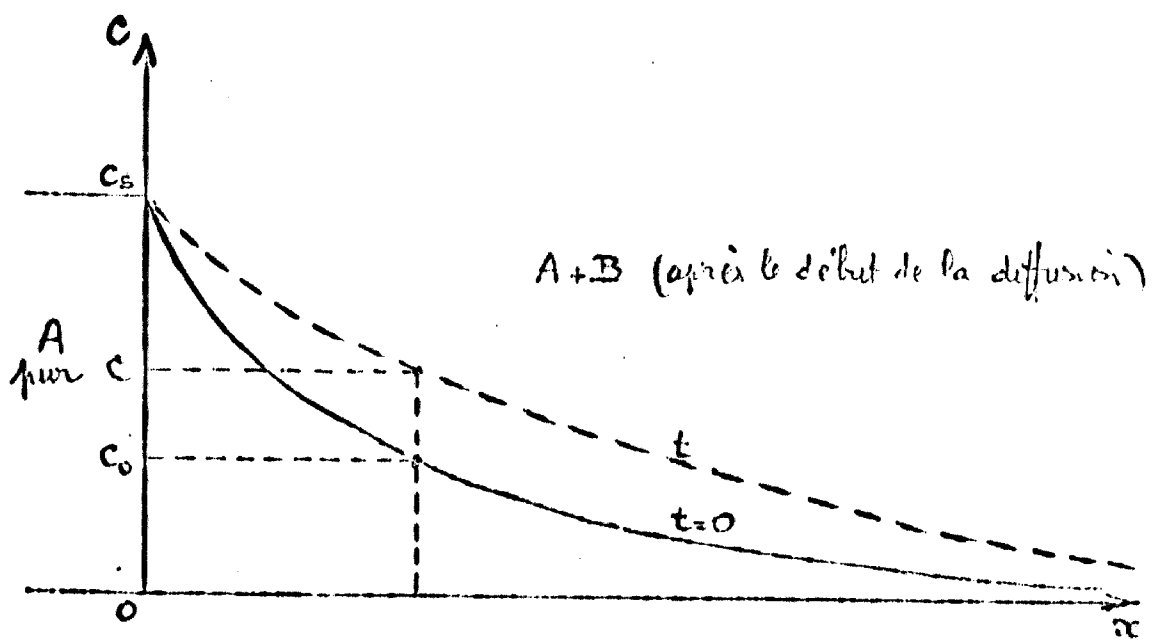


fig.2

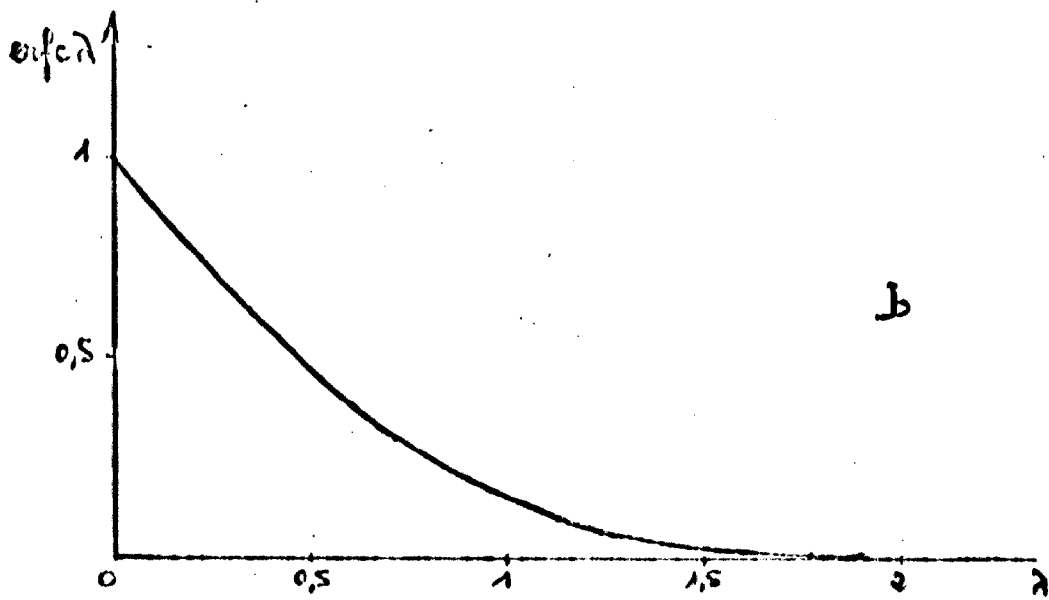
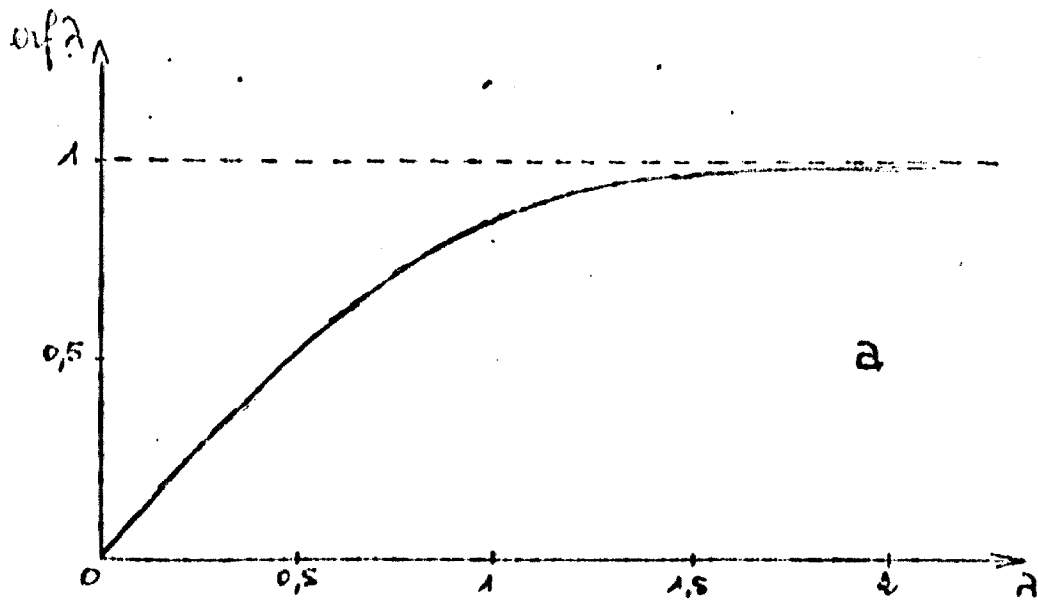


fig. 3

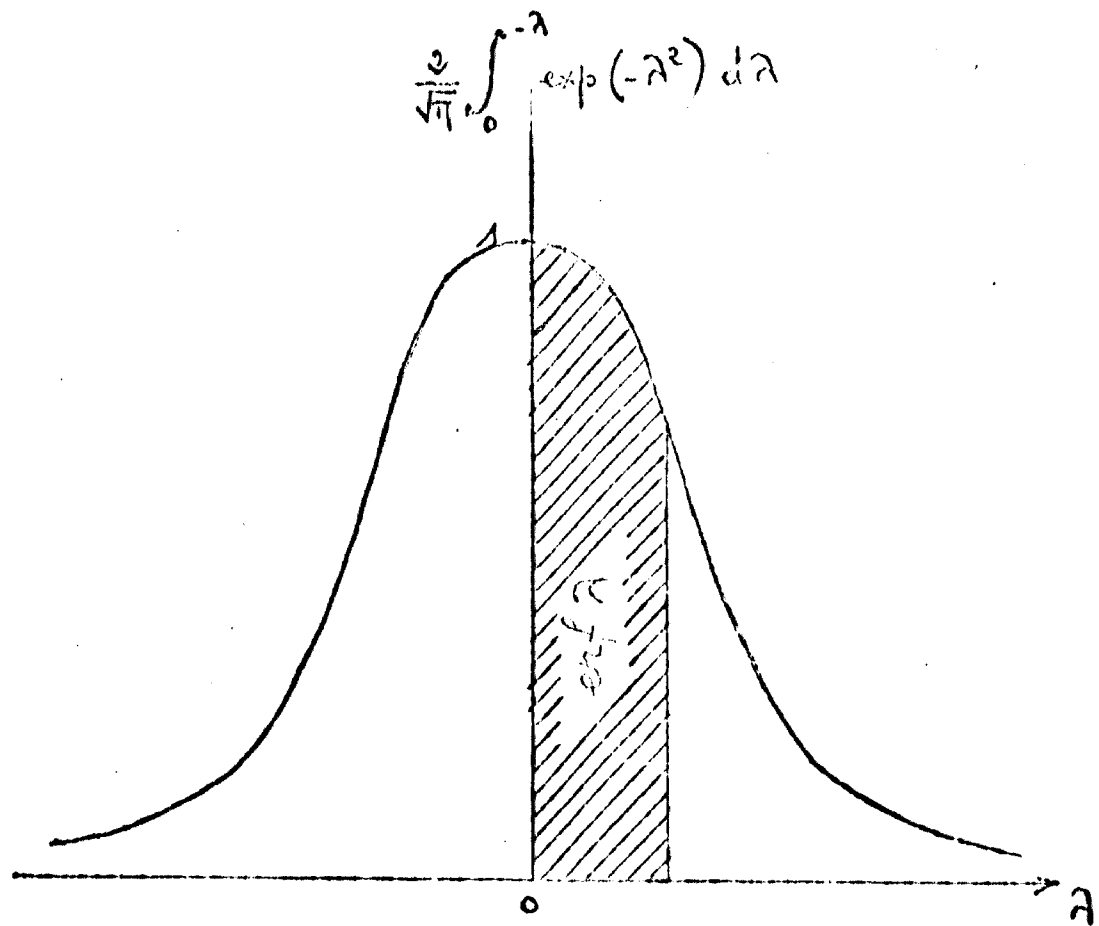


fig. 4

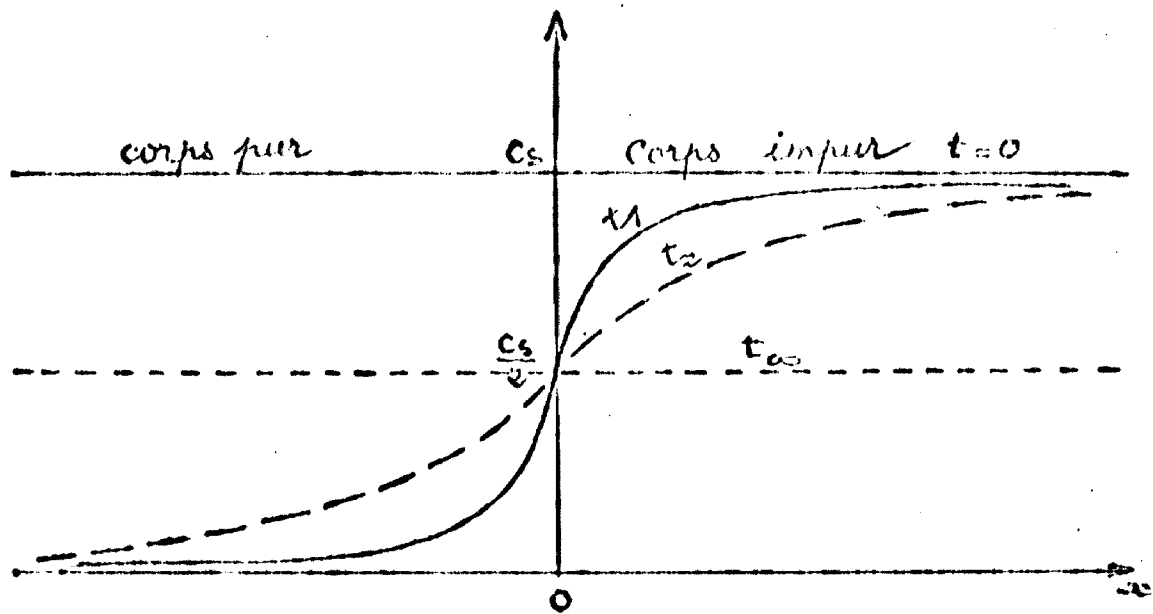
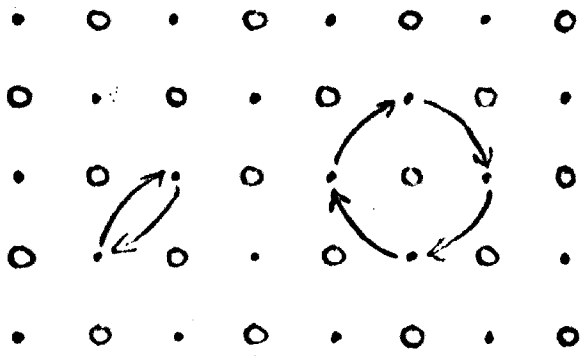
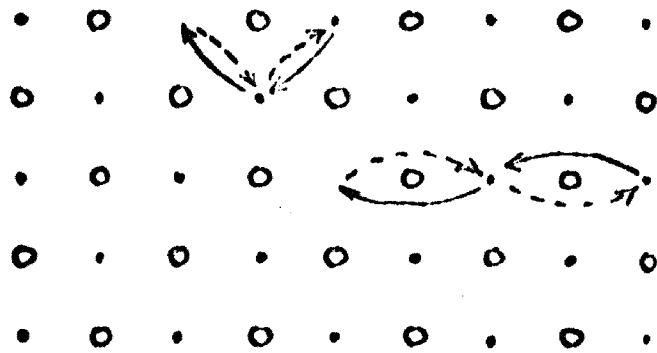


fig. 5



a



b

→ déplacement des ions
 ←--- déplacement des lacunes

fig. 6

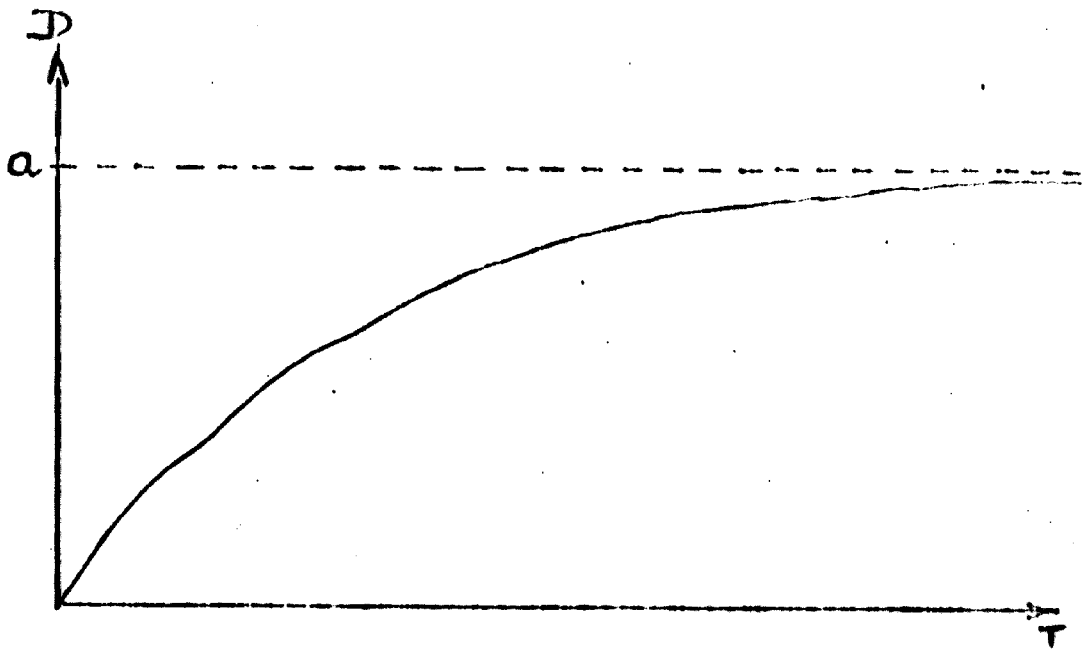
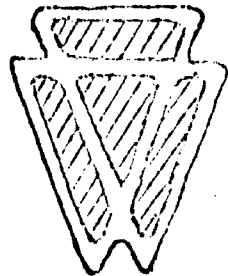
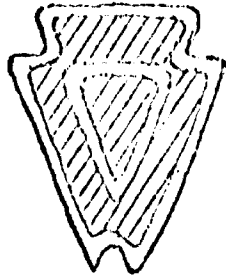
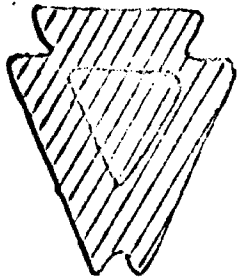
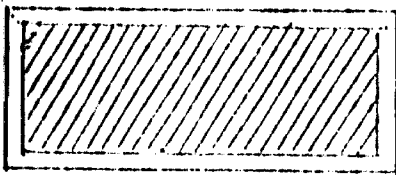


fig. 7

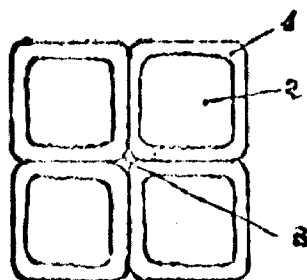


a



b

fig. 8



a

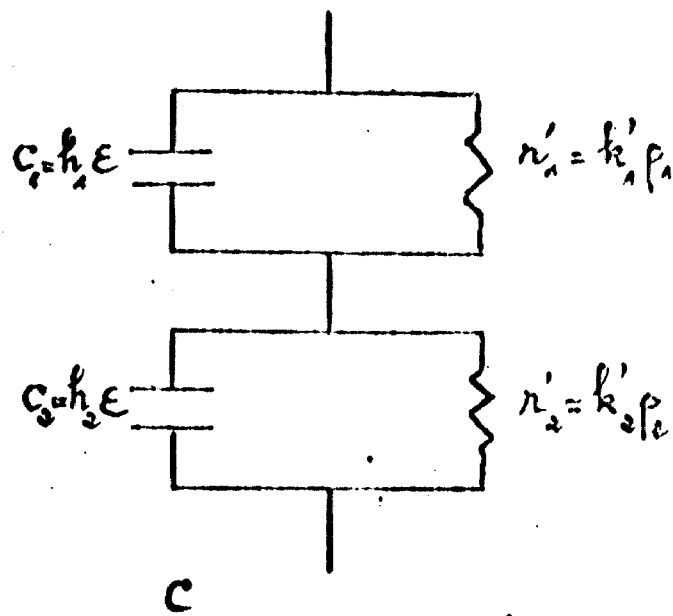
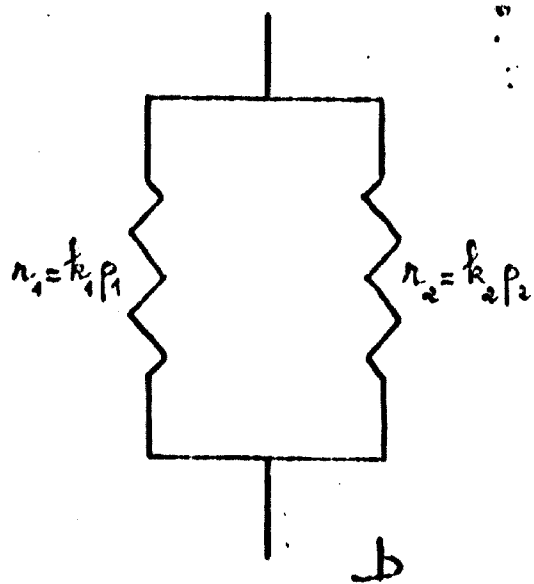


fig. 9

PHYSICO - CHIMIE des DIELECTRIQUES CERAMIQUES

TYPE 1

Ces diélectriques servent à fabriquer des condensateurs dont le coefficient de température de la constante diélectrique α est défini.

Les catalogues de tous les constructeurs présentent des séries de condensateurs, disques par exemple, dont les gammes de capacités, pour un encombrement déterminé, augmentent quand la valeur de α diminue (de $\alpha = + 100 \cdot 10^{-6}$ à $\alpha = - 5600 \cdot 10^{-6}$).

Leur principe de réalisation doit pouvoir assurer, dans chaque groupe de diélectriques, la production de compositions céramiques ayant des valeurs de α

$$\alpha = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} \frac{1}{\Delta T}$$

échelonnées et imposées dans un intervalle de température ΔT (habituellement entre $- 55^{\circ}C$ et $+ 85^{\circ}C$ ou entre $- 55$ et $+ 125^{\circ}C$) et des $\text{tg } \delta$ faibles (inférieures à $5 \cdot 10^{-4}$)

Il existe plusieurs groupes de diélectriques. On peut les situer approximativement de la manière suivante :

- $\alpha = + 100 \cdot 10^{-6}$
- $0 \leq \alpha \leq - 750 \cdot 10^{-6}$
- $- 1500 \leq \alpha \leq - 2200 \cdot 10^{-6}$
- $- 3300 \leq \alpha \leq - 5600 \cdot 10^{-6}$

Pour chaque groupe, il est souhaitable chaque fois que cela est

.../...

possible d'avoir trois gammes de constantes diélectriques :

- constantes diélectriques normales
- constantes diélectriques plus faibles (gamme à basses constantes)
- constantes diélectriques plus fortes (gamme à hautes constantes)

sans que les exigences sur les valeurs maximales permises de $\text{tg } \delta$ soient modifiées.

Les constantes diélectriques faibles sont peu utilisées. En fait ce sont les constantes diélectriques plus fortes qui sont appelées à un développement industriel important.

1 - PRINCIPES de REALISATIONS des DIFFERENTS GROUPES de COMPOSITIONS.

Ces principes sont au nombre de deux :

- On associe deux compositions non miscibles (voir le chapitre "Diagramme de fusibilité ou diagrammes de phase - Applications aux systèmes dans le cas de formation de cristaux mixtes") ayant des constantes diélectriques et des coefficients de température différents ; ces derniers doivent être, l'un positif, l'autre négatif, pour pouvoir par exemple réaliser la totalité de la gamme désirée (de 0 à $- 750 \cdot 10^{-6}$ par exemple) ou l'un négatif et l'autre plus fortement négatif dans le cas de la gamme de $- 1500 \cdot 10^{-6}$ à $- 2200 \cdot 10^{-6}$.
- On utilise des solutions solides entre deux constituants dont K et α évoluent de manière continue avec le pourcentage moléculaire de chacun des constituants.

1.1. - Utilisation de deux constituants non miscibles.

Reprenons la loi de LICHTENECKER.

$$\log K = x_1 \log K_1 + x_2 \log K_2 \quad (1)$$

x_1 et x_2 étant les concentrations en volume des deux constituants non miscibles.

Les constantes diélectriques varient presque linéairement avec

la température ce qui permet d'écrire sans grande erreur

$$K_1 = K_1^0 (1 + \alpha_1 t) \quad K_2 = K_2^0 (1 + \alpha_2 t) \quad (2)$$

K_1^0 et K_2^0 sont les constantes diélectriques des deux constituants en limite de lacune de miscibilité à la température de référence t_0 (généralement 25° C)

α_1 et α_2 sont les coefficients de température de ces constantes diélectriques

t est la différence entre la température réelle et la température de référence t_0

En remplaçant dans (1) K_1 et K_2 par leur valeur (2)

$$\begin{aligned} \log K &= x_1 \log K_1^0 (1 + \alpha_1 t) + x_2 \log K_2^0 (1 + \alpha_2 t) \\ &= \log \left[K_1^0 (1 + \alpha_1 t) \right]^{x_1} + \log \left[K_2^0 (1 + \alpha_2 t) \right]^{x_2} \end{aligned}$$

et en remontant des logarithmes aux nombres :

$$K = (K_1^0)^{x_1} (K_2^0)^{x_2} (1 + \alpha_1 t)^{x_1} (1 + \alpha_2 t)^{x_2}$$

α_1 et α_2 sont très petits et les termes $(1 + \alpha_1 t)^{x_1}$ et $(1 + \alpha_2 t)^{x_2}$ peuvent être remplacés par leurs développements en série arrêtés aux termes du premier ordre :

$$K = (K_1^0)^{x_1} (K_2^0)^{x_2} \left[1 + (\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2) t \right]$$

qui s'identifie à :

$$K = K^0 (1 + \alpha' t)$$

en posant :

$$\begin{aligned} K^0 &= (K_1^0)^{x_1} (K_2^0)^{x_2} \\ \alpha' &= \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \end{aligned}$$

Finalement

$$\begin{cases} \log K^0 = x_1 \log K_1^0 + x_2 \log K_2^0 \\ \alpha = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 \end{cases}$$

C'est la loi de LICHTNECKER associée aux diélectriques du type 1 utilisant deux constituants de base non miscibles.

Par application de ces formules le céramiste peut situer sa recherche dans la zone de la lacune de miscibilité du diagramme utilisé où existe la solution cherchée à la condition de connaître K_1^0 , K_2^0 , α_1 et α_2 dont les valeurs sont accessibles à l'expérience.

Si α_1 et α_2 sont de signe contraire il existera dans la lacune de miscibilité une composition dont le coefficient de température de la capacité sera nul.

1.2. - Utilisation de deux compositions miscibles.

Il n'est pas possible de représenter mathématiquement les résultats obtenus mais seront utilisables les diagrammes pour lesquels K_0 et α auront des variations continues en fonction de t , toujours croissantes ou toujours décroissantes dans la gamme des températures utilisées (- 55° C, 85° C ou 125° C)

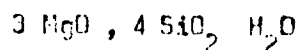
Les variations de K_0 et α doivent être tracées ne serait-ce que pour estimer, pour chaque composition le gradient de variation de α en fonction du rapport des quantités de chaque constituant de base.

2 - SERIES de COMPOSITIONS à CONSTANTES DIELECTRIQUES MOYENNES.

2.1. - $\alpha = 100 \cdot 10^{-6}$

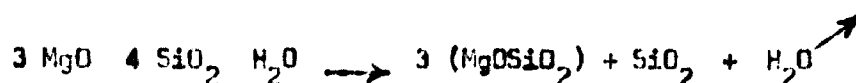
Les stéatites sont les compositions les plus utilisées ; leur constante diélectrique est de l'ordre de 7

La stéatite, silicate de magnésium hydraté naturel qui doit être le plus possible dépourvu d'alumine



donne après cuisson un mélange de clinohstatite et de silice sous forme

de cristoballite suivant la réaction



La vitrification est assurée par formation d'un silicate alcali-notorreux (de baryum de préférence).

Les ajouts de BaCO₃ nécessaires à la vitrification sont faibles et ne sont pas suffisants pour combiner toute la silice formée ; le diélectrique est hétérogène et ce n'est pas favorable à l'obtention de tg δ faibles ; de plus le palier de cuisson est limité.

Pour remédier en partie à ces défauts on peut ajouter de la magnésio, de préférence en chamottage préalable avec la stéatite de manière à former de l'énstatite avec la cristoballite formée. La température de cuisson est plus élevée mais les caractéristiques diélectriques en HF sont améliorées ainsi que le palier de cuisson.

2.2. - Coefficients de températures compris entre 0 et - 750 10⁻⁶

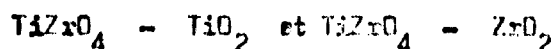
2.2.1. - Principe des compositions.

Ces compositions sont à base de TiO₂ et de ZrO₂

Le TiO₂ utilisé est la variété rutile obtenue :

- soit par calcination de l'anatase
- soit par précipitation directe sous forme rutile.

Le diagramme binaire fait apparaître un composé défini TiZrO₄ dont le coefficient de température est légèrement positif. Le diagramme est ainsi formé de deux zones :



qui sont toutes deux des lacunes de miscibilité (fig. 1)

Les compositions céramiques cherchées sont situées dans la première de ces zones et la loi des mélanges définie au paragraphe 1.1. est utilisable dans ce cas. TiZrO₄ a une valeur de K voisine de 30 et $\nu + 40 \cdot 10^{-6}$; TiO₂ rutile a une constante diélectrique de l'ordre de 90 avec $\nu = 900 \cdot 10^{-6}$.

La deuxième partie du diagramme est sans intérêt ; de plus la céramique subirait les contraintes mécaniques dues à la transformation brutale de ZrO_2 avec changement de volume important et elle serait brisée.

2.2.2. - Précautions à prendre pour éviter les semiconductibilités.

L'utilisation de TiO_2 conduit à prendre certaines précautions dans le but d'éviter la formation de semiconductibilité, soit par dissociation thermique, soit par induction de valence (voir le chapitre "Semiconductibilité dans les céramiques d'oxydes des métaux des séries de transition")

- dissociation thermique.

Elle est plus importante quand la température de cuisson est élevée. Il est donc indispensable de cuire à une température la plus basse possible et avec un refroidissement lent pour favoriser la réoxydation. L'utilisation de TiO_2 précipité directement sous forme rutile est recommandée car ses cristaux sont très fins (0,5 μ) et sa réactivité importante. L'utilisation de ZnO en ajouts faibles est favorable car il favorise le frittage.

Il est également utile d'introduire dans la composition un oxyde qui subira également une dissociation thermique mais dont le cation portera deux charges positives ; ainsi selon les lois de VEPREY, il n'y aura pas de semiconductibilité due à cet oxyde et l'oxygène dégagé servira à réoxyder le Ti_2O_3 formé. SnO_2 peut jouer ce rôle.

- induction de valence.

Il est indispensable d'introduire dans la composition des cations trivalents qui puissent occuper les sites du titane et qui détruiront l'induction de valence produite par les oxydes pentavalents qui contiennent TiO_2 (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , P_2O_5 , ...) L'argile (silicate de magnésium hydraté) suffit à cet usage.

Ces précautions prises les compositions ont une excellente résistance d'isolement à 125°.

2.2.3. - Réalisation des compositions.

Pour faciliter leur réalisation les ajouts (ZrO_2 , SnO_2 , Argile, CO_2 en aidant à la vitrification) peuvent être constantes : seules varieront les quantités respectives de TiO_2 et de ZrO_2 en fonction des coefficients de température recherchés.

Chaque composition peut être réalisée en formule directe mais il est souvent plus intéressant d'opérer par mélange en proportions convenables de deux compositions préalablement fabriquées selon les principes précédents et dont les valeurs de α' sont :

- légèrement positif pour la première
- négatif pour la seconde.

Cette méthode est surtout utilisée lorsque les compositions doivent avoir des tolérances sur les valeurs de α' très faibles : les retouches éventuelles par ajout de l'une de ces compositions sont facilitées par l'importante dilution des éléments actifs TiO_2 ou ZrO_2 par rapport à l'addition de l'un ou l'autre de ces oxydes.

Pour ces compositions les constantes diélectriques varient de 30 à 75 lorsque les coefficients de température passent de 0 à $- 750 \cdot 10^{-6}$.

La fig. 2 indique les variations de α' en fonction du mélange de deux compositions de base réalisées selon les principes indiqués ci-dessus (en annexe copie du texte communiqué à IFRS à ce sujet)

2.3. - COEFFICIENTS de TEMPERATURE COMPRIS ENTRE $- 1500 \cdot 10^{-6}$ et $- 2200 \cdot 10^{-6}$

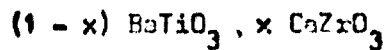
Ce sont des associations de $CaTiO_3$ ($\alpha'_{10} = 1500 \cdot 10^{-6}$) et de $SrTiO_3$ ($\alpha'_{10} = 3000 \cdot 10^{-6}$) (1).

2.4. - COEFFICIENTS de TEMPERATURE COMPRIS ENTRE $- 3000 \cdot 10^{-6}$ et $- 5600 \cdot 10^{-6}$

Pour ces compositions les $tg \delta$ admises sont plus élevées que $5 \cdot 10^{-4}$.

Ce sont les compositions de la zone de non-stabilité du

diagramme



ou de tout diagramme analogue, c'est-à-dire BaTiO₃ pérowskite à maille multiple (voir "physicochimie des diélectriques céramiques du type 2") (2). La constante diélectrique diminue avec x ainsi que la tg δ et la valeur absolue de X moyen (X devient plus négatif).

La réactivité des éléments de base dépend de leur température de chamottage et l'aptitude à la vitrification des compositions ainsi que les valeurs de X en dépendront également.

La vitrification est facilitée par un excès de TiO₂ dans le titanate de baryum ou par des ajouts dans la composition céramique tels que TiO₂, éléments des terres rares, titanates des terres rares.

3 - SERIE DE COMPOSITIONS A CONSTANCE DIELECTRIQUE PLUS FAIBLES.

Ces compositions n'existent que pour $0 \leq X \leq -750 \cdot 10^{-6}$ et sont réalisées par mélange de deux compositions de base dont X est négatif pour l'une, positif pour l'autre.

3.1. - Composition à coefficient de température positif.

La composition utilisée est le titanate de magnésium

- soit sous forme de MgTiO₃ (structure ilménite)
- soit sous forme de Mg₂TiO₄ (structure spinelle inverse)

Dans les deux cas le coefficient de température est de l'ordre de $100 \cdot 10^{-4}$ et la constante diélectrique est voisine de 15.

Le titanate de magnésium est préalablement formé par frittage

- soit à partir des oxydes TiO₂ (anatase) et MgO calcinée vers 1100° C seulement de manière à éviter le grossissement des cristallites de périclase tout en enlevant à MgO la possibilité de faire prise avec l'eau de malaxage du mélange TiO₂, MgO.
- soit à partir de TiO₂ anatase et de CO₃ Mg hydraté ou non.

La température de chamottage de ces mélanges est très variable suivant la dimension des cristallites de l'élément magnésien ; il faut signaler que la magnésite électrofondue est inapte à former du titanate

de magnésie par frittage direct à des températures de chamottage normales (< 1450° C)

3.2. - Compositions à coefficients de température négatif.

C'est le titanate de calcium, ou le titanate de strontium ou un mélange des deux ; dans ce dernier cas les proportions du mélange doivent être telles que les tg δ restent faibles.

3.3. - Caractéristiques des compositions obtenues par mélange.

Les constantes diélectriques varient de 18 à 45 lorsque les coefficients de température passent de 0 à - 750 10⁻⁶.

Dans les diagrammes binaires utilisés :

- titanate de magnésie - titanate de calcium
- titanate de magnésie - titanate de strontium
- titanate de magnésie - titanate de calcium et strontium

il existe une lacune de miscibilité précédée d'une zone où les solutions solides par substitution sont possible quel que soit le titanate de magnésie utilisé. La lacune de miscibilité débute au-delà de composition de coefficient - 750 10⁻⁶.

Les coefficients de température vrais et moyens sont assez dépendants de la température de frittage du mélange et X moyen varie avec les limites de la plage de température qui servent à la mesurer.

4 - SERIE DE COMPOSITIONS A CONSTANCE DIELECTRIQUE PLUS ELEVÉES

Ces compositions couvrent la gamme des coefficients de température compris entre + 100 et - 1000 10⁻⁶.

Plusieurs tentatives de réalisation de ces gammes ont été faites. Ci-dessous l'analyse des principales ainsi que les résultats auxquels elles conduisent.

4.1. - Association LaAlO₃ - CaTiO₃ (3)

Ces deux composés sont des pérowskites et formeront des solutions solides (La, Ca) (Al, Ti) O₃ dans les limites de certains pourcentages de

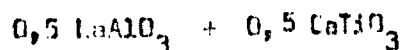
chacun d'eux.

LaAlO_3 est le terme positif, CaTiO_3 le terme négatif.

4.1.1. - Les deux constituants sont formés à partir des oxydes correspondants.

CaTiO_3 est facile à former : 1200°C est une température suffisante. Par contre LaAlO_3 n'est formé qu'en chamottant le mélange à 1450°C .

Les mélanges de ces deux constituants relativement riches en LaAlO_3 , par exemple la composition



sont frittés sans porosité avant que la solution solide soit complètement formée et α varie beaucoup en fonction de la température de cuisson de la composition.

La fig. 3 donne pour un lot de la composition précédente les enveloppes des variations de α en fonction de la température de cuisson (repère 1 de la figure)

4.1.2. - LaAlO_3 est formé à partir des hydroxydes de lanthane et d'aluminium.

Les hydroxydes précipités séchés et mélangés sont chamottés à 1100°C .

La solution solide du mélange du cas précédent est formée vers 1350°C et les α obtenus varient encore avec la température de cuisson de la composition mais de façon plus réduite.

4.1.3. - Coprécipitation des constituants.

Les matières premières de départ sont : l'oxyde de lanthane, le tétrachlorure de titane, les nitrates d'aluminium et de calcium.

L'oxyde de lanthane est dissous dans l'acide nitrique, les autres constituants sont dissous dans l'eau. Leur mélange, dosé en proportions convenables, par exemple celles de la composition précédente, est précipité par une solution saturée de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ le pH étant compris entre 7,5 et 6,2.

Après filtration et séchage le précipité est calciné à 1200° C ; la réaction est complète et commence en-dessous de 200° C.

Température en ° C	Formation de la solution solide (Ca _{0,5} La _{0,5}) (Ti _{0,5} Al _{0,5})O ₃ en %
200	10
600	55
700	67
800	73
900	88
1000	91
1100	97
1200	100

Les composés formés par cette méthode ont un coefficient de température indépendant de leur température de cuisson. La fig. 3 pour le repère 2 donne pour la composition précédente les enveloppes des variations de χ en fonction de la température de cuisson.

On peut ainsi obtenir, en variant les pourcentages des constituants des compositions dont les constantes diélectriques varient de 40 à 100 quand χ varie de 0 à $-700 \cdot 10^{-6}$ (fig. 4)

Ce procédé de fabrication est délicat et les auteurs pensent que l'industrie chimique doit livrer aux céramistes les produits désirés chamottés et prêts à l'emploi.

4.1.4. - Conclusions.

Le gain de constante diélectrique par rapport à la série normale est faible ; il est d'environ 33 % pour toute la gamme des χ envisagés : on passe de 30 à 40 de constante pour $\chi = 0$, et de 75 à 100 pour $\chi = -700 \cdot 10^{-6}$.

.../..

4.2. - Association silicotitanate de chaux - titanate de chaux CaTiSiO_5 - CaTiO_3

(1) (4) (5) (6)

Ces deux constituants ou les oxydes qui les composent sont associés, suivant certains auteurs, à d'autres oxydes en faibles quantités tels que par exemple PbO , SrO , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 . Ces ajouts ne modifient pas le principe de constitution de ces compositions.

- CaTiSiO_5 est le composé de χ positif ; il est donné égal à $1200 \cdot 10^{-6}$ avec $K = 45$
- CaTiO_3 est le composé négatif : $\chi = -1500 \cdot 10^{-6}$, $K = 150$

Pour ces associations les constantes diélectriques varient de 70 à 120 lorsque χ passe de 0 à $-750 \cdot 10^{-6}$.

Le diagramme triangulaire de la fig. 5 montre que les compositions intéressées sont situées sur la ligne renforcée joignant les points CTS et CaTiO_3 ; cette ligne pourrait également être réalisée à partir des deux éléments SiO_2 - CaTiO_3 .

Mais TiO_2 est un oxyde avec χ négatif. On peut aussi réaliser une série de compositions situées sur la deuxième ligne renforcée du diagramme joignant les points CTS et TiO_2 et réalisées

- soit à partir de ces deux constituants
- soit à partir de CaTiO_3 et de TiO_2

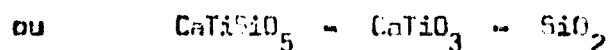
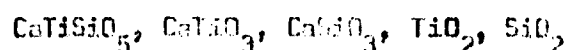
Il faut remarquer que pour cette ligne, les constantes diélectriques pour un χ donné seront plus faibles que celles obtenues avec les compositions de la ligne CTS - CaTiO_3 .

On pourrait également construire une autre série à partir des deux éléments CaSiO_3 (positif) - CaTiO_3 (négatif) située sur la troisième ligne renforcée du diagramme bien que dans ce cas il n'y ait pas (en principe) formation de CaTiSiO_5 .

.../..

4.2.1. - Formation de silicotitanate de chaux par frittage direct des trois constituants.

Le silicotitanate de chaux de structure cubique du type sphène est difficile à réaliser en phase unique. En effet, si l'on fait réagir un mélange équimoléculaire de CO_3Ca , TiO_2 , SiO_2 il faudra nécessairement pour former la structure sphène, que les cations Ca^{2+} , Ti^{4+} , Si^{4+} puissent diffuser dans la structure en formation pour occuper les sites cristallographiques qui leur conviennent. Pour atteindre ce but il faudra leur fournir une énergie d'origine thermique suffisante pour qu'ils puissent vaincre les forces de répulsion qui existent entre eux, par exemple en groupe de deux à deux ($\text{Ca}^{2+} \text{Ti}^{4+}$) ($\text{Ca}^{2+} \text{Si}^{4+}$) ($\text{Ti}^{4+} \text{Si}^{4+}$). On conçoit donc que l'énergie à fournir sera plus importante dans le cas envisagé que celle nécessaire à la formation du silicate de chaux ou du titanate de chaux. Le point de fusion de CBS étant 1302°C ce qui limite l'énergie thermique mise en jeu il est probable que l'on obtienne un équilibre entre plusieurs structures telles que, par exemple



L'examen aux rayons X montre que le résultat d'un chamottage direct est la juxtaposition de trois structures : sphène, pérowskite, la troisième n'ayant pas été diagnostiquée (probablement cristoballite).

En conséquence, il n'est pas étonnant que pour différents lots de fabrication de CaTiSiO_5 les χ trouvés soient très variables ; de nombreux essais ont montré qu'ils étaient compris entre $+1200 \cdot 10^{-6}$ et $+300 \cdot 10^{-6}$. Il est bien certain qu'un tel matériau n'est pas capable d'assurer une production industrielle reproductible.

.../..

4.2.2. - Chamottage après compactage à 4 t/cm².

Après cuisson à 1260° C sans porosité le χ obtenu est + 1800 10⁻⁶ contre + 300 10⁻⁶ pour le chamottage normal du même lot de fabrication de CTS. Le rapprochement des grains produit par le compactage a été suffisant pour obtenir une valeur de χ jamais atteinte par les différents chercheurs. Le retrait à la cuisson est trop important pour que ce procédé soit utilisable directement mais il pourrait l'être à la condition de broyer le produit obtenu sans introduire d'impuretés.

L'examen aux rayons X n'a pas été faite sur ce produit.

4.2.3. - Obtention de la structure sphère sans formation de structures parasites.

Deux procédés sont indiqués par AGAWAMI et WHITE (7)

- Premier procédé.

Le mélange intime équimoléculaire de CO₃Ca, TiO₂, SiO₂ est fritté à 1320° C pendant 1h. $\frac{1}{2}$; ensuite il est finement broyé et fondu à 1440° C, refroidi très lentement à 1350° C (température maintenue pendant 1 heure) puis refroidi brusquement au-dessous de 1000° C. L'examen au microscope (et non par spectre DERYE et SCHAEFER) montre que le produit obtenu a la structure sphère à l'exclusion de verre et de toute autre structure.

- Deuxième procédé.

Quand un mélange équimoléculaire de titanate de chaux et de silice est porté sous charge à une température entre 1150° C et 1310° C la phase sphère apparaît ; à 1310° C la réaction est complète au bout de 8 heures.

4.2.4. - Résultats et conclusions.

Les résultats obtenus aux paragraphes 4.2.1. et 4.2.2. sont en accord avec l'étude de AGAWAMI et WHITE et leur conclusion concernant la formation du silicotitanate de chaux. La mise en oeuvre de telles compositions ne peut être faite à l'aide des moyens traditionnels utilisés par les céramistes.

De plus ces compositions présentent des couches ΔF

anormales avec point d'inflexion et changement de concavité qui ne devraient pas permettre de les classer dans le groupe des compositions à coefficient de température défini. Sur la figure 6 sont représentées :

- en traits fins les enveloppes de tolérances maximales permises concernant les valeurs principales de α (0, - 150 10^{-6} , - 750 10^{-6})
- en traits renforcés les courbes expérimentales obtenues pour ces trois valeurs.

Ces compositions pourraient être valables dans l'intervalle de température 25° - 85° C à la condition qu'il soit normalisé et que l'on n'y considère que les valeurs de α moyen.

4.3. - ASSOCIATION TITANATES des TERRES RARES - TITANATE de CHAUX (8)

Les premiers brevets utilisant des associations terres rares - TiO_2 datent de 1957 ; il était question du diagramme binaire $La_2O_3 - TiO_2$ et le but était la mise au point d'une composition $K = 40$, $\alpha = 0$. Depuis les compositions définies ont été précisées dans ce diagramme (9) et il a été possible de former à partir d'elles les associations habituelles titane de lanthane $La_2O_3 - 2 TiO_2$ (positif) titanate de chaux $CaTiO_3$ (négatif) qui définissent une série complète de compositions.

Le US patent cité revendique des compositions telles que par exemple :

Compositions n°	Composition g									
	CaTiO ₃	TiO ₂	Mg ₂ TiO ₄	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	ZnO	GeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃
1	42,5	9	10	16,4	7	9	2			4,1
2	17,4	5,8	24,2	23,4	10	4,8	8			6,4
3	15,1	5	26	32,7	2	4,5	8			6,7
4	28	9	12	27,1	10,4	5	5			3,5
5	35,8	8,1	14,5	23,2	4,3	7,2	2			4,9
6	39,1	8,8	10,3	29,3	1,6	8,5	2,1			0,5

Les caractéristiques diélectriques sont :

.../...

composition n°	Facteur de surtension Q	K	α en 10^{-6}
1	11 000	80	- 260
2	7 900	40	+ 40
3	4 000	34	+ 90
4	9 800	45	- 3
5	6 900	68	- 110
6	6 700	66	- 165

Ces compositions paraissent compliquées et reflètent l'imprécision volontaire d'un brevet qui protège l'ensemble des compositions sans en révéler le principe. En réalité c'est beaucoup plus simple.

4.3.1. - Terme positif.

Les oxydes des terres rares précipités par voie chimique constituent un mélange duquel on retire habituellement l'oxyde de cérium qui est utilisé pour le polissage des verres optiques. Le mélange des autres oxydes servira à la fabrication du titanate des terres rares.

On peut également partir d'un oxyde déterminé La_2O_3 par exemple et former par chauffage avec TiO_2 (anatase) le titanate de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ou $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$ ou partir de Nd_2O_3 et opérer de la même manière, etc...

4.3.2. - Terme négatif.

Pour mémoire : c'est le CaTiO_3 .

4.3.3. - Compositions obtenues par mélange des deux constituants.

Ces mélanges sont évidemment broyés.

Ceux qui sont riches en titanate de chaux se frittent facilement ; quand les proportions de titanate de chaux diminuent le frittage sans ajout devient de plus en plus difficile et il sera favorisé par l'addition de Hg_2TiO_4 . Les températures de cuisson sont de l'ordre de 1300°C .

Les compositions obtenues par ce procédé ont des constantes diélectriques échelonnées entre 55 et 120 lorsque α passe de 0 à $- 750 \cdot 10^{-6}$

Leurs caractéristiques sont reproductibles et varient peu en fonction de la température de cuisson.

Les compositions à coefficient de température défini que l'on trouve sur le marché et à constantes diélectriques plus élevées que celles de la série normale montrent, après analyse, qu'elles sont réalisées selon ce principe.

5 - CONCLUSIONS

Il manque dans ce qui précède la série de compositions à constantes diélectriques plus élevées dont α est égal à $- 1500 \cdot 10^{-6}$ et à $- 2200 \cdot 10^{-6}$. Des tentatives ont été faites dans ce sens (10) en utilisant des associations SrTiO_3 , CaTiO_3 comme terme négatif et $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{TiO}_2$ comme terme positif (composé ferro-électrique de structure pyrochlore).

Les constantes diélectriques obtenues sont importantes, de l'ordre de 330 pour $\alpha = - 1500 \cdot 10^{-6}$ et de 500 pour $\alpha = - 2200 \cdot 10^{-6}$ mais les $\text{tg } \delta$ sont trop fortes.

Les résultats de l'analyse d'échantillons de diélectriques à coefficient de température défini issus de la concurrence et examinés dans l'esprit des indications précédentes doit permettre de mettre très rapidement au point des compositions analogues.

De plus, dans tout ce qui précède il est possible de remplacer CaTiO_3 par l'association $\text{CaTiO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ qui augmente la constante diélectrique du terme négatif sans trop changer la valeur de α (du moins pour les teneurs en SrTiO_3 relativement faibles).

B I B L I O G R A P H I E

- (1) A.G. COCKBAIN, M.A., F.R.S. Ceramics dielectrics with controlled temperature coefficients of permittivity - Proc IEE, vol 112, n° 7 july 1965 1476-1481.
- (2) U.S. PATENT n° 3 427 173 11 feb. 1969
- (3) T.F. LIMAR, T.P. MAÏDUKOVA, L.P. MUDROLYUBOVA, I.D. FRIDBERG.
Nouvelles méthodes de synthèse de composés destinés à l'élaboration de céramiques pour les techniques radioélectriques. Steklo I Keramika n° 9 1967 pp 24-28
- (4) PATENT SPECIFICATION n° 1 134 783 27 nov. 1968
- (5) CANADIAN PATENT n° 640351 17 mai 1968
- (6) PATENT SPECIFICATION n° 1 177 681 14 janvier 1970
- (7) Y.M. ASAKAWI and J. WHITE The quaternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$
Trans. Brit. Ceram. Soc. vol 52 n° 6 1953 pp 271-310
- (8) U.S. PATENT n° 3 400 001 3 sept. 1968
- (9) J.B. Mac CHESNEY, H.A. SAUER J. Am. Ceram. Soc. 45, 416 (1962)
- (10) PATENT SPECIFICATION n° 1 178 825 21 janv. 1970

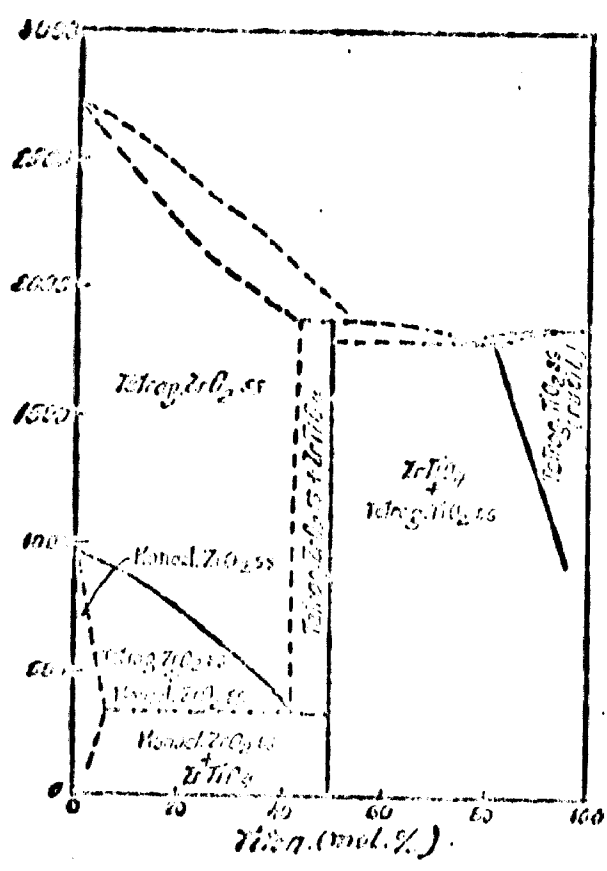


fig. 1

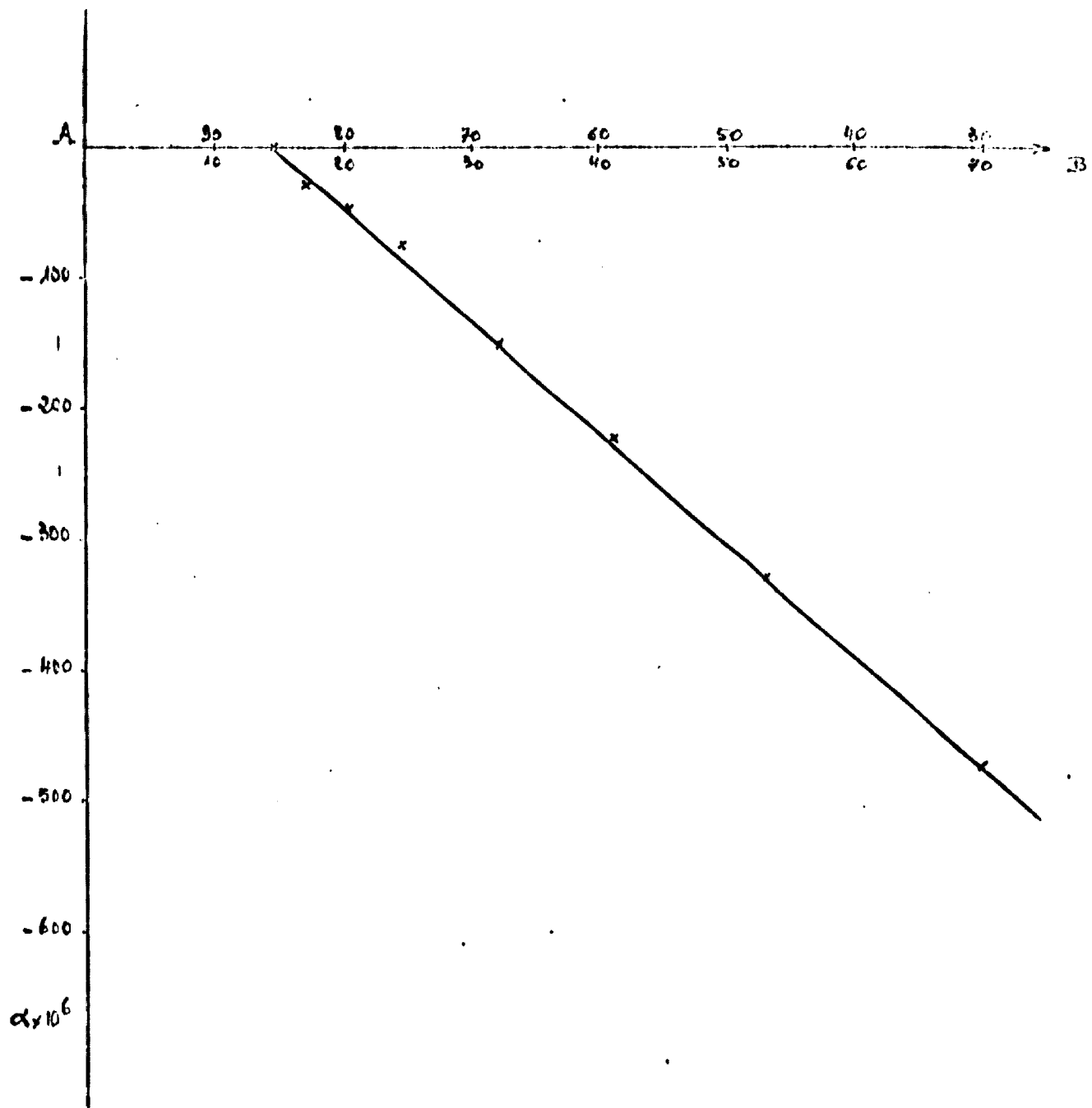
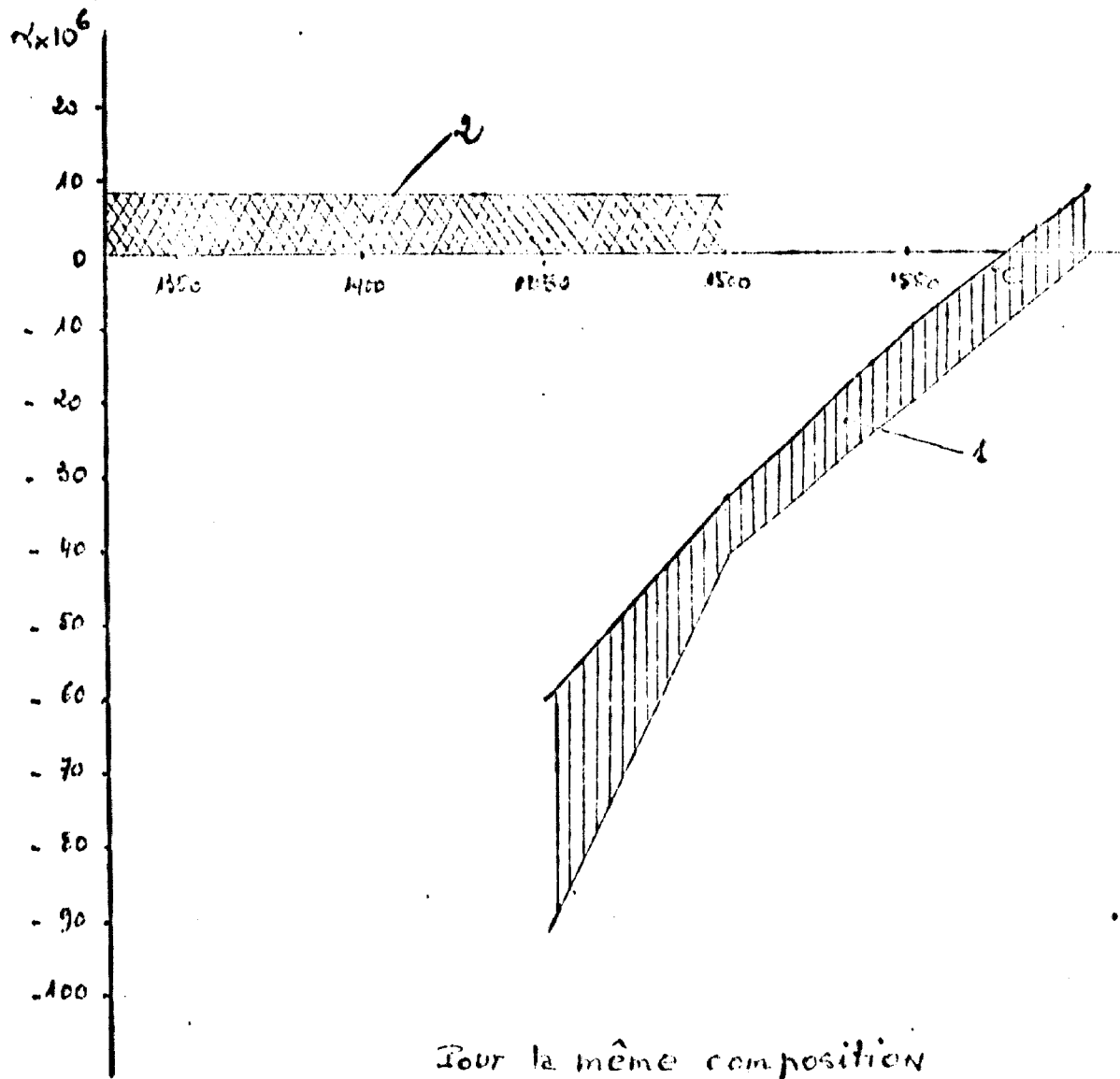


fig. 2



Pour la même composition

||||| synthèse thermique de LaAlO_3 et CaTiO_3

▨ précipitation chimique de $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ s.s.

fig. 3

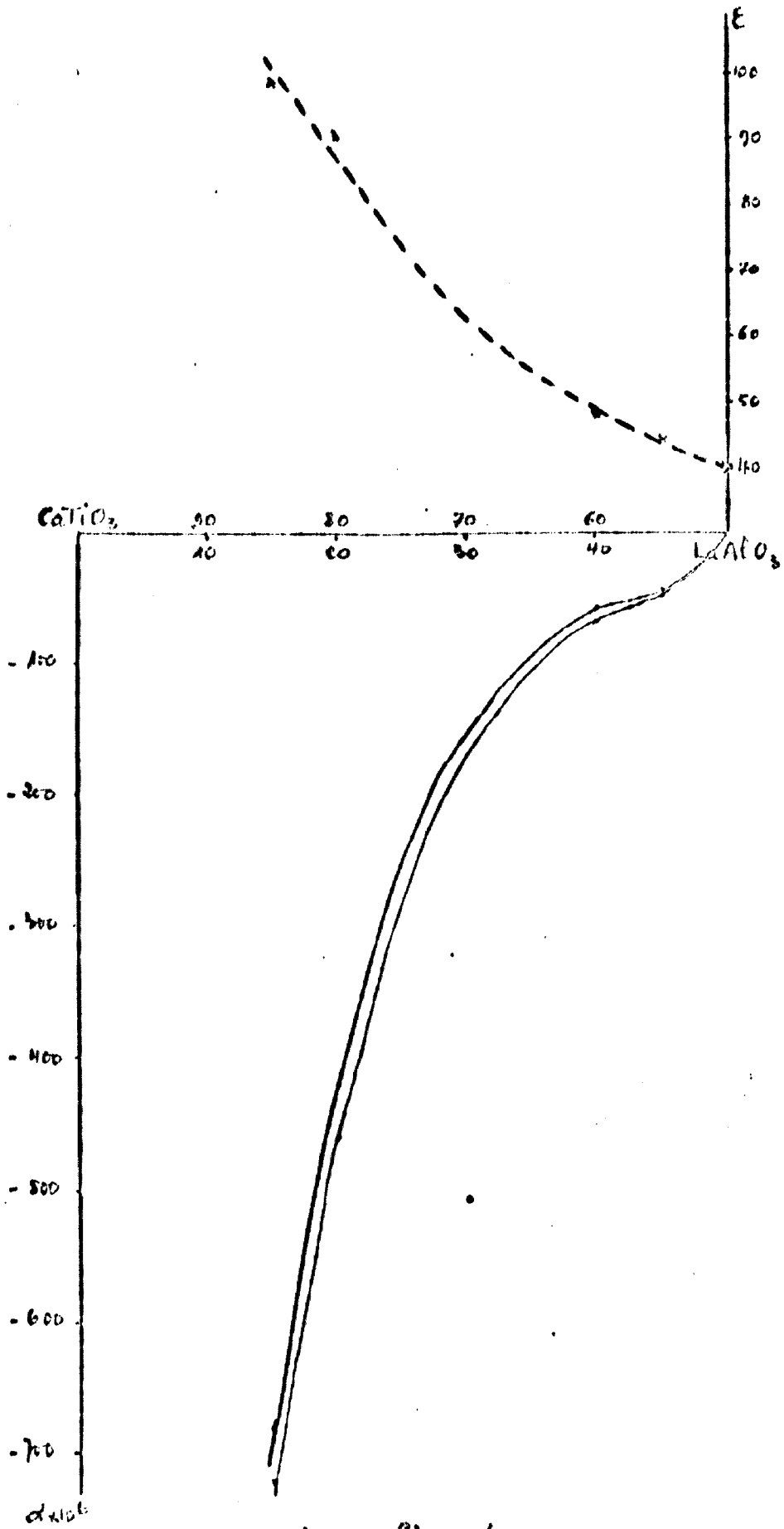
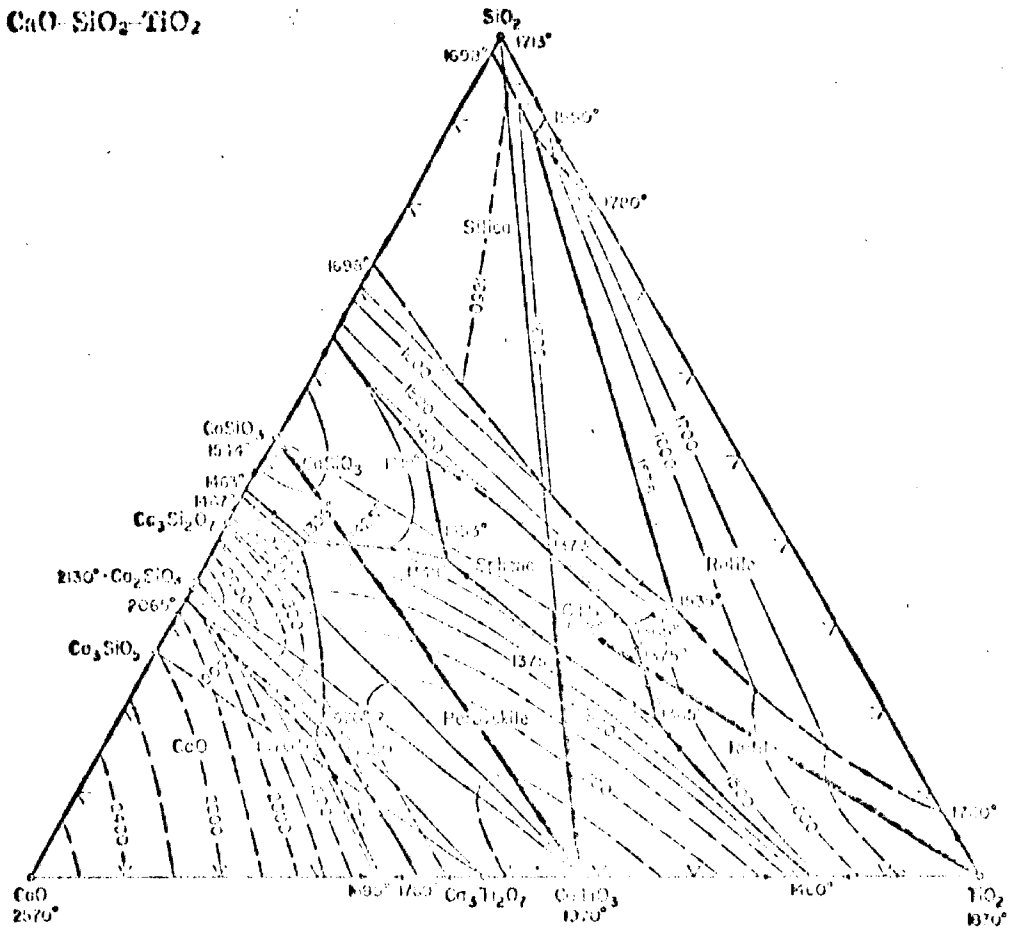


fig. 4

CaO-SiO₂-TiO₂



System CaO-SiO₂-TiO₂

----- two liquid boundary.

R. C. DeVries, R. Roy, and E. F. Osburn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 38 [5] 161 (1955).

fig. 5

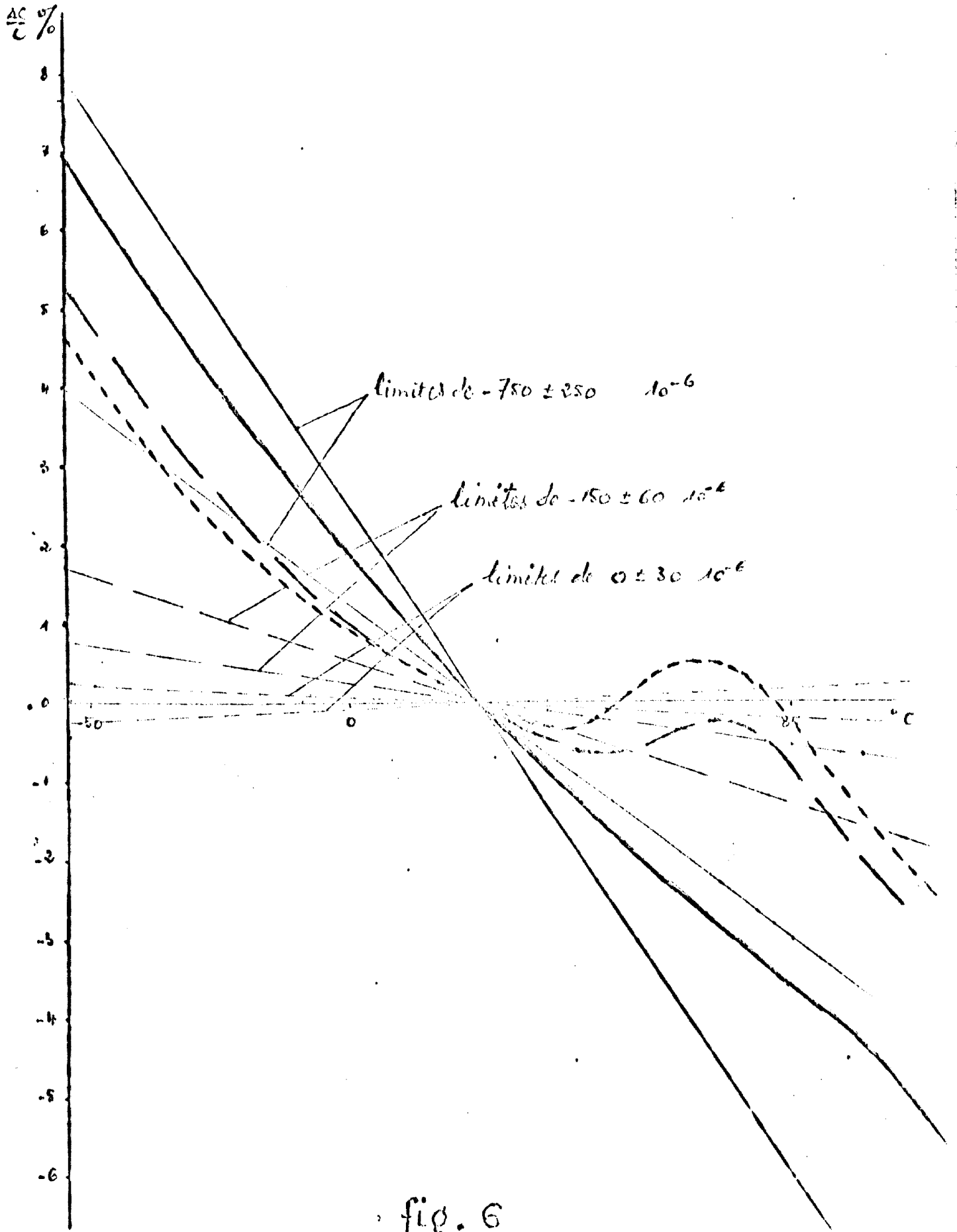


fig. 6

PHYSICO - CHIMIE
DES DIELECTRIQUES CERAMIQUES

TYPE II

La valeur de leur pouvoir inducteur spécifique ϵ permet de les classer sans, évidemment, que les limites indiquées ci-dessous aient un caractère absolu.

- $\epsilon < 150$

Ce sont les compositions à coefficient de température défini ; ϵ varie linéairement avec la température ou à peu près. Le coefficient de température varie avec ϵ ; deux compositions de base suffisent pour créer, par mélange, des compositions dont les caractéristiques sont intermédiaires.

- $150 < \epsilon < 15\ 000$

Le coefficient de température n'est pas défini ; le titane ou le baryum est l'élément principal de ces diélectriques.

- $15\ 000 < \epsilon < 200\ 000$

Ce sont les compositions du groupe précédent rendues semi-conductrices par réduction ou par induction de valence ; dans ce cas il s'agit de constantes diélectriques apparentes.

Les diélectriques de ces deux derniers groupes et les principes généraux aidant à leur réalisation seront envisagés ici.

.../

1 - PRINCIPES GÉNÉRAUX

Les réactions à l'état solide qui se produisent au cours du frittage des compositions céramiques envisagées ici paraissent d'établir quelques principes qui peuvent conduire à la mise au point de diélectriques dont les caractéristiques telles que les variations de ϵ et de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$ sont imposées dans leur valeur limite.

Ces compositions ont une valeur en teneur de baryum généralement comprise entre 60 % et 59,7 % et les variations de la constante diélectrique et de l'angle de perte de BaTiO_3 sont indiquées fig. 1. Les points de rebroussement situés vers 1200°, 1° et - 90° C. sont dus à des transformations allotropiques à symétrie décroissante de la structure pérovskite qui est celle de BaTiO_3 . La première, correspondant aux températures élevées de la figure est la forme cubique, pérovskite, suivie dans l'ordre par les formes quadratique, orthorhombique, rhomboédrique qui sont ferroélectriques ; la température du premier point de transformation T_c est la température de CURIE.

La valeur de ϵ est environ 1 400 à 20° C. et est de l'ordre de 10 000 à 12 000 à la température de CURIE ; pour des températures voisines de la température ambiante cette valeur est modeste et la valeur de $\tan \delta$ assez élevée. Ce matériau ne donne pas satisfaction à l'électronicien ; la figure 1 montre que les caractéristiques de BaTiO_3 dépendent de la température mais si le céramiste sait décaler les points de transition elles ne dépendent plus pour une température donnée, l'ambiante par exemple, que de la symétrie de la structure du diélectrique.

Le céramiste décale ces points de transition ou diminue leur ordonnée en provoquant des réactions à l'état solide entre BaTiO_3 et d'autres composés qui ont très souvent sa structure ; il résout ainsi ses typés problèmes principaux.

- fortes constantes diélectriques à l'ambiante en déplaçant le point de CURIE à 20° C

- faible angle de pertes tout en conservant des ξ élevés en déplaçant davantage ce point de transition
- faibles variations de ξ en fonction de la température en atténuant les ordonnées des points de transition.

Les propriétés particulières du titanate de baryum sont dues à sa structure ; il appartient à la famille des pérowskites dont la pérowskite qui est le titanate de chaux n'est qu'un cas particulier. Malgré leurs caractères cristallographiques communs les pérowskites sont classées en trois groupes suivant les distorsions de leurs réseaux qui sont liées aux rayons des ions qui les constituent.

Mais les résultats des réactions à l'état solide entre deux composés de même structure dépendent étroitement des dimensions des ions qui se substituent entre eux au cours du frittage (règle de GOLDSCHMIDT) ; la conséquence est que les résultats des réactions entre diverses pérowskites seront liés à la nature des distorsions de leur réseau. Il en est de même pour les réactions entre pérowskites et oxydes.

Les combinaisons pourront parfois se réaliser avec création de lacunes dans certains sites cristallographiques.

2 - STRUCTURE DES PEROWSKITES

2.1. - CARACTERES GENERAUX.

Elles ont pour formule ABO_3 ; puisqu'il existe six charges négatives la neutralité électrique du réseau exige que la somme des charges positives des cations A et B soit égale à 6 ; leurs charges respectives seront 1 et 5 ou 2 et 4 ou 3 et 3.

La maille peut être représentée par un cube dont les sommets sont occupés par les ions A, le centre par l'ion B et les centres des faces par les ions oxygène (fig. 2). Ainsi dans l'édifice cristallin formé par les mailles juxtaposées chaque ion A, qui appartient à 8 mailles est entouré par 12 ions O et chaque ion B par 6. B occupe une cavité octaédrique de l'empilement des ions oxygène et chaque ion A a pris la place d'un ion oxygène d'un empilement cubique à faces centrées.

Pour que le réseau soit stable il faut que la charge de chaque anion soit neutralisée localement : la somme des valences électrostatiques correspondant aux diverses liaisons qui y aboutissent doit être égale à sa charge négative. Ceci conduit à l'unique possibilité, quelles que soient les charges respectives des cations, 1 et 5 ou 2 et 4 ou 3 et 3, que chaque ion oxygène soit relié à 4 ions A et à 2 ions B.

Quelles que soient les valences respectives des ions A et B les valences électrostatiques restent toujours inférieures à la moitié de la charge de l'ion oxygène, c'est-à-dire inférieure à 1 et la structure est toujours icosaédrique. Au point de vue chimique il n'y a donc pas dans cette structure de groupement qui puisse jouer un rôle particulier mais nous verrons par la suite que le groupement structural BO_6 joue un rôle prépondérant par les distorsions de réseau dont il est responsable.

Dans la structure pérowskite idéale les ions A, B, O sont tangents et leurs rayons sont liés par la relation

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

En réalité la structure pérowskite existe lorsque :

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

avec $0,8 \leq t \leq 1,1$

t est le facteur de tolérance ; pour $t \leq 0,8$ c'est la structure ilménite de la forme ABO_3 qui apparaît.

Ces relations montrent que le cation B est toujours plus petit que le cation A.

La dimension de la maille cristalline est en grande partie déterminée par celle de l'octaèdre BO_6 et le côté du cube élémentaire sera voisin de 4 Å.

2.2. - PEROWSKITES SANS DISTORSIONS.

Elles ont la structure qui vient d'être définie ; des compressions d'ions peuvent exister mais la maille reste cubique et les centres des ions occupent les positions indiquées sur la fig. 2. Les centres de symétrie des charges positives et négatives sont confondus et la polarisation du milieu est nulle en l'absence de champ électrique appliqué. Les pérowskites cubiques ont un centre de symétrie et ne peuvent donc pas être piézoélectriques ; elles sont parélectriques.

Le titanate de baryum est cubique au-dessus de la température de CURIE jusqu'à $1\ 550^\circ$ où il devient hexagonal. Les pérowskites suivantes sont cubiques à 20°

- les titanates de strontium et d'europium
- les zirconates, stannates et hafnates de baryum et de strontium
- le ferrate de strontium
- le germanate de baryum
- le cérate de baryum
- le manganate de lanthane.

Cette liasse montre que le titanate de baryum est le seul composé de structure pérowskite ABO_3 , B étant l'ion Ti^{4+} qui ne soit pas cubique à $20^\circ C$.

Les variations de leur constante diélectrique en fonction de la température absolue T plus grandes que la température de CURIE T_C obéissent à la loi de CURIE-WEISS.

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

C est la constante de CURIE du matériau considéré

T_0 est très proche de T_C mais plus faible ; c'est l'asymptote verticale de l'hyperbole

$$\frac{C}{T - T_0}$$

A cette température la constante diélectrique ainsi que la polarisation devraient être infinie ; il n'en est rien et T_0 est appelée température de catastrophe.

2.3. - PÉROWSKITES AVEC DISTORSIONS.

Les pérowskites auront une maille unique ou une maille multiple suivant la nature des distorsions de leur réseau. Ces distorsions sont de deux sortes.

2.3.1. - Distorsions par excentration de l'ion B.

C'est le cas du titanate de baryum pour $T < T_C$. Au cours du refroidissement qui suit la formation des pérowskites par frittage des éléments qui les constituent AO et BO_2 , la compression des ions dans un plan réticulaire AO devient importante, un réarrangement des ions se produit et conduit à une maille cristalline

.../

d'énergie libre plus faible : les ions A et B sont déplacés suivant une direction de l'un des trois axes quaternaires de la structure cubique d'origine, les ions O dans l'autre direction du même axe ; les déplacements par rapport aux nouvelles positions des ions O sont de $0,06 \text{ \AA}$ pour Ba^{2+} et $0,12 \text{ \AA}$ pour Ti^{4+} qui a quitté le centre de la cavité octaédrique qu'il occupe. Il en résulte que :

- les centres de gravité des charges positives et négatives ne sont plus confondus et un axe électrique est créé ; il n'y a plus de centre de symétrie dans la structure qui devient ferroélectrique : le milieu est polarisé et la température de transformation correspondante est la température de Curie.
- les plans réticulaires des ions Ba^{2+} et O^{2-} perpendiculaires aux sens des déplacements sont légèrement séparés et les ions Ba^{2+} peuvent se rapprocher très légèrement : la structure devient quadratique ; l'axe optique est confondu avec l'axe électrique et est parallèle à l'un des trois axes quaternaires de la structure cubique initiale. Le rapport $\frac{a}{b}$ est égal à 1,01 (fig. 3). Les liaisons ne sont plus rigoureusement à 90° et elles prennent un léger caractère covalent.

La maille cristalline ainsi déformée par allongement suivant une direction et rétrécissement suivant les deux directions cristallographiques perpendiculaires contraint les mailles voisines qui se déforment à leur tour. Un domaine à axe optique dirigé suivant l'allongement et à axe électrique dirigé suivant l'une des deux directions de l'axe optique se forme de proche en proche jusqu'au moment où les mailles sont tellement tendues suivant les deux directions perpendiculaires à la direction de déformation initiale que deux nouveaux domaines vont prendre naissance : leurs axes optiques sont dirigés suivant les deux autres quaternaires de la structure cubique d'origine.

La maille cristalline qui s'est initialement déformée peut être considérée comme le germe ayant produit les trois domaines ;

ce germe n'est pas unique et chacun d'eux forme son système de domaines tous optiquement identiques.

Une section polie faite sur une céramique polycristalline de titanate de baryum quadratique présente, après attaque chimique, l'aspect micrographique de la figure 4. Les lignes blanches sont en léger relief par rapport aux lignes noires ; l'attaque chimique est plus forte dans le sens de l'axe électrique que dans le sens opposé.

Vers 0° C la structure du titanate de baryum devient orthorhombique ; l'axe électrique déduit de celui de la structure quadratique par les nouveaux éléments de symétrie devient parallèle à la grande diagonale de la base lorsque de la forme primitive donc à un axe binaire de la structure cubique d'origine ; il est confondu avec l'une des deux bissectrices des deux axes optiques.

A -90° C, la structure devient rhomboédrique et l'axe électrique est confondu avec l'axe optique ; il est parallèle à l'un des axes ternaires de la structure cubique d'origine.

Les pérovskites suivantes ont aussi à 20° C une structure à maille unique avec distorsion provoquée par l'excentration de l'ion B.

- le titanate de calcium (C, Q)	$T_c = 490^\circ \text{C}$
- le niobate de potassium (C, Q, D, R)	425° C
- le tantalate de rubidium (C, Q)	245° C

2.3.2. - Distorsion par rotation de l'octaèdre BO_6 .

Ce type de distorsion conduit à des pérovskites ayant une maille multiple.

Si les ions A ont un rayon plus petit que celui de Ba^{2+} les ions oxygène des centres des faces sont sollicités et

l'octaèdre BO_6 peut tourner autour de son centre B comme indiqué fig. 5. La fig. 5a représente un plan de symétrie du cube perpendiculaire à un axe quaternaire ; c'est l'image d'une pérowskite sans distorsion (les ions A ne sont pas dans ce plan mais au-dessus ou au-dessous distants de une demi-maille. La rotation des octaèdres (fig. 5b) provoque une compression des ions A par deux ions oxygène voisins et ils sont déplacés.

C'est le type de structure de la pérowskite ($CaTiO_3$) qui diffère de la variété orthorhombique du titanate de baryum par les déplacements des ions A, Ti, et O. En effet, dans le titanate de baryum tous les ions oxygène se déplacent dans la même direction (fig. 6a), tous les ions titane et baryum dans la direction opposée et les centres de gravité des charges positives et négatives sont séparés ; pour le titanate de chaux les ions titane restent en place et les déplacements des ions oxygène et calcium ont des directions opposées deux à deux (fig. 5b et 6b) ; les centres de gravité des charges positives et négatives ne sont pas séparés et la structure n'est pas ferroélectrique.

Si a est la distance de deux ions titane successifs les paramètres des mailles planes dessinées sur la fig. 6 sont a pour $BaTiO_3$ et $a\sqrt{2}$ pour $CaTiO_3$; dans le plan des titane qui précède ou qui suit celui de la figure, les déplacements des ions sont identiques pour $BaTiO_3$ et en sens contraire pour $CaTiO_3$; le troisième paramètre est a pour $BaTiO_3$ et $2a$ pour $CaTiO_3$.

Les pérowskites appartenant à ce groupe sont :

- $CaZrO_3$, $CaSnO_3$	$a\sqrt{2}$	$2a$	$a\sqrt{2}$
- $NaNbO_3$, $NaTaO_3$	$a\sqrt{2}$	$4a$	$a\sqrt{2}$
- $PbZrO_3$, $PbHfO_3$	$a\sqrt{2}$	$2a\sqrt{2}$	$2a$

.../

3 - COMPOSITIONS BINAIRES ET TERNAIRES DE DIFFÉRENTES PÉROVSKITES

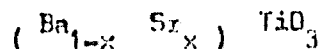
Il est maintenant possible d'examiner la nature des réactions à l'état solide qui se produisent au cours du frittage de compositions binaires ou ternaires du titanate de baryum avec diverses pérovskites en fonction de leurs caractères cristallographiques donc des distorsions de leur réseau. Pour simplifier les pérovskites dont A est bivalent et B tétravalent seront seules envisagées. Ces mélanges frittés conduisent à des cristaux mixtes et les diagrammes d'équilibre pourront comporter des lacunes de miscibilité.

3.1. - DIAGRAMMES BINAIRES

3.1.1. - BaTiO₃ - Pérovskite à maille cubique.

La température de CURIE des pérovskites à maille cubique est inférieure à 20° C et ces diagrammes conduisent à des solutions solides dont les températures de CURIE sont inférieures à celle du titanate de baryum ; en effet, les rayons des ions homologues sont voisins et des cristaux mixtes homogènes seront formés quelles que soient les proportions des deux constituants.

C'est par exemple le cas du diagramme BaTiO₃ - SrTiO₃ ; les rayons ioniques de Ba²⁺ et Sr²⁺ sont respectivement 1,43 Å et 1,27 Å et le résultat du frittage est la solution solide



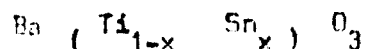
quel que soit x.

L'abaissement de la température de CURIE est proportionnel à x (fig. 7) ; l'extrapolation de la droite expérimentale jusqu'à x = 1 détermine correctement la température de CURIE du titanate de strontium (environ 5° K).

Les compositions réalisées ont des constantes diélectriques au point de CURIE de l'ordre de 10 000 à 12 000.

La solution solide formée dans le cas précédent est le résultat de substitutions d'ions dans les sites Ba²⁺ ; il est

possible de les provoquer dans les sites Ti^{4+} en utilisant, par exemple, le stannate de baryum ; la solution solide



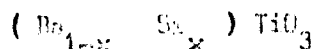
est assez facile à réaliser car les rayons des ions Ti^{4+} et Sn^{4+} sont respectivement 0,64 Å et 0,74 Å.

Il existe une différence importante entre ces deux sortes de substitutions

- dans le premier cas la cavité octaédrique est toujours occupée par l'ion titane et l'octaèdre BO_6 n'est que très peu modifié dans les mailles substituées ; l'octaèdre conserve à peu près ses propriétés dans toutes les mailles cristallines et le passage de la structure cubique à la structure quadratique n'est pas troublé par des phénomènes secondaires ; la courbe $\epsilon = f(t)$ est toujours très pointue au point de CURIE.
- dans le second cas certaines cavités sont occupées par des ions Sn^{4+} plus gros que les ions Ti^{4+} et les mailles substituées vont se signaler par des possibilités de distorsion et de polarisation plus faciles que les autres. L'énergie libre du cristal est considérablement modifiée ainsi que les conditions d'équilibre des structures cristallines.

Pour mettre en évidence les différences fondamentales qui existent entre les deux solutions solides précédentes examinons l'influence des substitutions sur le point de transition quadratique - orthorhombique du titanate de baryum.

Considérons tout d'abord les solutions solides

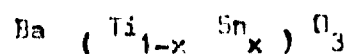


Les courbes $\Delta C = f(t)$, pour différentes valeurs de x sont indiquées fig. 8 (C est la capacité à 20° C, ΔC la différence algébrique multipliée par 100 entre C et la capacité mesurée à t°). Elles montrent que le point de transition se déplace vers la gauche quand x augmente mais ce déplacement est moins rapide que celui du point de CURIE.

.../

Les variations des tangentes δ en fonction de x sont indiquées fig. 9 ; elles diminuent à 20° C lorsque x augmente. Leur maximum est toujours atteint à une température légèrement inférieure à celle du point de transition quadratique - orthorhombique et la valeur de ce maximum diminue quand x augmente.

Pour les solutions solides



les résultats sont très différents. Les courbes de la figure 10 montrent que la température de CURIE diminue lorsque x augmente mais que, par contre, la température du second point de transition augmente avec x ; ces deux températures sont pratiquement confondues à 20° C pour $x \approx 0,12$ et on remarque que la courbe $\frac{\Delta C}{C}$ qui correspond à cette valeur est assez arrondie.

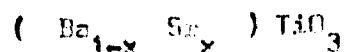
Les $\text{tg } \delta$ à 20° C augmentent rapidement pour $0 \leq x \leq 0,08$ et diminuent brusquement ensuite (fig. 11).

La fig. 12 résume ces résultats. Les déplacements des points de transitions sont des fonctions linéaires de x . L'intervalle de température compatible avec l'existence de la phase quadratique des solutions solides obtenus diminue quand x augmente et cette diminution est très rapide pour les solutions solides



Dans ce cas, pour x très légèrement inférieur à 0,12 cette zone de stabilité n'est que de quelques degrés et la transition cubique - quadratique qui se produit vers 23° C est rapidement suivie par la transition quadratique - orthorhombique ; il en résulte que la courbe $\frac{\Delta C}{C}$ de cette composition est assez arrondie au point de CURIE mais les fortes $\text{tg } \delta$ à 20° C la rendent impropre à toute utilisation sérieuse.

Pour les solutions solides



L'intervalle de température compatible avec l'existence de la phase quadratique diminue aussi quand x augmente mais beaucoup moins rapidement que dans le cas précédent. L'extrapolation des droites expérimentales obtenues concernant les variations des températures

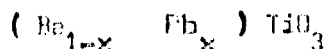
des deux premiers points de transition indique que ces deux points sont confondus pour x voisin de 0,56 vers -100°C .

En règle générale le déplacement du point de CURIE du titanate de baryum vers les basses températures sans diminuer son ordonnée sera possible en lui ajoutant une pérovskite à maille cubique dont les rayons des ions sont peu différents de ceux de Ba^{2+} et Ti^{4+} .

Les diagrammes d'équilibre de ces compositions sont du type représenté fig. 13.

3.1.2. - BaTiO_3 = Pérovskite à maille unique avec distorsion.

Par suite de la simplification énoncée au début du chapitre ce cas se limite au diagramme BaTiO_3 - PbTiO_3 . Le rayon de l'ion Pb^{2+} est 1,32 Å et la miscibilité est totale. Les cristaux mixtes



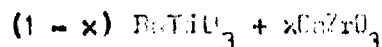
existeront quel que soit x .

Les températures de CURIE augmenteront avec x jusqu'à la température de CURIE du titanate de plomb.

3.1.3. - BaTiO_3 = Pérovskite à maille multiple.

La maille multiple ne peut exister que si A^{2+} est plus petit que Ba^{2+} ; les pérovskites contenant Ca^{2+} sont dans ce cas.

Soient par exemple les compositions :



Les rayons des ions homologues sont respectivement

Ba^{2+}	1,43 Å	Ca^{2+}	1,06 Å
Ti^{4+}	0,64 Å	Zr^{4+}	0,77 Å

La différence des rayons de Ca^{2+} et Ba^{2+} est trop importante

pour que la miscibilité des deux constituants soit possible en toutes proportions : le diagramme aura une lacune de miscibilité.

Les variations de la température de CURIE et de la constante diélectrique au point de CURIE en fonction de x sont indiquées fig. 14. Les variations $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = f(t)$ des compositions réalisées sont représentées fig. 15.

Les courbes des fig. 14 et 15 montrent que, lorsque x augmente

- le déplacement de la température de CURIE n'est pas proportionnel à x comme pour les solutions solides (Ba, Sr) TiO_3 ;
- la constante diélectrique au point de CURIE diminue ;
- le début de la lacune de miscibilité est atteint pour $x \approx 0,2$ ce qui correspond à 16 % en poids de zirconate de calcium.
- le pic de CURIE s'étale de plus en plus.

Le diagramme d'équilibre comporte un point péritectique avec CaTiO_3 (fig. 16) et probablement un point eutectique lorsque la pérovskite à maille multiple est le zirconate de calcium.

La valeur de x qui correspond au début de la lacune dépend de plusieurs variables telles que, par exemple, la température de cuisson et l'écart de stoechiométrie du titanate de baryum par rapport à la formule théorique : x augmente avec la température et diminue avec un léger excès de TiO_2 et ces variations ne sont pas négligeables.

3.1.4. - Interprétation des phénomènes précédents.

3.1.4.1. - Régularités de la température de CURIE.

Ils peuvent s'interpréter, d'après van HIPPEL, en examinant les moments dipolaires des anions O^{2-} et des cations A^{2+} voisins. Ces moments tendent à maintenir les ions en place et d'autant mieux que les forces de liaison A - O sont plus fortes.

Ces forces sont en liaison directe avec les températures de fusion des oxydes AO ; ainsi les températures de fusion des oxydes PbO (880°), BaO (1933°), SrO (2430°), indiquant que ces liaisons sont les plus fortes pour SrO et décroissent dans l'ordre BaO, PbO. La stabilité de l'édifice cristallin dépend de ces forces ce qui explique que les variétés quadratiques apparaissent au refroidissement beaucoup plus tôt pour le titanate de plomb que pour le titanate de baryum suivi ensuite du titanate de strontium.

Pour les cristaux mixtes l'ensemble de l'édifice est consolidé par l'apport de liaisons fortes et affaibli par des liaisons faibles : dans le premier cas les températures de CURIE diminuent quand x augmente, dans le second cas elles augmentent.

3.1.4.2. - Cristaux non miscibles.

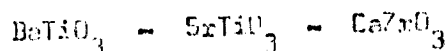
La formation de cristaux non miscibles peut être interprétée par l'augmentation de l'énergie du réseau cristallin lorsque des substitutions d'ions de polarisation, de polarisabilité et de rayons différents s'y produisent ; le réseau reste en équilibre tant que cette énergie ne dépasse pas un niveau admissible ; au-delà une rupture de l'édifice se produit, un nouvel arrangement des ions se réalise avec formation de deux solutions solides stables à la température considérée.

Si ϵ_1 et ϵ_2 sont les constantes diélectriques de chaque solution solide formée, x_1 et x_2 leur concentration en volume la constante diélectrique ϵ de l'ensemble est assez bien représentée par la relation de LICHTENCKER

$$\log \epsilon = x_1 \log \epsilon_1 + x_2 \log \epsilon_2$$

3.2. - DIAGRAMMES TERNAIRES.

Ce sont les diagrammes ternaires BaTiO₃ - pérovskite à maille cubique - pérovskite à maille multiple tel que par exemple :



dont deux côtés ont été examinés.

La lacune de miscibilité de la ligne $\text{BaTiO}_3 - \text{CaZrO}_3$ est étendue au diagramme triangulaire (fig. 17)

Dans la zone des cristaux mixtes proche du sommet BaTiO_3 il existe un lieu des compositions dont le point de CURIE est à 20°C il joint les points A et B des fig. 7 et 14 également représentés sur la fig. 17 lesquels représentent respectivement la composition de l'axe $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ dont le point de CURIE est de 20°C et celle de l'axe $\text{BaTiO}_3 - \text{CaZrO}_3$ dont le point de CURIE est également à 20°C ; la composition A correspond à 21,2 % en poids de SrTiO_3 et la composition B à 13,6 % en poids de ZrCaO_3 .

Les constantes diélectriques diminuent de A vers B en passant de 10 000 - 12 000 à 6 000 - 7 000 et le pic de CURIE très pointu en A s'étale lorsque la composition se rapproche de B ; les compositions à haute constante diélectrique et à pic de CURIE relativement arrondi sont très proches de la lacune de miscibilité.

Le comportement diélectrique des compositions situées par exemple sur la bissectrice de l'angle au sommet BaTiO_3 diffère suivant leur position par rapport à la limite de la lacune. Les compositions 1, 2 et 3 (fig. 18), frittées à 1400° ont des variations $\Delta \epsilon' = f(t)$ indiquées fig. 19a ; les constantes diélectriques sont respectivement 9 800, 10 300, 3 800. Pour un frittage à 1350°C l'allure des courbes $\Delta \epsilon'$ change (fig. 19b) et les constantes diélectriques deviennent 9 500, 4 000, 3 500.

Ces résultats montrent que l'évolution des caractéristiques diélectriques des compositions est discontinue au passage de la limite de la lacune de miscibilité et que la position de cette limite dépend de la température de cuisson ; la surface de la lacune augmente quand la température diminue.

Les compositions telles que 3 pour un frittage à 1400°C ou telles que 2 et 3 pour un frittage à 1350°C sont formées de deux solutions solides non miscibles à ces températures.

Les compositions précédentes peuvent être représentées dans le diagramme binaire dont les constituants sont ceux des extrémités de la bissectrice de l'angle au sommet BaTiO_3 du diagramme ternaire. Le diagramme d'équilibre correspondant est schématisé fig. 20 ; le point eutectique est très proche de la composition B.

Une composition telle que A frittée à une température T_1 sera formée de deux solutions solides non miscibles dont les compositions B et C varieront jusqu'à la température T_2 ; pour $T > T_2$ la composition sort de la lacune, une solution solide la constitue et il n'existe plus de possibilité de démixion au cours du refroidissement beaucoup trop rapide d'un four industriel : l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé et les structures sont "gelées". Il est possible que cette démixion se produise très lentement à la température ambiante ; la fiabilité des diélectriques ainsi constituées paraît assez douteuse.

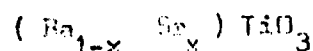
Dans certains cas une composition peut sortir de la lacune de miscibilité lorsque le palier de cuisson est allongé. Cela se produit parfois pour des cuissons de diélectriques en vrac ; les pièces au contact de la plaque de cuisson ont l'état cristallin de la photographie n° 1 et celles du dessus de la masse celui de la photographie n° 2.

- dans le premier cas une solution solide unique s'est formée et les cristaux se sont développés normalement.
- dans le second cas les différences d'attaque chimique de la section polie montrent l'existence d'un mélange de deux solutions solides non miscibles ; on aperçoit des amas de cristaux en cours d'organisation qui constitueront les premiers germes de la solution solide unique.

3.3. - CONCLUSIONS.

L'étude des diagrammes binaires et ternaires du titanate de baryum avec d'autres pérovskites qui vient d'être rapidement exposée permet la solution de deux des principaux problèmes du céramiste.

Les diagrammes binaires $BaTiO_3$ - pérovskites à maille cubique conduisent à des diélectriques dont les $\lg \epsilon'$ sont inférieures à $10 \cdot 10^{-4}$ et les ϵ'' de 1^{er} ordre de 2 000 ; ils ne permettent pas d'obtenir des diélectriques valables ayant un pouvoir inducteur spécifique de l'ordre de 10^6 à $12 \cdot 10^6$ à 200° C car les coefficients de température de la capacité sont trop importants de part et d'autre de la température de ϵ_{max} pour les solutions solides



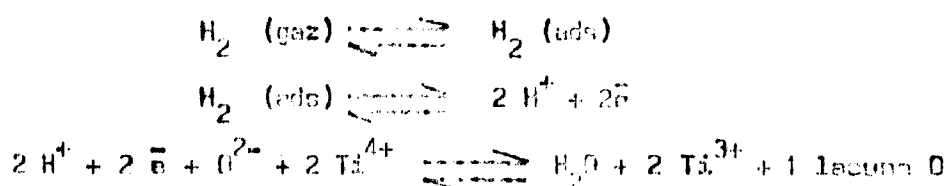
et les $tg \delta$ beaucoup trop élevées pour les solutions solides



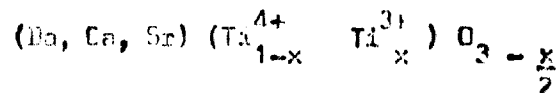
La solution de ce problème est donnée par les diagrammes ternaires tels que celui qui a été envisagé ; en compliquant certains de ces diagrammes il est possible de mettre au point des diélectriques qui ont un ϵ de l'ordre de 18 000 et des $\frac{\Delta C}{T}$ aux alentours du point de CURIE acceptables par les utilisateurs.

Ces compositions font intervenir des substitutions d'ions telles que Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} ; il n'y a pas d'expulsion d'ions et le réseau est complet si la frittage et le refroidissement sont réalisés en atmosphère oxydante.

En atmosphère réductrice il y a chimisorption à la surface de l'élément réducteur, H par exemple et le processus de réduction peut être défini par la suite :



Les relations précédentes ne sont qu'un schéma car à aucun moment il n'y a d'électrons libres dans la structure. Il se produit simplement le fait suivant : un oxygène brise ses liaisons avec les deux titanes auxquels il est relié et forme avec les deux H ionisés une molécule d' H_2O . Une lacune d'oxygène est créée et les deux électrons rendus disponibles par la rupture des liaisons de l'oxygène avec les deux Ti^{4+} voisins réintègrent chacun leur couche 3 d'origine et les deux Ti^{4+} passent à l'état Ti^{3+} . Par exemple la solution solide $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}) \text{TiO}_3$ devient :



x cations Ti^{4+} ont diminué leur état d'ionisation de une unité et $\frac{x}{2}$ lacunes se sont créées dans les sites d'oxygène le composé est devenu semiconducteur de type n.

Un résultat identique peut également être produit par dissociation thermique en atmosphère oxydante ; ce cas sera envisagé plus loin.

4 - COMPOSITIONS BINAIRES $BaTiO_3$ - OXYDES

Quand les substitutions sont possibles des ions sont expulsés du réseau et un nouveau composé apparaît ; par exemple, lorsque le cation de l'oxyde se substitue à Ba^{2+} BaO sort du réseau et forme Ba_2TiO_4 avec une molécule de $BaTiO_3$. De même $BaTi_2O_5$ est créé lorsque la substitution est faite dans les sites Ti^{4+} . Il est possible de faire rentrer ces composés secondaires dans le réseau principal en compensant la composition de base par un excès calculé de BaO ou de TiO_2 suivant le cas considéré.

L'étude de ces compositions binaires sera limitée aux diagrammes $BaTiO_3$ - oxydes des métaux divalents et tétravalents et $BaTiO_3$ - oxydes des métaux trivalents et pentavalents.

4.1. - $BaTiO_3$ - OXYDES DES METAUX DIVALENTS ET TETRAVALENTS.

L'influence des cations M^{2+} ou M^{4+} qui peuvent former des pérovskites avec TiO_2 et BaO a été examinée dans l'étude des diagrammes binaires $BaTiO_3$ - pérovskites. Il faut tenir compte ici de la structure de Ba_2TiO_4 ou de $BaTi_2O_5$ qui diffère de la constante diélectrique par rapport à celle du composé principal.

Les cations qui ne rentrent pas dans ce groupe sont beaucoup trop grands notamment pour M^{4+} ou beaucoup trop petits surtout pour M^{2+} pour qu'ils puissent occuper en toutes proportions les sites du titanate de baryum correspondant à leur valence ; ils seront peu solubles ou insolubles dans le titanate de baryum ; dans le premier cas quelques % suffisent pour atteindre la lacune de miscibilité.

Les plus intéressants sont les oxydes à solubilité réduite. Les caractéristiques du titanate de baryum sont peu considérablement modifiées par des substitutions en faibles proportions et leur intérêt réside dans les déséquilibres très importants qu'ils produisent dans le réseau ; ils sont la conséquence des différences en volume des ions introduits dans la maille du titanate de baryum et ce fait sera visé à profit par la suite.

Il est intéressant de citer l'exemple de HgO ; le cation Hg^{2+} de

rayon 0,78 Å peut occuper les sites du titane. Chaque site Ti^{4+} substitué produit un défaut en charge positive de deux unités qui sera compensé par la formation d'une lacune dans les sites d'oxygène ; mais ici il n'y a pas semiconductibilité électronique puisqu'il n'y a pas formation de cations Ti^{3+} .

4.2. - BaTiO₃ - OXYDE DES METAUX TRIVALENTS ET PENTAVALENTS.

Les cations de ces oxydes qui ont des rayons compatibles avec les dimensions des sites du titanate de baryum pourront les occuper.

Les cations trivalents qui peuvent être substitués aux ions baryum appartiennent à la colonne III A de la classification périodique des éléments, notamment ceux de la série des lanthanides et à la colonne VB particulièrement Sb^{3+} et Bi^{3+} ; ces cations ont des rayons de l'ordre de 1 Å.

Les cations pentavalents qui peuvent occuper les sites Ti^{4+} sont principalement Nb^{5+} et Ta^{5+} (rayons 0,69 Å et 0,68 Å)

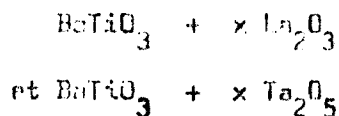
Dans les deux cas l'introduction de x cations dans les sites correspondants de la structure augmente la charge positive de x unités et pour maintenir la neutralité électrique du réseau la perte de x charges positives doit se produire par ailleurs :

- soit par le passage de x cations Ti^{4+} à l'état Ti^{3+} avec création de semiconductibilité de type n sans formation de lacunes.
- soit par création de x lacunes dans les sites Bo^{2+} .

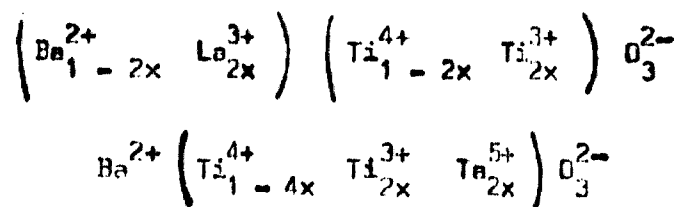
Ces deux mécanismes se produisent dans des conditions bien précises.

4.2.1. - Phases

Par exemple le frittage en atmosphère oxydante des composés.



avec x inférieur à 0,003 - 0,004 conduit aux résultats :

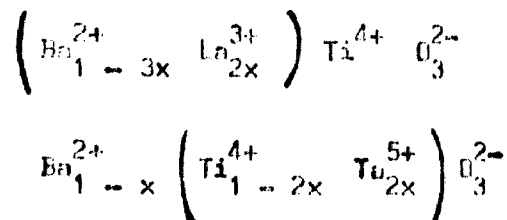


Dans les deux cas il y a équilibre des charges et tous les sites sont normalement occupés. Ces résultats sont les phases α sans lacunes et semiconductrices ; la semiconductibilité est créée par induction de valence ; les oxydes $\text{La}_2 \text{O}_3$ et $\text{Ta}_2 \text{O}_5$ sont les éléments dopants.

La différence entre le titanate de baryum réduit par voie gazeuse ou par induction de valence est qu'une réduction en atmosphère oxydante détruit la semiconductibilité dans le premier cas et est sans effet dans le second. Les propriétés semiconductrices des solutions solides sont différentes : le coefficient de température de la résistivité du premier matériau est toujours négatif, celui du second est très fortement positif dans un intervalle de température assez étroit de part et d'autre du point de CURIE et négatif par ailleurs.

4.2.2. - Phase β .

Lorsque x est supérieur à la limite précédente les résultats de la réaction deviennent :



L'équilibre des charges est assuré par la création de x lacunes dans les sites du baryum. En effet, dans les deux cas 1 - x sites du baryum sont occupés (au lieu de 1) alors que la totalité des sites du titane et de l'oxygène sont occupés, ce sont les phases β isolantes qui présentent deux particularités dont la première peut être dangereuse.

4.2.2.1. - Dissociation thermique des phases β .

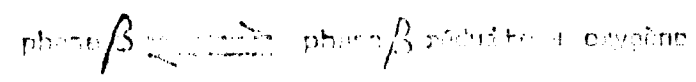
Les phases β qui viennent d'être décrites ont la fâcheuse tendance à se réduire même en cuisson oxydante lorsque les épaisseurs sont relativement importantes. En effet, des diélectriques massifs de 1 cm d'épaisseur ou plus présentent après cuisson l'aspect suivant ; le centre est réduit et est entouré d'une zone réoxydée dont l'épaisseur dépend de la courbe de refroidissement du four. On constate que la réduction est plus intense lorsque x et la température de cuisson sont plus élevés et que l'épaisseur de la couche réoxydée est plus importante lorsque le refroidissement est lent.

Puisque la réduction se produit en atmosphère oxydante elle ne peut être que du type

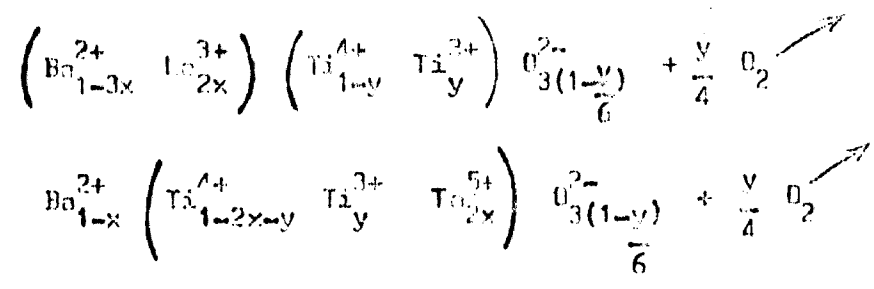


qui est une dissociation thermique qui est réversible puisque la partie réduite est entourée d'une partie réoxydée.

Dans le cas qui nous intéresse le gaz dégagé est l'oxygène et la dissociation thermique peut être représentée par la relation



A partir de l'écriture précédente des phases β les résultats des dissociations thermiques peuvent être représentés par :



Il y a dans chaque cas création de $\frac{y}{2}$ lacunes d'oxygène. Les formules cristallochimiques des parties réduites des pièces massives sont représentées par les composés ci-dessus et celles des parties réoxydées par celles qui les précèdent.

Puisque les éprouvettes sont réoxydées en surface l.

réoxydation par chimisorbtion d'oxygène est encore possible quand le processus de dissociation thermique provoquant la réduction ne l'est plus. Il semble donc exister un seuil de température T au-dessous duquel la diffusion des ions O^{2-} vers l'extérieur du cristal n'est plus possible.

Au niveau des lacunes dans les sites de Ba^{2+} existent dans les phases β les barrières de potentiel sont faibles ; elles constituent des passages par lesquels les ions oxygène, toujours mal liés au réseau dans les structures pérovskites, pourront facilement diffuser lorsque excités par l'agitation thermique leur énergie deviendra suffisante à une température T pour pouvoir les franchir ; ils seront libérés aux joints de grains et les liaisons détruites avec les titanes voisins provoqueront le retour des électrons rendus disponibles sur les niveaux $3d$ des ions titane qui passeront à l'état Ti^{3+} .

Ce schéma est en accord avec l'existence d'un seuil de température dans le processus de dissociation thermique ; il montre que γ augmente avec x puisque le nombre de barrières de potentiel faible augmente avec x et qu'il augmente aussi avec la température de frittage car un ion excité ne peut franchir une barrière de potentiel que pendant une partie de la durée de son oscillation et que cette partie augmente avec T .

L'existence de la couche réoxydée montre que, au-dessus du seuil T , la chimisorbtion d'oxygène est possible et que l'on peut par suite réoxyder l'éprouvette en totalité en ménageant une zone de refroidissement, au-dessous de T , capable d'y parvenir.

Pour faire disparaître la semiconductibilité il faut transformer les γTi^{3+} des relations précédentes en Ti^{4+} ce qui correspond à une augmentation de γ charge s positives ; on peut γ parvenir en introduisant γ charges négatives dans les sites d'oxygène et le procédé de réoxydation dont il vient d'être question rentre dans ce cas. Mais on peut également substituer des titanes par des cations compatibles en dimension mais de charge plus faible ce qui

obligera les Ti^{3+} à passer à l'état Ti^{4+} pour rétablir la neutralité électrique du réseau. La magnésie est propre à cet usage et des quantités très faibles, inférieures à 0,1 % suffisent pour éliminer complètement toute trace de réduction par dissociation thermique dans les phases β .

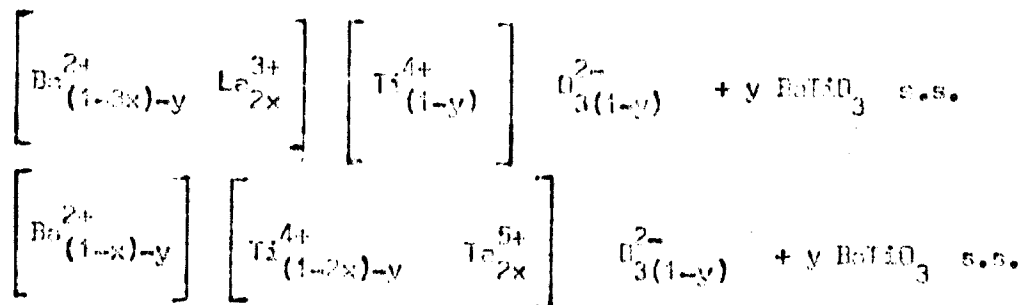
4.2.2.2. - Précipitation de $BaTiO_3$ dans les phases β .

Les expressions des phases β indiquées au paragraphe 4.2.2. ne sont que le résultat principal. En effet, l'examen au microscope permet de situer des cristaux de $BaTiO_3$ reconnaissables par leur domaine : leur nombre diminue quand x augmente.

De plus le tracé des courbes $\Delta E_c = f(t)$ prend compte de la présence du $BaTiO_3$ probablement réalisé puisque sa température de fusion diminue quand x augmente (fig. 21).

On est donc en réalité en présence de deux solutions solides non miscibles dans la phase β lorsque x est faible et dont les formules cristallochimiques varient avec x .

Les expressions des phases β pourraient être remplacées par



avec y tendant vers zéro lorsque x augmente.

On voit apparaître ici le principe de répartition des "courbes plates" c'est-à-dire des compositions dont les variations de $\Delta E_c = f(t)$ sont limitées. Ce principe sera exposé avec plus de détails plus loin. Mais il est indispensable de préciser que "courbe plate" veut également dire faibles variations de ΔE_c en fonction de la tension (continue ou alternative) et de la fréquence. Les constructeurs qui n'ont pas envisagé ces deux derniers points de vue sont en majeure partie responsables.

5 - COMPOSITIONS TERNAIRES

BaTiO₃ - PÉROVSKITES - OXYDES

Les diagrammes ternaires du titanate de baryum avec une pérovskite et un oxyde permettent de résoudre le troisième problème du circuit, c'est-à-dire la mise au point de diélectriques dont la capacité varie peu avec la température.

Les diagrammes les plus efficaces sont ceux qui font intervenir une pérovskite à maille multiple : le diagramme binaire BaTiO₃ - pérovskite à maille multiple a une lacune de miscibilité dont le début sera situé au point A pour x% de pérovskite (Fig. 22). L'oxyde sera tel que le diagramme binaire BaTiO₃ - oxyde ait aussi une lacune de miscibilité dont le début situé en B correspond à y % d'oxyde avec $x > y$.

Les compositions représentées par les points de la droite qui joint A au sommet oxyde ont un rapport BaTiO₃ - pérovskite constant. La contrainte qui existerait dans le réseau d'une composition C proche de A sur cette droite serait égale à celle du réseau de A au point de la contrainte provoquée par l'oxyde introduit ; pour maintenir en C la contrainte qui existe en A il faut diminuer la quantité de pérovskite qu'elle contient ; l'égalité sera atteinte par exemple au point E. Cette diminution est plus importante quand C s'éloigne de A et il en résulte que la lacune de miscibilité du diagramme est limitée par une ligne continue joignant A et B.

Pour simplifier supposons que cette ligne soit droite et prenons un exemple plus concret en adoptant CaZrO₃ pour pérovskite à maille multiple. Les compositions de la ligne BaTiO₃ - CaZrO₃ situées dans la lacune de miscibilité sont un mélange des solutions solides A (environ 16 % en poids de CaZrO₃) et A₁ dont les courbes $\Delta \epsilon_c = f(t)$ sont indiquées fig. 23 ; il n'est pas possible d'obtenir des couches plates avec ces deux composés puisque la courbe $\Delta \epsilon_c$ de leur alliage, quelle qu'en soient leurs proportions, est intermédiaire entre celles de A et de A₁.

Si l'on y ajoute $\frac{y}{x}$ % d'oxyde par exemple, les compositions telles que C situées dans la lacune de miscibilité de la ligne à $\frac{y}{x}$ % d'oxyde seront un mélange des solutions solides E et F₁ qui ont des compositions en BaTiO₃ et CaZrO₃ très proches de celle de F (environ

8 % en poids de CaZrO_3) et de F_1 .

Les courbes $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ des compositions F et F_1 sont indiquées sur la figure ; avec ces solutions solides il est possible de réaliser des courbes plates qui basculeraient autour de la température de référence lorsque les concentrations de F et F_1 seront modifiées par le déplacement de la composition dans la lacune.

En réalité les courbes $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ qui interviennent sont celles de E et de E_1 ; la nature et le pourcentage de l'oxyde doivent être tels que les différences qui existent entre E et F d'une part, E_1 et F_1 d'autre part soient faibles.

En utilisant ce procédé il est possible de mettre au point des diélectriques céramiques dont les ϵ à 20° C et les $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ dans l'intervalle de température - 55° C + 85° C sont :

$$\begin{aligned} \epsilon &= 3\ 000 \text{ avec } -20\% < \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} < +10\% \\ &= 2\ 300 \quad -10\% < \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} < +10\% \\ &= 1\ 800 \quad -7,5\% < \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} < +7,5\% \end{aligned}$$

Les variations de ϵ et de $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ en fonction de la fréquence et de la tension continue en diélectrique devront être étudiées en choisissant les oxydes qui interviennent dans les diélectriques.

6 - CONCLUSIONS

La conclusion sera d'examiner, en fonction de ce qui précède, l'influence des impuretés des matières premières sur les caractéristiques diélectriques du titanate de baryum utilisé pour la fabrication des compositions semiconductrices par induction de valence ou destiné à d'autres usages.

Dans le premier cas, les impuretés nocives sont celles qui modifient la semiconductibilité c'est-à-dire le nombre de cations Ti^{4+} qui passent à l'état Ti^{3+} . Les cations qui conduisent à ce résultat sont :

- ceux qui ont une charge inférieure à la charge normale du site qu'ils vont occuper dans la composition départ et qui obligent des cations Ti^{3+} à passer à l'état Ti^{4+} ; ce sont les cations monovalents dans les sites B^{2+} et semi-bivalente dans les sites Ti^{4+} ; ils sont "antidopants".
- ceux qui ont une charge supérieure à la charge normale du site qu'ils occupent tels que les cations trivalente et tétravalente dans les sites B^{2+} et les cations pentavalente et hexavalente dans les sites Ti^{4+} ; ce sont des éléments dopants qui augmentent la semiconductibilité ou la suppriment par passage à la charge $3/2$.

Si l'on peut tenir compte des impuretés dépendes toujours en faible quantité dans les matières premières en diminuant les dépôts à introduire, on ne peut pas corriger les figures antidopantes quelle qu'en soit la teneur par des dépôts supplémentaires, car les distorsions du réseau qui en résultent provoquent le passage préférentiel à la phase β isolante.

Le niveau total d'impuretés doit être faible, largement inférieur à 0,1 % et la formule de la composition doit être réajustée à chaque changement de lots de matières.

Les matières premières qui servent à la fabrication du $BaTiO_3$ utilisé pour les autres usages sont fabriquées par techniques appropriées ;

leurs principales impuretés sont :

- pour $BaTiO_3$.

Na_2O	de 0,2 à 0,5 %
CaO	de 200 à 500 ppm
SrO	de 1 à 5 %

- pour TiO_2 .

K_2O	de 0,2 à 0,3 %
Nb_2O_5	de 100 à 300 ppm
P_2O_5	id.

Les impuretés telles que CaO , SrO rentreront dans le réseau de $BaTiO_3$ au moment de sa formation et modifieront peu ses caractéristiques, mais il est indispensable de tenir compte de leur présence lorsque les compositions sont proches d'une lacune de miscibilité.

La teneur des impuretés pentavalentes est faible et les phénomènes parasites d'induction de valence ne sont pas à craindre car les cations monovalents sont présents en quantités suffisantes pour détruire leurs effets.

Les éléments les plus nocifs sont l'excès de K_2O et surtout de Na_2O par rapport aux cations pentavalents. Les cations K^+ et Na^+ ne peuvent plus rentrer en solution solide avec $BaTiO_3$; ils forment des titanates à plusieurs molécules de titane tels que $Na_2O \cdot 3TiO_2$ et le rapport $\frac{TiO_2}{BaO}$ du titanate de baryum sera diminué ; ce sera sans grande importance

pour les compositions qui s'accommodent d'un léger défaut en TiO_2 ou d'un excès moindre mais toutes les compositions ne sont pas dans ce cas. La compensation en TiO_2 est toujours possible au cours de la fabrication de titanate de baryum mais les titanates alcalins seront toujours présents ; ils se trouveront aux joints de grains après frittage et abaissent la constante diélectrique du composé formé. Il est souvent possible de compenser cette chute par une température de frittage plus élevée ; dans le cas contraire il est nécessaire de définir aux fournisseurs des matières premières les taux d'impuretés alcalines à ne pas dépasser.

7 - BIBLIOGRAPHIE

- A.F. WELLS - Structural inorganic chemistry (third edition) Oxford at the Clarendon Press (1962)
- HELEN D. NEGAM - Ferroelectricity in crystal. Methuen and Co Ltd London (1957)
- J.A. BASIAJIAN and R.C. DEVRIES - Phase equilibria in the system $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$. J. Am. Cer. Soc. 40(11) 373-376 (1957)
- R.C. DEVRIES and R. ROY - Phase equilibria in the system $BaTiO_3$ - $CaZrO_3$ J. Am. Ceram. Soc. 35(4) 142-146 (1954)
- M. Mc QUARRIE and F.W. BURKE - Structural and Dielectric Studies in the system (Ba, Ca) (Ti, Zr) O_3 . J. Am. Ceram. Soc. 37(11) 539-543 (1954)
- A.R. VON HIPPEL - Les diélectriques et leurs applications Dunod (1961)
- M. Mc QUARRIE - Structural behavior in the system (Ba, Ca, Sr) TiO_3 and its relations to certain dielectric characteristics. J. Am. Ceram. Soc. 30(12) 444 - 449 (1955)
- P. BAXTER, N. J. HELLICAR et P. LEWIS - Effect of admixtures of limited solid solubility on ferroelectric properties of Barium titanate Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 42(10) 465 - 470 (1959)
- R. ROY - Multiple Ion substitution in the Perovskite lattice. J. Am. Ceram. Soc. 37(12) 581 - 588 (1954)
- W.A. WEYL - Crystal chemistry applied to "Foreign Atoms" Ceramic Age. August 1958.
- K. W. PLESSNER and R. WEST - The effect of small additions of niopocia on some high - permittivity ceramics based on Barium Titanate.
- O. SAMURI - Semiconducting bodies in the family of Barium Titanate J. Am. Ceram. Soc. 44() 54-63 (1951)
- O. SAMURI - Properties of semiconductive Barium Titanates. J. Phy. Soc. Japan 14 (9) 1159 - 1174 (1959)

J.B. Mc CHESNEY, P.K. GALLACHER and F.V. DIMARCELLO.

Stabilized Barium Titanate Ceramics for capacitor dielectrics.

J. Am. Ceram. Soc. 46 (5) 197-202 (1963)

G.A. SMOLENSKIY, V.A. ISUPOV and A.I. AGRANOVSKAYA- Ferroelectric Substitutional defect solid solutions Soviet. Phys. Solid. State E(10) 1438-45 (1960)

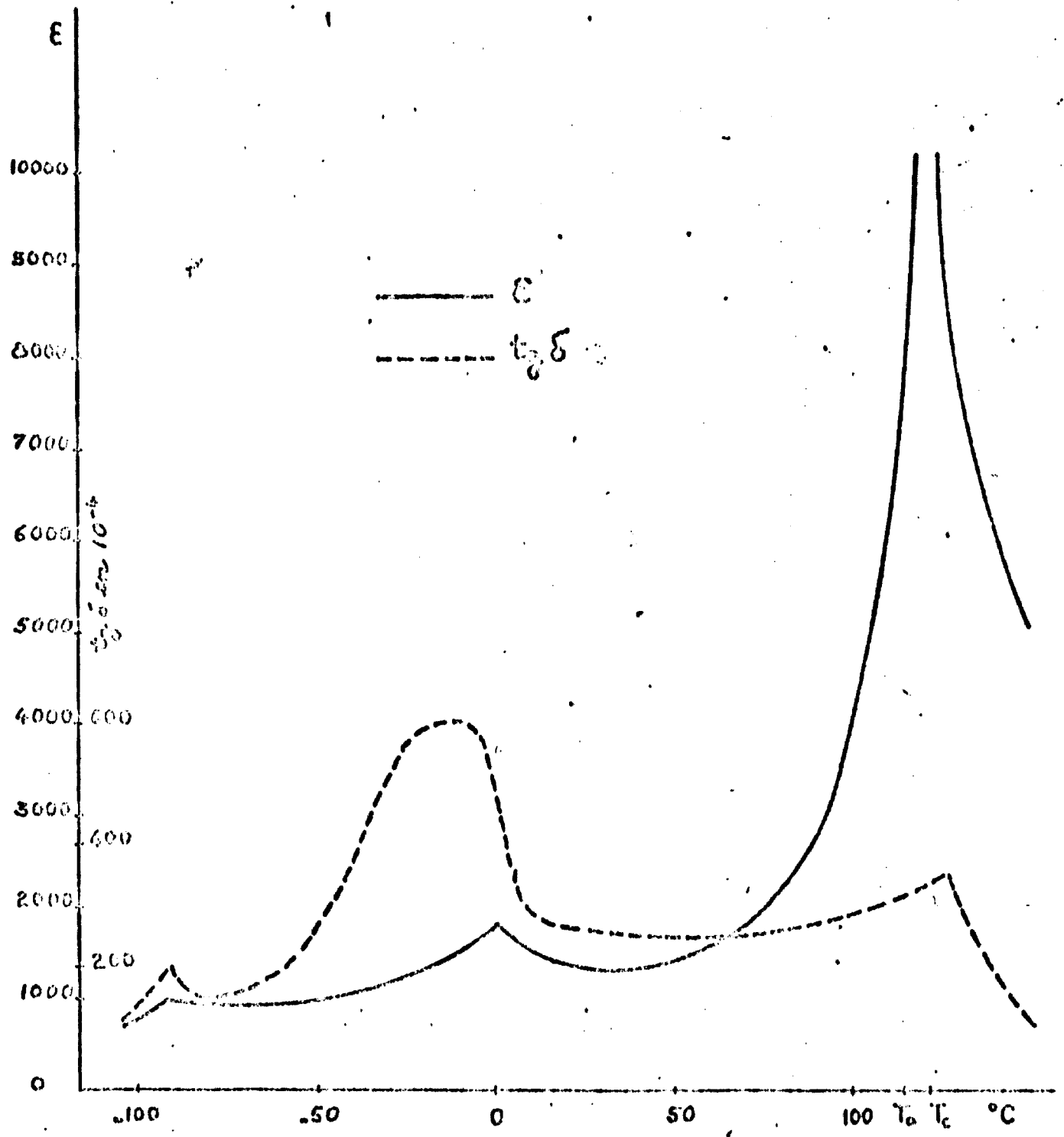


fig.1

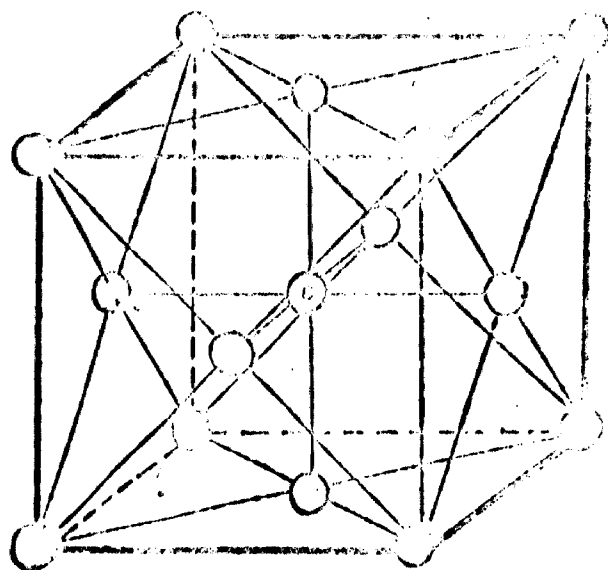


fig. 2

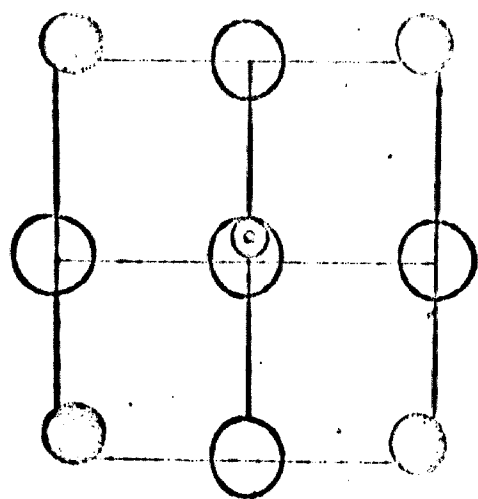


fig. 3

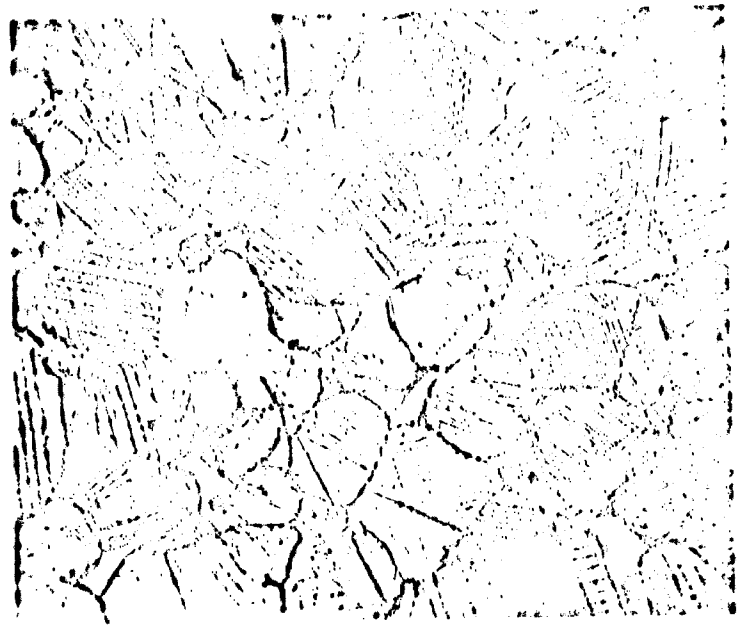
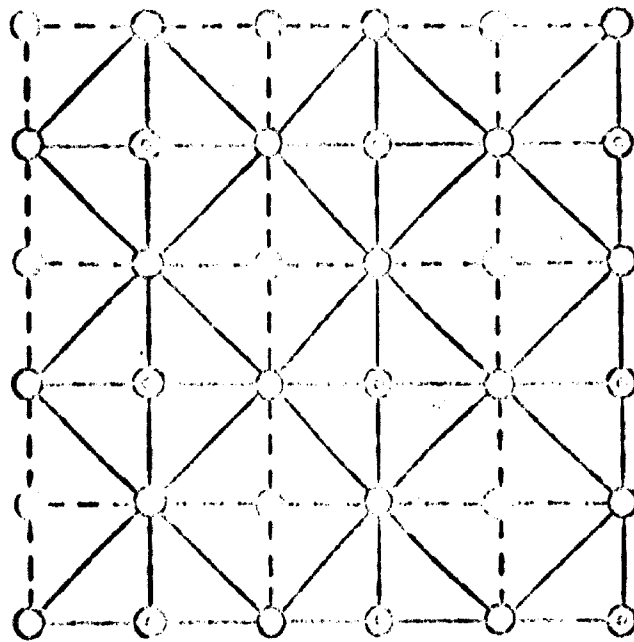
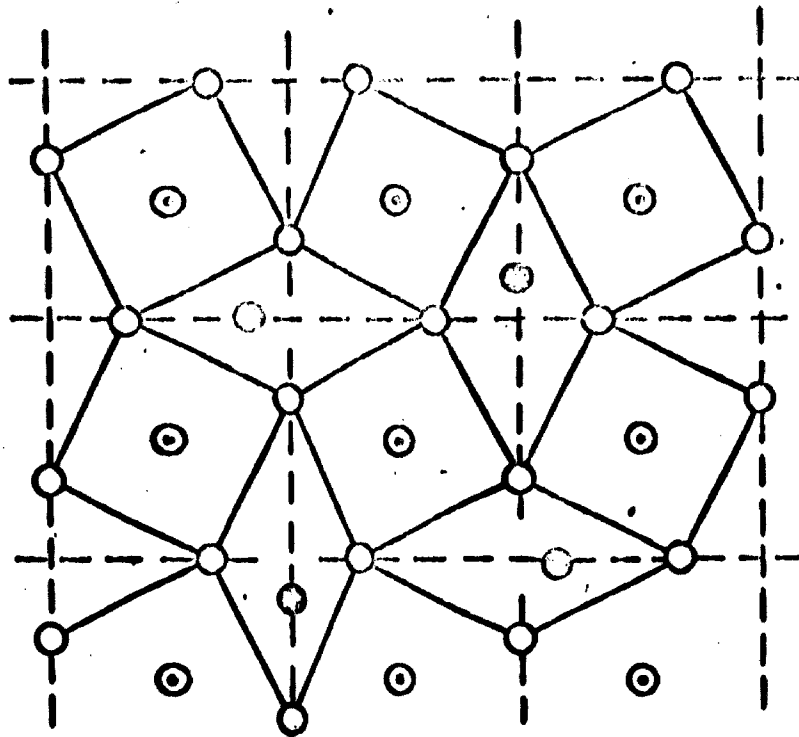


fig.4



5a

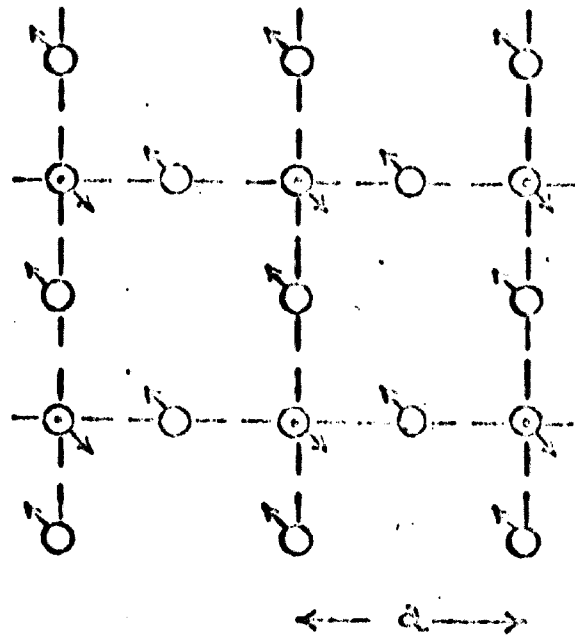
○ ○ ○ Λ ○ Ḃ



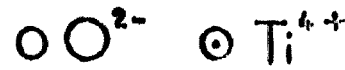
5b

fig:5

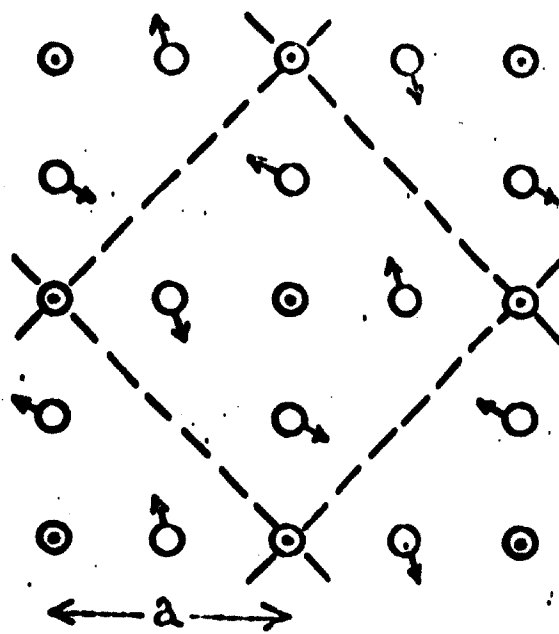
BaTiO₃ orthorhombique



6a



CaTiO₃ orthorhombique



6b

fig. 6

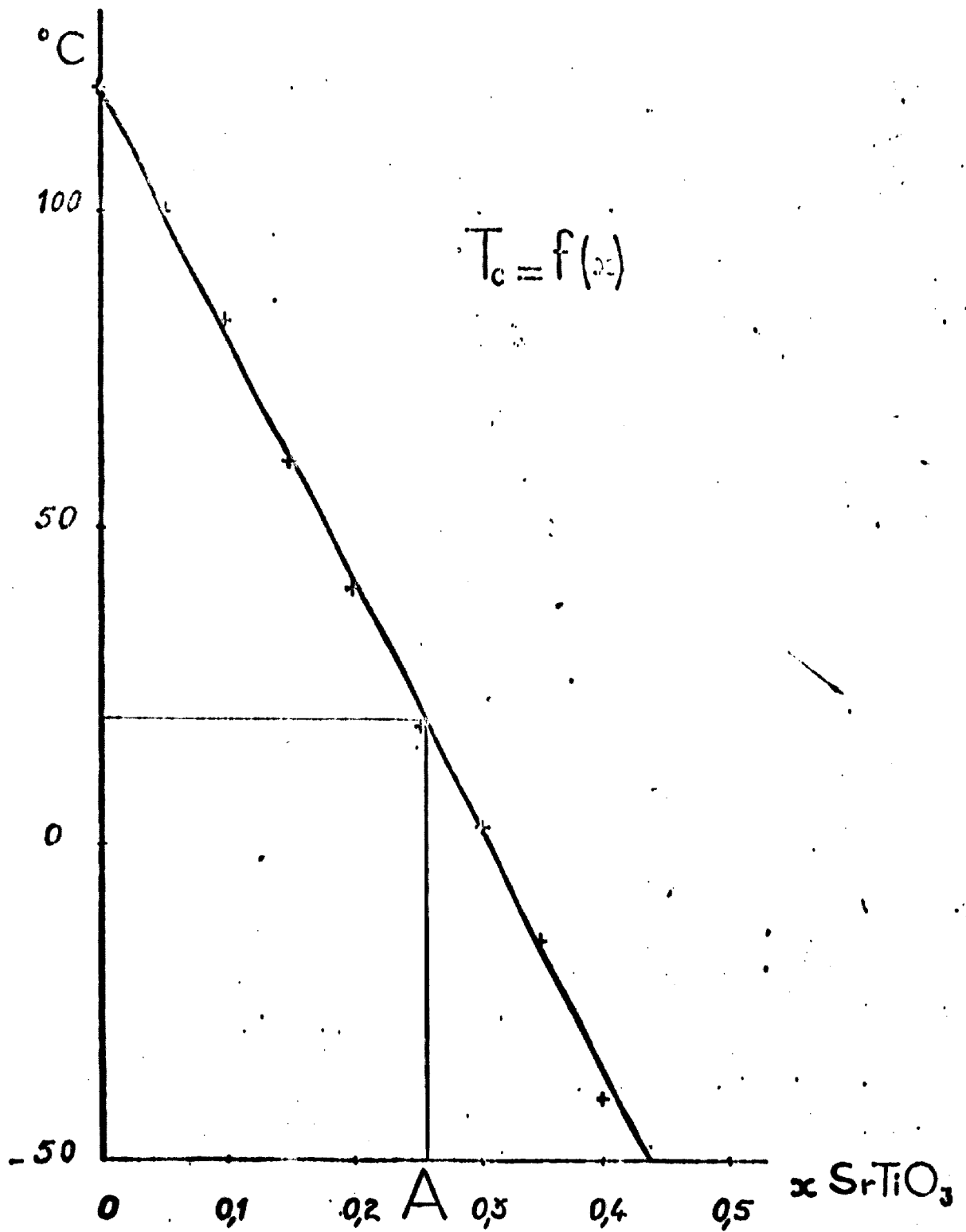
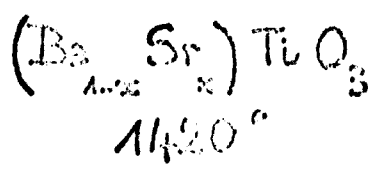


fig. 7



ϵ_{30} ——— 1440
 - - - - - 1545
 ······ 1600
 - - - - - 1900
 - - - - - 2500

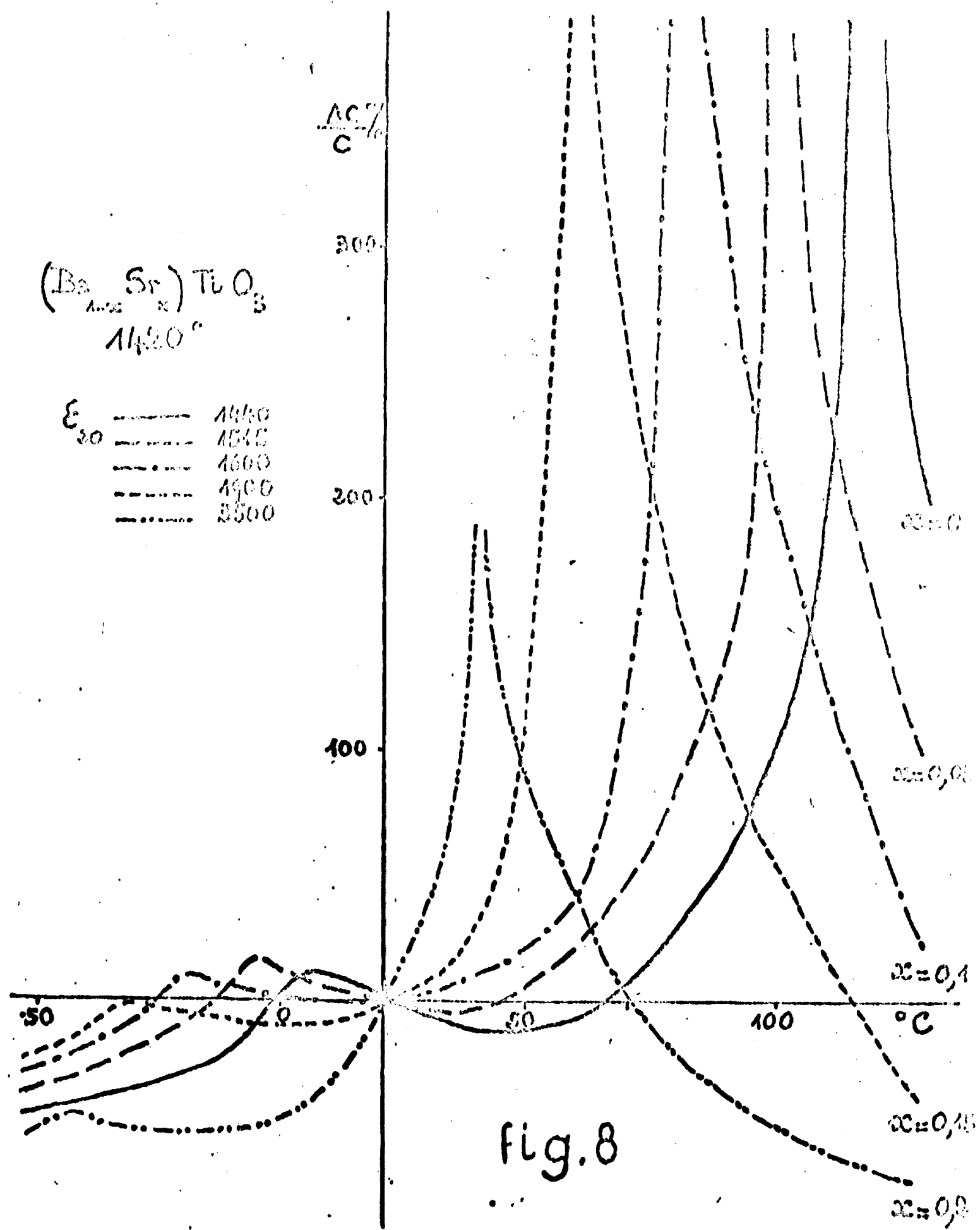


fig. 8

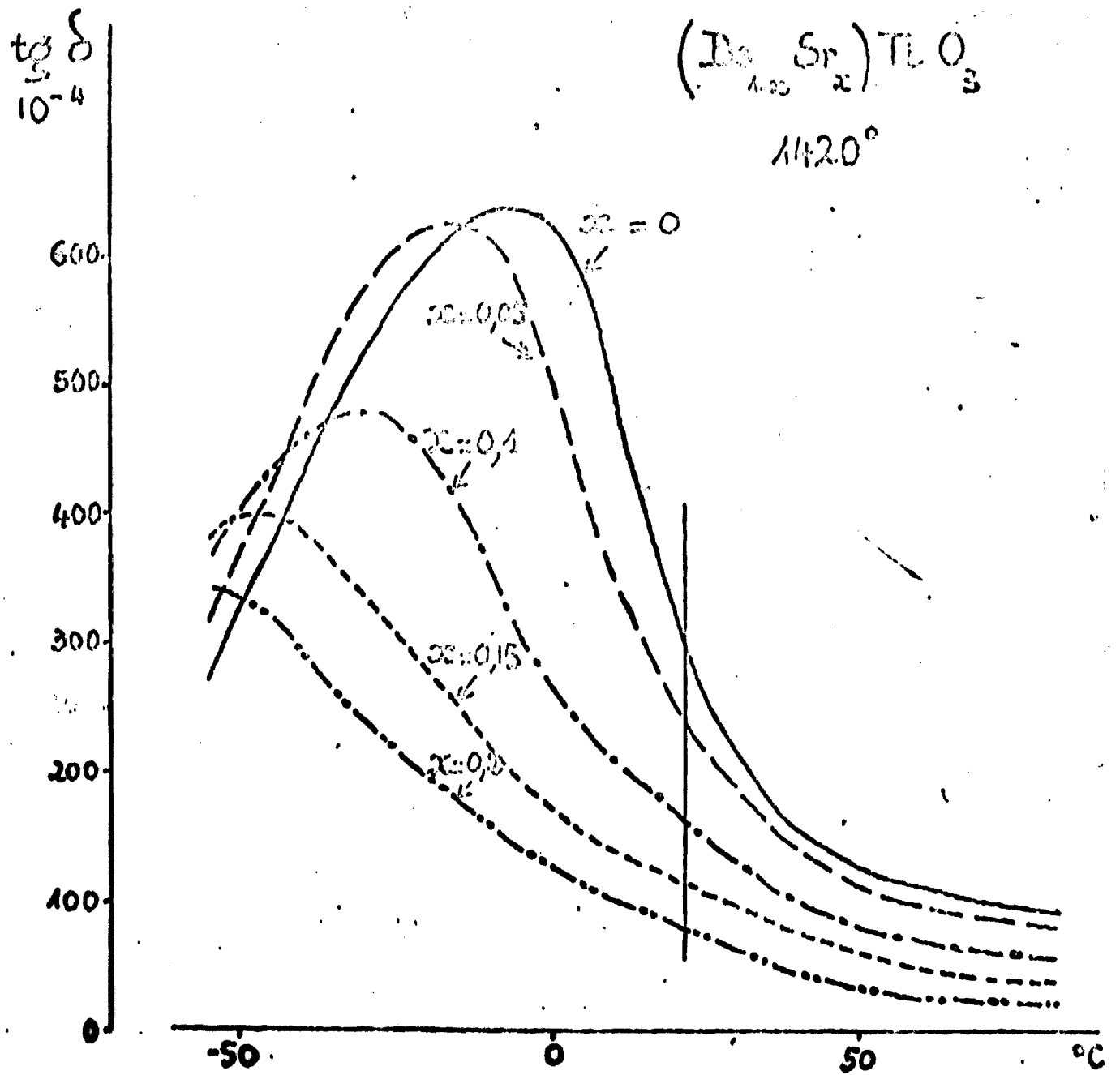
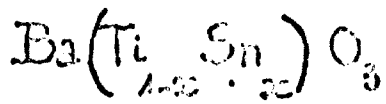


fig. 9



1420°

ϵ_{20} ——— 11440
 - - - - 3710
 ····· 2050
 - · - · 11000

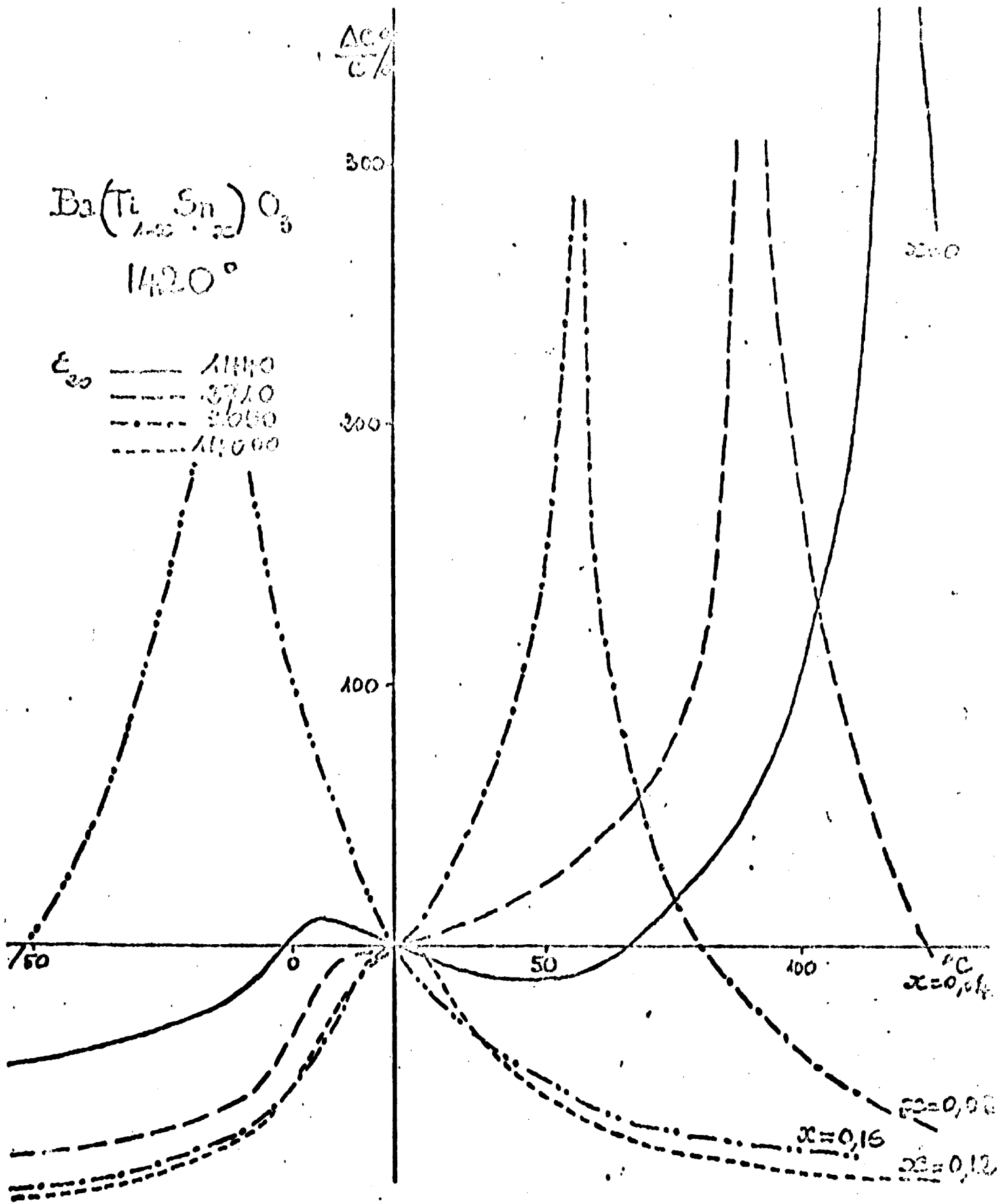


fig. 10

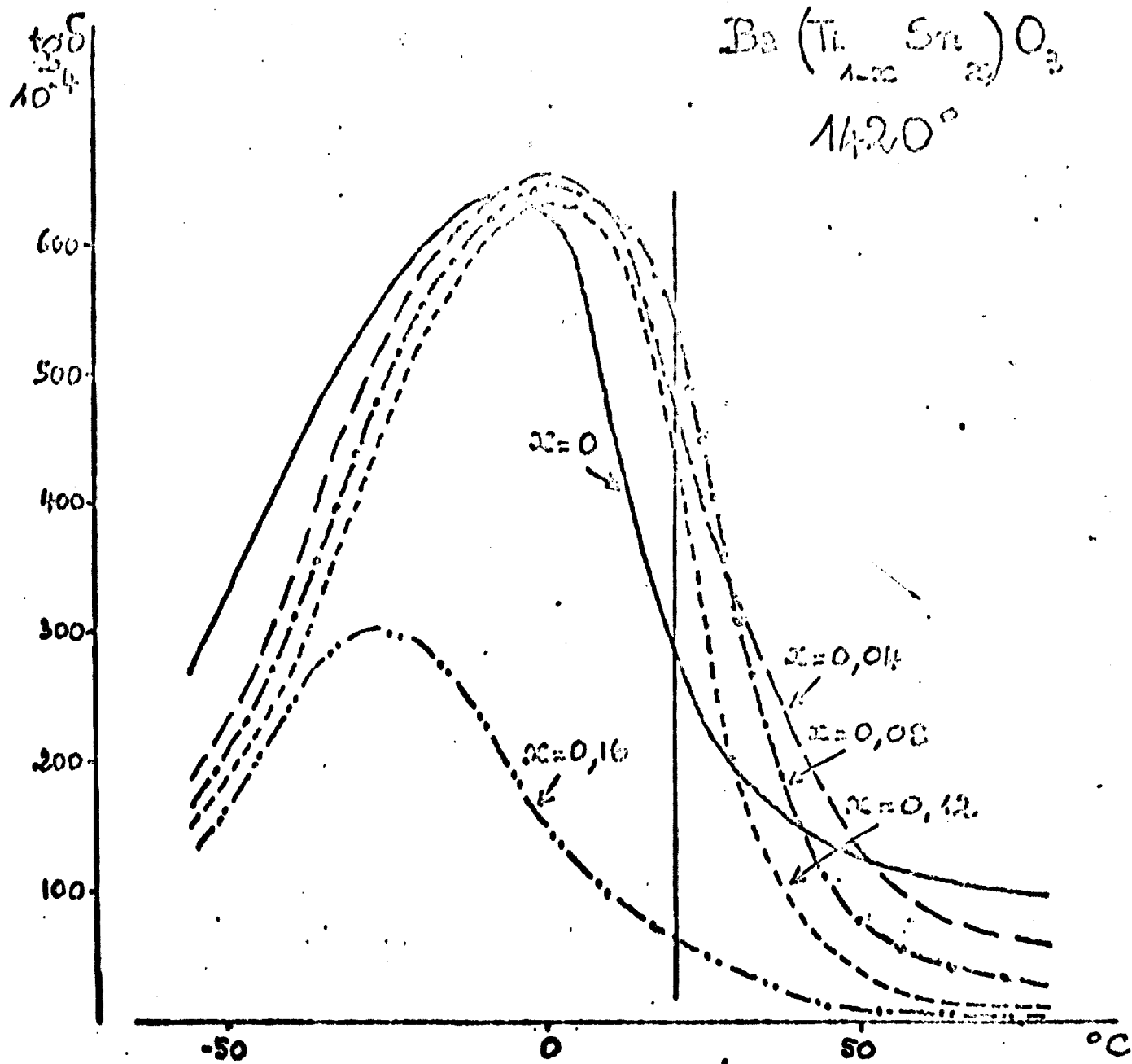


Fig. 11

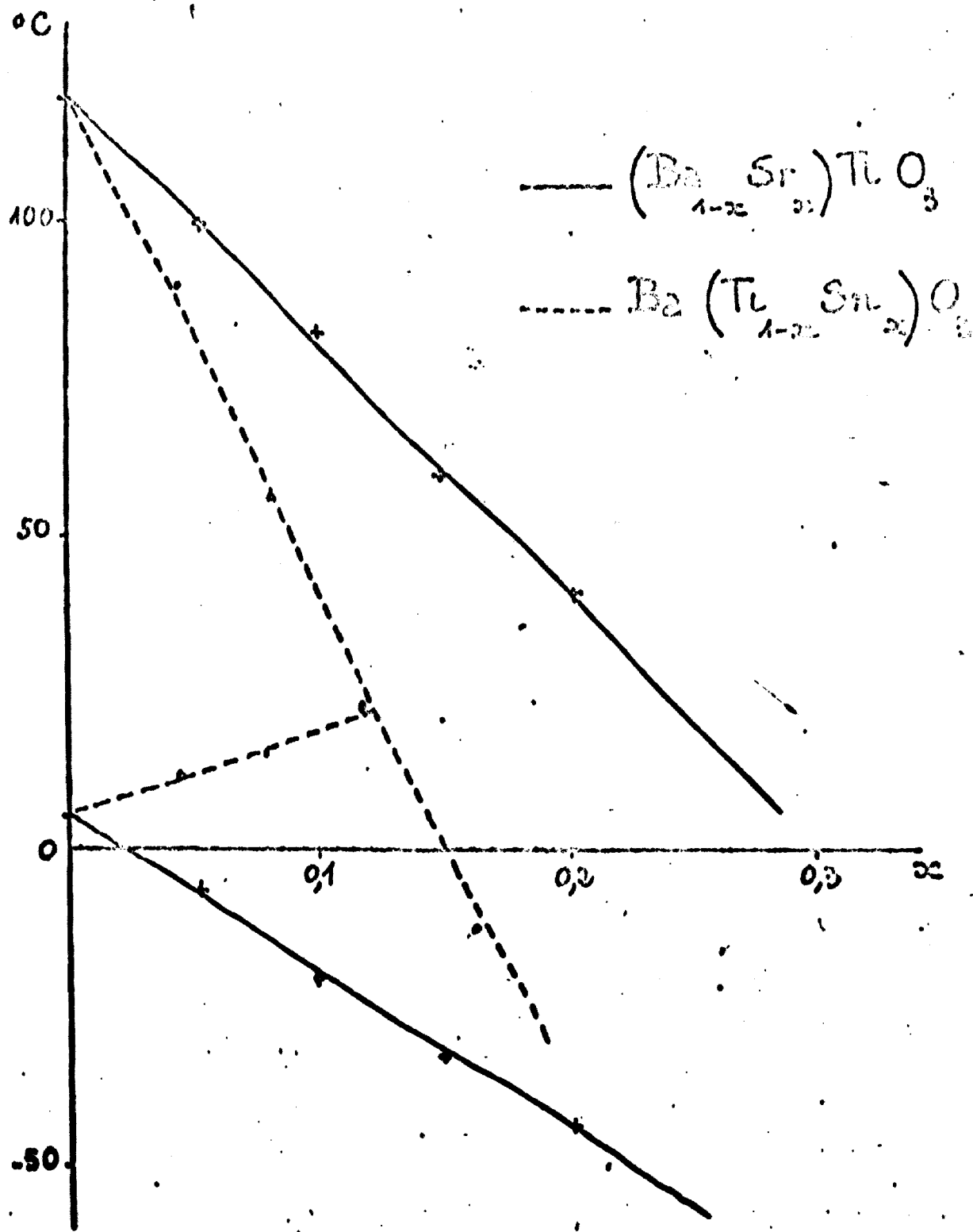


fig. 12

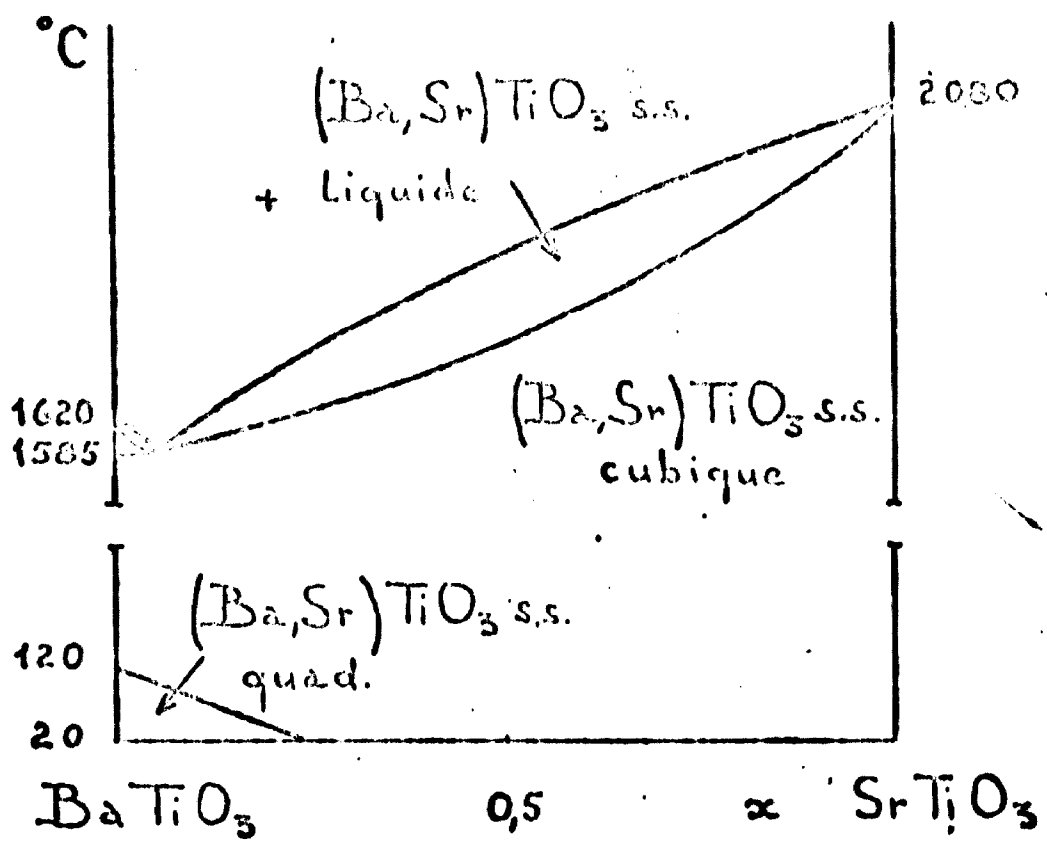


fig. 13

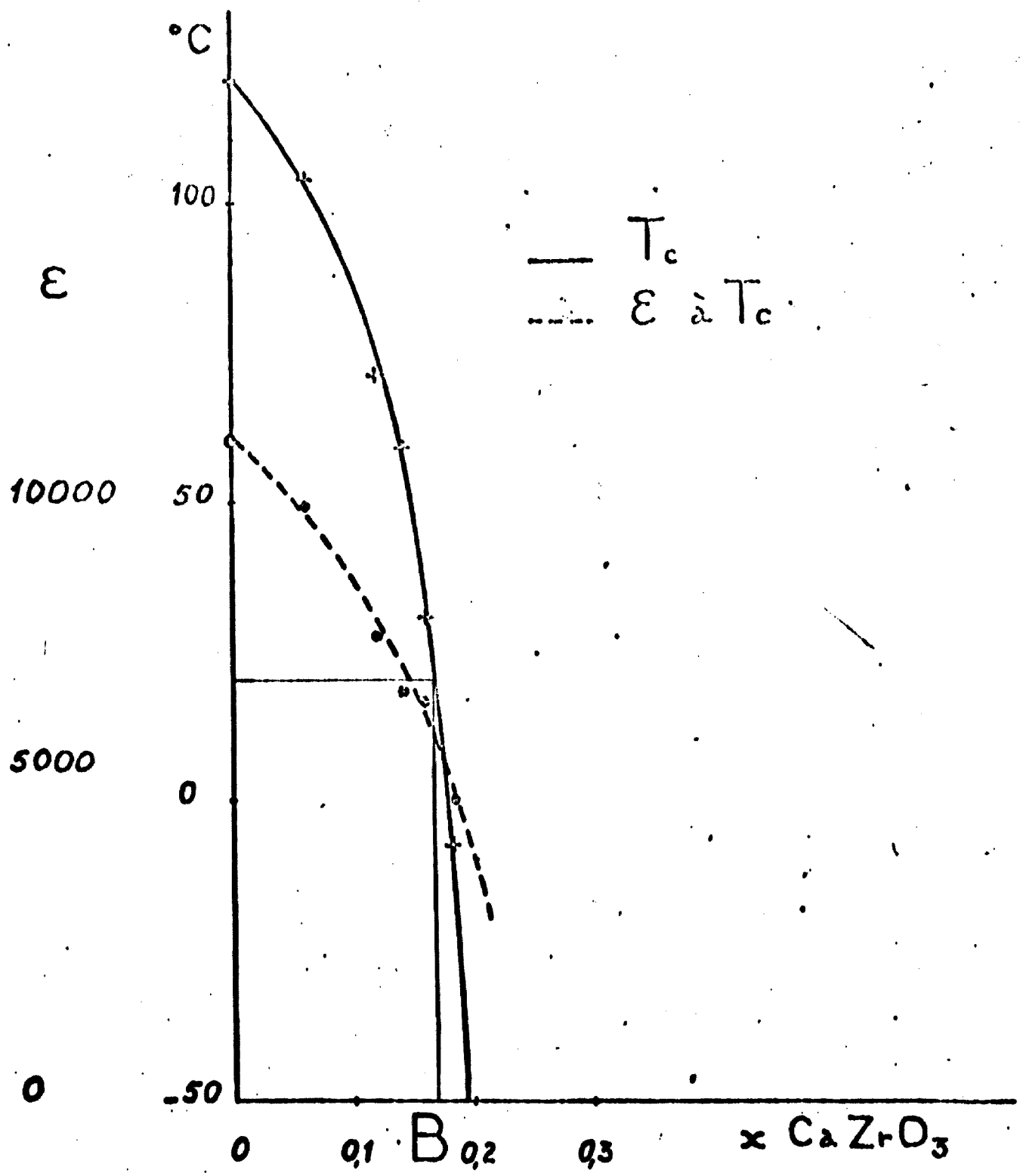


fig. 14

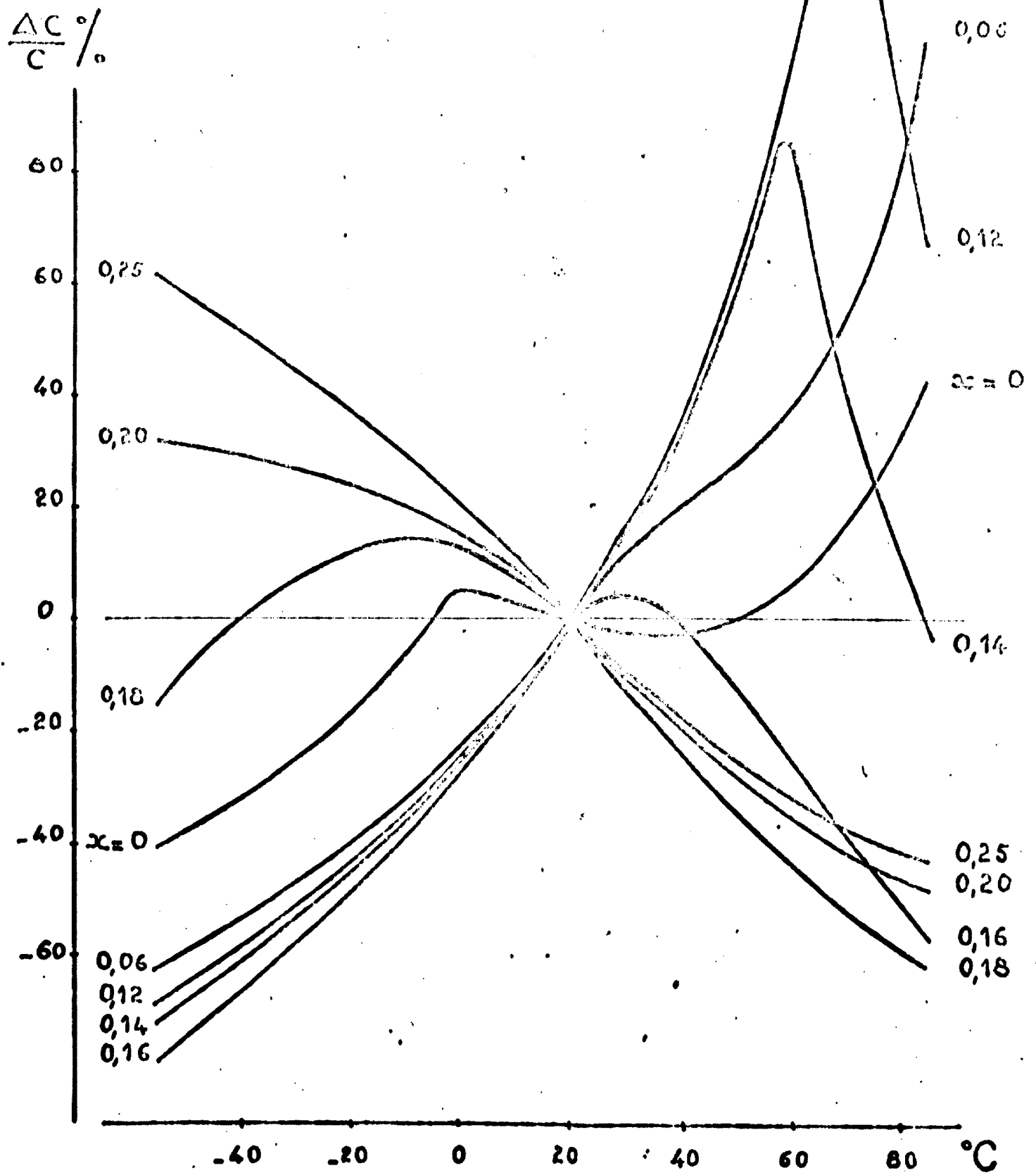


fig.15

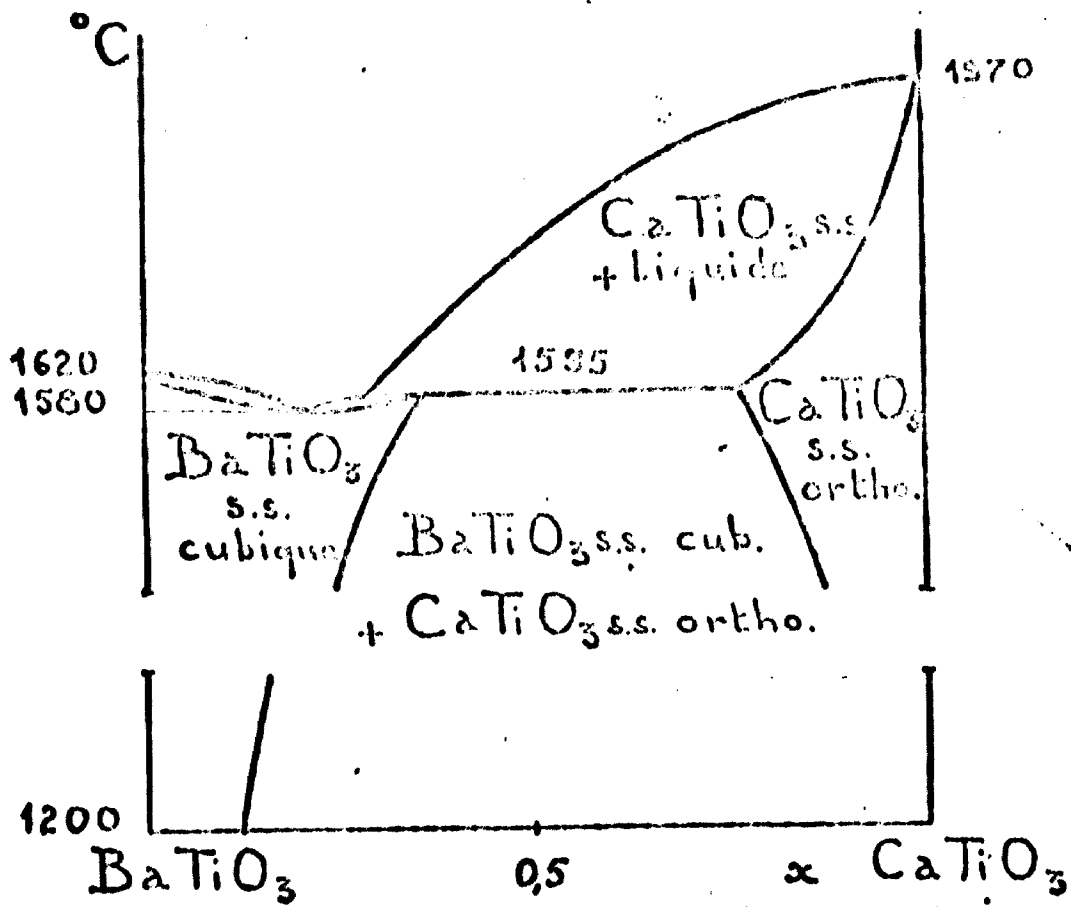


fig. 16

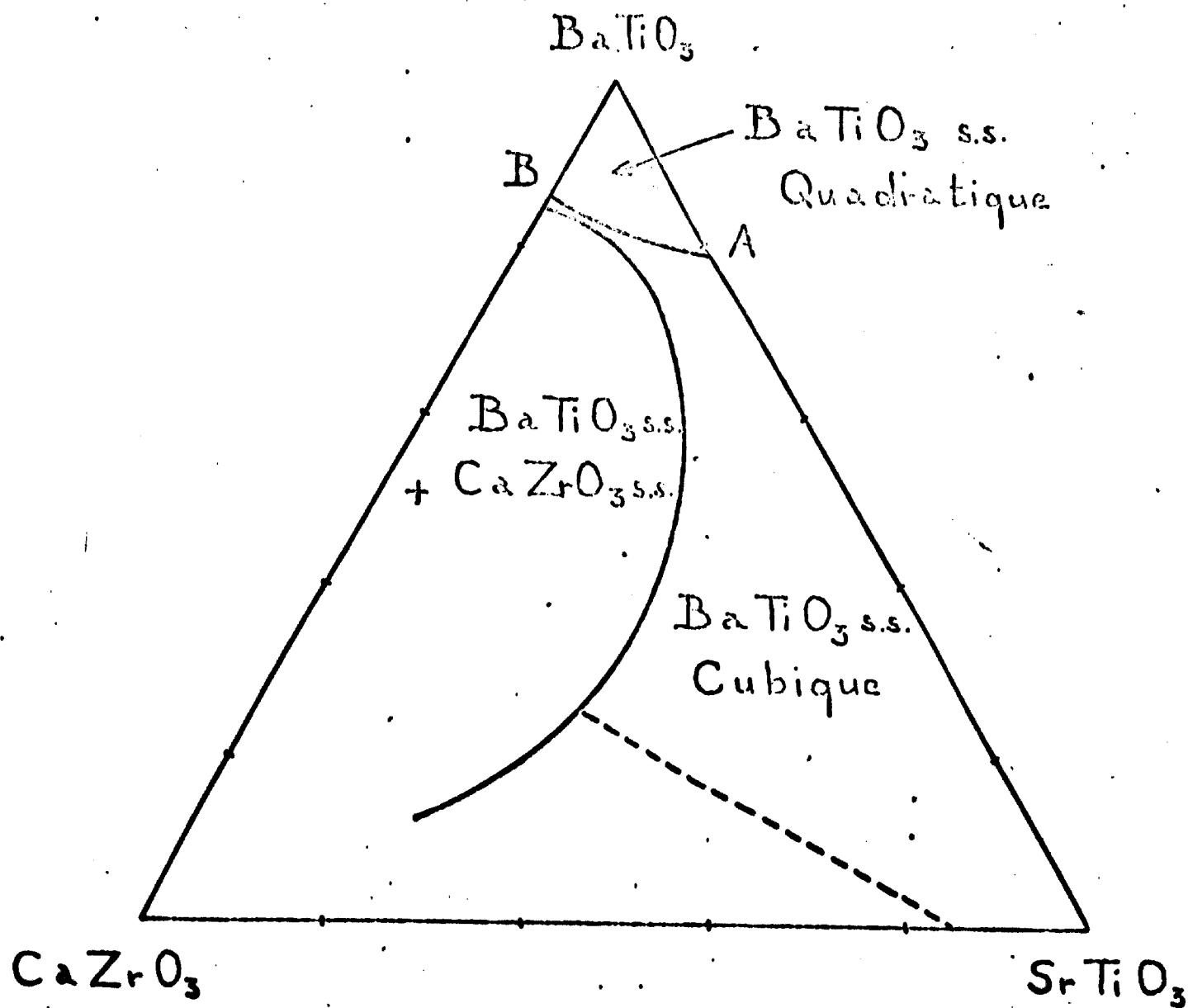


fig. 17

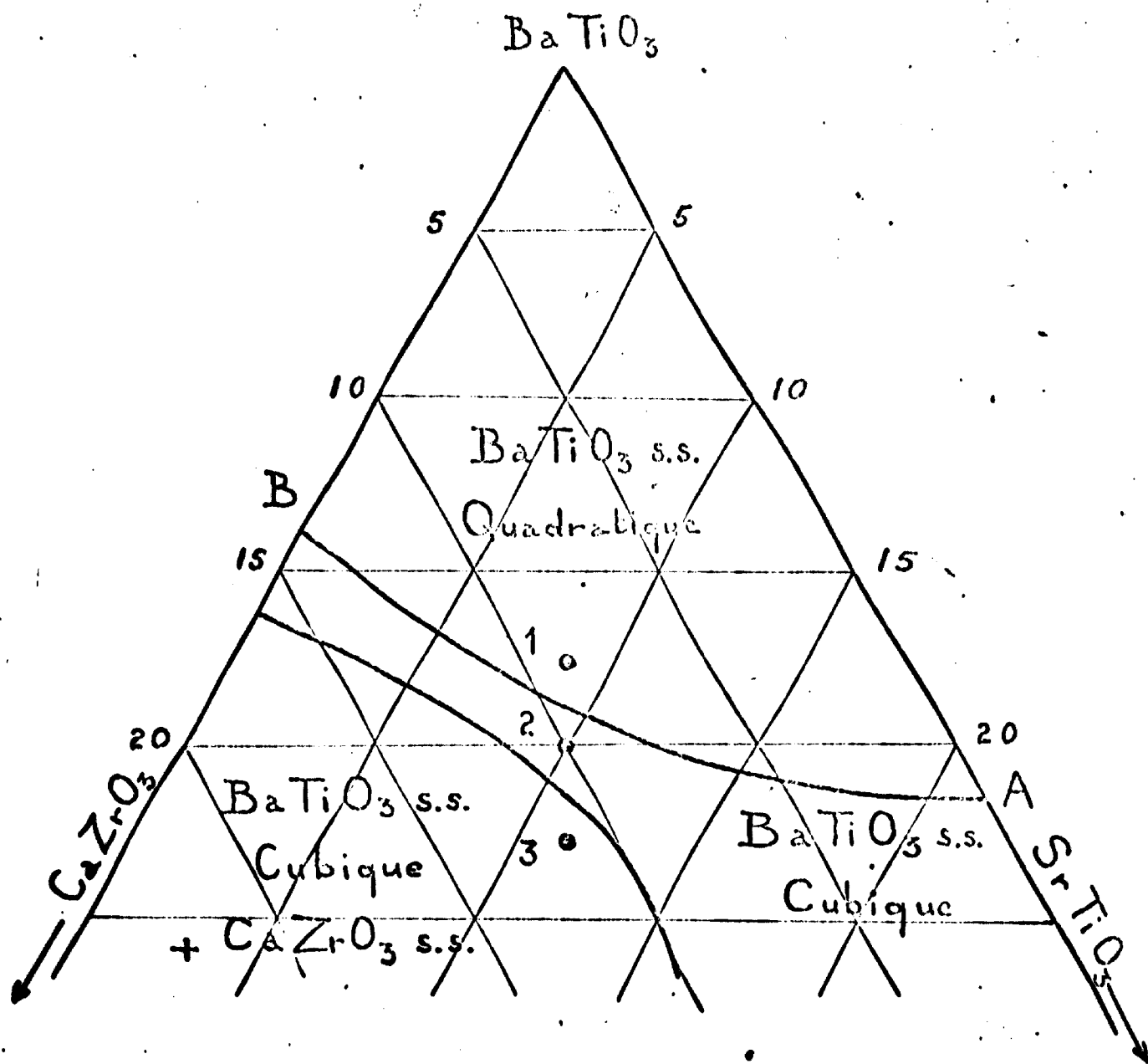


fig. 18

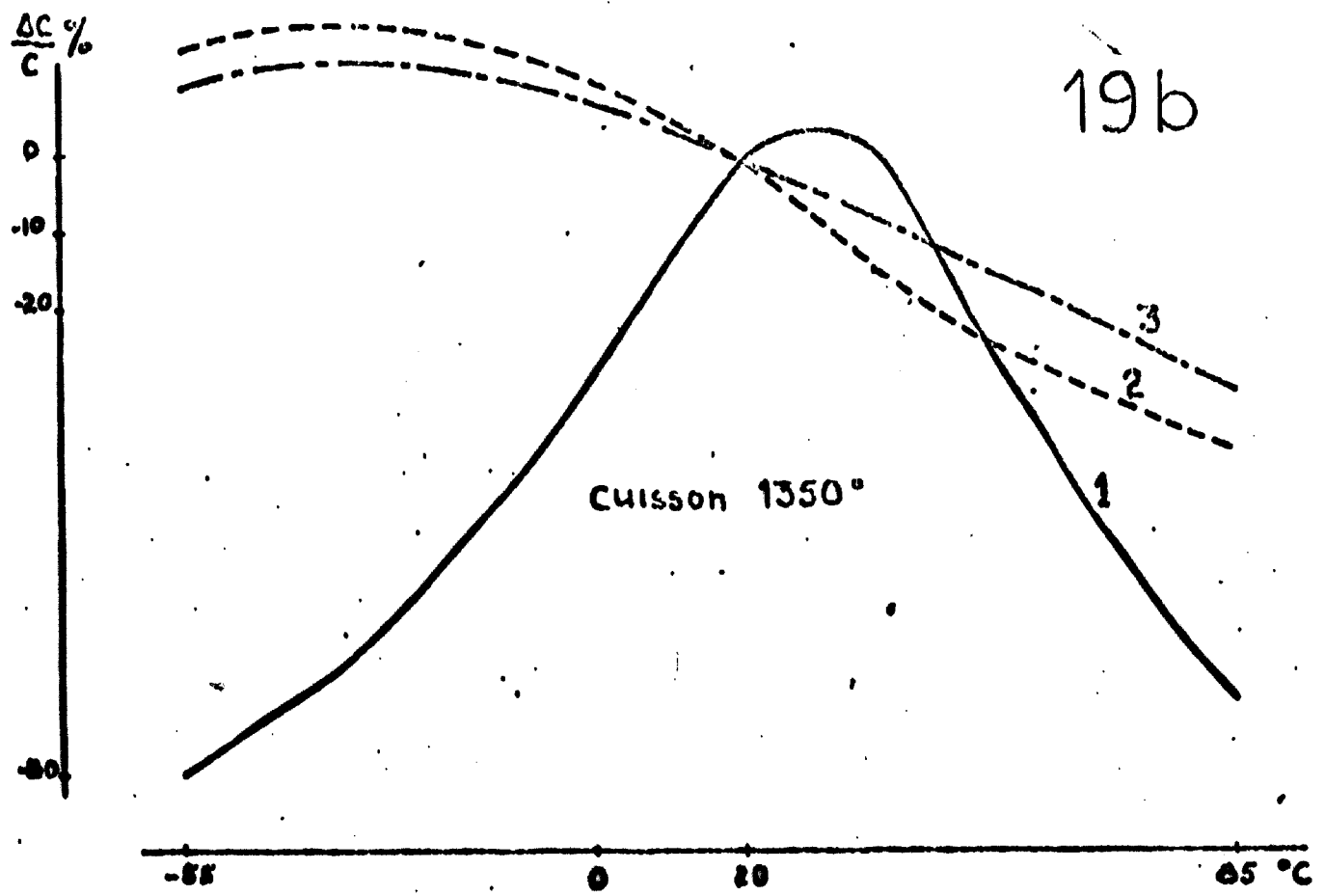
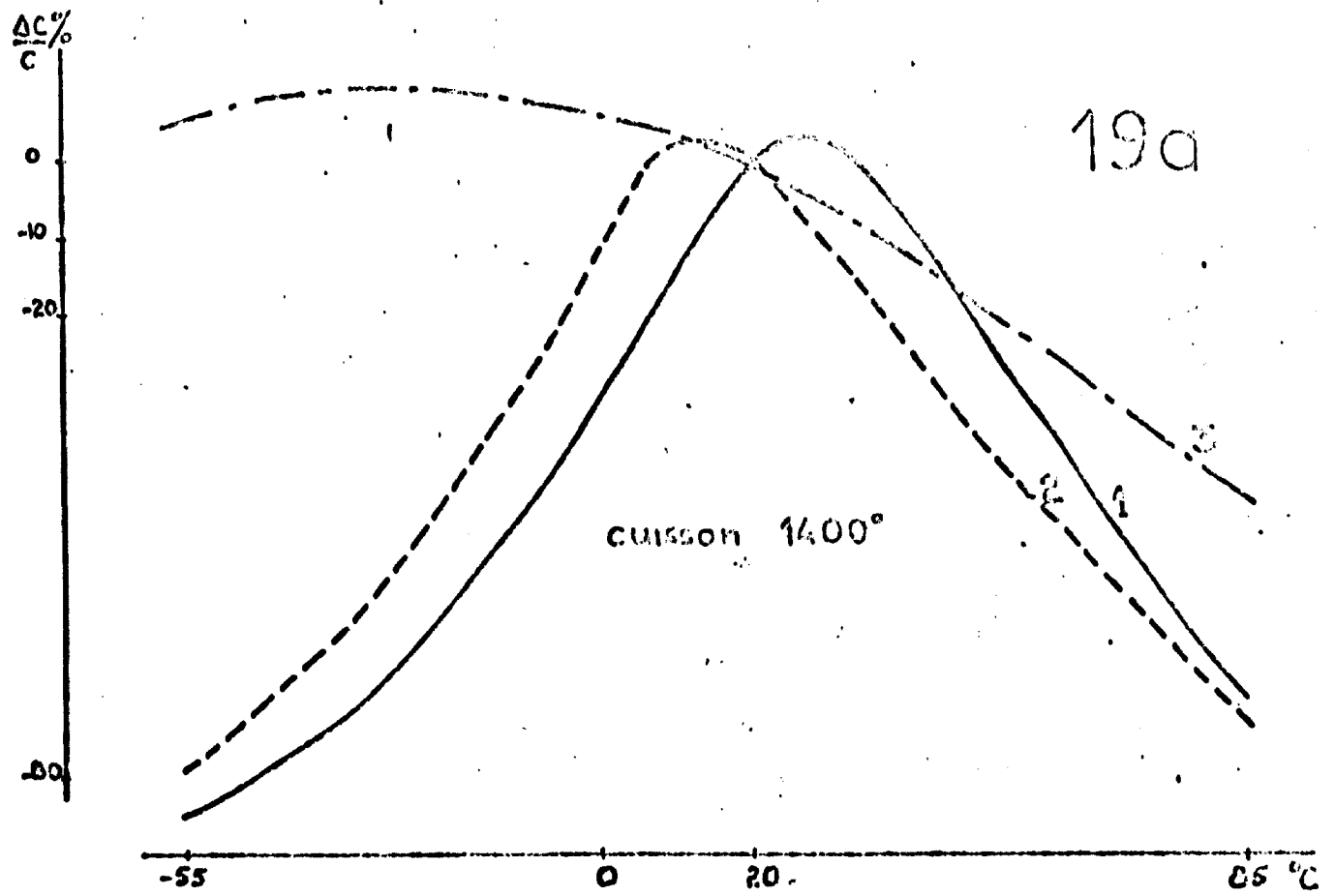
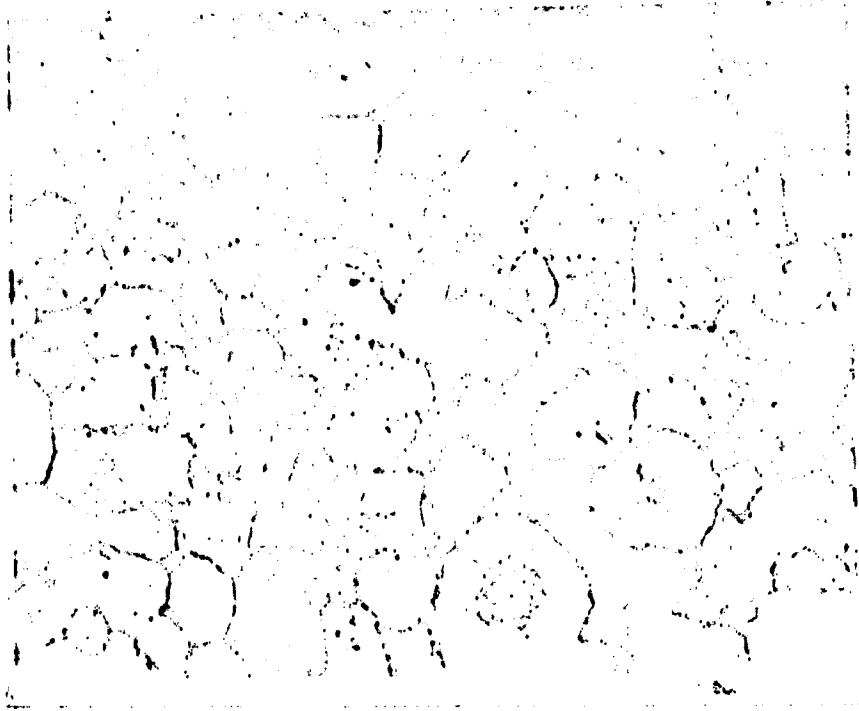
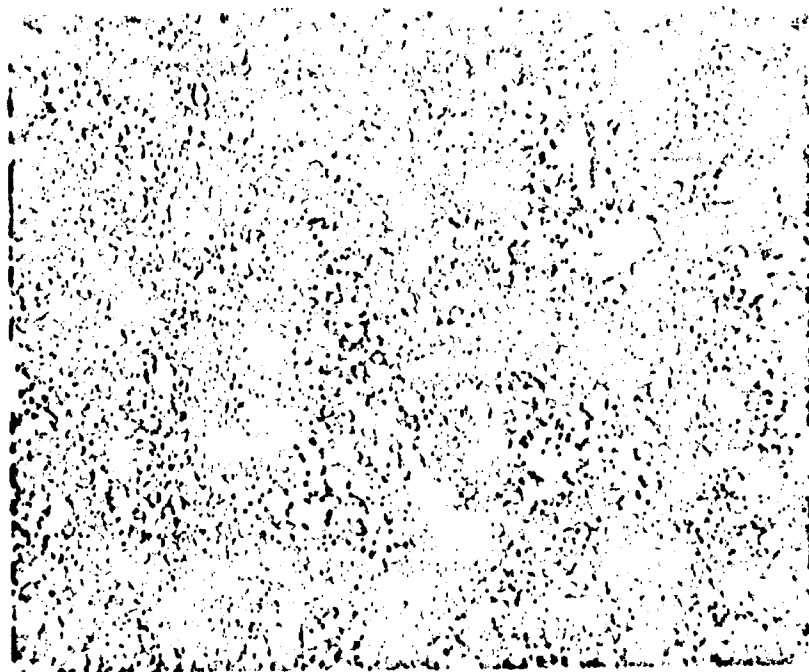


fig. 19



n° 1



n° 2

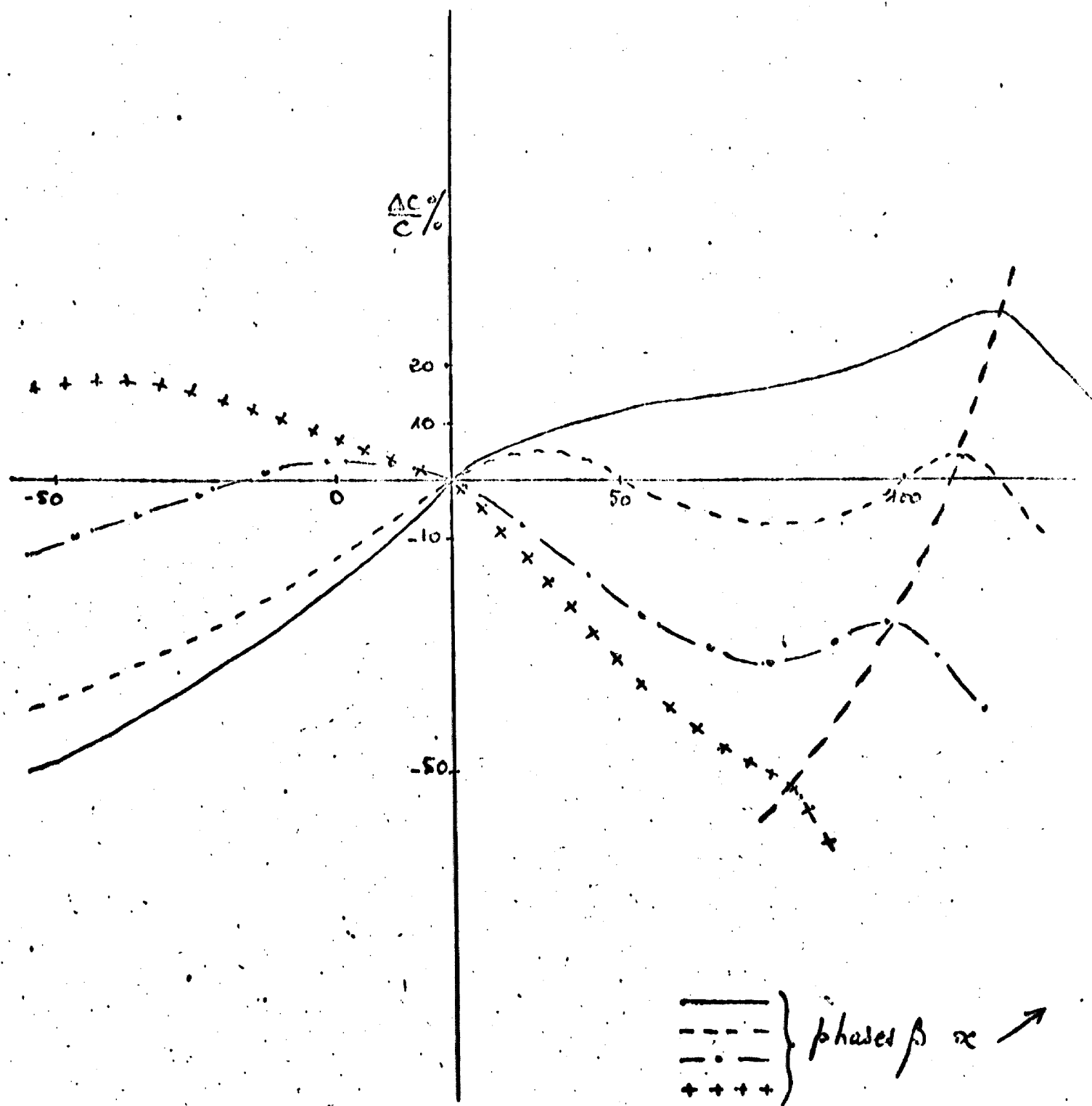


fig. 21

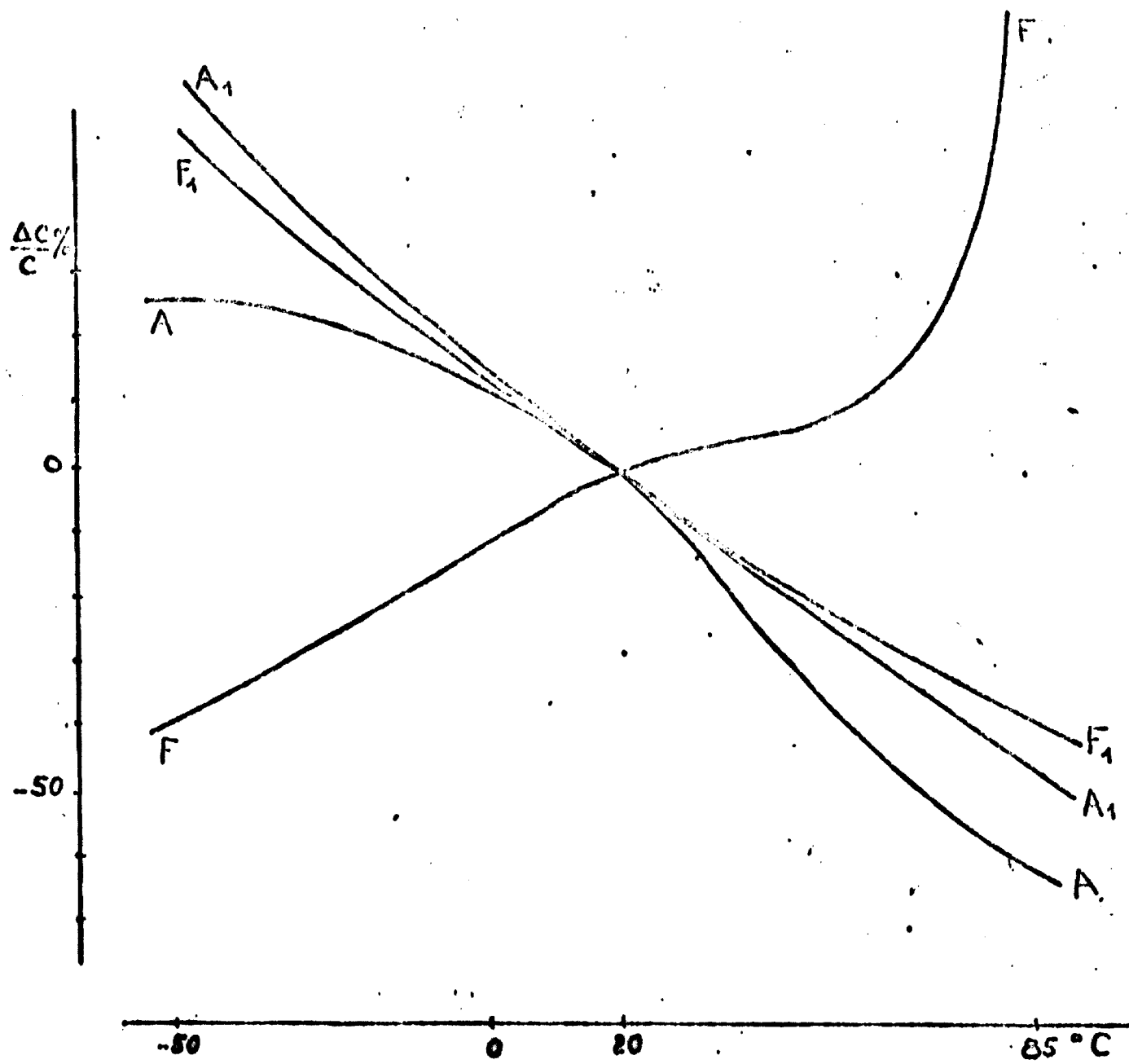


fig.23

VARIATIONS de ϵ en FONCTION

D'un CHAMP ÉLECTRIQUE DÉPENDANT DU TEMPS

RELATION AVEC LA STRUCTURE DU DIÉLECTRIQUE

Si l'on considère un condensateur plan comportant deux armatures métalliques entre lesquelles se trouve un diélectrique de constante diélectrique ϵ ce "système thermodynamique" est susceptible d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur :

- de l'énergie calorifique dQ
- du travail mécanique $-pdv$
- de l'énergie électrique par application d'une tension électrique entre les armatures.

Dans le cas général où ϵ ne dépend que de v et de T et non de E on peut écrire pour un diélectrique homogène et isotrope

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

où les vecteurs \vec{D} et \vec{E} sont toujours parallèles. On a alors, entre les modules du déplacement et du champ la relation

$$D = \epsilon E$$

Dans le cas contraire, cas des diélectriques à base de $BaTiO_3$ dont le point de CURIE n'est pas largement en-dessous de la température ambiante, D n'est pas proportionnel à l'amplitude de champ électrique E appliqué. Il convient donc de définir deux constantes diélectriques en liaison avec l'existence du cycle d'hystérésis diélectrique qui résulte de la non proportionnalité de D et de E .

- la constante diélectrique effective

$$\epsilon_1 = \frac{D}{E}$$

qui nous permet de des champs alternatifs E suffisamment élevés pour retrouver les mesures électriques correspondantes.

- la constante diélectrique différentielle

$$\epsilon_2 = \left(\frac{\partial P}{\partial F} \right)_{F_0}$$

pour des champs alternatifs de faibles amplitudes ; elle dépend beaucoup du champ continu F_0 superposé pour une température donnée. Au-dessous de la température de CURIE, dans la zone paraelectrique, la variation de ϵ_2 en fonction de l'amplitude du champ statique superposé F_0 , se produit encore mais sans hystérésis.

On peut dire que la constante diélectrique différentielle a une double origine :

- variation de la polarisation induite due au déplacement élastique des nuages électroniques et des ions autour d'une position d'équilibre
- faibles déplacements des parois des domaines autour d'une position moyenne ; ces déplacements sont élastiques pour des amplitudes faibles du champ alternatif de mesure mais sont probablement responsables :
- de la haute permittivité diélectrique dans BaTiO_3 et ses composés en général,
- des pertes diélectriques élevées de la plupart des matériaux ferroélectriques.

Ces deux contributions sont difficiles à séparer.

L'étude sera faite à partir de la théorie de DEVONSHIRE qui rend le mieux compte de ces phénomènes.

I - INTRODUCTION GÉNÉRALE.

DEWASHIRE considère un cristal multidomaine de BaTiO_3 rétrogradé sur ses deux faces parallèles et établit mathématiquement la relation existant entre l'énergie libre, la température, la polarisation et les contraintes mécaniques subies par l'éprouvette. L'équilibre thermodynamique correspond au minimum de l'énergie libre à la température considérée.

Dans le cas général d'un cristal de BaTiO_3 de symétrie quelconque non soumis à des contraintes mécaniques, le vecteur polarisation P ayant des composantes P_x, P_y, P_z , projections de P sur les axes du trièdre de référence formé par les trois axes quaternaires de la forme cubique DEWASHIRE écrit l'énergie libre sous la forme :

$$A = \frac{1}{2\chi} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\xi}{4} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{\zeta}{6} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \frac{\lambda}{2} (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_y^2) + \dots$$

Si il existe des contraintes mécaniques, des termes comportant des coefficients d'élasticité et des coefficients de piézoélectricité doivent être ajoutés à la relation précédente.

Dans l'expression précédente :

- χ est la susceptibilité électrique qui dépend de la température
- ξ et ζ deux facteurs qui n'en dépendent pas.

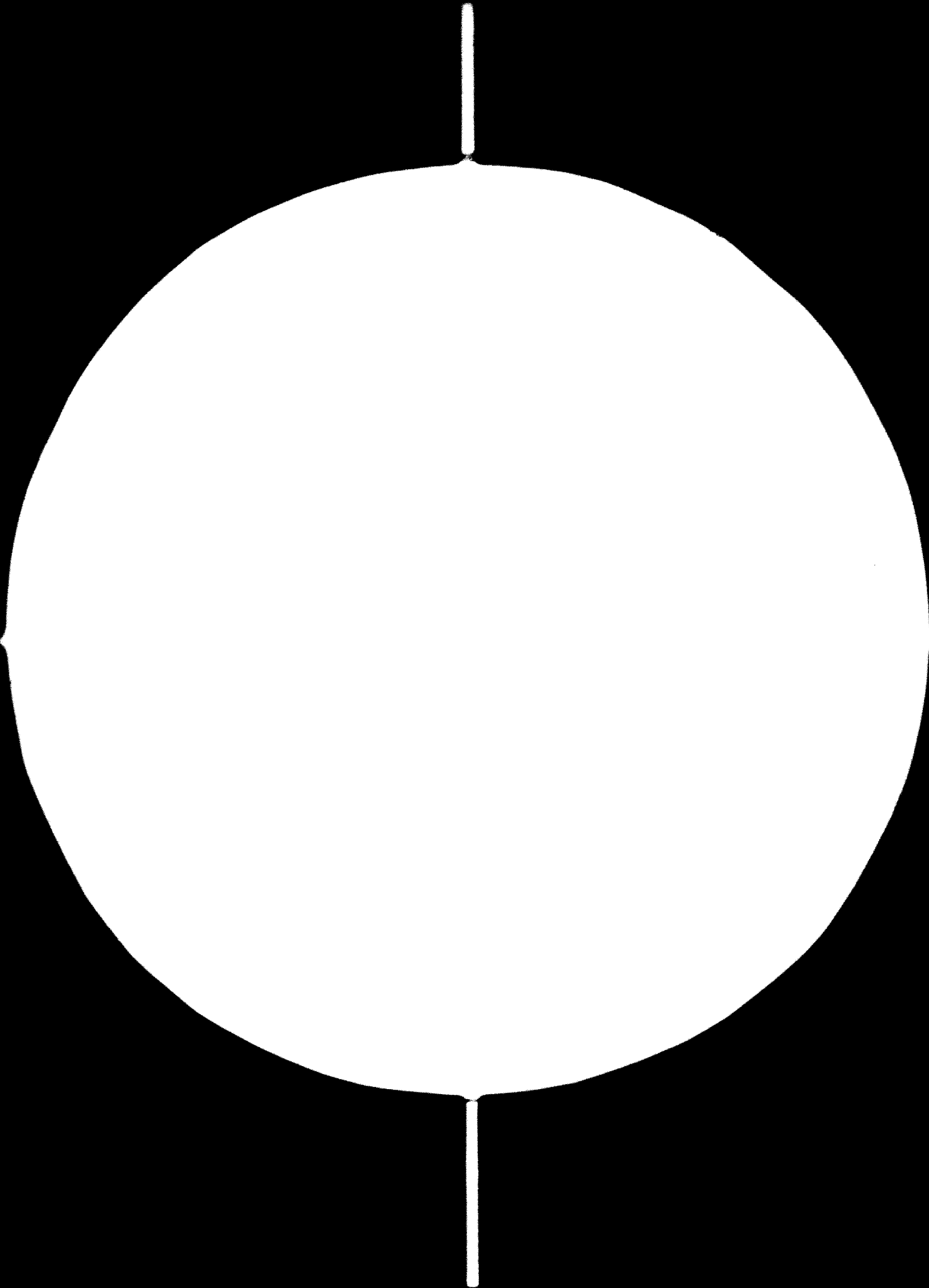
Le minimum de l'énergie libre en fonction de la température est celle qui correspond à l'énergie de la maille cristalline en équilibre à cette température. Ainsi :

- pour le système cubique : polarisation nulle ; $P_x = P_y = P_z = 0$
- pour le système quadratique : P dirigé suivant l'axe Oz
c'est-à-dire : $P_x = P_y = 0$ $P_z \neq 0$
- pour le système orthorhombique : P est dirigé suivant une petite diagonale du cube (un axe binaire joignant le milieu de deux arêtes opposées) $P_x = 0$, $P_y = P_z \neq 0$

B - 561



81.08.26

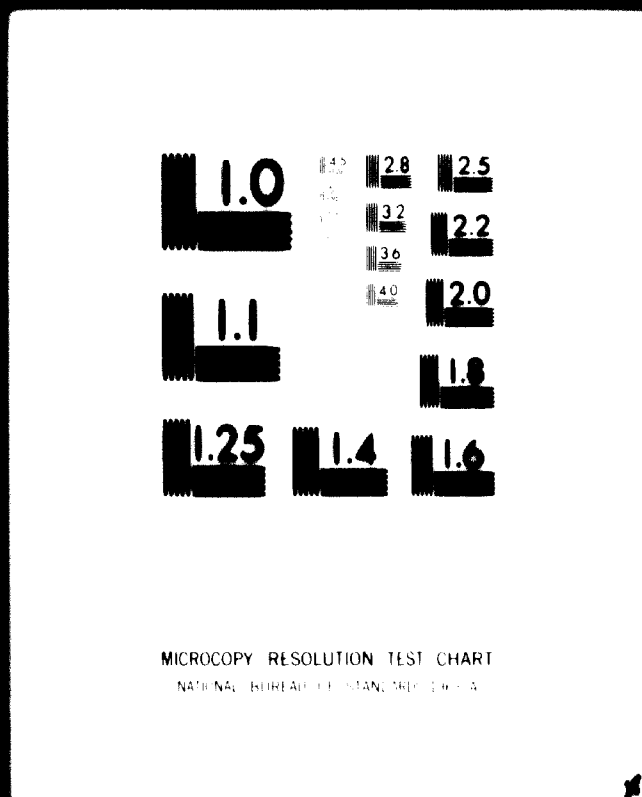


3

OF

5

04621



24 x

D

- pour les axes rhéologiques : P est dirigé suivant une arête diagonale du cube et $P_x = P_y = P_z = \frac{1}{\sqrt{3}} P$.

Pour le système quadratique la relation de DEVIL (17) se réduit, en fonction de ce qui précède, à l'expression :

$$A = \frac{1}{2\lambda} P^2 + \frac{\xi}{4} P^4 + \frac{\zeta}{6} P^6$$

Cette expression ne peut pas être décroissante car le minimum absolu de A serait $-\infty$ ce qui n'a pas de sens. Donc ζ est obligatoirement positif.

HEMINGSHIRE a établi que si $BaTiO_3$ ne subit pas de contraintes mécaniques extérieures ξ est ≤ 0 . Nous ne considérerons que ce cas.

Après avoir déterminé :

- les valeurs de P qui annulent la fonction A

$$\text{et } \frac{1}{2\lambda} + \frac{\xi}{4} P^2 + \frac{\zeta}{6} P^4 = 0 \quad P = 0$$

- les valeurs de P pour lesquelles A est maximum ou minimum donc qui annulent $\frac{\partial A}{\partial P}$ soit

$$\text{et } \frac{1}{\lambda} + \xi P^2 + \zeta P^4 = 0 \quad P = 0$$

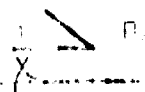
- le signe de A dans les intervalles de P déterminés par les calculs précédents.

On peut tracer le réseau de courbes de la fig. 1 en ne considérant que les valeurs positives de P .

Puisque A et $\frac{\partial A}{\partial P}$ sont nulles pour $P = 0$ toutes ces courbes sont tangentes à l'origine mais leur sens de variation à l'origine dépend du signe

de λ .

.../...

1.1. - DSE $\frac{1}{\chi}$ 

Les courbes sont concaves pour des valeurs de P positives du même ordre et le resteront, quel que soit P, tant qu'elles n'auront pas de point d'inflexion à tangente négative.

Un point d'inflexion se manifeste lorsque $\frac{\partial^2 A}{\partial P^2}$ peut s'annuler c'est-à-dire lorsque

$$\frac{1}{\chi} + 3\xi P^2 + 5\zeta P^4$$

a une solution double. Cela se produit lorsque

$$\frac{1}{\chi} = \frac{9\xi^2}{20\zeta}$$

La tangente au point d'inflexion est horizontale lorsque $\frac{\partial A}{\partial P}$ a une solution double ce qui correspond à

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\xi^2}{4\zeta}$$

Quand $\frac{1}{\chi}$ devient plus petit que cette valeur un second minimum de l'énergie libre A apparaît ; il devient nul lorsque la courbe A fonction de P est tangente à l'axe DP ce qui nécessite que la valeur entre parenthèse de l'expression

$$A = P^2 \left(\frac{1}{2\chi} + \frac{\xi}{4} P^2 + \frac{\zeta}{6} P^4 \right)$$

ait une solution double ; cela se produit pour :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3\xi^2}{16\zeta}$$

Pour cette valeur de $\frac{1}{\chi}$ une polarisation spontanée apparaît, la polarisation pour l'énergie nulle passant brusquement de 0 à celle définie par

$$\frac{1}{\chi} + \frac{\xi}{4} P^2 + \frac{\zeta}{6} P^4 = 0$$

et qui a pour valeur :

$$P_0 = \sqrt{-\frac{\xi}{2\zeta}}$$

$\frac{1}{\chi}$ est fonction de la température absolue T et la valeur P_0 correspond à la polarisation à la température T_0 de transition cubique-quadratique ; c'est la température de CURIE.

On a :

$$0 < \frac{1}{\chi} < \frac{3\xi^2}{4\zeta}$$

Le minimum de la fonction A devient un minimum absolu ; il correspond au centre de potentiel qui définit la position de l'ion Bi^{4+} dans la forme quadratique de BaTiO_3 .

1.2. - Pour $\frac{1}{\chi} = 0$

La relation $\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = \chi$ montre que ϵ devrait être infini, ceci se produirait pour une température $T_0 < T_c$; T_c est la température de catastrophe. La polarisation spontanée P_{s1} à cette température est définie

pour $\frac{\partial A}{\partial P} = 0$ avec $P \neq 0$ et $\frac{1}{\chi} = 0$ c'est-à-dire :

$$\sum P_{B1}^2 + \sum P_{B1}^4 = 0$$

d'où :

$$P_{B1} = \sqrt{-\frac{\zeta}{\xi}}$$

P_{s1} est légèrement plus élevé que P_B .

1.3. - Calcul de ϵ

On a vu que P_B et $\frac{1}{\chi}$ à la température de CURIE T_c sont déterminés par les relations

$$A = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial A}{\partial P} = 0$$

qui conduisent aux valeurs

$$P_B^2 = -\frac{3}{4} \frac{\zeta}{\xi} \quad \chi = \frac{3}{16} \frac{\zeta^2}{\xi}$$

Mais P_B et χ peuvent se déterminer expérimentalement ; ces valeurs permettent alors de calculer ζ et ξ à l'aide de deux relations précédentes ; on en tire

$$\zeta = \frac{3}{P_B^4 \chi} \quad \xi = \frac{4}{P_B^2 \chi}$$

Les facteurs ζ et ξ étant connus ainsi que χ_T pour une température T

dans lequel on peut alors calculer P_T en utilisant les relations

$$\zeta = \frac{3}{P_T^2 \gamma_T} \quad \xi = \frac{1}{P_T^2 \gamma_T}$$

La constante diélectrique ϵ à la température T qui satisfait à la relation

$$\frac{\Delta\pi}{\epsilon - 1} \neq \frac{\Delta\pi}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial P}$$

avec

$$\epsilon = \frac{\partial A}{\partial P}$$

est donné par la relation

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\chi} + 3\xi P^2 + 5\zeta P^4 \right)$$

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs mesurées.

2 - ACTION d'un CHAMP ELECTRIQUE CONTINU.

2.1. - SUR LE VECTEUR POLARISATION RESULTANT.

2.1.1. - Cristal multidomaine.

Cette action peut être mise en évidence sur un cristal multidomaine de BaTiO_3 en examinant une coupe mince en lumière polarisée parallèle les deux faces de la coupe étant en contact avec deux électrodes transparentes en acide sulfurique.

L'examen optique montre l'existence de domaines distincts mais si l'on soumet la préparation à l'action d'un champ électrique continu de l'ordre de 20 à 40 kv/cm la coupe se transforme progressivement en monodomaine presque parfait : les mâcles ont pratiquement disparu. Les domaines à axe optique perpendiculaire à la direction du champ électrique se sont transformés en domaine à axe parallèle au champ ; l'ion Ti^{4+} a par conséquent changé de position d'équilibre et les mailles quadratiques se sont reconstituées dans une direction orthogonale à la première sans changement de volume. Si l'on annule le champ le monodomaine est conservé.

2.1.2. - Polaroisotropie cristalline.

Preparons un échantillon de BaTiO_3 cristallin sur une zone lisse et nous étudierons l'influence d'un champ électrique. Appliquons lui successivement un champ continu E jusqu'à une valeur A (de cisaillement $0A$) de première polarisation (fig. 2). Si à ce moment on annule le champ électrique continu la polarisation résiduelle sera P_0 . Puis laissons le champ E_0 appliqué ; la polarisation augmente en fonction du temps et se stabilise ensuite à une certaine valeur P_1 . Si après stabilisation on annule le champ la polarisation résiduelle P_r est environ 15 fois plus grande que P_0 .

Les axes électriques des monocristaux de l'érouvette ont une distribution irrégulière. Les domaines dont l'axe électrique a la même direction que le champ ne sont pas modifiés par l'application du champ ; ceux dont l'axe électrique est $\frac{\pi}{2}$ de la position précédente subissent pour certaines valeurs de E un brusque changement de l'ion Ti^{4+} qui viendra occuper la position symétrique (à celle du creux de potentiel fig. 1) sans modification des dimensions. Pour les autres domaines, il faut considérer les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ des directions principales optiques du monocristal considéré avec la direction du champ électrique (fig. 3a). Après l'application du champ la position finale des ions Ti^{4+} du domaine considéré sera telle que la projection du vecteur polarisation sur la direction du champ sera maximum et de même sens que lui. L'axe électrique fera avec Oz un angle inférieur à $\frac{\pi}{4}$; ainsi, pour l'exemple choisi, l'ion Ti^{4+} initialement sur Oz aura émigré sur Oy et la projection du vecteur polarisation sur Oz sera (fig. 3b)

$$P_r = P \cos \theta_2$$

Les migrations d'ions s'accompagnent de modifications de dimensions de la maille cristalline à volume constant mais le trièdre de référence reste fixe ; il n'y a pas de rotation.

Ces modifications ne sont pas instantanées et ne commencent à s'effectuer que lorsque la projection du champ appliqué sur l'axe électrique est supérieure à la barrière de potentiel que doit franchir l'ion Ti^{4+} pour occuper sa nouvelle position d'équilibre. Il y a donc intérêt à faire varier le champ électrique très lentement pour que peu de domaines soient modifiés en même temps dans le but d'éviter des contraintes mécaniques brutales pouvant provoquer la rupture électrique de l'échantillon. Ceci explique

d'ailleurs que pour une même famille de compositions. Les courbes de domaines en fonction de la température sont plus élevées pour celles qui ont une température de CURIE inférieure à celle de l'essai.

Si après polinisation on réchauffe le niétre jusqu'à dépasser la température de CURIE, les cristaux deviennent cubiques, les domaines disparaissent ainsi avec la polinisation et, après refroidissement, on retrouve un arrangement désordonné des cristallites multidomaines.

2.2. - SUR LA TEMPÉRATURE DE CURIE.

Reprenons la préparation en lame mince du paragraphe 2.1.1. et examinons la en lumière polarisée parallèle. Chauffons progressivement et lentement la préparation en l'absence de champ électrique : les domaines disparaissent à la température de CURIE que l'on peut ainsi déterminer. Après avoir laissé ainsi refroidir l'échantillon, recommençons la même expérience en appliquant un champ électrique uniforme à l'aide du dispositif déjà utilisé ; la température de disparition des domaines est plus élevée que pour l'essai précédent. Ainsi l'application d'un champ électrique élève la température de CURIE ; cette augmentation peut être de l'ordre d'une dizaine de degrés si l'on utilise des champs intenses.

Pour expliquer cette propriété reprenons la théorie de DEVONSHIRE et traçons le réseau de courbes

$$E = \frac{\partial A}{\partial P} = \zeta P^5 + \xi P^3 + \frac{1}{\lambda} P$$

avec $\xi < 0$ et $\zeta > 0$

On obtient ainsi les courbes de la figure 4 pour $P \geq 0$ dont une seule est tangente à l'origine. Elle correspond à $\frac{1}{\lambda} = 0$ car :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial^2 A}{\partial P^2} = 5 \zeta P^4 + 3 \xi P^2 + \frac{1}{\lambda}$$

doit être égal à zéro pour $P = 0$.

Les maxima et minima correspondent aux points d'inflexion des

combien composantes

$$A = f(\theta)$$

de la fig. 1 où tous les points d'inflexion des courbes F ont pour abscisse

$$P = \sqrt{-\frac{3\xi}{10\gamma}}$$

obtenue pour $\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = 0$ (fig. 4)

Trçons les lieux des maxima et des minima de la fig. 4 dans le plan

$$F \frac{\xi^{\frac{3}{2}}}{(-\xi)^{\frac{5}{2}}} \quad \text{et} \quad \frac{\xi}{\chi \xi^2}$$

(ces nouvelles variables apparaissent dans la fig. 4)

On obtient les courbes de la fig. 5

La valeur de

$$\frac{\xi}{\chi \xi^2} = 0$$

correspond à la température de catastrophe T_0 et les valeurs $\frac{3}{16} = 0,25 = \frac{9}{20}$

correspondent à 10°, 13° et 24° C au-dessus.

L'arc de courbe supérieur indique en ordonnée la valeur

$$E \frac{\xi^{\frac{3}{2}}}{(-\xi)^{\frac{5}{2}}}$$

qui détermine le champ E qu'il est nécessaire d'appliquer au diélectrique pour faire sauter l'ion Ti^{4+} qui est en position stable au centre de la maille cubique dans le creux de potentiel instable de la fig. 4. Ce champ maintient donc une polarisation spontanée au-delà de la température de CURIE. Pour des températures supérieures à celles déterminées par

$$\frac{\xi}{\chi \xi^2} = \frac{9}{20}$$

il n'est pas possible, quel que soit le champ, de maintenir une maille quadratique.

.../..

2.3. - SUR LA COURBE DE POLARISATION.

Tous ces sont à considérer suivant la valeur de la température de CURIE par rapport à la température d'application du champ électrique continu.

2.3.1. - La température de CURIE est supérieure à celle de l'essai (cas à courant alternatif).

Le coefficient monte rapidement dès l'application du champ puis diminue jusqu'à une valeur finale plus basse que la valeur initiale. Les résultats obtenus pour BaTiO_3 à 27°C avec un champ de 330 V/mm sont indiqués fig. 6a.

2.3.2. - La température de CURIE est peu inférieure à celle de l'essai.

ϵ diminue très rapidement dès l'application du champ et se stabilise ensuite très rapidement sous tension continue de 330 V/mm les résultats obtenus sont indiqués fig. 6b.

2.3.3. - La température de CURIE est très inférieure à celle de l'essai.

La composition ayant fait l'objet de l'essai à son point de CURIE à -60°C et un champ continu de 330 V/mm n'a eu que de très faibles répercussions sur la valeur de ϵ les variations notées étant inférieures à 1 % (ordre de grandeur des erreurs de mesure)

2.3.4. - Interprétation des résultats.

Les faits expérimentaux peuvent s'interpréter de la manière suivante :

- dans le premier cas, lorsque la température d'essai est largement inférieure à la température de CURIE la mise sous tension continue de 330 V/mm crée un champ suffisant pour renverser les axes électriques opposés au champ ; la polarisation augmente sous contrainte mécanique sous champ constant et fait croître ϵ proportionnellement à P puisque

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}$$

Ensuite sous l'action du champ les autres domaines se déforment progressivement et les contraintes qui prennent naissance provoquent la diminution de ϵ jusqu'à ce que la

polarisation est atteint son maximum (les compressions font baisser ϵ).

- Dans le second cas, lorsque la température de CURIE est peu inférieure à celle de l'échantillon, un champ continu suffisant fait brusquement sauter les ions Ti^{4+} sur un site instable avec déformation des domaines formés et apparition instantanée de contraintes et ϵ diminue.
- Dans le troisième cas enfin, la température de CURIE étant beaucoup plus basse que l'ambiante, il n'y a plus de domaines ni de possibilité de passer à la variété quadratique sous l'action du champ et son effet est nul.

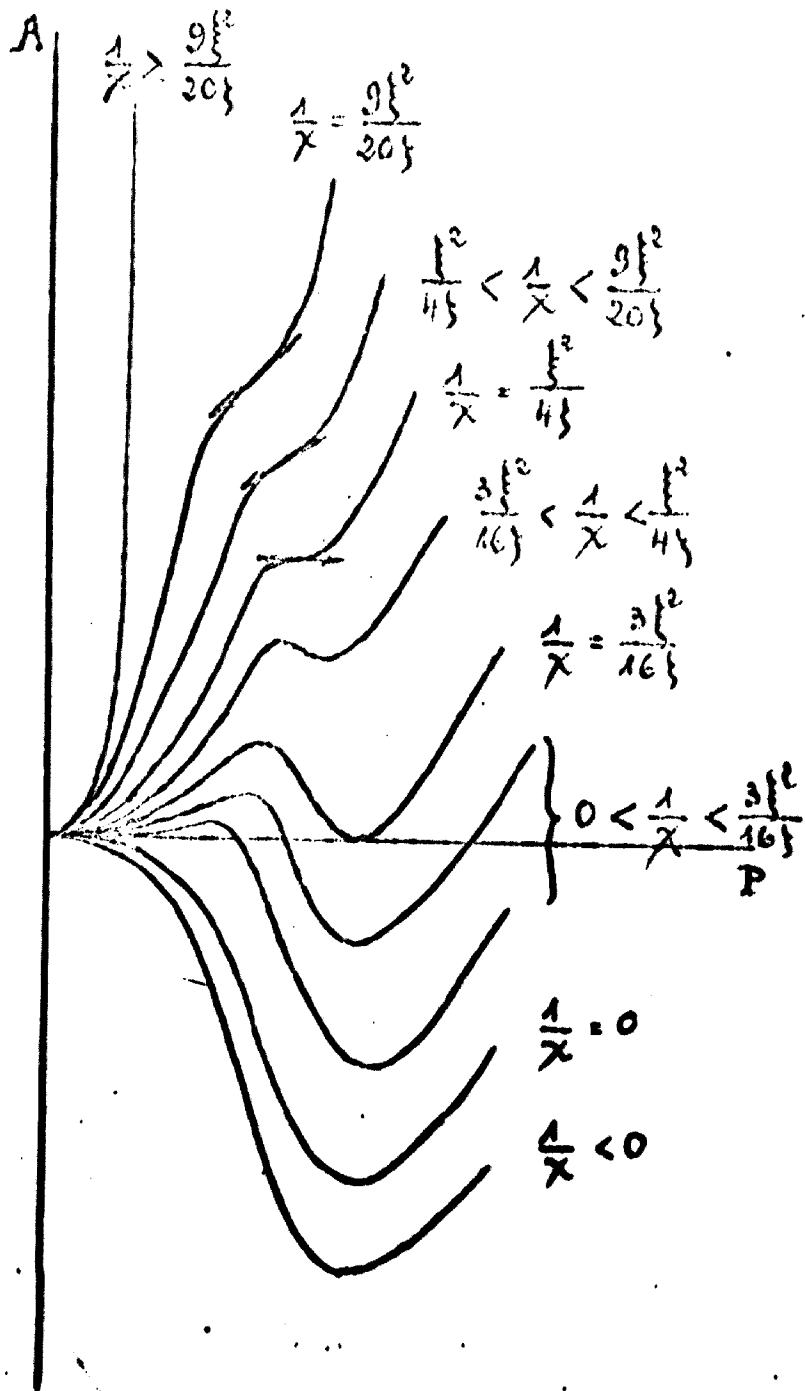


fig. 1

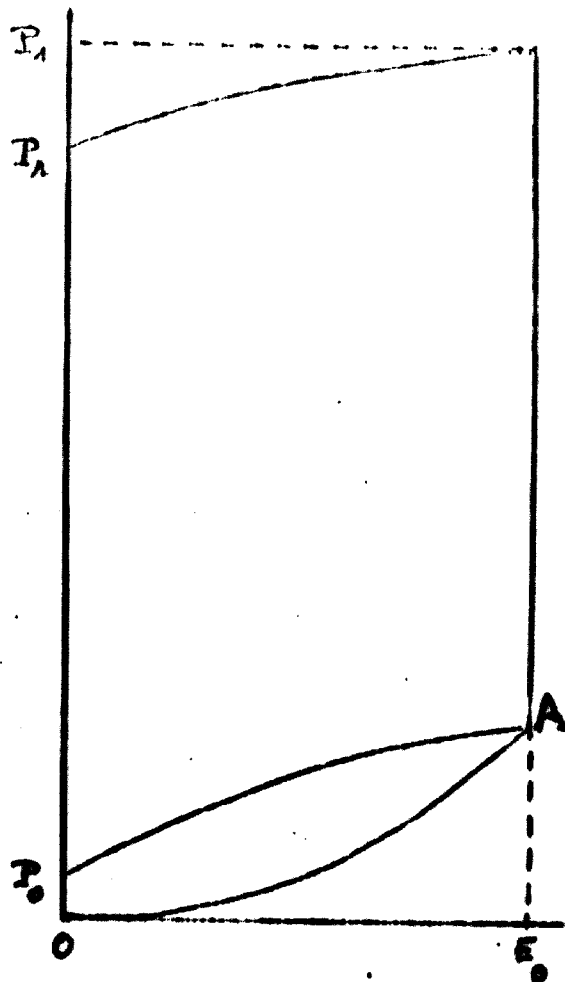


fig. 2

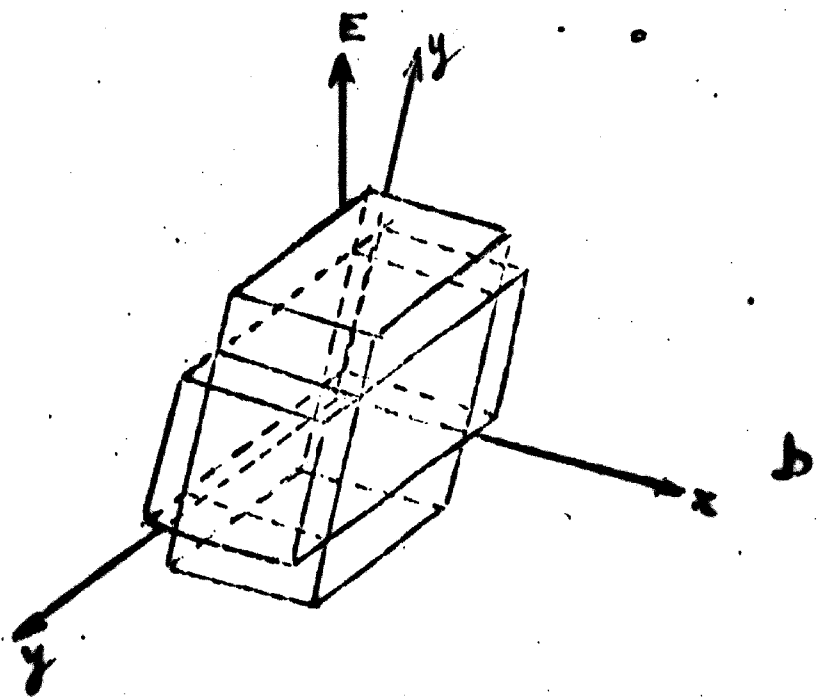
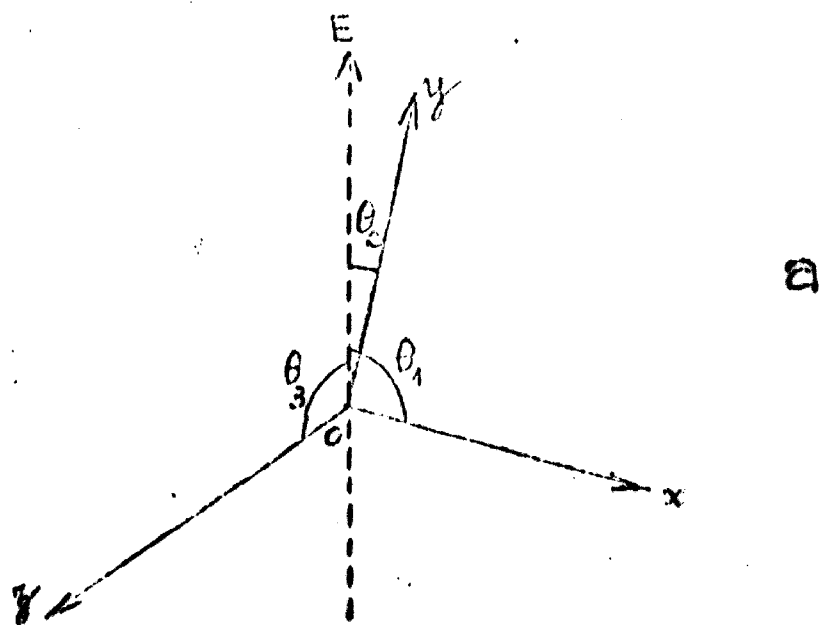


fig. 3

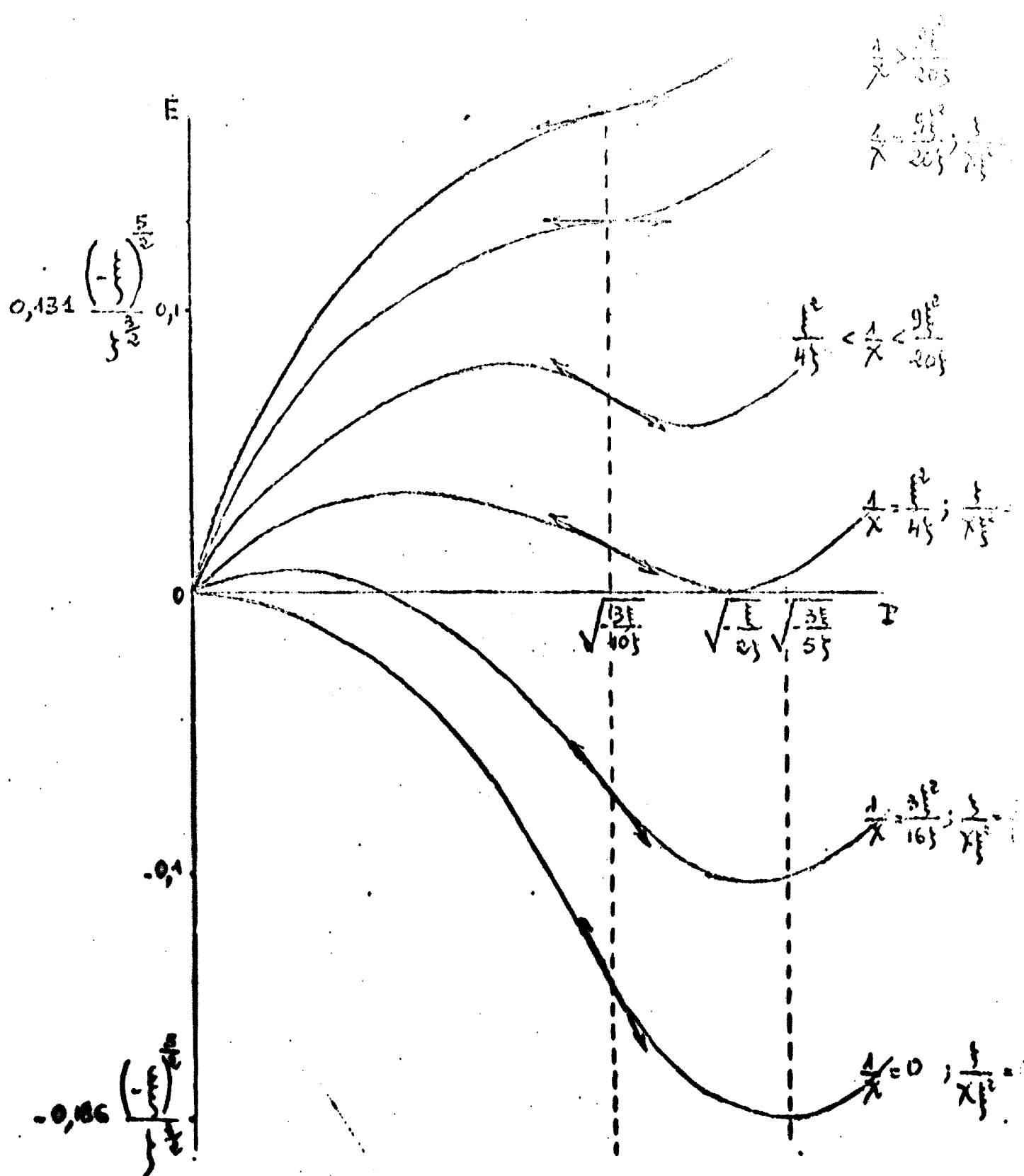


fig. 4

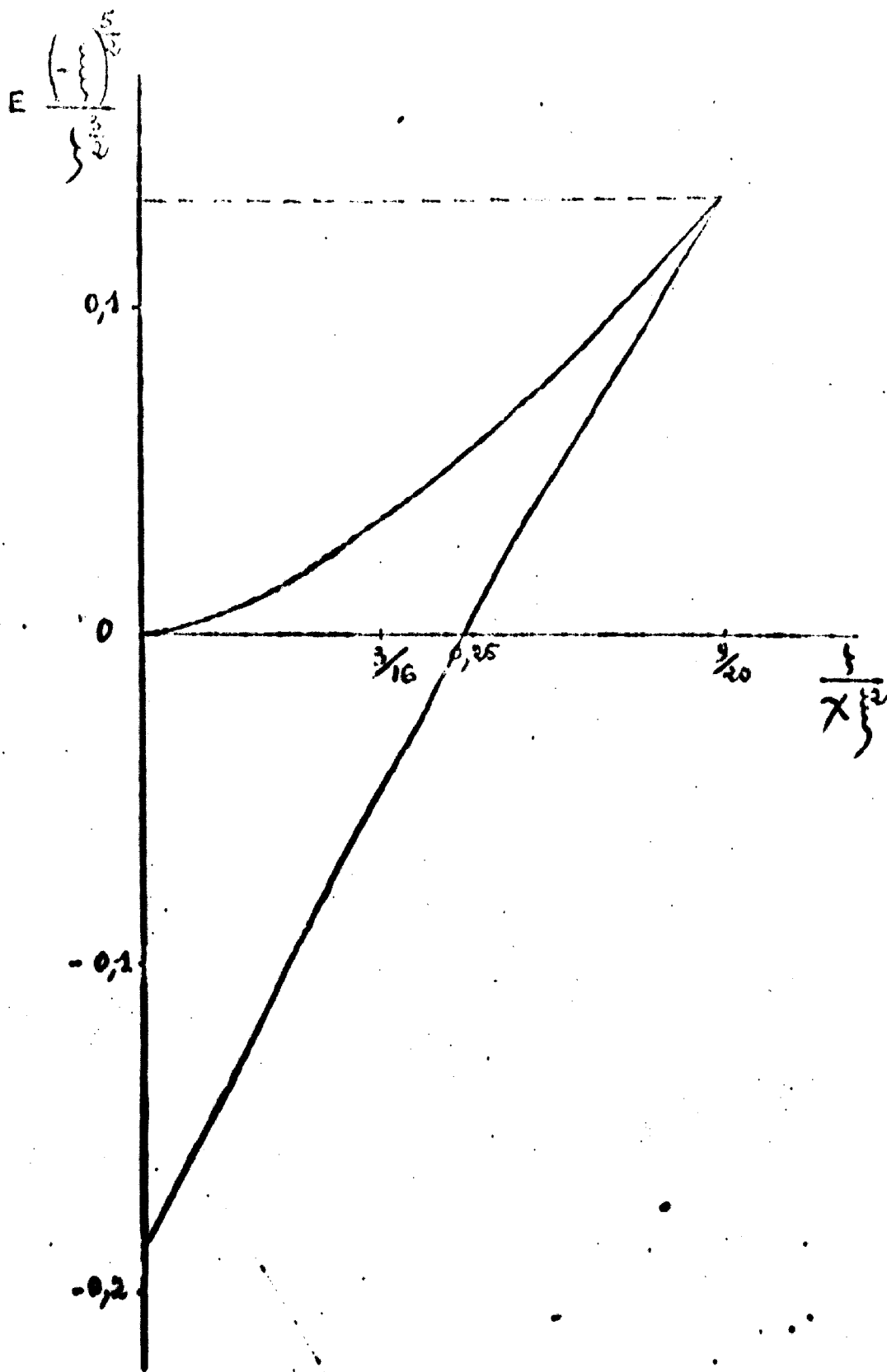
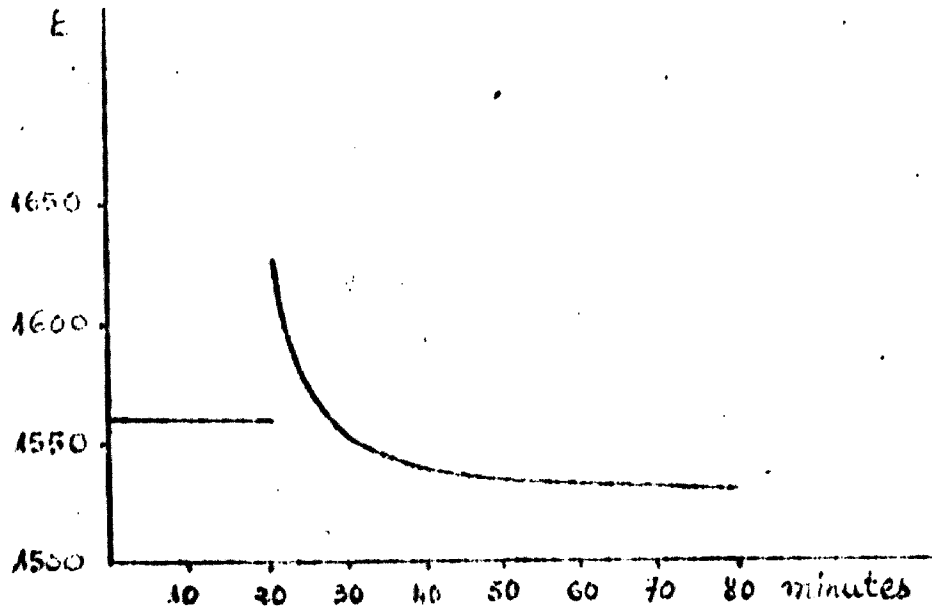
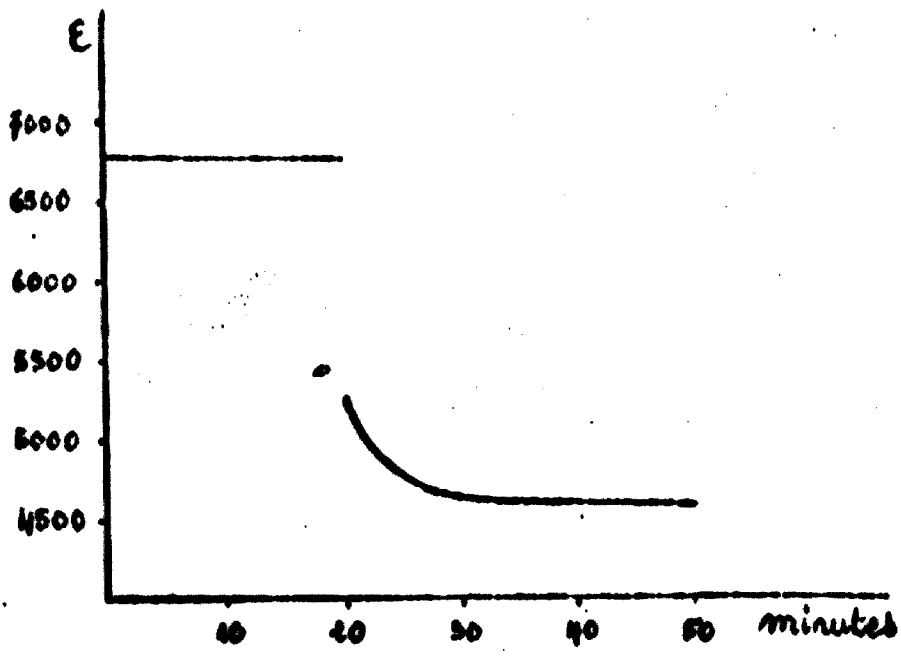


fig. 5



a



b

fig. 6

THERMISTANCES - POSISTANCES

1 - THERMISTANCES (C.T.N.)

1.1. - RESISTIVITE des THERMISTANCES.

Ce sont des résistances semiconductrices à coefficient de température négatif élevé.

La loi classique simplifiée des semiconducteurs lie la résistivité ρ à la température absolue T par la relation :

$$\rho = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1)$$

A et B sont des constantes indépendantes de T. B est homogène à une température et s'exprime en °K ; B est généralement compris entre 2500 et 5000°K.

Le coefficient de température α de la résistivité

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = -\frac{B}{T^2}$$

est négatif et généralement élevé.

Cette loi ne donne pas toujours une très bonne représentation des résultats expérimentaux sur une gamme de températures étendue et on a souvent intérêt à lui substituer la relation

$$\rho = AT^b \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (2)$$

1.1.1. - Influence du signe de b sur les variations de $\rho = f(T)$

Si l'on passe aux logarithmes népériens :

$$\text{Log } \rho = \text{Log } A + b \text{ Log } T + \frac{B}{T}$$

Si l'on pose

$$y = \text{Log } \rho, \quad x = \frac{1}{T}$$

on a :

$$y = \text{Log } A + b \text{Log } \frac{1}{x} + Bx \quad (3)$$

- Si $b = 0$: cas de la relation (1)

$$y_1 = \text{Log } A + Bx \quad (4)$$

qui est représentée par la droite de la figure 1.

- Si $b \neq 0$: c'est le cas de la relation (2)

La courbe qui représente les variations de (3) et la droite (4) se coupent au point défini par $y = y_1$ soit

$$b \text{Log } \frac{1}{x} = 0$$

qui a pour solution

$$x = 1$$

La position de la courbe par rapport à la droite est définie par les valeurs de $y - y_1$ en fonction de x comme indiqué ci-dessous :

- si $b > 0$ on aura pour $0 < x < 1$

$$y - y_1 > 0 \quad \text{d'où } y > y_1$$

- si $b < 0$ on a de la même manière

$$y < y_1$$

1.1.2. - Influence du signe de b sur α

L'inconvénient des résistances dont le coefficient de température α est négatif est qu'il décroît rapidement en valeur

absolus lorsque la température augmente. α tiré de (2) a la valeur

$$\alpha = \frac{b}{T} - \frac{B}{T^2}$$

et peut atteindre - 5 % par ° C.

Examinons l'influence du signe de b sur la décroissance de α lorsque T augmente et pour cela considérons deux compositions 1 et 2 ayant la même valeur de α , α_0 à la température T_0 , la première ayant un facteur b_1 positif, la seconde un facteur b_2 négatif. On a :

$$\alpha_0 = \frac{b_1}{T_0} - \frac{B_1}{T_0^2} = \frac{b_2}{T_0} - \frac{B_2}{T_0^2}$$

d'où :

$$(b_1 - b_2) T_0 = B_1 - B_2$$

Pour une même température T les coefficients de température des deux compositions sont donnés par les relations

$$\alpha_1 = \frac{b_1}{T} - \frac{B_1}{T^2}$$

$$\alpha_2 = \frac{b_2}{T} - \frac{B_2}{T^2}$$

qui conduisent à

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (b_1 - b_2) \frac{T_0 - T}{T^2}$$

Puisque, par hypothèse, b_2 est négatif $\alpha_1 - \alpha_2$ a le signe de $T - T_0$

- si $T > T_0$, $\alpha_1 - \alpha_2$ sera positif ce qui veut dire que α_2 est plus négatif que α_1 (puisque α est négatif) ; la variation $\alpha_0 - \alpha_2$ aura été plus faible que la variation de $\alpha_0 - \alpha_1$.

.../...

- Si $T < T_0$, $\alpha_2 - \alpha_1$ sera positif et α_1 sera plus négatif que α_2 ; la variation de $\alpha_2 - \alpha_0$ aura été plus faible que celle de $\alpha_1 - \alpha_0$.

Ce qui précède montre que les thermistances dont le facteur correctif b est négatif auront des variations $\alpha' = f(T)$ plus réduites que les autres.

Le coefficient b est en général compris entre 0 et 1 sauf pour les thermistances à base d'oxyde de manganèse et de nickel ou d'oxyde de manganèse de nickel et de cobalt ou d'oxyde de manganèse, de nickel, de chrome pour lesquels les b peuvent atteindre la valeur - 5 % par ° C ce qui justifie leur intérêt.

Les thermistances les plus utilisées ont la structure spinelle et il est essentiel, avant de passer à l'étude de réalisation des thermistances, de définir cette structure et ses propriétés.

1.2. - CERMIFIQUES d'OXYDES de STRUCTURE SPINELLE.

La semiconductibilité n'est possible selon la loi de VERWEY que si des ions métalliques d'un même élément dans des états d'ionisation différents de une unité occupent dans la structure des sites cristallographiques équivalents; il est possible d'atteindre ce résultat en créant des défauts physiques tels que lacunes ou interstitiels, ou des défauts chimiques dans le cas de l'induction de valence.

Certains cristaux sont semiconducteurs même en l'absence de défauts physiques ou chimiques volontaires et le principal d'entre eux est la magnétite Fe_3O_4 dont la structure est le type spinelle définie par la spinelle $Mg Al_2O_4$. Les composés qui ont cette structure ont la formule

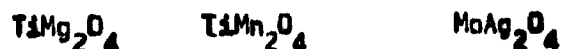


avec tels souvent

A élément bivalent

B élément trivalent

Ces états d'ionisation ne sont pas une nécessité ; la seule nécessité est que la molécule soit neutre, c'est-à-dire valence de A plus deux fois valence de B égale 8. C'est ainsi que les composés



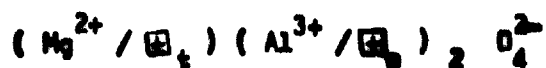
ont la structure spinelle.

Dans le cas de la magnétite A est Fe bivalent et B est Fe trivalent Fe_3O_4 pouvant s'inscrire FeO , Fe_2O_3 .

Tous les spinelles cristallisent dans la forme a_0 du système cubique : ce sont des octaèdres réguliers sans superposition d'une autre forme simple.

1.2.1. - Structure spinelle normale.

Le type de cette structure est celle du spinelle $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$; c'est une structure cubique à faces centrées ; les cations Al^{3+} occupent des cavités octaédriques et les cations Mg^{2+} des cavités tétraédriques. La notation de REES est la suivante.



On remarque qu'il y a deux fois plus d'ions dans les sites octaédriques que dans les sites tétraédriques bien que ces derniers soient deux fois plus nombreux que les premiers.

La structure du spinelle est indiquée fig. 2 ; les fractions qui affectent les ions représentent leur niveau dans la maille, l'unité étant la hauteur de la maille. L'ensemble comprend 32 anions O^{2-} et correspond à huit molécules.

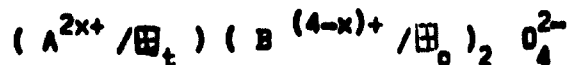
Constatons que l'empilement des ions est cubique à faces centrées. Pour cela considérons les deux parties hachurées de la fig. 2 chacune est un cube de côté $\frac{1}{2}$. Sur le carré défini par le niveau $\frac{1}{8}$ il y a un ion oxygène à chaque sommet et un au croisement des diagonales ; au niveau $\frac{5}{8}$ les ions oxygène se projettent au milieu des cotés du carré ; au niveau $\frac{3}{8}$ la disposition est identique à celle du niveau $\frac{7}{8}$. En figurant cela dans l'espace on obtient

bien un cube à faces centrées.

L'essentiel de la structure spinelle normale est que les cations A occupent des sites tétraédriques à coordinnence 4 et les cations B des sites octaédriques à coordinnence 6. Ces cavités sont bien visibles sur la fig. 2. Par exemple l'ensemble des ions oxygène $3/8 \quad 3/8 \quad 1/8 \quad 1/8$ les deux premiers étant situés sur une droite orthogonale à celle qui joint les deux autres constitue une cavité tétraédrique et au centre de certaines d'entre elles est logé un ion Mg^{2+} au niveau $1/4$; de même l'ensemble des ions $O^{2-} \quad 3/8 \quad 3/8 \quad 3/8$ disposés aux sommets d'un carré et les ions O^{2-} situés respectivement au centre de ce carré mais au niveau $1/8$ et $5/8$ constituent une cavité octaédrique et au centre de certaines d'entre elles est logé un ion Al^{3+} .

De plus pour maintenir la neutralité électrostatique du réseau et en application de la règle de la valence électrostatique chaque ion oxygène doit être relié à un ion Mg^{2+} et à trois ions Al^{3+} ; c'est bien ce qui est mis en évidence par la figure 2.

La notation générale de REES des spinelles normales est :



avec $x = 1, 2$ ou 3 . En effet, la somme des états d'ionisation des cations est égale à 8 ; ceci entraîne que l'état d'ionisation de B qui doit être différent de zéro doit être inférieur à 4 ; il sera par conséquent $4 - x$ avec $x = 1, 2$ ou 3 . On voit donc que l'état d'ionisation de A est obligatoirement pair et égal à 2, 4 ou 6 auxquels correspondront pour B les états d'ionisation respectifs 3, 2 ou 1.

Les divers états d'ionisation possibles ne modifient pas la structure mais modifient son caractère et probablement aussi certaines de ses propriétés car :

- dans le premier cas les valences électrostatiques sont respectivement $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$ donc plus petites que $z/2 = 1$ (z charge de l'anion O^{2-}) et la structure est isodesmique.
- dans le second cas elles valent respectivement 1 et $1/3$ et la structure est mésodesmique.

.../..

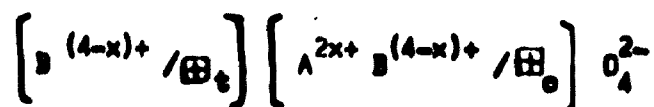
- dans le troisième cas la structure est unisodémique car la valence électrostatique de la liaison A - O est égale à 3/2 ; la cavité tétraédrique munie de son cation central A jouera un rôle particulier dans la structure.

On remarque sur la fig. 2 que tous les ions O^{2-} sont situés sur les plans 111 ou $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$; etc ... ce qui est conforme avec l'existence de la forme simple a_1 de la notation de LEVY-HAUÏY.

1.2.2. - Structure spinelle inverse.

Le type de cette structure est celle de la magnétite. L'arrangement des cations est différent de celui de la structure normale ; la moitié des ions B occupe des cavités tétraédriques, l'autre moitié et les ions A des cavités octaédriques (fig. 3).

La notation générale de REES des spinelles inverses est



et l'on voit que la formule chimique d'un spinelle inverse doit être $BABO_4$ et non AB_2O_4 qui doit être réservée aux spinelles normaux.

Dans la structure spinelle inverse les cations A ont la coordinence 6 et les cations B la coordinence 4 pour la moitié et 6 pour l'autre moitié. Cette structure est très complexe car la moitié des ions oxygène sont chacun reliés à deux ions A et un ion B des cavités octaédriques les ions oxygène de l'autre moitié étant chacun reliés à un ion A et deux ions B de ces mêmes cavités ; de plus chaque ion O^{2-} est reliés à un ion B des cavités tétraédriques. Ce groupement assure la neutralité électrique du réseau.

1.2.3. - Structure spinelle mixte.

Les spinelles mixtes sont des solutions solides de spinelles normaux et inverse ; ils seront caractérisés par le fait que les ions de type A et de type B occuperont les deux sortes de cavités tétraédriques et octaédriques.

1.3. - SEMICONDUCTIBILITE DANS les CERAMIQUES d'OXYDES de STRUCTURE SPINELLE ; CONDITIONS d'EXISTENCE.

Ces conditions sont évidentes en appliquant les lois de VERWEY. Il faut :

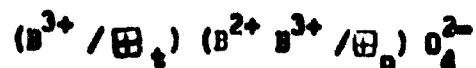
- qu'un cation d'un même élément se présente dans des états d'ionisation différents d'où $A = B$ (métal de transition)
- que les états d'ionisation diffèrent entre eux de une unité d'où :

$$2x - (4 - x) = - 1$$

ce qui conduit à la solution unique $x = 1$. Les états d'ionisation $2x$ et $4 - x$ auront par suite les valeurs 2 et 3.

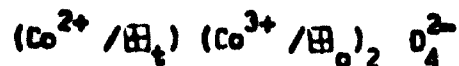
- que les sites cristallographiques occupés par les cations dont les valences sont obligatoirement 2 et 3 soient équivalents ce qui entraîne l'impossibilité d'existence de semiconductibilité dans les spinelles normaux des métaux de transition.

La notation de REES des spinelles semiconducteurs sera :



1.3.1. - Exemple.

- L'oxyde de cobalt Co_3O_4 a une structure de spinelle normal



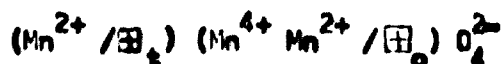
Les ions Co^{2+} et Co^{3+} se trouvent dans des sites cristallographiques différents la résistivité de Co_3O_4 sera élevée.

- La magnétite Fe_3O_4 a une structure de spinelle inversée



Les ions ferreux et ferriques sont régulièrement alternés dans des sites cristallographiques identiques et rapprochés (sites octaédriques) ce qui explique la résistivité exceptionnellement basse de cet oxyde (inférieure à 10^{-12} ohm/cm).

- La hausmanite Mn_3O_4 a la structure d'un spinelle inverse légèrement déformée par allongement de l'un des trois $\sqrt{2}a$ du cube ; elle est quadrotique et l'on retrouve dans sa structure des cavités tétraédriques et octaédriques légèrement déformées. Sa notation est (en principe)



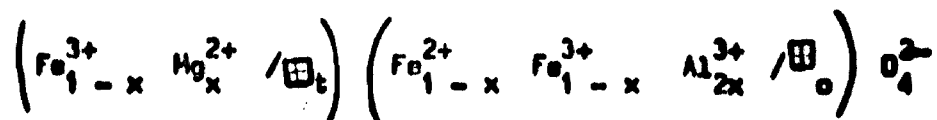
Les sites octaédriques sont occupés par des cations d'un même élément dont les états d'ionisation diffèrent de deux unités et la semiconductibilité n'apparaît pas.

1.3.2. - Diminution de la semiconductibilité de la magnétite.

Si l'on réalise des solutions solides de magnétite et d'un spinelle normal tel que $MgAl_2O_4$ par exemple on réalise un spinelle mixte ; si la solution solide est constituée par le mélange



la notation de REES du composé formé sera la suivante :



Les distances interioniques entre les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} des cavités octaédriques sont augmentées par la dilution produite par les ions Al^{3+} occupant ces cavités ; de plus le nombre des sites octaédriques occupés en nombre égal par les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est diminué par cette dilution. Ces deux faits concourent à une augmentation de la résistivité de la solution solide formée par rapport à celle de la magnétite.

1.4 - STRUCTURE de l'HÉMATITE γ (et de l'ALUMINE δ)

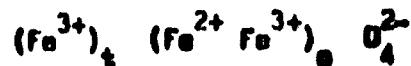
L'hématite est Fe_2O_3 . Normalement préparée elle possède la structure du corindon $Al_2O_3 \alpha$; si elle est préparée par oxydation ménagée de Fe_3O_4 on obtient $Fe_2O_3 \gamma$ isomorphe de $Al_2O_3 \delta$ dont la structure

est très différente du corindon:

La maille cristalline de $Fe_2O_3 \gamma$ est constituée comme celle des spinelles de 32 ions oxygènes le remplissage étant c.f.c. ; elle comporte $32/3 = 10 \frac{2}{3}$ molécules. Les cations Fe^{3+} au nombre de $2 \times 32/3 = 21 \frac{1}{3}$ sont disposés sur les 24 sites cationiques occupés dans la maille spinelle ; la structure hématite γ est une structure spinelle imparfaite comportant $2 \frac{2}{3}$ lacunes par maille soit 8 lacunes pour trois mailles.

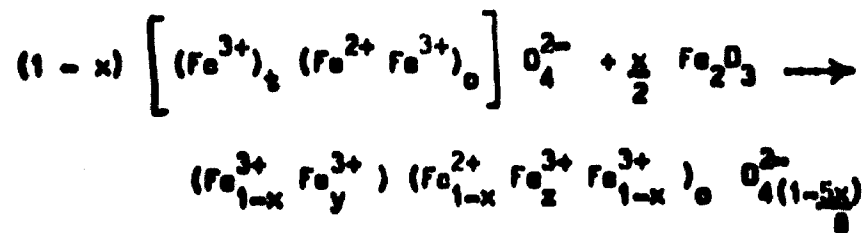
Ceci explique que Fe_2O_3 passe facilement en solution solide en toutes proportions dans les spinelles ainsi d'ailleurs que Al_2O_3 .

Précisons la structure de l'hématite γ . Pour cela substituons des ions Fe^{3+} aux ions Fe^{2+} occupent les cavités octaédriques de la magnétite.



écrite en notation de REES simplifiée.

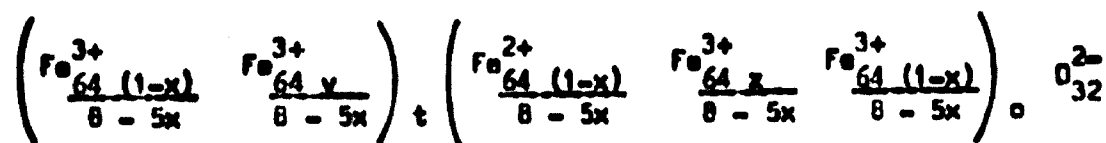
Ecrivons la réaction sans fixer formellement la position dans les différents sites des ions Fe^{3+} issus de Fe_2O_3 .



dans laquelle

$$y + z = x$$

Ramené à une maille cristalline soit 32 oxygènes le second membre devient :



Pour maintenir la neutralité électrique du réseau il faut que le

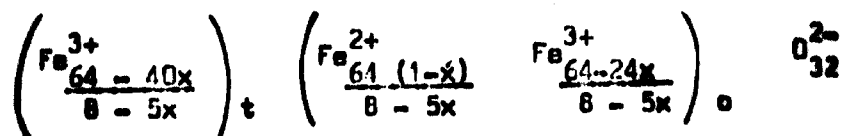
nombre total de charges positives soit égal à 64 et que la répartition de ces charges dans les deux sortes de sites cristallographiques soit la même que dans la magnétite soit 24 pour les sites tétraédriques et 40 pour les octaédriques. On a donc :

$$\frac{3 \times 64 (1-x)}{8-5x} + \frac{3 \times 64 y}{8-5x} = 24$$

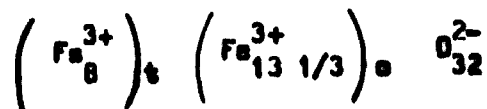
qui conduit aux valeurs

$$y = \frac{3x}{8} \quad , \quad z = \frac{5x}{8}$$

La formule de la maille cristalline sera finalement :



Lorsque la substitution est complète x est égal à 1 et l'on obtient la formule de la maille cristalline de l'hématite γ .



qui montre que les 2 2/3 lacunes se sont produites dans les sites octaédriques ce qui est en accord avec les conclusions de G.W. Van OOSTERHAUT et de C.J.M. ROOIJMANS (1958)

Pour l'hématite γ les valences électrostatiques sont 3/4 pour les sites tétraédriques et 1/2 pour les sites octaédriques ; chaque atome d'oxygène sera donc relié à deux ions Fe^{3+} des sites tétraédriques et à un ion Fe^{3+} des sites octaédriques.

1.5. - DIVERSES SORTES de THERMISTANCES.

1.5.1. - Thermistances à base d'oxyde de vanadium.

$\text{V}_2 \text{O}_5$ se réduit sous atmosphère d'hydrogène en $\text{V}_2 \text{O}_3$ qui est l'oxyde le plus conducteur connu à la température ambiante. Des solutions solides $\text{V}_2 \text{O}_3$ et $\text{Al}_2 \text{O}_3$ sont possibles jusqu'à 10 % de $\text{V}_2 \text{O}_3$ et l'on peut

ainsi régler la conductibilité. Un vieillissement à 200° est presque sans effet.

1.8.2. - Thermistances à base de magnétite.

Les raisons de la semiconductibilité de la magnétite ont été indiquées ; bien que sa résistivité soit environ mille fois plus élevée que celle du fer elle est encore trop forte pour être directement utilisable. On diminue sa conductibilité en formant des solutions solides de Fe_3O_4 avec des spinelles isolants tels que $Mg Al_2O_4$ ou $Mg Cr_2O_4$.

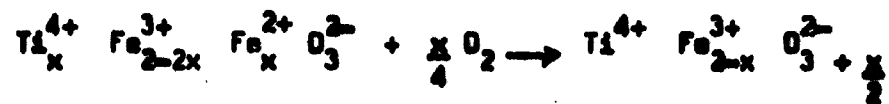
La présence de Fe_3O_4 rend la fabrication de ces thermistances délicates ; elles sont très sensibles à la température, à la durée et à l'atmosphère de cuisson par suite de la formation d'hématite γ suivant la réaction.



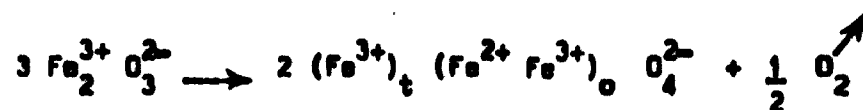
1.8.3. - Thermistances à base d'hématite.

L'hématite n'est pas semiconductrice ainsi que l'indique sa formule. Elle est rendue semiconductrice par induction de valence ; TiO_2 est généralement utilisé dans ce but ; la présence de cations Ti^{4+} entraîne le passage de cations Fe^{3+} à l'état Fe^{2+} .

Pour ces matériaux b est sensiblement nul. Ils sont difficilement reproductibles car il y a formation d'une couche oxydée isolante autour de chaque grain suivant la réaction

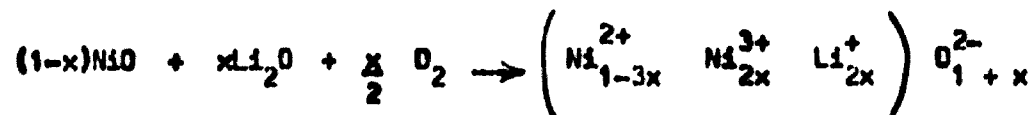


Si la température de frittage est trop élevée il apparaît en plus une seconde phase cubique magnétique ; il y a donc formation de magnétite Fe_3O_4 par dissociation thermique irréversible de l'hématite :



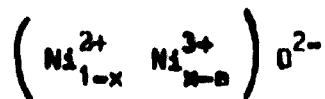
1.5.4. - Thermistances à base de NiO.

On a vu qu'il était possible de régler la semiconductibilité de NiO par induction de valence de Li₂O suivant la réaction



et chaque ion Li⁺ intégré au réseau oblige un ion Ni²⁺ à passer à l'état Ni³⁺ et la semiconductibilité de type p de NiO augmente.

Mais si l'on trace la courbe de la conductibilité de NiO en fonction de x on constate qu'elle diminue puis qu'elle augmente ensuite rapidement pour des valeurs de x supérieures à 0,2 %. Cette anomalie est due au fait que NiO est toujours lacunaire et que sa formule est en réalité



avec *a* lacunes dans les sites cationiques. Au début les Li⁺ viennent occuper les vacances cationiques de NiO de sorte que pour chaque vacance remplie il disparaît un Ni³⁺ et la conductibilité décroît. Lorsque toutes les vacances accessibles sont garnies Li₂O s'incorpore au réseau : à chaque Li⁺ ajouté correspond un Ni³⁺ créé et la conductibilité croît. Le minimum de conduction est appelé "point d'inversion de NiO".

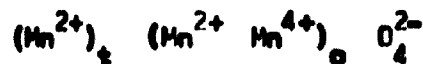
1.5.5. - Thermistances à base d'oxydes de manganèse de nickel et de cobalt.

Ce sont les plus importantes et elles méritent de faire l'objet d'un paragraphe distinct.

1.6. - THERMISTANCES A BASE d'OXYDES de MANGANESE de NICKEL et de COBALT.

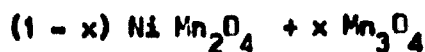
1.6.1. - Schéma de formation.

Le schéma le plus simple est de considérer que la conductivité de ces composés est due à la présence simultanée en des sites cristallographiques d'ions Ni²⁺ et Ni³⁺ ou Co²⁺ et Co³⁺ ; l'oxyde de manganèse se trouve très probablement sous forme de hausmannite Mn₃O₄ quadratique (structure spinelle déformée) :



.../..

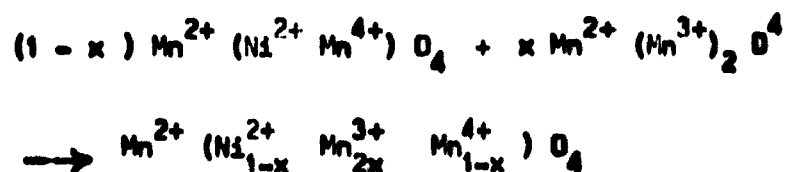
qui n'est pas semiconductrice et partie engagée dans des combinaisons type spinelle cubique telles que $Ni Mn_2O_4$ et $CoMn_2O_4$ Mn_3O_4 et ces composés forment des solutions solides telles que :



qui provoqueront une diminution des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} ou Co^{2+} et Co^{3+} ; ceci explique la semiconductibilité de type p de ces composés ainsi que leur forte résistivité (de l'ordre de 50 000 à 100 000 w.cm)

Ce schéma est très simplifié car on constate en réalité que la semiconductibilité obtenue est du type n pour $x \leq 0,46$ et du type p pour $x > 0,46$.

Pour $x > 0,46$ la semiconductibilité peut être expliquée par le schéma précédent mais pour $x \leq 0,46$ on doit admettre la présence simultanée dans des sites équivalents d'ions Mn^{4+} et Mn^{3+} selon la réaction (possible mais pas certains)



Cette relation suppose :

- d'une part que le manganite de nickel s'écrit $Mn^{2+} (Ni^{2+} Mn^{4+}) O_4$ et non $Mn^{3+} (Ni^{2+} Mn^{3+}) O_4$; les auteurs ne sont pas d'accord sur ce point.
- d'autre part que le hausmannite a pour formule $(Mn^{2+})_4 (Mn^{3+} Mn^{3+})_2 O_4$ et non $(Mn^{2+})_4 (Mn^{2+} Mn^{4+})_2 O_4$ ce qui est possible.

La semiconductibilité de ces thermistances est maximum pour $x = 0,5$ et elles ont la symétrie cubique pour $x \leq 0,42$ et quadratique pour $x > 0,42$.

L'intérêt de ces thermistances est double :

- la valeur négative du coefficient b qui limite les variations de α

lorsque la température varie α est de l'ordre de - 5 % par °C à 25° C et est encore de - 2,9 % par ° C à 150° C ;

- l'effet de peau peu marqué comme il a été indiqué dans l'étude des structures granulaires à couche superficielle.

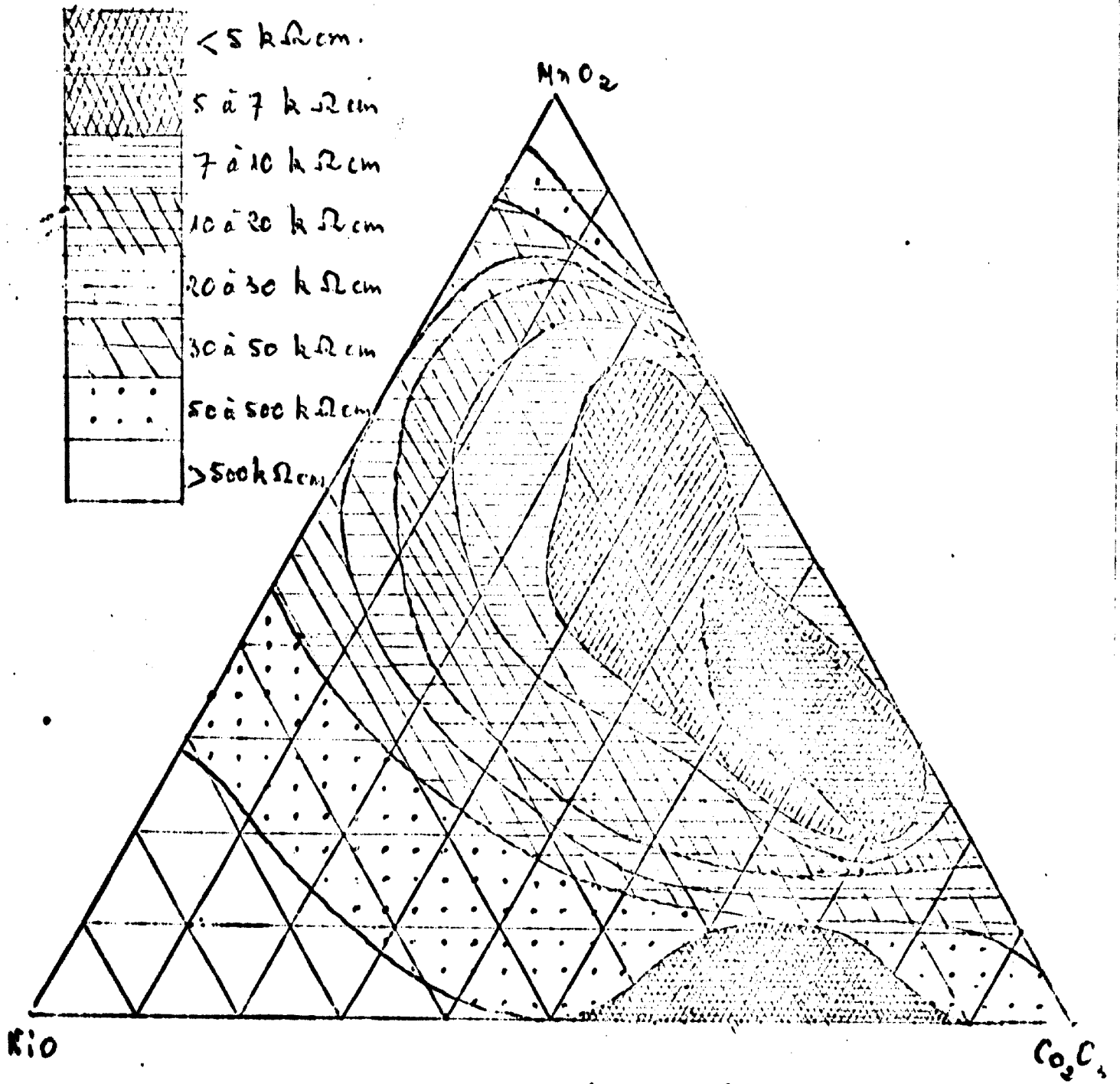
1.6.2. - Réalisation pratique.

1.6.2.1. - Diagramme $MnO_2 - NiO - Co_2O_3$.

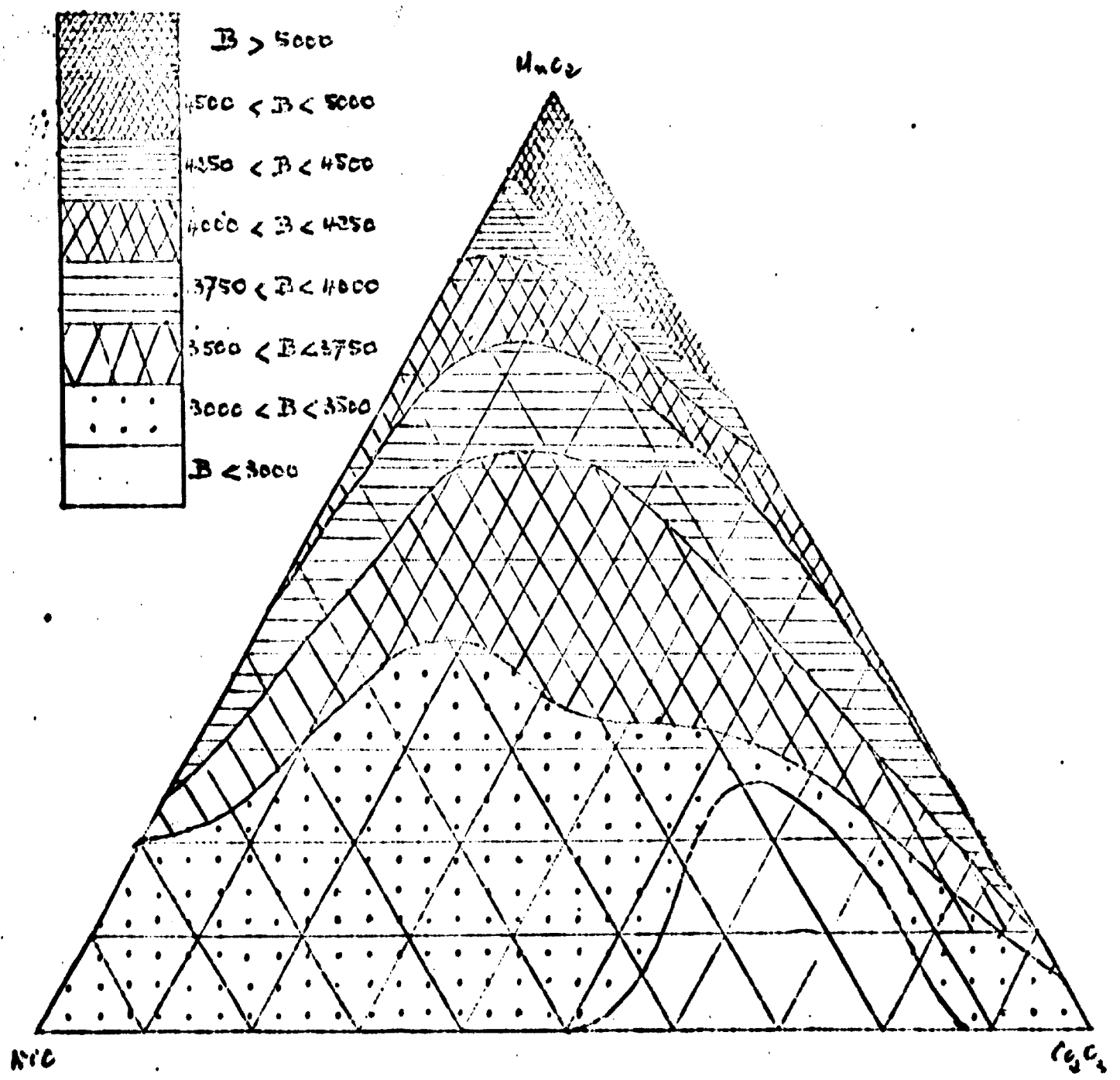
MnO_2 est tout simplement la pyrolusite à 82-85 % de MnO_2 . Du fait de son impureté il y a intérêt à ce que le lot soit homogénéisé dans des mélangeurs à sec pour que les caractéristiques des compositions réalisées soient les mêmes au cours de l'utilisation du lot de matières.

Il est indispensable de tracer la carte des ρ et des B du diagramme triangulaire (pages suivantes) pour savoir déplacer le point représentatif dans le diagramme lorsque un nouveau lot de MnO_2 ne donne pas les mêmes résultats que le précédent.

On peut modifier la résistivité et le coefficient B plus aisément par l'ajout de CuO et/ou de kaolin dans une composition déterminée. Il est possible de tracer des abaques des résultats obtenus tel par exemple celui qui est donné et qui concerne la composition de base:



Carte des résistivités



carte des B

60 % MnO_2 40 % Co_2O_3

(voir abaque page suivante)

Ces compositions mises en étuve 8 jours à 150° C présentent des dérives qui permettent de tirer les conclusions pratiques suivantes :

- sans NiO l'instabilité est faible ; l'ajout de CuO est presque sans effet mais ces compositions sont difficiles à fritter.
- sans Co_2O_3 les compositions sont très instables avec un ajout de CuO ; sans CuO les compositions sont utilisables.
- l'instabilité en fonction de CuO croit avec le taux de NiO.

En règle générale, pour obtenir une composition stable, il faut :

- utiliser le moins possible de CuO
- utiliser le moins possible de NiO
- utiliser le plus possible de Co_2O_3

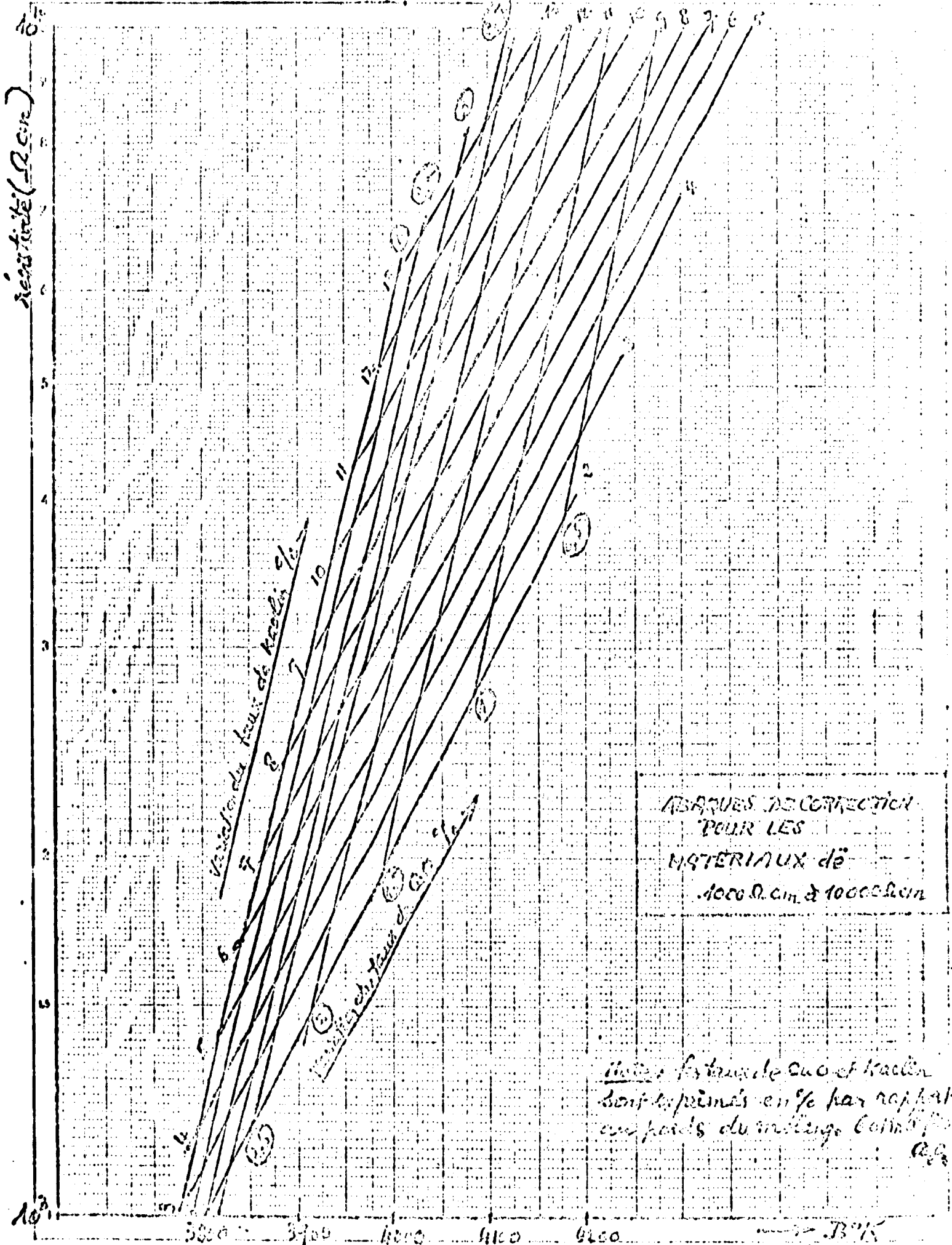
Il faut également remarquer que l'équilibre de la décomposition thermique de MnO_2 est déplacé vers les basses températures ; les liants brûlent en milieu d'oxygène naissant et il en résulte une élévation brutale de la température et il peut y avoir rupture des thermistances qui ont des dimensions assez grandes telles que les thermistances bâtonnets. Il est indispensable de limiter l'ajout des liants organiques pour éviter ce défaut.

1.6.2.2. - Diagramme Mn_3O_4 - NiO - Co_2O_3

Ce diagramme présente de nombreux avantages par rapport au précédent.

- Il n'y a plus de dissociation thermique et les éclatements à la cuisson n'existent plus
- Le retrait est plus faible de 2 à 3 %
- Ces compositions respectent parfaitement la loi simplifiée des variations de ρ en fonction de la température et B est indépendant

.../..



de la température

- l'effet VDR est peu marqué
- les résistivités obtenues sont plus faibles.

1.6.3. - Remarques.

Le schéma de formation du paragraphe 1.6.1. montre le principe de dilution de la phase semiconductrice avec une phase isolante toutes deux ayant une structure spinelle composés des mêmes éléments.

Il serait également possible, pour une composition de base donnée, d'assurer une dilution supplémentaire non par du kaolin mais par un spinelle normal en utilisant le principe indiqué au paragraphe 1.3.2.

2 - RESISTANCES C.T.P.

Le principe de réalisation des résistances a été évoqué au paragraphe 4.2. du chapitre "Physicochimie des diélectriques céramiques du type 2" et utilise la semiconductibilité par induction de valence dont le mécanisme a été indiqué au paragraphe 2 du chapitre "Semiconductibilité dans les céramiques d'oxydes des métaux de transition".

La résistivité décroît dans les phases rhomboédrique, orthorhombique, quadratique, cubique du BaTiO₃ dopé mais elle présente une variation positive, brusque et importante, dans la transformation quadratique-cubique sur une cinquantaine de degrés environ.

La variation positive importante de ρ au voisinage de la température de CURIE est mise à profit pour la fabrication de résistances à fort coefficient de température positif. La figure 4 montre que la quantité de l'élément dopant doit être judicieusement choisie pour obtenir le coefficient de température positif maximum (ici 0,2 % d'oxyde de samarium). Comme l'on sait déplacer le point de CURIE à volonté on peut par conséquent déterminer la formule de base pour obtenir le coefficient de température positif dans la plage de température désirée.

Chaque point de ce court résumé mérite d'être approfondi.

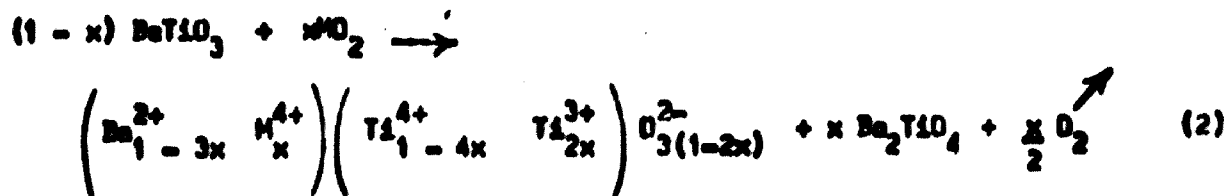
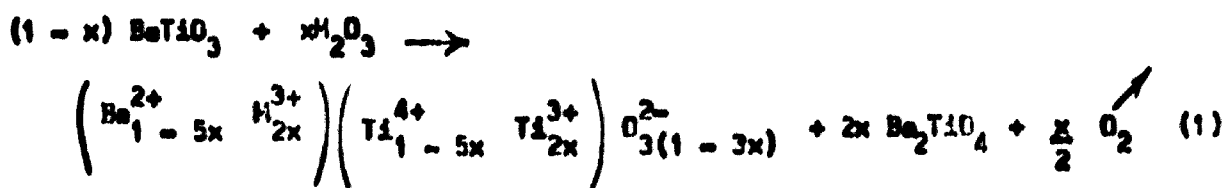
2.1. - PRINCIPE.

Il sera présenté sous une forme légèrement différente de celle utilisée dans l'étude physicochimique des diélectriques céramiques du type 2 de manière à faire apparaître les nouveaux composés formés à partir des ions exclus du réseau cristallin de BaTiO₃. On sait que la semiconductibilité par induction de valence est produite par de faibles quantités d'ions introduits dans le réseau de BaTiO₃ ; ces ions doivent avoir :

.../..

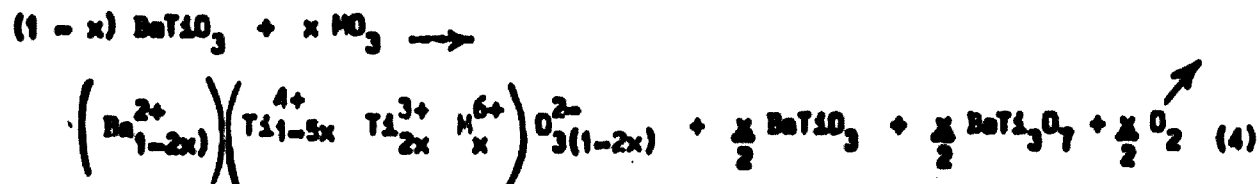
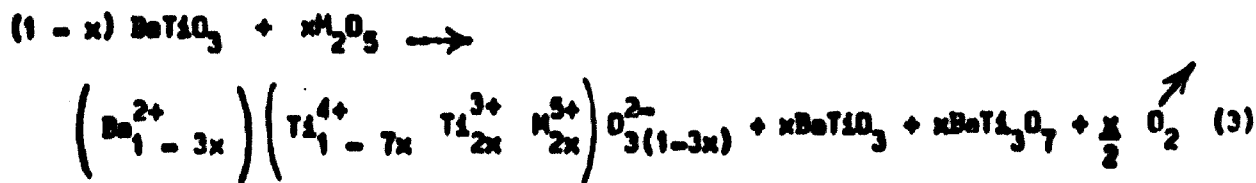
- une valence supérieure à 2 si les substitutions sont faites dans les sites Ba^{2+}
- une valence supérieure à 4 si elles se produisent dans les sites Ti^{4+}

Le schéma des réductions produites peut être représenté par les relations suivantes :



dans le cas de substitutions d'ions Ba^{2+} par des ions M^{3+} ou M^{4+}

Si les substitutions ont lieu dans les sites de Ti^{4+} on peut avoir :



par substitution de Ti^{4+} par M^{5+} ou M^{6+} .

L'écriture des deuxièmes membres des relations (3) et (4) tient compte du fait que $2 BaTi_2O_5$ doit se décomposer en $BaTiO_3 + BaTi_3O_7$ conformément au diagramme d'équilibre $BaO - TiO_2$.

En réalité ces schémas sont très simplifiés car il est probable que les éléments dopants ajoutés interviennent dans les structures de Ba_2TiO_4 et de $BaTi_3O_7$. En règle générale ces substitutions se traduisent par le passage d'un certain nombre de cations titane de la valence 4 à la valence 3, entraînant une semiconductibilité de type n. La quantité x est très faible de l'ordre de 0,25 mole % et au-delà de cette valeur les phases β apparaissent.

2.2. - PURETE des MATIERES PREMIERES.

2.2.1. - Matières premières de constitution de la C.T.P.

La condition essentielle est que les substitutions désirées soient possibles ; mais ces substitutions étant faites certains ions qui ne peuvent pas dans les conditions normales, entrer dans la maille de $BaTiO_3$ car ils détruiraient la neutralité électrique du réseau (cations monovalents dans les sites de Ba^{2+} , cations mono, bi, trivalents dans les sites du titane) y rentreront alors obligeant certains ions Ti^{3+} à passer à l'état Ti^{4+} ; l'induction de valence sera détruite, en totalité ou en partie et respectant la neutralité électrique du réseau ; l'induction de valence ne sera possible que lorsque tous les ions considérés dans ce paragraphe seront rentrés dans le réseau de $BaTiO_3$ à la condition que les distorsions qui en résultent (augmentation de l'énergie libre du réseau) permettent encore la formation de la phase γ .

La remarque précédente montre que les impuretés des matières premières qui constituent le titanate de baryum et qui pourraient occuper les sites Ba^{2+} ou Ti^{4+} devront être rigoureusement constantes ou nulles ; c'est évidemment la deuxième possibilité vers laquelle il faut tendre. Les matières premières doivent être moyennées, et les formules mises au point sur un lot de matière seront valables pendant toute la durée d'utilisation du lot.

2.2.2. - Matières constituant les réfractaires du four.

Ce point est essentiel. Les réactions en phase vapeur sont toujours possibles et se produisent d'ailleurs toujours. Les réfractaires en alumine

sont à proscrire car l'ion Al^{3+} occupe très facilement les cavités octaédriques normalement occupées par les ions titane et détruisent l'effet semi-conducteur.

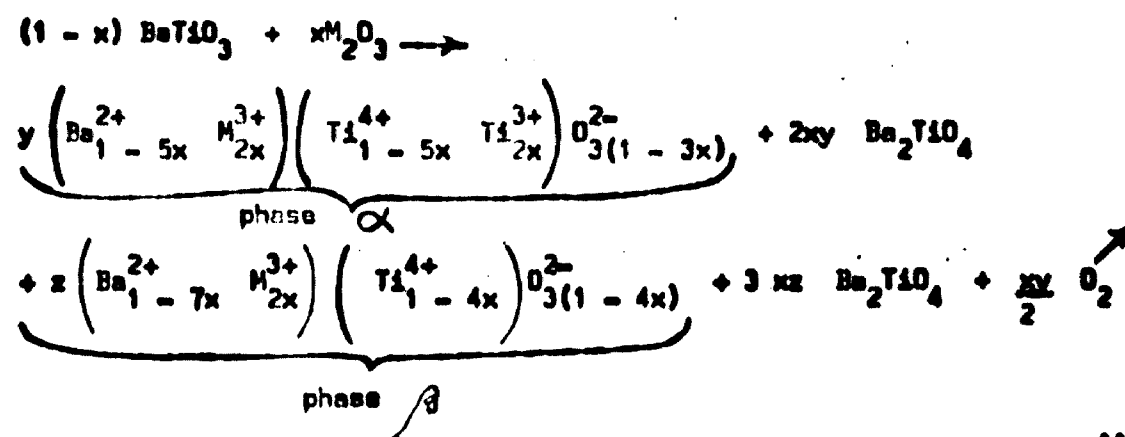
Par contre les briques de silice provoquent dès le début un effet contraire au précédent, probablement par mise en position interstitielle de quelques Si^{4+} et on atteint ensuite très rapidement les phases β .

Les deux remarques précédentes montrent que un excellent silicalumineux fait très bien l'affaire les deux effets se détruisant partiellement l'un l'autre.

2.3. - REGLAGE de la SEMICONDUCTIBILITE.

Les relations précédentes représentent en gros les phénomènes observés. La fig. 4 représente les résultats obtenus par W.J. TENNERY dans le cas de $BaTiO_3$ dopé par Sm_2O_3 ; (des courbes analogues sont données par différents auteurs pour différents éléments dopants); la semiconductibilité est importante pour la composition 1, augmente pour la composition 2, diminue ensuite pour la composition 3 et atteint finalement pour la composition 4 des variations $\rho = f(t)$ proches de celles du $BaTiO_3$ non dopé.

La semiconductibilité augmente avec le nombre d'ions Ti^{3+} et la relation (1) est valable jusqu'à la composition 2. A partir de cette composition la semiconductibilité diminue, ce qui indique que la concentration en ions Ti^{3+} diminue jusqu'à devenir nulle pour la composition 4. Dans cette zone la formule (1) n'est plus valable et la phase β doit déjà exister selon la relation possible :



avec $y + z = 1$

$y = 1, z = 0$ pour la phase α ; $y = 0, z = 1$ pour la phase β ;
 $0 < y$ et $z < 1$ si les phases α et β sont présentes simultanément.

HEYWANG donne (fig. 5) les variations de la résistivité ρ et de la constante diélectrique ϵ en fonction de la température pour BaTiO_3 dopé par WO_6

- ϵ est maxima à la température de CURIE
- ρ passe par un maximum à une température supérieure d'environ 50° à la température de CURIE
- ϵ et ρ varient en sens contraire en fonction de la température sauf dans un étroit intervalle borné à droite par la température de CURIE et au-delà de 50° après la température de CURIE.

2.4. - ORIGINE de la VARIATION POSITIVE de ρ .

Au voisinage du point de CURIE le titanate de baryum dopé devient semiconducteur de type p ; ce fait est établi par la mesure du pouvoir thermoélectrique et du coefficient de SEEBECK. Les porteurs de charges, au lieu d'être des électrons sont des trous qui sont plus mobiles au début de la phase cubique que ne l'étaient les électrons dans la phase quadratique.

Pour expliquer que la variation positive de la résistivité commence quelques degrés avant la température de CURIE et se termine 50°C après les auteurs supposent que les grains sont improprement frittés entre eux les contacts entre grains étant de ce fait non ohmiques et sensibles à la pression. Lors du passage à la température de CURIE les changements de paramètre entraînent des tensions internes et font varier les contacts les rendant ohmiques ; la mobilité des trous augmente ainsi que la résistivité quand la température croît.

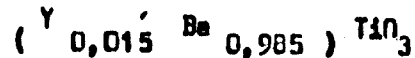
2.5. - INFLUENCE du BROYAGE et de la TEMPERATURE de FRITAGE.

Revenons au BaTiO_3 dopé par Sm_2O_3 . Si l'on mesure la résistivité d'un monocristal de BaTiO_3 dopé par Sm_2O_3 , puis sur le même cristal broyé, mis en forme et fritté, la variation positive de la résistivité n'apparaît

que sur le polycristal (fig. 6) : l'apparition des limites entre les grains entraîne l'anomalie dans les résistivités. Tous les facteurs agissant sur la dimension des grains après frittage auront par suite une influence déterminante sur la valeur du coefficient de température de la résistivité et notamment le broyage, la température et le palier de cuisson.

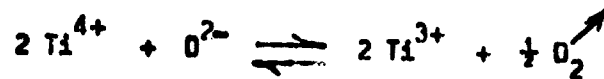
2.6. - INFLUENCE de l'ATMOSPHERE de FRITTAGE.

On met en évidence l'influence de la pression partielle en oxygène de l'atmosphère de frittage par les variations de f qui en résultent. Ainsi la composition



frittées à la même température mais sous des atmosphères argon-oxygène donne les résultats de la figure 7 (le refroidissement est compris dans la durée de cuisson).

On peut constater que la pente de la courbe au-dessus de la température de CURIE et la résistivité à la température ambiante augmentent avec la pression partielle en oxygène ce qui laisse prévoir un équilibre



se superposant à celui obtenu par les ions dopants Y^{3+} .

La concentration totale en ion Ti^{3+} est la somme de ces deux valeurs et comme la concentration en ions Ti^{3+} est faible on peut appliquer la loi d'action de masse. La constante d'équilibre décroît avec la température pour une température donnée; à l'équilibre, la concentration de Ti^{3+} est constante et est déterminée par les valeurs de la pression partielle en oxygène et de la teneur en ions dopants. Si la pression en oxygène reste constante quand la température décroît la concentration en Ti^{3+} décroît et la conductivité aussi.

En réalité le refroidissement est assez rapide et les structures se gèlent ; l'équilibre n'est jamais atteint à l'intérieur de chaque grain

mais les régions intergranulaires peuvent être uniformément oxydées dans l'ensemble de l'échantillon établissant un gradient de concentration Ti^{3+} de la surface à l'intérieur de chaque grain ; ceci permet d'expliquer la pente de la courbe $\rho = f(t)$ au-dessus de la température de CURIE et l'accroissement de la résistivité à la température ambiante avec la pression partielle en oxygène au cours du frittage.

Pour les cuissons en atmosphère d'air le facteur prépondérant, à part la quantité de dopants, est la dimension des grains qui conditionne en partie l'importance des zones intergranulaires et par suite le gradient de concentration de Ti^{3+} de la surface à l'intérieur de chaque grain.

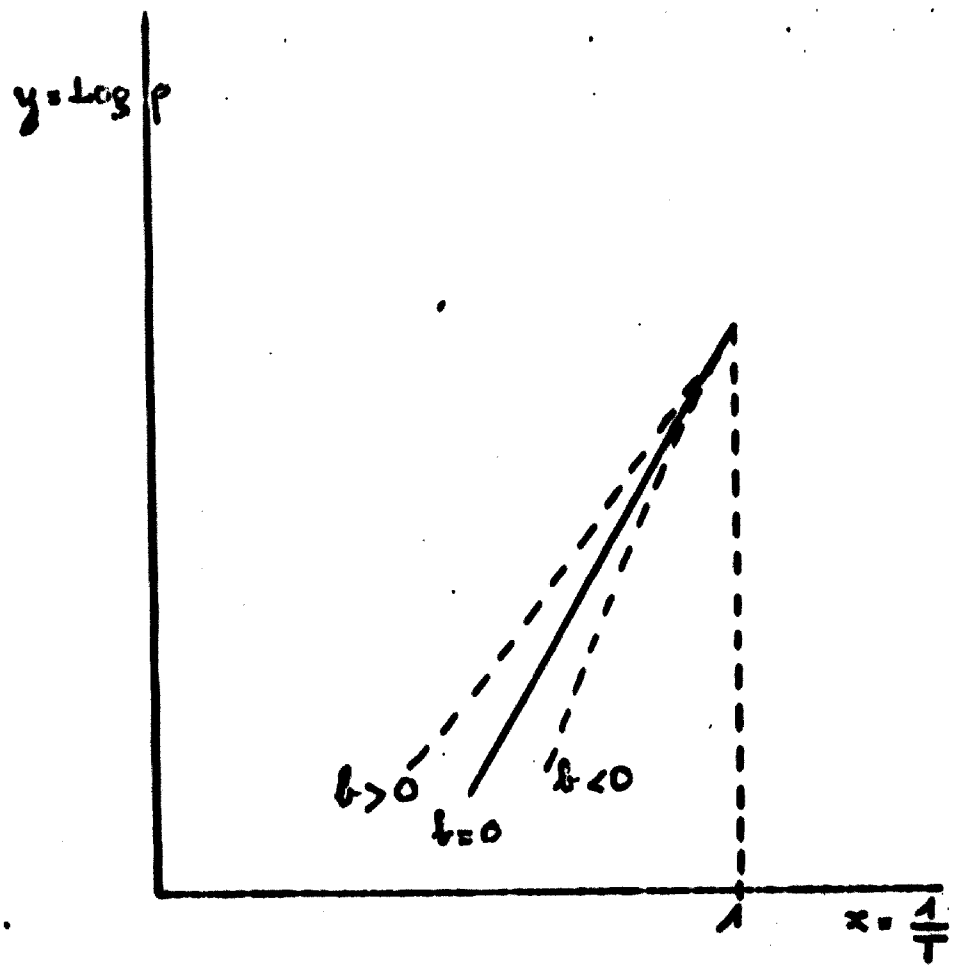
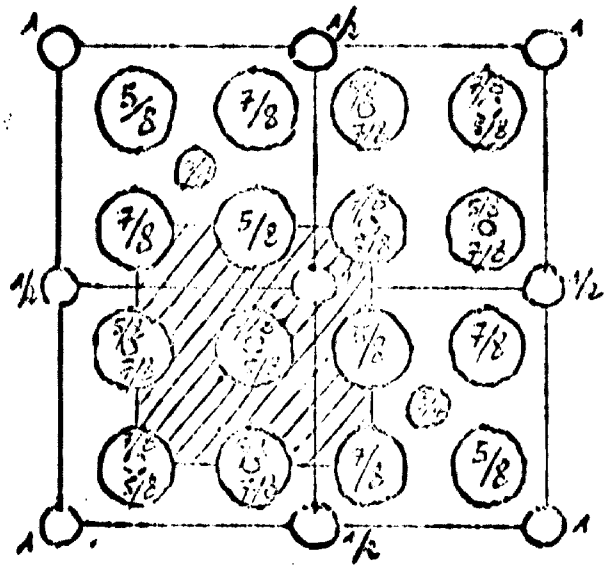
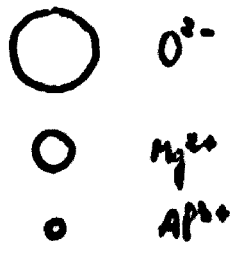
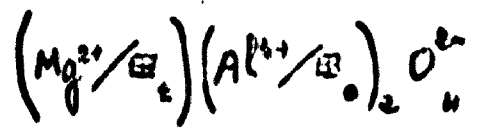
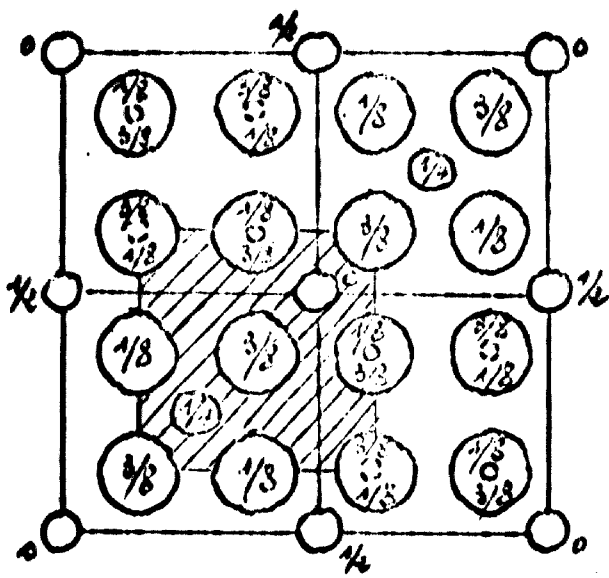


fig. 1

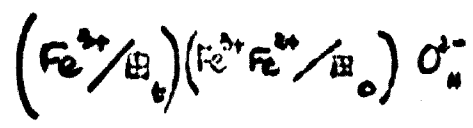


Demi-maille du dessus

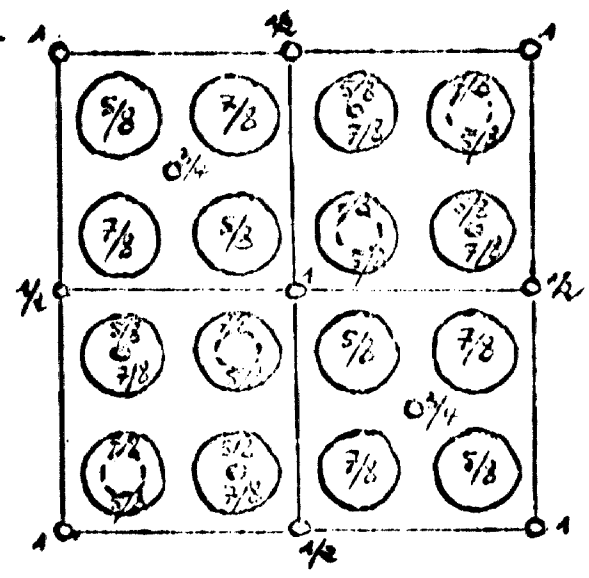


Demi-maille du dessous

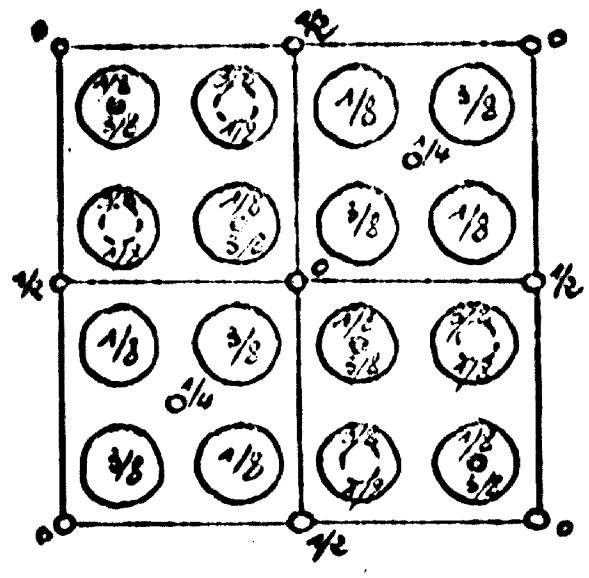
fig. 2



- O_c
- Fe^{2+}
- $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_c$
- $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_c$



Demi-maille du dessus.



Demi-maille du dessous.

fig. 3

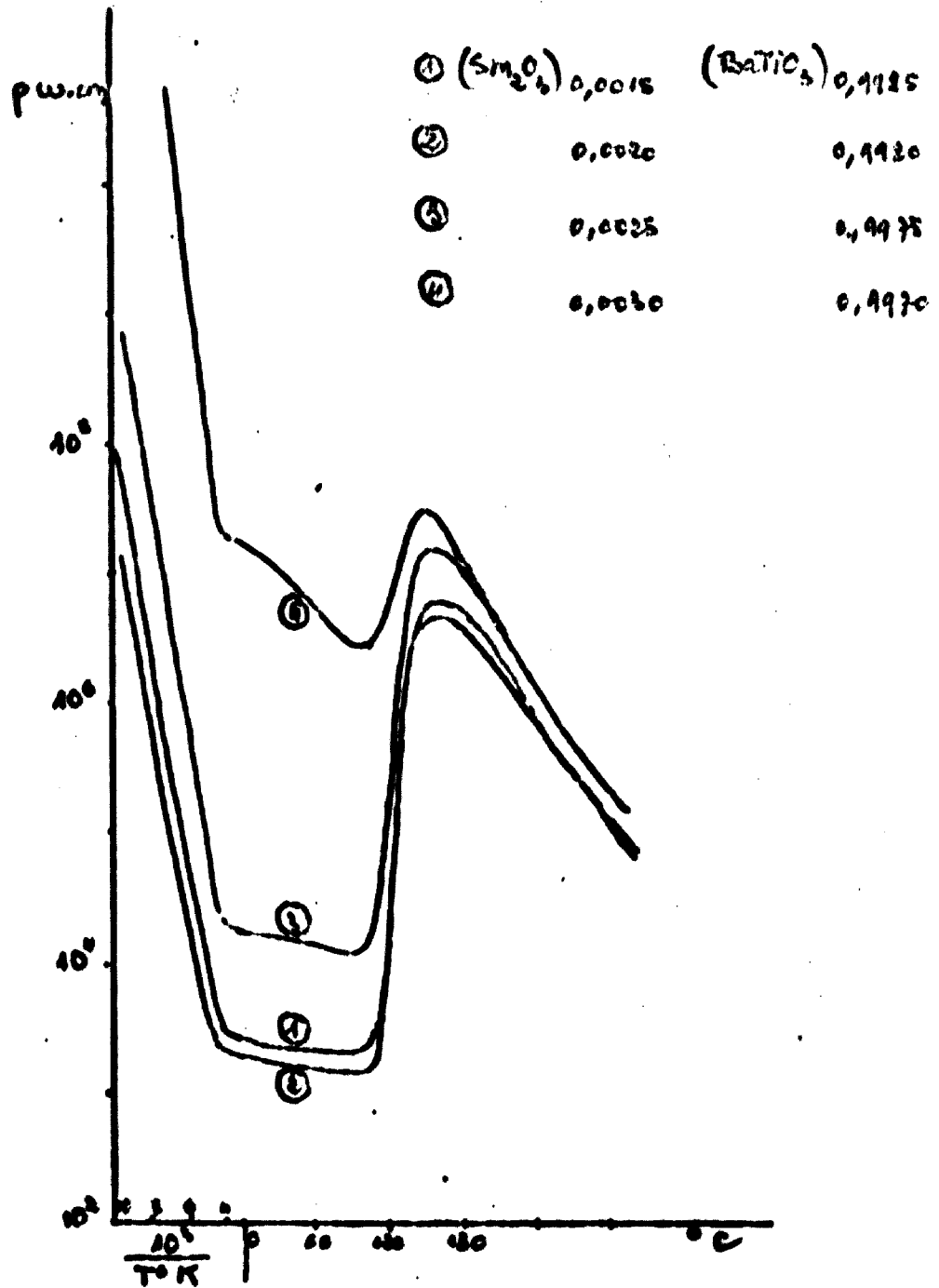


fig. 4

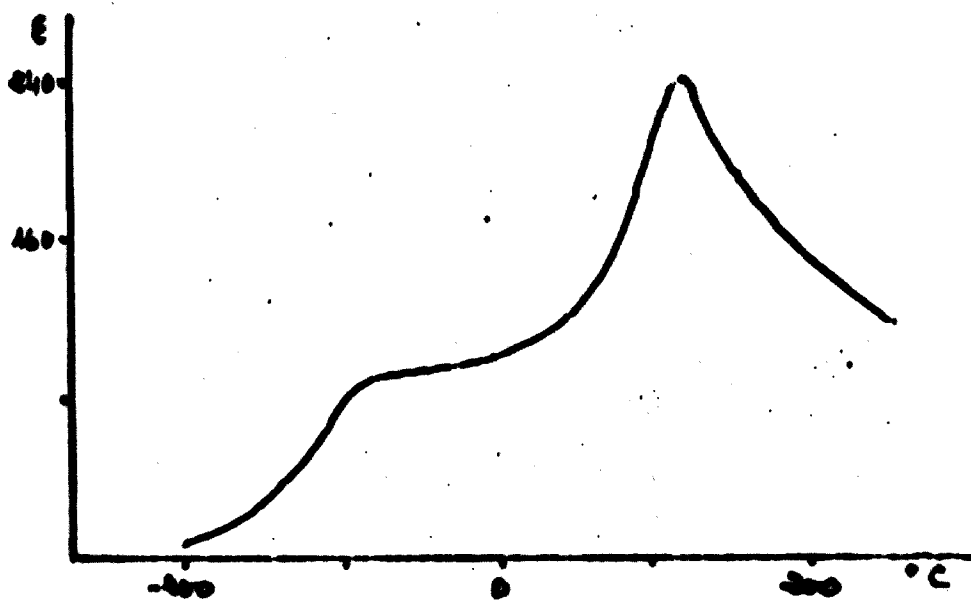
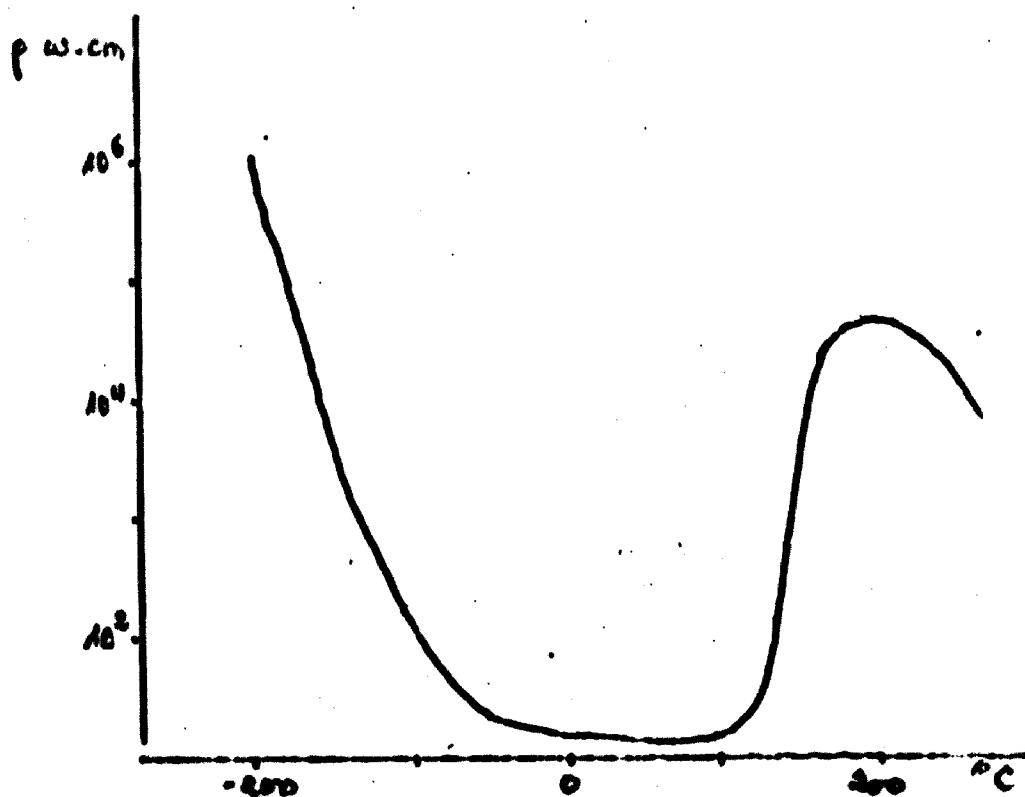


fig. 5

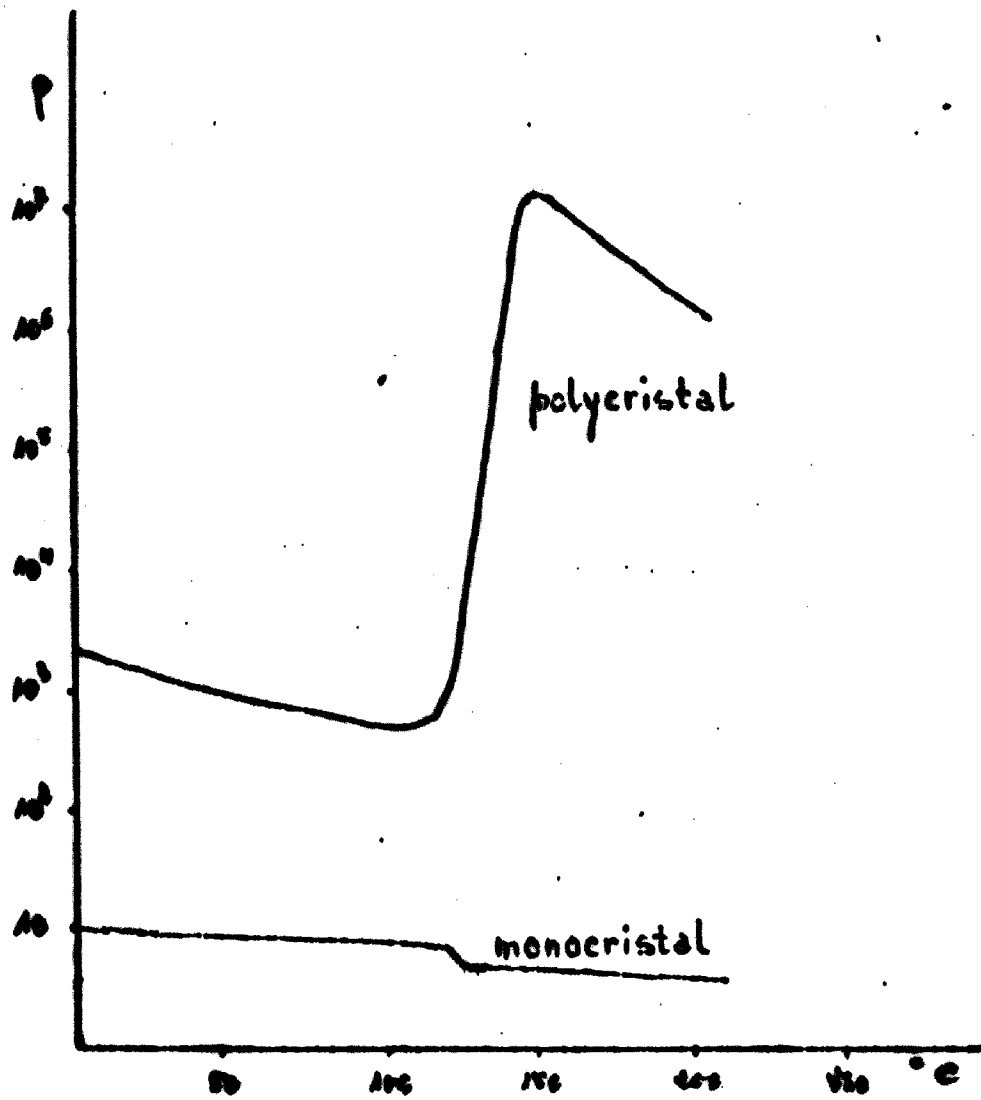


fig. 6



fig. 7

LES SCELLEMENTS VERRE - METAL

La partie concernant l'étude physique et physicochimique de ces scelllements sera précédée d'un rappel technique concernant la structure des verres, leur classification axée sur l'utilisation électronique, leur constitution ainsi que quelques précisions concernant les deux propriétés essentielles des verres, la viscosité et la dilatation qui interviennent dans la réalisation des scelllements verre-métal.

I - NOTIONS SUR les VERRES

1.1. - STRUCTURE des VERRES

1.1.1. - L'ETAT CRISTALLIN - L'ETAT VITREUX.

Dans un corps cristallisé les ions ou les radicaux sont maintenus entre eux par des forces :

- d'origine électrostatique dans le cas de la liaison ionique, des ions de charges opposées étant créés par des échanges d'électrons.
- d'origine covalente par mise en commun d'électrons.

Si la température croît les vibrations des particules élémentaires autour de leur position d'équilibre augmentent d'amplitude et l'agitation thermique peut briser les forces de liaison assurant la stabilité de l'édifice cristallin. Le système évolue alors vers un nouvel édifice plus stable à cette température et une transformation allotropique se produit.

On montre que, à basse température, le nombre de particules qui oscillent avec une amplitude suffisante pour changer de place est :

$$n = N \exp \frac{-E}{kT}$$

N nombre total de particules avec $n \ll N$

k constante de BOLTZMANN

E l'énergie nécessaire au saut de la particule.

Si la température augmente il arrive que l'agitation thermique soit telle que aucun édifice stable ne puisse se maintenir et on atteint la température de fusion.

Inversement si la température diminue :

- un état stable ordonné peut apparaître et on passe de l'état liquide à l'état cristallisé
- l'état désordonné peut subsister jusqu'au refroidissement complet

et on obtient un verre. Les caractéristiques mécaniques élevées des verres indiquent que les forces responsables de leur cohésion doivent être de même nature que celles qui existent dans un cristal et que par suite les atomes doivent se trouver réunis entre eux de manière à former un réseau continu tridimensionnel.

1.1.2. - CONDITIONS qui DÉTERMINENT la FORMATION de l'ÉTAT VITREUX.

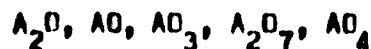
On conçoit que ces conditions soient très précises puisque l'état vitreux s'observe rarement en comparaison de l'état cristallin.

Un verre ne pourra être stable que si son énergie interne est à peine supérieure à celle de la structure ordonnée correspondante et s'il se trouve formé dans des conditions qui empêchent le passage à un arrangement plus régulier de plus faible énergie.

ZACHARIASEN a indiqué un certain nombre de conditions qui doivent être réalisées pour qu'un oxyde A_mO_n puisse prendre l'état vitreux :

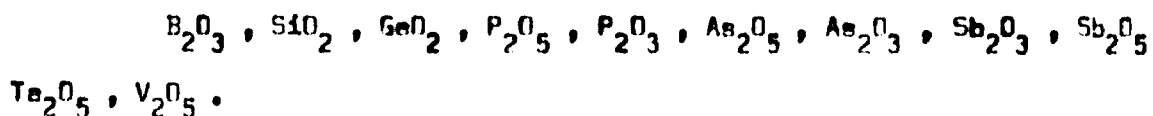
- aucun atome d'oxygène ne doit être réuni à plus de deux atomes A
- la coordinance de A par rapport à l'oxygène doit être peu élevée : habituellement 3 ou 4
- les polyèdres de coordinance formés par les atomes d'oxygène ne doivent avoir en commun que des sommets
- chacun de ces polyèdres doit mettre en commun avec ses voisins trois sommets au moins.

L'étude des structures montre que ces conditions ne peuvent être satisfaites en même temps par les oxydes



qu'elles ne peuvent être satisfaites par les oxydes A_2O_3 que si les atomes d'oxygène sont disposés aux sommets de triangles autour de chaque atome A et par les oxydes AO_2 et A_2O_5 que si les cations sont coordonnés de façon tétraédrique à l'oxygène.

En tenant compte de ces conditions et de la coordinance caractéristique des différents cations avec l'oxygène ZACHARIASEN arrive à la conclusion que seuls les oxydes suivants pourront posséder l'état vitreux :



Parmi les fluorures seul BeF_2 peut prendre l'état vitreux.

Les oxydes ne pouvant pas prendre l'état vitreux peuvent être associés à ceux qui le prennent pour former des verres à condition que les pourcentages introduits ne soient pas trop élevés. C'est ainsi que du point de vue céramique les oxydes et les sels les plus importants sont :

B_2O_3 , SiO_2 , PbO SiO_2 , Na_2O , K_2O , Li_2O , BaO , SrO , CaO ,
 Bi_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 certains phosphates

1.1.3. - STRUCTURE des VERRES.

ZACHARIASEN a schématisé la différence qui existe entre un cristal et le verre qu'il forme par fusion (fig. 1). Le réseau du verre est très irrégulier mais le type de liaison et la coordinance sont identiques dans les deux cas ; dans ce réseau chaque atome se trouve entouré dans son voisinage immédiat par d'autres atomes d'une manière analogue à ceux du cristal.

Par exemple, sous forme cristallisée, SiO_2 , les phosphates, les borates, sont formés d'unités structurales primaires tels que des tétraèdres SiO_4 , PO_4 ou des groupements triangulaires plans tels que BO_3 ; ces groupements existent encore à l'état fondu et ne se réarrangent pas au cours du refroidissement suivant un modèle ordonné mais se lient en partageant des sommets pour donner un réseau continu désordonné.

Les atomes ainsi entourés d'ions oxygène qui assurent leur liaison sont des formateurs de réseau ; ils appartiennent aux colonnes III B, IV B et V B de la classification périodique. Leurs ions sont petits et fortement chargés ; ils ont une tendance naturelle à former un réseau ; c'est le cas en particulier de la silice et des oxydes à base de Ge, B, As, P.

Lorsqu'on ajoute un oxyde métallique à un composé formateur de réseau, l'oxygène de l'oxyde pénètre dans le réseau tandis que l'atome métallique ne vient à en faire partie que s'il est en état de remplacer le constituant électropositif du formateur ; dans ce cas il devient formateur de réseau. Si au contraire l'oxyde ajouté ne peut pas partager la structure du réseau l'atome métallique est forcé de s'arranger dans les positions

.../..

interstitielles suffisamment ouverte de la structure vitreuse : on dit qu'il est en position modificateur de réseau. Ces ions sont par exemple les alcalins, les ions des métaux de transition, etc... Ils interrompent les liaisons à l'intérieur du réseau et modifient de ce fait les propriétés du verre (viscosité, vitesse de cristallisation, couleur, etc...) (fig. 2). Les positions choisies sont celles qui se trouvent à côté des atomes d'oxygène incomplètement saturés qui prennent le nom d'ions fixateurs.

Si l'ion formateur est le bore il ne peut y avoir d'ions fixateurs car le bore qui a une coordinance 3 pour l'oxygène peut prendre la coordinance 4 et cet oxygène est absorbé par le réseau.

Si le réseau est suffisamment ouvert les ions métalliques placés dans les interstices peuvent passer d'une position interstitielle à une autre en rendant le verre conducteur.

Les ions métalliques diminuent toujours la viscosité du verre car les atomes d'oxygène apportés par les oxydes métalliques ne sont que partiellement liés au réseau et ces liaisons sont facilement brisées par l'agitation thermique.

Les ions en position modificateur de réseau peuvent passer en position formateur de réseau et inversement, ce processus change d'ailleurs la coloration des verres. Cela est très souvent provoqué par une élévation de température ou par la présence d'ions qui peuvent déplacer l'équilibre soit vers les positions modificateur, soit vers les positions formateur.

D'une manière générale la formule d'un verre peut s'écrire $A_m B_n O$ dans laquelle :

B représente les cations de base formateurs de réseau

A les autres cations quelle que soit leur position.

1.2. - CLASSIFICATION et COMPOSITION des VERRES à USAGE ELECTRONIQUE

La classification conventionnelle est basée sur la valeur du pouvoir dispersif des verres. On les sépare habituellement en deux classes : les crown et les flint qui se divisent en sous groupes. Pour les utilisations dans la technique du vide la classification adoptée tient plutôt compte de la composition.

1.2.1. - VERRES SODICALCIQUES.

Ce sont les verres les plus courants ; ils sont faciles à fondre et sont utilisés lorsqu'une grande résistance au choc thermique et une stabilité chimique ne sont pas nécessaires. Le nombre des compositions possibles est très élevé et elles sont choisies en fonction des applications.

La composition n° 1 du tableau 1 est celle d'un verre utilisé pour les lampes à incandescence et les lampes de réception radio.

1.2.2. - VERRES au PLOMB.

En remplaçant la chaux d'un verre sodocalcique par de l'oxyde de plomb on obtient un nouveau type de verre. Dans les verres sodocalciques la teneur en CaO est limitée à 15 % et dans les verres au plomb PbO peut dépasser 80 %.

L'oxyde de plomb conduit à des verres dont le softening point est inférieur à celui des verres à la chaux ; il élargit le palier de travail et facilite la recuisson ultérieure.

Leur emploi en électronique est dû à leurs caractéristiques électriques excellentes et ils servent à fabriquer des pieds à passage. La composition 2 du tableau 1 est approximativement celle des verres au plomb les plus employés dans la technique du vide. La composition 3 est celle d'un verre au plomb à bas point de fusion utilisé pour les scelllements.

En raison du prix élevé des verres à l'oxyde de plomb on tend

.../..

à le remplacer, dans la mesure du possible, par de l'oxyde de baryum.

1.2.3. - BOROSILICATES.

Les borosilicates dont la composition du plus représentatif d'entre eux (composition 4 du tableau 1) ont un softening point relativement élevé, un faible coefficient de dilatation donc une excellente tenue aux chocs thermiques. Ils ont une très bonne résistance à l'eau et aux acides et de bonnes caractéristiques électriques.

Leurs applications électroniques sont dues à leurs bonnes caractéristiques électriques et surtout à la possibilité d'ajuster leurs compositions pour obtenir des verres soudables aux métaux réfractaires (tungstène, molybdène) et aux alliages Fe-Ni-Co du type KOVAR.

La composition n° 5 est celle d'un verre soudable au tungstène. La composition n° 6 correspond à un verre soudable à la fois sur le molybdène et les alliages fer-nickel-cobalt.

1.2.4. - ALUMINOSILICATES.

Ils contiennent plus de 20 % d'alumine, peu d'acide borique, peu ou pas d'alcalis et une quantité notable de chaux et de magnésium. Ils sont plus difficiles à fondre que les borosilicates à cause de l'absence d'alcalis.

Dans la technique du vide ils sont utilisés pour leur softening point élevé et leurs faibles pertes diélectriques à haute température par exemple pour la fabrication des lampes d'émission de grande puissance travaillant à haute fréquence et à température élevée.

Il existe des aluminosilicates susceptibles d'être soudés au tungstène et au molybdène mais leur soudure avec les alliages fer-nickel-cobalt n'est pas possible en raison de la température trop basse de leur point de CURIE.

1.2.5. - VERRE de SILICE à 96 % (NYCOR)

Ses propriétés sont voisines de celles de la silice fondue. Sa technique de fabrication permet d'obtenir des objets identiques à ceux que l'on obtient en partant des verres traditionnels.

TABEAU 1

COMPOSITIONS APPROXIMATIVES DES VERRES UTILISES EN ELECTRONIQUE

N°	DENOMINATION	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O
1	Verre Soda-calcique pour ampoules.....	73,6	—	1	1,3	2,6	—	16	0,8
2	Verre au Plomb (teneur moyenne).....	56,6	—	1,6	—	—	30	4	8
3	Verre au Plomb (haute teneur) ..	6	73	—	—	—	81	—	—
4	Borosilicate (Pyrex).....	80,5	—	12,9	—	—	—	3,8	0,4
5	Borosilicate (soudable au Tungstène)...	67,3	—	1,7	—	0,7	—	4,5	1,6
6	Borosilicate (au double de Kovar).....	68,9	—	2,3	—	—	0,3	2,8	4,2
7	Aluminosilicate.....	57	4	30,5	3,3	12	—	10	—
8	Verre de Silice 96 % SiO ₂	96,3	—	0,3	—	—	—	< 0,2	< 0,2
9	Silice fondue.....	> 99,2	—	—	—	—	—	—	—

On fabrique l'objet en fondant un borosilicate dont la composition est telle que le traitement thermique à haute température qui suit la fabrication provoque une dévitrification avec formation de cristaux riches en acide borique ; ces derniers sont ensuite dissous par un traitement acide. Le résultat est un verre très poreux dont la porosité disparaît en le réchauffant à température élevée.

Le coefficient de dilatation est plus élevé que celui de la silice fondue mais est très inférieur à celui des verres des catégories ci-dessus.

Ce verre très transparent à l'ultra-violet est utilisé pour la fabrication de lampes à ultra-violet et pour les lampes germicides.

1.2.6. - VERRE de SILICE.

Il est obtenu par fusion du quartz ou de sable très pur sans ajout de fondants. Le Softening point est très élevé. Ses propriétés diélectriques sont excellentes mais son prix élevé fait que ses applications en électronique sont assez limitées.

Le tableau 2 donne quelques compositions de verres fabriqués par CORNING GLASS, KIMBLE ou distribués par GLASS TUBES and COMPONENTS LIMITED (GTC) ainsi que leur coefficient de dilatation et les métaux soudants.

Le tableau 3 donne les caractéristiques de quelques verres
CGW et SOVIREL, leur nature, les métaux soudants et les principaux
usages.

.../...

TABLEAU 3 - CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES VERRES POUR L'ELECTRONIQUE

N° CODE	TYPE	METAL SOUDANT	USAGE PRINCIPAL	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES					CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES								
				Coeff. de dilat. Lin. X 10 ⁻⁶	T _g °C	T _l °C	T _l point de ramoll. °C	T _l point de re-chauff. °C	Relativité		Perles diélectriques						
									ε	ND	T	1 Mes	2 Mes	3 Mes			
CGW 680	Verre tendre à la chaux	Damet	Amplif. U.S.G.	90	412	441	650	1,097	205	8,9	7,0	0,37	62	0,56	21	3,70	26
Sovirel 100.01	Verre tendre à la chaux	Damet	Television	89	460	425	620	1,556	330	10,1	8,1	0,70	80	0,85	12	5,04	41
Sovirel 100.01	Verre au plomb Borosilicate	Damet	Tubes divers	33	335	355	820	1,474	250	8,1	6,6	1,73	26	1,56	49	4,52	64
Sovirel 110.01	Borosilicate	Tungstène	Rayons X Protection	59	508	544	771	1,478	330	9,0	7,6	1,93	38	1,80	26	4,22	33
Sovirel 100.03	Borosilicate	Mo	de puissance	46	411	479	707	1,477	390	10,7	8,7	1,78	22	1,74	15	4,58	42
CGW 7006	Borosilicate	Molybdène Kovar	Tubes electron	51	473	513	718	1,457	300	11,43	9,1	3,76	32	3,72	27	-	-
CGW 1710	Borosilicate	Molybdène Kovar	Rayons X	46	450	503	704	1,474	275	8,5	6,8	1,56	69	1,79	33	4,13	43
CGW 1715	Aluminosilicate	Molybdène Kovar	Rayons X	48	475	510	715	-	240	7,8	6,4	-	-	-	-	-	-
CGW 1720	Aluminosilicate	Molybdène Kovar	Tubes HF	42	672	712	915	1,534	412	11,4	9,6	-	-	0,3	-	-	-
CGW 1010	Verre à 10% de silice	Molybdène Kovar	Tubes HF	46	605	709	910	-	300	14,1	11,7	-	-	0,4	12	-	-
CGW 1010	Verre pour soudures	Molybdène Kovar	Transmission de TV	8	820	910	1300	1,458	420	11,2	9,2	-	-	3,6	9	-	-
CGW 1010	Verre pour soudures	Molybdène Kovar	Soudure des verres tendres	54	502	503	410	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

2 - PROPRIETES ESSENTIELLES des VERRES

VIS-à-VIS des SCELLEMENTS VERRE - METAL

2.1. - La DILATATION

2.1.1. - VERRES SANS TENSION.

La courbe de l'allongement en fonction de la température est constituée de deux segments sensiblement rectilignes réunis par un élément de courbe. En fin de mesure la courbe s'affaisse rapidement ; c'est le point de ramollissement sensible A qui correspond à la température t_A pour laquelle le barreau devenu suffisamment plastique se déforme sous la pression des ressorts du dilatomètre (fig. 3)

Le point de rencontre T des deux parties sensiblement rectilignes de la courbe est le point de transformation qui correspond à une température t_T dite température de transformation (correspondant au gradient de température de la mesure).

2.1.2. - VERRES EN TENSION.

Les verres trempés par refroidissement brusque donnent une courbe d'allongement en fonction de la température repérée par 2 (fig. 3) Elle débute par une partie sensiblement linéaire située légèrement au-dessus de la courbe du verre sans tension 1. La courbe s'infléchit ensuite progressivement vers l'axe des températures à partir d'un point R où elle devient rectiligne et s'incurve ensuite vers le haut ; on atteint finalement en A' la déformation sous l'action des ressorts du dilatomètre. $t_{A'}$ et $t_{T'}$ sont sensiblement égales à t_A et t_T .

A la température t_R le relâchement des tensions internes débute ; le barreau figé par le trempé avec des dimensions plus grandes que celles qui correspondent à l'état recuit tend à reprendre ses dimensions normales ; le raccourcissement qui en résulte provoque le changement de direction de la courbe. Lorsque les tensions sont entièrement

relâchées la dilatation continue sans anomalies.

Le relâchement des tensions se produit entre les températures t_R et t_T . Pour enlever les tensions internes d'un verre il suffit donc de le recuire à une température comprise entre t_R et t_T , et de le refroidir ensuite très lentement. t_R et t_T , sont respectivement les températures inférieures et supérieures de recuisson.

Si les tensions internes sont très fortes la partie de la courbe RT' peut avoir une pente négative comme indiqué en 3.

Le segment de droite OR représente l'allongement du verre qui est à l'état rigide ; par contre TA est l'allongement du verre déjà déformable et représente la résultante de la dilatation propre du verre et de sa déformation sous l'action des ressorts du dilatomètre ; l'inclinaison de TA va dépendre des conditions expérimentales et on ne peut pas en tirer de conclusions absolues.

A la température de transformation toutes les propriétés physiques du verre telles que, par exemple, poids spécifique, indice de réfraction, viscosité, conductibilité électrique, etc... sont affectées au même titre que la dilatation.

2.1.3. - COEFFICIENTS de DILATATION.

C'est par définition l'allongement de l'unité de longueur pour une élévation de température de 1°. On a donc :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta T}$$

On peut définir un coefficient de dilatation moyen entre deux températures T et T_1 , et on ne s'en prive pas. Sa valeur est

$$\alpha_{T_1}^T = \frac{l_{T_1} - l_T}{l_T} \frac{1}{T_1 - T}$$

Il est directement déduit de la pente de la droite qui joint les points de la courbe d'allongement ayant T_1 et T pour abscisse.

On définit de même un coefficient de dilatation vrai à une température déterminée T ($T_1 \rightarrow T$) et d'après ce qui précède sa valeur est directement déduite de la pente de la tangente à la courbe au point

d'abscisse T ; sa valeur est :

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$$

2.1.4. - MECANISME de la TREMPE.

La trempe se manifeste de deux façons :

- Les couches externes brusquement refroidies se solidifient et se contractent tandis que les couches internes encore fluides se déforment sous l'action de cette contraction et aucune tension n'apparaît au début. Puis ces couches internes se refroidissent à leur tour, se contractent et exercent alors un effort de compression sur la croûte extérieure tandis qu'elles subissent elle-mêmes un effort de tension ; il en résulte des tensions permanentes que l'on peut mettre en évidence par la biréfringence du verre.
- A cette trempe d'origine physique vient s'ajouter une trempe structurale : le refroidissement rapide fige les déplacements moléculaires du verre visqueux ; l'équilibre n'est pas atteint et les molécules restent en place présentant un écartement moyen plus grand que celui qu'il aurait été dans le cas d'un refroidissement lent. Ceci explique que le poids spécifique d'un verre trempé soit plus faible que celui du même verre non trempé et que toutes les propriétés physiques soient affectées par la trempe puisqu'elles ont une origine moléculaire.

2.1.5. - RELATIONS ENTRE la DILATATION et la COMPOSITION des VERRES.

Elle est approximativement linéaire excepté pour les verres contenant de l'anhydride borique.

Si l'on désigne par α le coefficient de dilatation moyen linéaire entre 20 et 100°, par $p_1, p_2, \dots, p_n, \dots$ les pourcentages des oxydes constituants, le coefficient de dilatation moyen cubique est donné par la relation

$$3\alpha = ap_1 + bp_2 + \dots + np_n + \dots$$

a, b, n, étant des coefficients qui caractérisent l'influence sur la dilatation de 1 % de chacun des oxydes respectifs.

.../...

Ces coefficients ont été établis

- d'une part par WINKELMANN et SCHOTT
- d'autre part par ENGLISH et TURNER

et sont d'ailleurs assez différents les uns des autres.

	<u>Coefficient W et S</u>	<u>Coefficient E et I</u>
Si O ₂	0,6 10 ⁻⁷	0,15 10 ⁻⁷
Na ₂ O	10 "	12,95 "
K ₂ O	0,3 "	11,95 "
CaO	5 "	4,89 "
HgO	0,1 "	1,35 "
Al ₂ O ₃	5 "	6,52 "
BaO	3 "	5,20 "
PbO	1,8 "	3,18 "
ZnO	2,1 "	0,21 "
ZrO ₂		0,69 "
B ₂ O ₃	0,1 "	- 1,98 "

On peut cependant dégager les règles suivantes :

- les oxydes du type R₂O introduisent une très forte dilatation
- les oxydes du type RO introduisent une dilatation moins élevée que les précédents mais encore sensible
- les oxydes du type R₂O₃ , R₂O₅ , RO₂ n'introduisent que de faibles dilatations.

HALL a établi des coefficients en mesurant la dilatation non plus entre 20° et 100° mais 20° et la température critique ; ses résultats sont donc beaucoup mieux adaptés aux conditions réelles de travail des verres et sont les plus recommandables pour la prévision des dilatations par le calcul.

.../..

Voici quelques uns de ses coefficients :

Na ₂ O	380	10 ⁻⁹	BaO	120	10 ⁻⁹	Al ₂ O ₃	50	10 ⁻⁹
K ₂ O	300	"	ZnO	100	"	B ₂ O ₃	20	"
CaO	150	"	PbO	75	"	MgO	20	"
SiO ₂ variable								

Pour la silice la variation du coefficient de dilatation linéaire en fonction du pourcentage de SiO₂ est donnée par la courbe (fig. 4)

HALL adopte également la formule d'additivité

$$3 \alpha = \sum np_n$$

$$\alpha = \sum n \frac{p_n}{3}$$

Les coefficients indiqués sont $\frac{p_n}{3}$

Exemple : le verre de composition ci-dessous :

SiO ₂	67,40)	(67,40 × 37	10 ⁻⁹	=	2 494	10 ⁻⁹	
Al ₂ O ₃	9,81)	(9,81 × 50	"	=	490	"	
K ₂ O	0,18)	(0,18 × 300	"	=	54	"	
Na ₂ O	18,81)	(18,81 × 380	"	=	7 150	"	
CaO	3,88)	(3,88 × 150	"	=	582	"	
							10 770	10 ⁻⁹

ou 10,77 10⁻⁶. La mesure effectuée donne 9,8 10⁻⁶

2.2. - La VISCOSITE

Elle intervient au cours de la fabrication du verre, lors de l'affinage mais aussi lors du travail du verre et des soudures verre-métal.

2.2.1. - UNITE et ORDRE de GRANDEUR.

L'unité de viscosité est la poise et la viscosité des verres varie de 10^2 poises lors de l'affinage à 10^{20} poises à froid.

A titre de comparaison voici la valeur des viscosités de quelques liquides :

eau	à	18°	=	0,01	poise
glycérine	à	20°	"	10	"
aluminium	à	500°	"	10	"
verre sodocalcique	à	1 400°	"	100	"

2.2.2. - VISCOSITE en FONCTION de la TEMPERATURE.

Le tracé de cette courbe (fig. 5) fait appel à des méthodes différentes suivant la valeur de la viscosité à mesurer. Aussi les verriers se contentent le plus souvent de déterminer quelques points de cette courbe dans le domaine de température qui leur est utile et ils ont donné la définition des quelques points suivants en caractérisant la viscosité des verres par les températures qui correspondent aux viscosités à atteindre pour réaliser certaines opérations déterminées.

Température de travail (Working point)	$\log_{10} \eta$	= 4
Température de ramollissement (Softening point)		= 7,65
Température de recuisson (Annealing point)		= 13,4
Point de tension (Strain point)		= 14,6

Les définitions de ces termes sont les suivantes :

- température de travail (Working point) : c'est la température qui correspond à la limite supérieure du palier de travail $\log_{10} \eta = 4$
- Point de ramollissement (Softening point) : c'est la température (définie par LITTLETON) qui correspond à la limite inférieure du palier de travail. $\log_{10} \eta = 7,65$

- température de recuisson (Annealing point) : c'est la température à laquelle il faut porter un cylindre de verre de $\varnothing = 4$ cm (épaisseur 1 cm pour le recuire en 15 mn (c'est-à-dire pour éliminer ses tensions dans le sens indiqué au chapitre précédent, $\log_{10} \eta = 13,4$
- Point de tension (Strain point) : c'est la température à laquelle il faut porter un cylindre de verre de $\varnothing = 4$ cm épaisseur 1 cm pour le recuire en 4 heures. $\log_{10} \eta = 14,6$

Il est important de noter que la recuisson d'un verre peut être réalisée à des températures inférieures à celle qui correspond à une viscosité telle que $\log_{10} \eta = 13,4$. Au-delà de cette température il y aurait un risque de déformation. La température de recuisson est la température maximum d'un cycle thermique que doit subir un objet dans le but de faire disparaître les contraintes qui sont apparues lors de sa fabrication ; le verre séjourne à cette température pendant le temps suffisant à l'élimination des tensions et il est refroidi progressivement pour éviter qu'un nouveau gradient de température ne fasse réapparaître de nouvelles tensions.

Ceci correspond au point de transformation du verre défini au chapitre précédent et également, comme on le verra par la suite, à la température d'apparition de tensions dans un verre lorsqu'il est accroché sur un métal.

D'après FULCHER la variation de la viscosité en fonction de la température est donnée par la relation

$$\log_{10} \eta = -A + \frac{B}{T - T_0}$$

avec

- η : viscosité à la température T (en poises)
- A, B : deux constantes
- T_0 : température de référence

Cette formule correspond au type général

$$\eta = A'e^{\frac{b}{T}} = A'e^{\frac{B'}{RT}}$$

avec

- B' : énergie d'activation
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue

Les variations de $\log_{10} \eta$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donnent une ligne droite dont la pente est l'énergie d'activation B' .

2.2.3. - VARIATION de la VISCOSITE en FONCTION de la COMPOSITION des VERRES.

L'effet des composants des verres sur leur viscosité a été étudié par GEHLOFF et THOMAS ; leurs résultats peuvent se résumer ainsi :

- les alcalins font décroître la viscosité plus que tous les autres oxydes particulièrement à haute température ; Na_2O est plus efficace que K_2O .
- Pour les verres contenant Na_2O et K_2O le minimum de viscosité est atteint pour certaines proportions.
- MgO et ZrO augmentent la viscosité particulièrement à basse température.
- A basse température CaO élève la viscosité plus que les autres oxydes mais pour des températures plus élevées il la diminue tout d'abord ensuite il la fait croître.
- Na_2O et PbO diminuent la viscosité à toutes les températures
- Al_2O_3 fait croître la viscosité, Fe_2O_3 la fait décroître.

3 - LES SCELLEMENTS VERRE - METAL

3.1. - ETUDE PHYSIQUE des SCELLEMENTS

Ils font intervenir un nombre élevé de variables qui peuvent être regroupées et peuvent caractériser :

- un ensemble de propriétés physico-chimiques desquelles dépend l'adhérence verre-métal
- les caractéristiques de forme qui dépendent de l'utilisation prévue
- les limites des contraintes tolérées selon les formes et l'utilisation des objets.

3.1.1. - ASPECT PHYSIQUE du SCELLEMENT VERRE - METAL.

L'aspect physico-chimique sera négligé dans ce paragraphe bien qu'il conditionne la mouillabilité du métal par le verre et l'adhérence du verre sur le métal. Ces points seront envisagés au chapitre concernant la réalisation des scellements.

Pour examiner de façon simple cet aspect physique il y a lieu d'utiliser des hypothèses simplificatrices : le verre sera considéré comme un plastique parfait aux températures supérieures à celle du domaine de transformation, comme un solide à la fois plastique et élastique en-dessous de ce domaine et enfin comme un solide élastique à des températures plus basses.

3.1.1.1. - La dilatation

Supposons qu'un ensemble verre-métal identique à celui de la partie gauche de la fig. 6 de longueur unité soit façonné et "accroché" et qu'il soit refroidi à vitesse constante.

.../..

Au-dessus du domaine de transformation le verre est plastique et suivra exactement les contractions du métal ; il n'y a pas de contraintes.

En refroidissant davantage le verre entre dans le domaine où il est partiellement plastique et partiellement élastique ; des contraintes dues aux contractions différentes du verre et du métal prennent naissance mais une partie disparaît en raison de la plasticité partielle du verre. La température à laquelle ces contraintes apparaissent est la température d'accrochage (Setting point).

Au-dessous du domaine du recuit le verre est élastique et il se produit des contraintes permanentes au niveau du scellement proportionnelles à la différence des coefficients de contractions moyens α_1 du verre et α_2 du métal entre la température d'accrochage et la température ambiante. Si ΔT est cette différence et E_1 et E_2 les modules d'élasticité respectifs du verre et du métal la contrainte à l'interface est donnée par

$$\sigma = \Delta T (\alpha_2 - \alpha_1) \frac{E_1 \times E_2}{E_1 + E_2}$$

La partie droite de la figure 6 montre ce que seraient les éprouvettes s'il n'y avait pas eu "accrochage" entre le verre et le métal (ici cas du verre en tension $\alpha_1 > \alpha_2$).

L'expérience montre que

- si $0 < \delta < 100$ parts par million la soudure est parfaite
- si $100 < \delta < 500$ " " le scellement est satisfaisant
- si $500 < \delta < 1000$ " " le scellement est médiocre

et n'est utilisable que dans certains cas seulement.

Si l'on suppose que la température d'accrochage est 520°C et que le coefficient de dilatation du métal soit $50 \cdot 10^{-7}$ $\delta = 100$ parts par million correspondrait à un verre selon la figure dont le coefficient de dilatation moyen entre 520°C et 20°C

$$\alpha = 50 \cdot 10^{-7} - \frac{100}{10^6 (520 - 20)} = 52 \cdot 10^{-7}$$

$\delta = 500$ parts par million correspondrait à

$$\alpha = 60 \cdot 10^{-7}$$

$\delta = 1000$ parts par million correspondrait à

$$\alpha = 70 \cdot 10^{-7}$$

Comme on le voit le scellement est parfait lorsqu'il y a un accord rigoureux entre α_1 et α_2 .

Cette remarque n'exclue pas qu'il soit possible d'obtenir un scellement assez bien accordé d'un verre sur un métal dont les coefficients de dilatation sont assez différents en utilisant plusieurs verres dont les dilatations sont intermédiaires.

Représentons cela de façon plus précise en prenant un exemple concret.

Considérons une éprouvette de molybdène et d'un verre auquel il peut être accordé façonné comme il vient d'être indiqué. Les courbes dilatométriques du métal et du verre sont données fig. 7a. Si ces éprouvettes sont refroidies à 1°C par minute on constate (évidemment après avoir fait des mesures appropriées) que la température d'accrochage (Setting-point) se situe à 20° au-dessous de la température de recuisson (Annealing point). Les points D, E, F de la figure sont respectivement le straining point, le setting point, l'annealing point. Si par une translation on déplace la courbe de dilatation du verre de façon à reporter F en K (courbe C) la différence de contraction entre le verre et le métal est représentée par EK.

Il est possible à partir des courbes A et C, de tracer qualitativement une courbe des contraintes existant dans le verre au cours du refroidissement des deux éprouvettes considérées ; c'est la courbe de la fig. 7b dont les unités de l'ordonnée ne sont pas indiquées ; c'est en quelque sorte la "courbe polarimétrique" dont il sera fait état plus loin.

Si l'on suit les contraintes lors du refroidissement en partant de E (accrochage) il apparaît dans le verre des contraintes d'extension puisque à cette température la contraction du verre est plus forte que celle du métal (le verre comprime le métal et se met en extension).

Le verre reste ensuite en extension jusqu'à la température où les courbes A et C se recoupent car à ce point là les contraintes s'annulent puisque les contractions du verre et du métal à partir du Setting point sont identiques.

Au-dessous de cette température le métal se contracte plus que le verre qui, parfaitement élastique, se met en compression. A l'ambiante la compression du verre est proportionnelle à la distance $EK = GH$ de la fig.

3.1.1.2. - La viscosité et la température d'accrochage.

La valeur δ de la figure 6 dépend de la différence des contractions du verre et du métal à partir de la température d'accrochage qui est liée à la viscosité. Suivant la vitesse de refroidissement choisie les contraintes se résorbent plus ou moins dans la phase partiellement plastique et l'expérience montre que la température d'accrochage peut osciller dans les limites de viscosité définies par $\log_{10} \eta = 13$ à $\log_{10} \eta = 14,5$ ce qui correspond à un intervalle de température allant, à peu près, de l'annealing point + 15° C au strain point + 5° C.

L'on peut se rendre compte de ce qui précède en revenant aux courbes dilatométriques du molybdène et d'un verre auquel il peut être accordé (fig. 8a) mais en les examinant en fonction des vitesses de refroidissement adoptées et des températures d'accrochage qui en résultent.

Supposons qu'elles soient représentées par les points A, B et C de la fig. 8a. Si l'accrochage se produit en A, la contraction du verre entre cette température et la température ambiante sera plus élevée que celle du métal et le verre sera en extension. Si l'accrochage se produit en B le scellement sera sans contrainte à froid. Si la température d'accrochage est C la

verre de scellament sera en compression à froid puisque la contraction du métal de C à la température ambiante est supérieure à celle du verre.

Les trois courbes de la fig. 8bis représentent les courbes polarimétriques déduites des courbes dilatométriques de la fig. 8a.

3.1.2. - CONTROLE de L'APTITUDE au SCOLLEMENT PAR les COURBES DILATOMÉTRIQUES du VERRE et du MÉTAL.

La connaissance de la différence des contractions du Setting point à l'ambiante entre le verre et le métal permet de prévoir (approximativement) ce que donnera le scellament. Ceci n'est qu'approché puisque l'on ne tient pas compte de ce qui se passe réellement entre Setting point et le Strain point au refroidissement de l'ensemble. Cette méthode peut cependant donner une indication précieuse si la température d'accrochage est bien définie et si la précision de mesure dilatométrique est suffisante.

3.1.2.1. - Variation du Setting point en fonction de la vitesse de refroidissement.

Ces variations ont été vues au § 3.1.1.2. mais elles n'ont jamais fait l'objet de normalisation. En FRANCE à la suite des travaux de TREBUCHON et KIEFFER un refroidissement de 3°C par minute a été adopté ce qui conduit à une température d'accrochage

$$T_A = T_S + \frac{1}{3} (T_R - T_S)$$

T_R étant la température de ramollissement dilatométrique au CHEVENARD et T_S la température du point de transformation.

Remarque - Il faut noter que la mesure au CHEVENARD permettant d'atteindre la température T_R de ramollissement dilatométrique sous l'action de la tension des ressorts appuyant les poussoirs sur les éprouvettes n'a jamais précisé la tension de ces ressorts.

.../..

D'autres auteurs préconisent une autre température de refroidissement et ne précisent rien de plus que les premiers.

3.1.2.2. - Précision des dilatomètres.

En fonction de ce qui précède elle est nettement insuffisante pour donner des indications précises sur la question. De plus, le point de vue exposé dans ce chapitre ne tient compte que de l'aspect physique de la liaison et néglige la couche intermédiaire verre-métal volontairement préparée comme on le verra par la suite pour favoriser l'accrochage du verre sur le métal.

Ceci peut être rapproché de l'étude de la mesure de l'accord émail-pâte toujours très imprécise par les mesures dilatométriques et possible par la mesure des déformations dans un bilame émail-céramique en appliquant la méthode de STEGGERT.

3.1.3. - CONTROLE de l'APTITUDE au SCELLEMENT PAR la METHODE POLARIMETRIQUE.

Pour les études complètes d'un nouveau verre il est indispensable de connaître la courbe polarimétrique complète depuis la température d'accrochage jusqu'à la température ambiante. Par contre pour les contrôles de fabrication la mesure des contraintes à froid suffit.

Le principe de ces méthodes est que, sous l'action de contraintes mécaniques (celles provenant du scellement), le verre devient biréfringent et d'autant plus que les contraintes sont importantes ; il suffit donc, pour déterminer ces contraintes de déterminer cette biréfringence en utilisant la mesure optique classique.

3.1.3.1. - Courbe polarimétrique complète (méthode SITELESC).

L'éprouvette d'essai est celle du haut de la fig. 9. Le fil métallique a un diamètre de 4 mm ou de 1,5 mm suivant les cas. Il est enrobé par le verre comme il est indiqué. L'ensemble biréfringent ainsi obtenu a évidemment deux directions privilégiées qui, par raison de symétrie, sont situées l'une dans l'axe du fil, l'autre dans une direction perpendiculaire.

Le dispositif expérimental comprend un banc de photoélastimétrie sur lequel est placé un four tubulaire par exemple dans lequel on place l'éprouvette comme indiqué sur la figure ses directions privilégiées étant à 45° des plans de polarisation de l'analyseur et du polariseur qui sont croisés.

On porte le four à la température supérieure de recuit et on y reste jusqu'à disparition complète des contraintes (extinction du verre scellé autour du fil). La température est ensuite diminuée à la vitesse de 3° C par minute. Tous les 25° la différence de marche (liée à la biréfringence par l'épaisseur de la lame) est mesurée à l'aide du quartz compensateur. Il ne reste plus qu'à tracer la courbe différence de marche fonction de la température.

On note sur celle-ci la température d'accrochage, l'existence des maxima d'efforts et leur sens ainsi que les contraintes à froid.

3.1.3.2. - Contraintes résiduelles à l'ambiante.

Elle est donnée sur la figure 9 b par la différence de marche à 25° C. Pour la connaître il n'est pas utile de tracer toute la courbe. L'essai est conduit de la manière précédente mais on ne mesure la différence de marche que lorsque l'éprouvette est revenue à la température ambiante.

3.1.4. - INFLUENCE D'UN TRAITEMENT THERMIQUE PROLONGE SUR LES SCALLEMENTS VERRE-METAL.

Il s'agit ici d'un essai fait sur un scellement KOVAR-verre borosilicate.

La courbe polarimétrique faite à l'envers est conduite jusqu'à 350° C. Cette température reste constante pendant les temps indiqués sur la fig. 10. On constate que la variation des contraintes est rapide en fonction du temps.

380° C est nettement en dehors de l'intervalle de transformation du verre et le résultat obtenu peut paraître surprenant. En réalité dans la technique utilisée pour les scelllements le verre passe trop rapidement la

zone de transformation et sa viscosité n'atteint pas sa valeur d'équilibre. Les tensions sont éliminées mais la viscosité reste inférieure à ce qu'elle serait si le refroidissement était assez lent dans la zone de transformation pour permettre un équilibre physico-chimique. Donc, au réchauffage, la viscosité du Strain point est atteinte bien avant la température qui lui correspond et, dès ce moment, le verre se transforme bien que sa température soit plus basse que l'intervalle de transformation.

Ceci montre l'importance de la vitesse de refroidissement, au moment des scelllements des borosilicates avec les métaux auxquels ils sont associés.

Ceci montre également que les mesures polarimétriques ne seront comparables entre elles que si le traitement thermique de l'éprouvette est parfaitement défini.

3.1.5. - RECUISSON

Ce qui précède montre que un scelllement verre-métal s'il n'est pas refroidi avec précaution présente à froid des contraintes élevées qui peuvent entraîner sa rupture. Il est donc nécessaire de faire subir au verre un traitement thermique appelé recuisson dont le but est d'obtenir les contraintes résiduelles à froid telles qu'elles étaient prévues par le choix du verre, du métal, de la forme du scelllement, etc...

Cette recuisson peut être faite en four fixe ou en four continu et son cycle comprend toujours plusieurs parties (fig. 11)

- Zone A : chauffage à 5° C au-dessus de l'annealing point
- B : maintien de cette température pendant un temps t
- C : refroidissement à a°C en-dessous du Strain point
- D : refroidissement de 50° C au voisinage du strain point
- E : refroidissement final.

Le tableau de la figure 11 donne, dans le cas des verres courants dont les dilatations sont indiquées, les températures et temps à observer pour obtenir un recuit convenable.

3.1.6. - REMARQUE.

Tout ce qui précède fait état d'une liaison verre-métal et concerne les scelllements dits "accordés".

.../..

Il existe d'autres types d'ensembles étanches dans lesquels il n'existe pas de liaison verre-métal mais frottement du verre par le métal : ce sont les liaisons par frottement.

3.2. - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE des SCELLEMENTS ADHÉRENTS

VERRE - METAL

3.2.1. - EXIGENCES PHYSICOCHIMIQUES des SCELLEMENTS VERRE-MÉTAL.

Pour qu'un scellement soit étanche il faut qu'il y ait une liaison entre le verre et le métal ; plusieurs conditions doivent être réalisées pour qu'il en soit ainsi. De plus, l'étude physique précédente fait apparaître d'autres facteurs. L'ensemble de ces conditions peut se résumer de la manière suivante :

- il faut que le scellement soit solide mécaniquement ; or les verres sont des matériaux fragiles qui résistent beaucoup mieux à la compression qu'à la traction. Il est donc indispensable que les coefficients de dilatation moyens α_1 du verre et α_2 du métal entre les températures de recuit et l'ambiante (chapitre 3.1.1.) mettent le verre en très légère compression c'est-à-dire qu'il faut, de préférence, que $\alpha_1 - \alpha_2$ soit très légèrement négatif plutôt que le contraire.

- Le verre doit adhérer au métal et le scellement doit être étanche. Le verre est un mélange d'oxydes et l'adhérence ne pourra être obtenue que par les liaisons oxygène-métal soit côté verre ou côté métal. Il est donc indispensable d'oxyder le métal en surface. Parfois il peut exister une couche d'oxyde absorbée à la surface du métal ce qui peut être suffisant pour assurer la liaison.

- L'épaisseur et la nature de l'oxyde formé ne doivent pas diminuer la cohésion à l'intercouche métal-oxyde par rapport à la solution idéale (l'épaisseur ne doit pas être trop forte).

- Il est essentiel que l'alliage ou le métal utilisé pour le scellement ait une dilatation réversible et soit dépourvu de points critiques tels que transformations allotropiques dans toute la région de température de fabrication ou d'utilisation du scellement verre-métal.

- L'alliage ou le métal doit avoir une composition reproductible

en quantités industrielles et doit pouvoir être obtenu dans différents degrés de dureté ou de ductilité pour pouvoir absorber les contraintes qui peuvent apparaître au cours de la réalisation du scellement.

3.2.2. - SCELLEMENTS ACCORDES SUR LES METAUX PURS.

3.2.2.1. - Platine.

C'est le premier scellement qui ait été utilisé. Son coefficient de dilatation de $90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}C$ permet de le sceller sur des verres dont le coefficient de dilatation est de l'ordre de $90 \cdot 10^{-7}/^{\circ}C$ tels que les verres sodocalciques ou certains verres au plomb.

L'adhérence du verre sur la platine est facilitée par la présence d'un très fin film d'oxygène absorbé par la platine ; un tel film d'oxygène est présent dans tous les cas.

La liaison céramique-métal s'effectue par la présence de l'oxygène qui assure une liaison très solide. Pt - Pt - O - Si - O ..

Il y a corrélation entre la mouillabilité du métal par le verre fondu et l'oxydation du métal. Pour les métaux précieux la mouillabilité diminue dans l'ordre suivant :

palladium non combiné
25 % de Pt dans Pd
25 % de Pd dans Pt
platine pur
7 % de rhodium dans Pt

Le platine à 1 % de Cr se mouille comme le Pt pur.

Le platine à 5 % de Ni se mouille mieux que le Pt pur car il est plus oxydé.

Ces scellements sont abandonnés pour des raisons économiques.

.../..

3.2.2.2. - Cuivre.

Les scellements sur cuivre ne furent possibles qu'à partir de 1958 en utilisant la technique de W.G. HOUSKEEPER. Les caractéristiques des verres soudants sont données ci-dessous (le coefficient de dilatation du cuivre est à 20° C : $165 \cdot 10^{-7}$).

Characteristics of Copper-Sealing Glasses*

	X150(C563)	7295
Thermal expansion/°C	176×10^{-7} (20-480)	154×10^{-7} (25-300)
Working point (°C)		655
Softening point (°C)	570	465
Annealing point (°C)	430	366
Strain point (°C)		344
Density (g/cc)	2.78	2.56
Log resistivity	11.1 (100°C)	6.78 (250°C)
Log resistivity (350°C)	5.2	5.01
Durability in water	like 595	0.05 (like 0080)

* Courtesy The General Electric Co Ltd Wembley.

Ils ont des coefficients de dilatation élevés et l'accord est réalisé en utilisant des feuilles de cuivre très minces leur conférant une élasticité importante.

L'oxydation du cuivre se fait jusqu'à obtenir une coloration rouge carise.

L'usage principal de ces scellements est le scellement hermétique de composants électroniques tels que diodes cristal et transistors. Les passages en cuivre permettent de dissiper des puissances plus grandes sans dommage pour les composants.

Les verres ci-dessus peuvent aussi être scellés sur des aciers inoxydables et des combinaisons cuivre acier peuvent être faites (cuivre pour les connexions, acier pour les capots).

3.2.2.3. - Tungstène

Les verres soudables au tungstène sont donnés au tableau 4 du présent chapitre ainsi qu'aux tableaux 1, 2 et 3 du chapitre 1.2. Le processus de fabrication est le suivant :

TABLEAU 4 - Physical Characteristics of Metals and Alloys for Glass-to-Metal Sealing*

Metal or alloy	Typical chemical composition, weight %	Thermal expansion coefficient, $\Delta l/l\Delta T$		Thermal conductivity, cal/cm ² cm/°C-sec	Electrical resistivity, Ohm-cm x 10 ⁻⁸	Other data	Sealing glasses	
		(°C)	(°C)				Hard	Soft
A) Pure metals								
Copper (OFHC)	(Cu + Ag): 99.95/99.98	170 (20-100) 173 (20-500)	0.934 (20)	1.71 (20)	H S			AG: 0110, 1970 GT: X115, X128 KG: E112 SS: S1102
Germanium		57	0.20	46 (intrinsic, 20)	H			CG: 7520
Iron	C: 0.004; Bal. Fe	122 (18-100) 134 (18-500) 142 (18-500) 146 (18-700)	0.18 (20)	9.71 (20)	Magnetic	S		CG: 0110, 1970 GT: X115, X128 KG: E113 SS: S1001
Molybdenum		49 (25-100) 55 (25-500) 55 (25-1000) 62 (25-1500) 72 (25-2000)	0.32 (0) 0.26 (1473) 0.17 (2173)	5.78 (27) 23.9 (727) 47.2 (1527) 71.3 (2327)	H			CG: 7152, 7040, 8930, 9741; 7036, 7050, 7061, 7082, 7230, 7233, 7050, 7750, 7331, 7720 GT: E117, A121, A43, A45, 11450, 114511, GS10 (60- 70%Mo) KG: E112, K-650, EN-5, EN-1, K-704, K-705, K-772, E741 SS: S148-01, S750-01, S750-01, S747-01
Nickel		133 (25-100) 155 (25-600)	0.198 (100) 0.148 (500)	6.844 (20) 37.2 (200)	Magnetic	S		GG: NS02
Platinum		92 (0-500) 96 (0-500) 102 (0-1000)	0.1664 (15) 0.1773 (100)	9.83 (0)		S		CG: 0120, 0010, 0010, 0122, S101, 7270, 9910, S160 GT: L92, H160 KG: KG-12, TM-5, KC-1, R-6, TG-1 SS: S1001
Silicon		57	0.20	10 (intrinsic, 20)	H			CG: 7120, 7223, 7740
Tantalum		65 (0-100) 66 (0-500) 88 (20-1500)	0.130 (20) 0.1625 (568) 0.1715 (828) 0.1885 (1416) 0.195 (15500)	12.5 (20) 52 (1000) 72 (1500) 87 (2000)	H			CG: 7240, 7320 GT: GS50, GS65 KG: IN-3, N-35-A, N-10

Suite 2

Titanium (A-40)

Si: 0.10 max.; Fe: 0.25 max.;
Mn: 0.15 max.; Ni: 0.05
max.; C: 0.10 max.; Bal. Ti

94 (20-300) 0.036 5.5 (20) S CG: 0120, 9010
GT: (L941), (X952)
KG: KG-12, TM-5

Tungsten

44.3 (20) 0.31 (20) 5.5 (20) H CG: 3220, 7050, 7070, 7120,
7130, 7150, 7250
51.7 (1000) 0.275 (927) 33 (1000)
72.4 (2000) 0.260 (1327) 66 (2000)
0.245 (1225) 103 (3000)

CG: EN-3, N-772, N-795,
ES-1
SS: S722.05, S740.01

B) Alloys

Cold-rolled steel
(SAE 1010)
(AISI C1010)

Mn: 0.30/0.50; C: 0.09/0.13;
S: 0.050 max.; P: 0.040;
Bal. Fe

126 (25-100) 0.121 (25-300) 12.0 Magnetic S CG: 1990, 0110
135 (25-300) 0.144 (25-500)
142 (25-500)

Nickel-Iron

42 Alloy (Ni + Co + Cu):
40.25/51.75; C: 0.10 max.; Mn:
1.00 max.; Si: 0.15/0.35; Bal. Fe
Al-22, Carpenter 42, Driver
Harris 122
Superior 42
Niromet 42
Niro-42 (HW), Niro-40
(HW), Vacoel 42 (VS)

46.3 (25-100) 0.025 (20-100) 72 Magnetic S CG: 0123, 1824, 7530, 7550
49.8 (25-300)
56.5 (25-400)
70.9 (25-500)
99.0 (25-600)
119.8 (25-800)

46 Alloy (Ni + Co + Cu):
46.00; C: 0.10; Mn: 0.50; Si:
0.25; Ti: 0.40; Bal. Fe
(Gas free CS)

DH 156, Niro-46 (WB),
Al-4750,
Niro-46,
Vacoel 46 (VS), Niro-55
(HW), Vacoel 46 (VS),
Niro 55 (HW)

70.1 (25-100) 0.037 46 Magnetic S CG: 7530, 7550
75.0 (25-300)
74.2 (25-400)
86.9 (25-500)
100.3 (25-600)
118.2 (25-800)

52 Alloy (Ni + Co + Cu):
51.00; C: 0.10; Mn: 0.50; Si:
0.25; Bal. Fe (CS)
DH 152

Niro 52 (WB), Niro 50
(HW)
Vacoel 52 (VS)

99.4 (25-100) 0.032 (20-100) 43 Magnetic S CG: 0010, 0050, 0120, 0122,
7570, 8161, N870, 9010,
9562, 9823
101.0 (25-300)
100.1 (25-400)
102.0 (25-500)
110.0 (25-600)
125.3 (25-800)
97 (25-300)
98 (25-500)

SS: 195.01

Suite 2

Material alloy	Typical chemical composition, weight, %	Thermal expansion coefficient, $\Delta l/l \Delta T$, $cm/cm/^\circ C \times 10^{-4}$	Thermal conductivity, cal/cm ² /cm/°C/Sec	Electrical resistivity, Ohm/cm $\times 10^{-4}$	Other data	Hardness	Sealing glass	Code numbers*
Nickel-iron-copper	Duromet (Flint-Graht) Core: Ni: 42; Bal. Fe Sheath: 67HC Cu (25/35; Wt. P.C.)	92 (radial) 65 (axial)	0.4	4.6-5.7	Magnetic	S		CG: 0010, 0126, 0080, 9370, 7570, 8745, 9019, 9823 GT: 522 NG: RMA, NG-12, NG-11, TMS CB: PWD, PVL
Chrome-iron (AISI 430)	ASTM F256-53; Cr: 16/23; C: 0.25 max.; Mn: 2.00 max.; P: 0.040 max.; S: 0.030 max.; Si: 1.00 max.; Fe: Bal. Ti: 0.5% C min. above	112 (20-500)	0.059 (100)	55 (25)	Magnetic	S		CG: 9019, 0126, 0129, NS70 GT: 527 AG: TL-2, TM-3, TH-10
AISI 430-Ti	Al Tiemet	112 (20-500)	0.062 (100)	60 (25)				
AISI 446	ASTM F256-53; Cr: 23/30; C: 0.25 max.; Mn: 2.00 max.; P: 0.040; S: 0.030 max.; Si: 1.00 max.; Fe: Bal. Al Scramet 1; Avestoy 426; Component 27; Vacovit 025 (VSE; Cr: 25)	94.5 (25-100) 105.6 (25-300) 107.7 (25-400) 111.2 (25-500) 112.5 (25-600)	0.054 (100)	63	Magnetic			CB: PWD CG: 0010, 0080, 0120, 0122, NS70, 9019, 9362, 9010, 9011, 0128, 0129, 7570, 9823 SS: 108501 GT: 526 AG: 936, FG-4, N-50, TMS
Nickel-chrome-iron	Ni - Cr 41/59/42/50; Cr: 5.40/5.90; Al: 0.15 max.; C: 0.07 max.; Mn: 0.15/0.25; P: 0.025 max.; S: 0.15/0.30; Fe: Bal. Al Scramet 4; (Sylvania No. 4); DH 14; Carpenter 42.6; Vacovit 426 (VS) Ni 475 (HW); Ni: 47; Cr: 5; Fe: Bal. Vacovit 501 (VS); Ni: 49; Cr: 1; Fe: Bal. Vacovit 511 (VS); Ni: 51; Cr: 1; Fe: Bal. Vacovit 485 (VS); Ni: 48; Cr: 5; Fe: Bal.	98 (20-100) 104 (20-300) 110 (20-500) 114 (20-600)	0.029	94	Magnetic	S		CG: 0010, 0080, 0120, 0122, 0125, 0129, 7570, 8570, 9010, 9019, 9362, 9823

Nickel-cobalt-iron	ASTM F15-61T: Ni: 29.0; Co: 17.0; Mn: 0.50; Si: 0.20 max.; C: 0.06 max.; Al: 0.10 max.; Mg: 0.10 max.; Zr: 0.10 max.; Ti: 0.10 max.; Fe: Bal.	58.5 (25-100) 51.4 (25-300) 50.5 (25-400) 61.4 (25-500) 78.0 (25-600) 91.2 (25-700) 103.0 (25-800) 112.5 (25-900)	0.04 (20-100)	49	Magnetic	H	CG: 7052, 7056, 7040, 7053, 7290, 7120, 7750, SS90, 9251, 1826, 7056 (multi-form), 7062 GT: 347, 353 KG: K-650, EN-1, K-704, K-705, EN-2, KG-22 SS: S744-02, S747-01, S744-03
	Kovar (WB), Nicoseal (CS), Rohm (WB), Sialite-A (VM), Therlo (DH), NiHo-K (HW), Diver P(A), Vucon I2 (VS), Vucon 10 (VS), Teloseal (TS)		0.04 (20)	45	(20)		

Ferralco II (GE): Ni: 31;
Co: S, Fe: Bal.
Ferralco S (GE): Ni: 28; Co: 18;
Fe: Bal.

Magnetic

The data presented in this chart are drawn from the recent literature and should serve only for the engineering evaluation of potential seal partners. The best choice of sealing glasses among those listed for any metal or alloy will depend on a number of factors that must be separately appraised. With a few exceptions, solder glasses are not listed, although they offer a unique solution of many difficult sealing problems. (See text.) An extensive compilation of the physical characteristics of most materials mentioned in this table has been made by Espe, who also covers products of European suppliers in great detail.

*Company Codes.
†Glasses formerly manufactured by General Electric Co. Ltd. and Associated Electrical Industries Lamp & Lighting Co. are now distributed under new code names by Glass Tubes and Components, Ltd. For designation of old and new codes see Table I.2.

- AI — Alétries D'Imphy, Imphy (Nièvre), France
- AL — Algheny Ludlum Steel Corp., Pittsburgh 22, Pa.
- CB — Chance Brothers, Ltd., Birmingham, England
- CS — Corning Glass Works, Corning, N. Y.
- CS — The Carpenter Steel Co., Reading, Pa.
- DH — DeLaval Harris Co., Harrison, N. J.
- GE — General Electric Co., Schenectady, N. Y.
(Carneloy Co., Inc.)
England
- GT — Glass Tubes and Components Ltd., Chesterfield, England
- HW — Henry Wiggin & Co. Ltd., Birmingham, England
- KG — Kimble Glass Co. (Subsidiary of Owens-Illinois)
Toledo 1, Ohio
- SH — Schottwerk Pögen
- SS — Société Souded, Regneau Sur Loire, France
- TS — Techni Metals Ltd., Crawley, England
- VH — Vacuum Metals Corp., D. V. of Crucible Steel Co.,
Syosset 1, N. Y.
- VS — Vötschschmelze A. G., Hanau/Main, Germany
- WB — Wöhler B. Döhrer Co., Newark 1, N. J.
- WE — Westinghouse Electric Corp., Metals Plant, Blairsville,
Pa. 15717

- nettoyage chimique du tungstène
- oxydation contrôlée par chauffage dans une atmosphère ordinaire (couleur qui doit être obtenue : brun rutilant)
- enrobage des parties à souder par le verre de scellement
- puis scellement proprement dit.

Les scelllements peuvent être réalisés en four tunnel (en atmosphère d'azote ou par chauffage par induction).

Il existe de nombreuses causes de mauvais scelllements dans le cas particulier du tungstène :

- Le tungstène peut, s'il est de mauvaise qualité, contenir des fissures qui conduisent à des fuites et il est indispensable d'examiner le métal au microscope pour découvrir les fissures.
- Une autre cause de mauvais scelllement est l'instabilité de la couche d'oxyde en présence de vapeur d'eau et à température élevée (climats tropicaux). Il n'existe pas de méthodes indiquant si de tels défauts sont en puissance ; ce que l'on peut dire c'est que les scelllements qui ont subi avec succès l'épreuve au vide ont des tenues raisonnables. Des cycles à 100° C en chambre humide accélèrent les défaillances.
- L'oxyde tungstique développé à la surface du métal par l'oxydation ménagée, peut donner en présence de verres alcalins des composés $WO_3 \cdot Na_x$ avec $x < 1$ (tungsten bronzes) qui sont solubles dans l'eau chaude.

Ce dernier défaut peut être évité en utilisant des verres qui ne soient pas sodiques.

Il est recommandé, pour éviter les désagréments dus à l'eau, d'utiliser un tungstène plaqué à 2 μ 5 de Ni puis à 2 μ 5 de Cr; la surface doublement plaquée est ensuite soumise à l'hydrogène pendant 5 minutes à 1200°C.

On peut également utiliser du Tu thorié ou silicaté ; on

fait passer sur le tungstène un halogénure de silicium ou de thorium (chlorure ou fluorure) transporté par un courant d'hydrogène (pendant environ 1 h. à 1200 - 1400° C).

3.2.2.4. - Molybdène.

Les verres de la catégorie aluminosilicates sont intéressants pour les scelléments avec le molybdène mais ces scelléments restent toujours délicats.

Le molybdène doit être préalablement oxydé en Mo O₂ (brun rutilant) mais il se forme aussi du Mo O₃ qui est nuisible à l'adhérence ; Mo O₃ est enlevé par chauffage à l'argon au-dessus de 1000° C.

3.2.3. - SCELLEMENTS ACCORDES SUR Les ALLIAGES.

Ce sont généralement des alliages à base de Fe dont le plus utilisé, le KOVAR, fait partie du diagramme Fe, Ni, Co.

3.2.3.1. - Alliages Fe - Ni - Co.

Le plus utilisé a la composition suivante :

Ni	28 à 29 %
Co	17 à 18 %
Fe	complément à 100 %

C'est le NILO K en GRANDE-BRETAGNE, le DILVER P de la Société IMPHY en FRANCE, le VACON en ALLEMAGNE, le KOVAR aux U.S.A.

Ses principales caractéristiques sont indiquées au tableau 5.

Sa dilatation comparée à celle du cuivre, du nickel, d'un acier inoxydable est donnée fig. 12a.

Sa composition est telle que le point de CURIE et le point de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ soient hors des domaines de scellement et du domaine de température d'utilisation.

Pour un pourcentage constant de cobalt la figure 12b indique les variations du point de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et la figure 13 montre l'effet désastreux de ce point de transformation

TABLEAU 5 - Physical Characteristics of "Kovar"-Type Alloys¹

Nominal composition (Wt. percent): Ni:29; Co:17; Fe:Bal.
 Minor constituents (Max. Wt. percent): Mn:0.50; Si:0.20; C:0.06; Al:0.10; Mg:0.10; Zr:0.10; Ti:0.10; (Al + Mg + Zr + Ti): 0.20
 Density (g/cc): 8.36 - 8.20 (Ni to K)
 (lb/cubic in.): 0.302 - 0.296 (Ni to K)
 Annealed temper (Rockwell hardness): B 82 (max.)
 Cold-worked temper (Rockwell hardness): B 100 (max.)
 Approx. melting point (°C): 1450 (2640°F)
 Heat of fusion (cal/g): 64
 Vapor pressure (torr): 10^{-5} (1000°C)
 Ar₁ point (γ - α phase transformation) (°C): < 80 ; (see Fig. 14.32)
 Thermal conductivity (cal/cm²/cm/sec/°C): 0.0395 (30°C); 0.0485 (300°C); 0.0585 (500°C)
 Specific heat (cal/g/°C): 0.105 (0°C); 0.155 (300°C)
 Curie point (°C): 435
 Thermal expansion coeff. (cm/cm/°C $\times 10^{-7}$): 46.0 - 52.0 (30-400°C)
 (after annealing in hydrogen at 500°C for 1 hr. or at 1100°C for 15 min.) (see Fig. 14.4) 51.0 - 55.0 (30-450°C)

30	200	30	200	30	400	30	500	30	600	30	700	30	800	30	900	°C
55		51		49		62		79		93		103		115		
Electrical resistivity (Ohm-cm $\times 10^{-6}$):																
	25	100	200	400	600	°C										
	49	62.7	80.4	107.3	116.6											

Magnetic Properties:

Flux density (Gauss): 500 2000 7000 12,000 17,000
 Permeability (B/H): 1000 2000 3700 2280 213

Mechanical Properties: (Data obtained at a strain rate of 800%/hr.)

Temperature of test (°C)	Yield strength (0.2% _{0.2}) (psi $\times 10^3$)	Ultimate strength (psi $\times 10^3$)	Uniform elongation (%)	Total elongation (%)	Reduction of area (%)
21	59.5	77.5	16.78	35.4	69.0
213	39.0	58.5	18.59	32.08	73.2
308	32.5	54.5	22.12	34.79	65.2
400	30.0	50.0	20.90	36.33	74.0
500	26.5	42.0	21.69	33.96	71.0
600	23.5	36.0	19.45	28.40	35.0
738	21.5	25.0	6.87	18.23	25.0
790	17.1	19.0	5.21	14.65	21.6

¹"Kovar" is a registered trademark of Westinghouse Electric Corporation, the alloy is fabricated and distributed by the Materials Manufacturing Division Metals Plant, Blueville, Pa. 15717. Most of the data presented are taken from Technical Data Bulletin 82-160 (Mar. 8, 1955).

Other Tradenames and Suppliers:

- "Therite" - Duval Harris Company, Harrison, N.J.
- "Roder" - Wilbur H. Duval Company, Newark, N.J.
- "Nicoval" - The Carpenter Steel Company, Reading, Pa.
- "Sealvac-A" - Vacuum Metals Corporation, Syracuse, N.Y.
- "NiLo-K" - Henry Wiggin & Company Limited, Birmingham, England
- "Diver-P" - Arènes d'Imphy, Imphy (Nièvre), France
- "Vacon" - Vahlbruchschmelze A.G., Hanau/Main, Germany

s'il est situé dans la zone de travail.

Mode opératoire -

- Le covar est dégraissé et nettoyé par voie chimique
- Il est ensuite déburré sous hydrogène humide à 1000° pendant une demi-heure environ.
- L'oxydation du covar peut être ensuite exécutée ; c'est une opération délicate qui conduit à former une couche d'oxyde d'épaisseur bien déterminée, ces oxydes doivent être FeO, NiO, CoO à l'exclusion de tous autres qui sont défavorables à l'adhérence des scelllements.

L'épaisseur souhaitée correspond à un gain de poids au cours de l'oxydation de l'ordre de 0,0005 gr par cm² de surface de covar. La figure 14 montre que ce résultat peut être atteint quelle que soit la température d'oxydation à la condition de régler le temps. En fait la nécessité d'obtenir FeO, NiO, CoO impose que cette réoxydation soit faite à la plus basse température possible. Il n'y a pas de corrélation étroite entre les travaux de PASK dont prend compte la figure et les températures et temps adoptés pour le dilver P.

La montée en température est faite en atmosphère d'azote et, lorsque la température est atteinte, le four est balayé pendant le temps désiré par une atmosphère d'air ; au-delà de ce temps le refroidissement s'opère en atmosphère d'azote. La couleur doit être gris souris.

- Les opérations précédentes étant réalisées le scelllement sur le verre peut être effectué. Ces verres sont des borosilicates ; certains sont indiqués aux tableaux 1 et 3 du chapitre 1.2. On peut joindre à cette liste le verre d'origine allemande FUSITE K.

Ces scelllements constituent en général des traversées ; si des diodes au silicium doivent être soudées sur le métal mis à la masse le kovar sera doré par voie électrolytique et la soudure sera faite par la formation de l'eutectique or-silicium qui fond vers 400° C. Il n'est généralement pas utile d'apporter une préforme de cet eutectique pour assurer la liaison.

L'encapsulation du composant sera faite par soudure d'un boîtier sur la collerette de base ; cette soudure se fait par une décharge électrique qui chauffe le métal sans que le composant soit soumis à des températures destructrices. La soudure se fait sur un petit joint prévu sur la collerette de base (et non sur le boîtier) (Machines à souder SCIAKY et RAYTEON)

3.2.3.2. - Alliage Fe-Ni.

L'alliage choisi est celui dont la dilatation est presque identique à celle du kovar ; les dilatations de ces alliages fonction de la composition sont indiquées fig. 15.

L'intérêt de ces scellements est de coûter moins cher que ceux utilisant le kovar ; ils sont intéressants pour les grandes traversées mais la faible adhérence des oxydes sur les métaux les rend délicats à utiliser.

3.2.3.3. - Alliages chrome-fer, nickel-chrome-fer.

Ces scellements ne sont pas industriels. Walter H. KOHL traite ce sujet dans HANDBOOK OF MATERIALS and TECHNIQUES for VACUUM DEVICES.

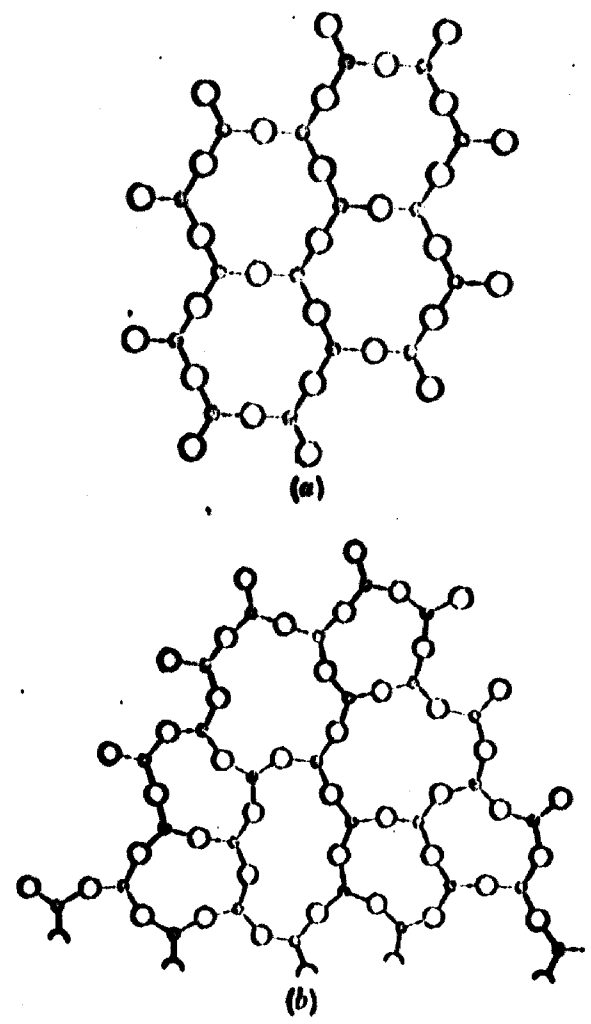
3.3. - SCELLEMENTS en COMPRESSION

En réalité, ce ne sont pas des scelllements mais des frottements du verre par le métal. Ce procédé n'est applicable qu'à certaines formes et pour certaines utilisations.

Pour obtenir l'étanchéité de l'assemblage par compression il est indispensable que la différence $\alpha_2 - \alpha_1$ des coefficients de dilatation du métal et du verre soit de l'ordre de 30 à 40 10^{-7} .

L'utilisation d'acier inoxydable se prête bien à ce mode de frottement et le verre qui lui convient, en fonction de ce qui précède doit avoir un coefficient de dilatation de l'ordre de 90 10^{-7} . Les traversées qui doivent être soudées à ce verre sont en alliage fer-nickel à teneur en nickel de l'ordre de 50 % (voir fig. 15) dont il est question à la fin du chapitre 3.2.

Ces assemblages supportent assez difficilement les variations brutales de température surtout au-delà de 300°C.



— Représentation de la structure d'un verre par ZACHARIASEN : (a) arrangement régulier de la structure d'un cristal; (b) structure du verre correspondant.

fig. 1

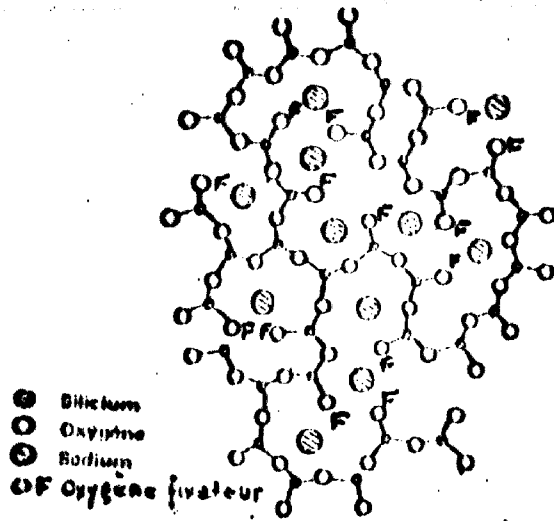


fig. 2

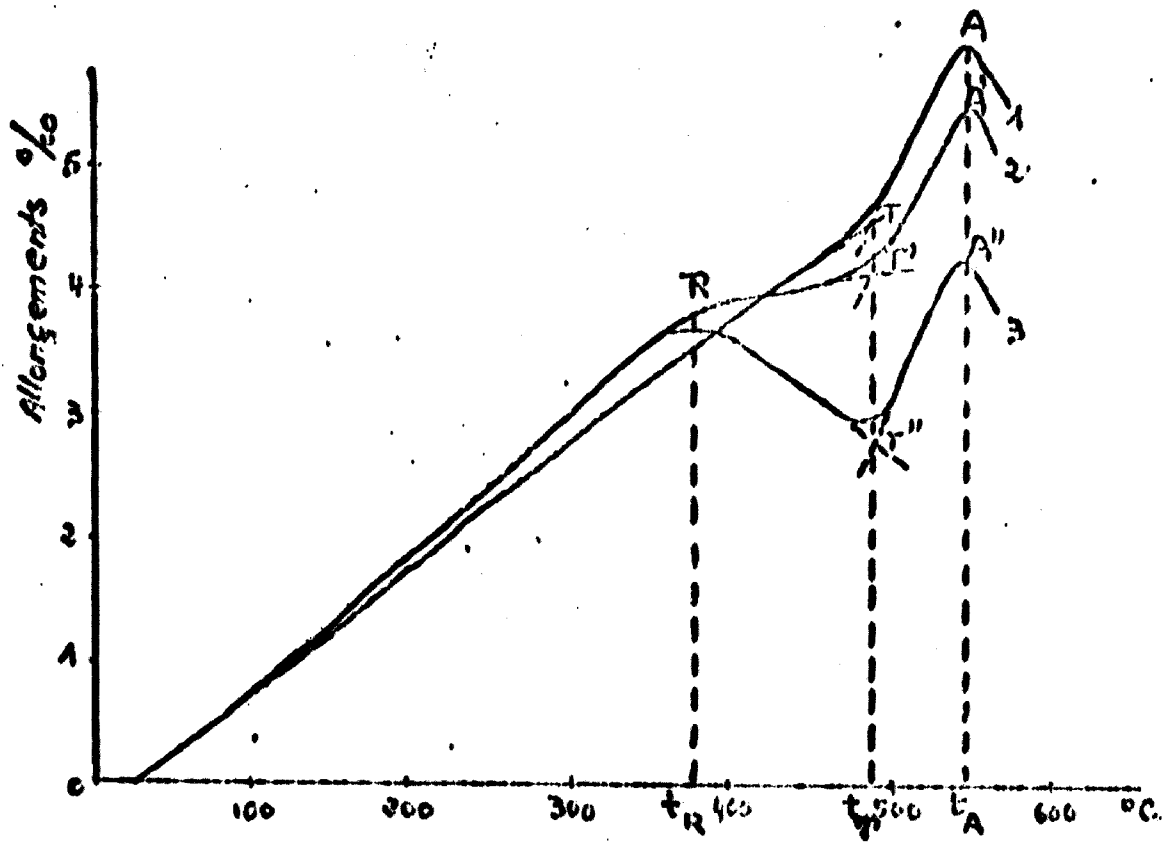


fig. 3

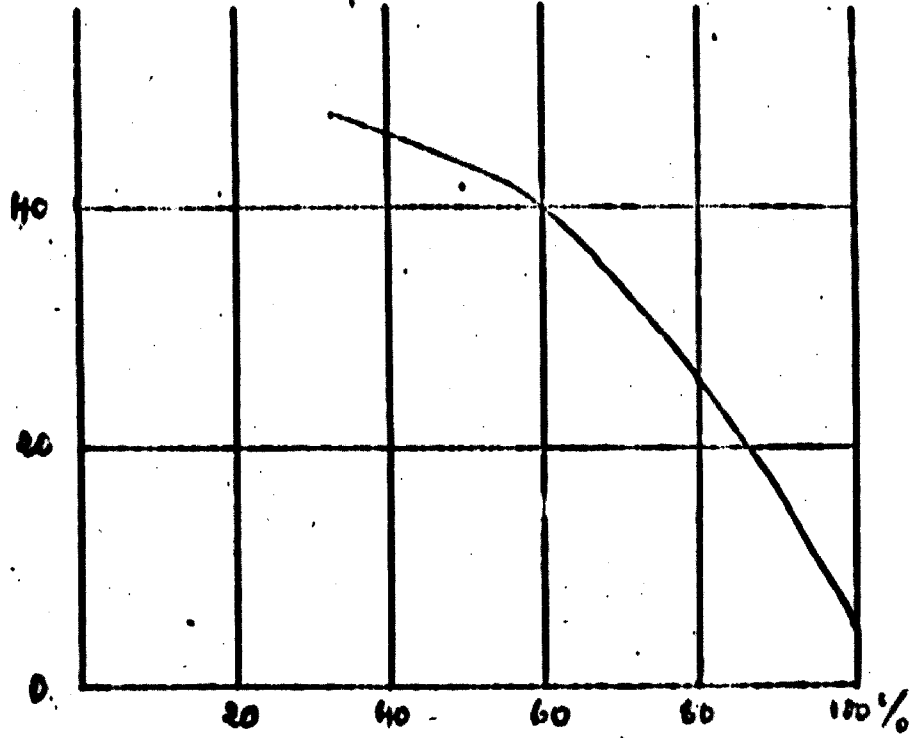
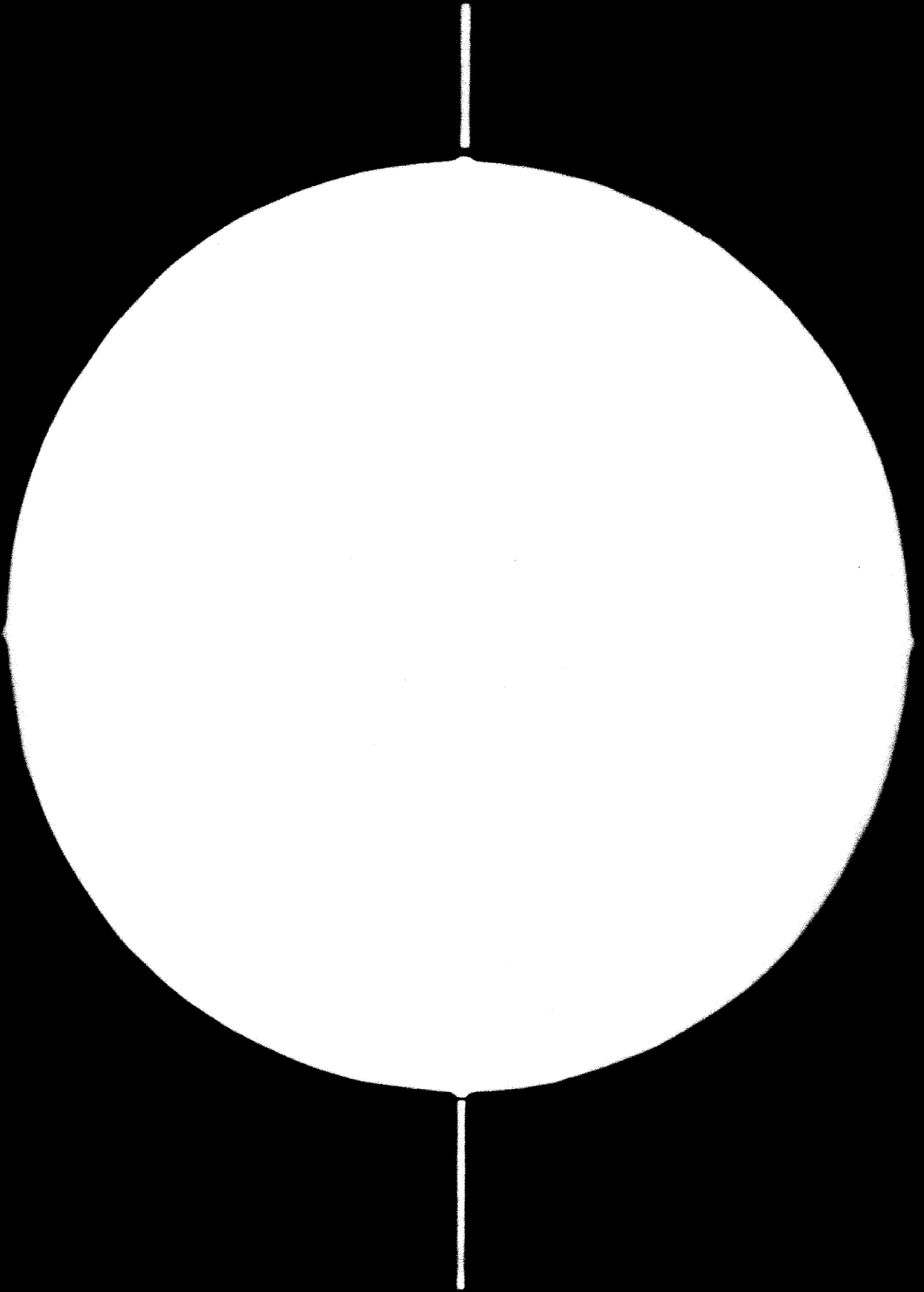


fig. 4

B - 561

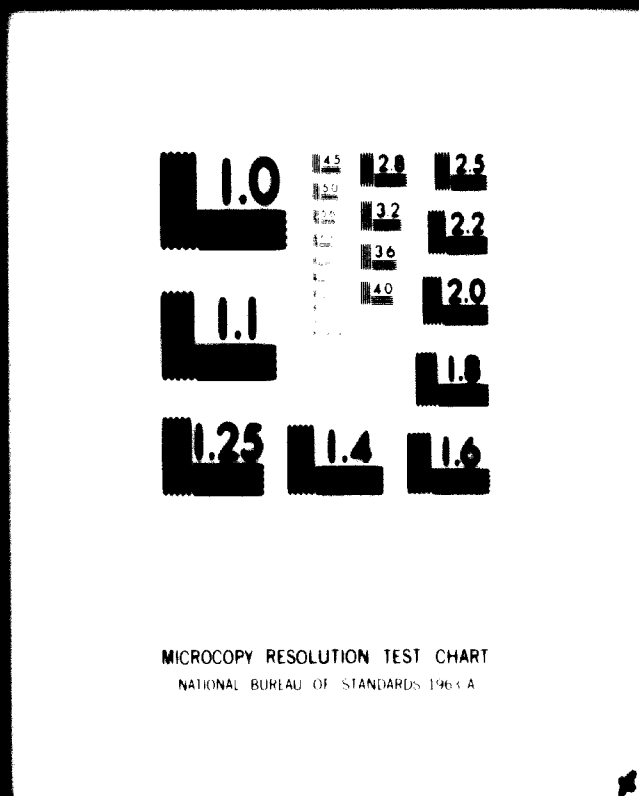


81.08.26

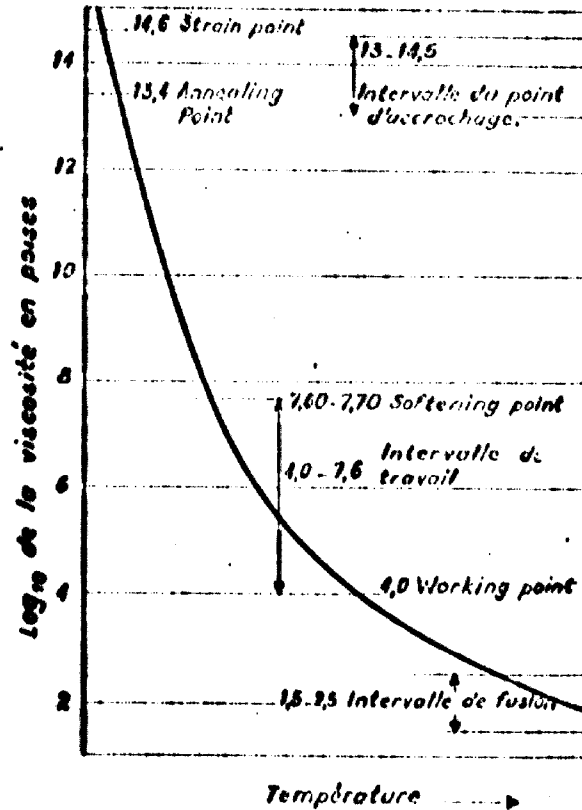


4 OF 5

04621

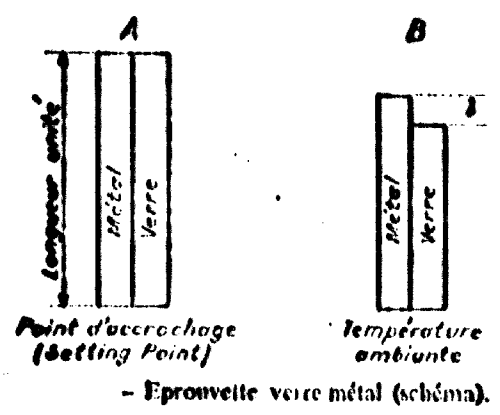


24 x
D



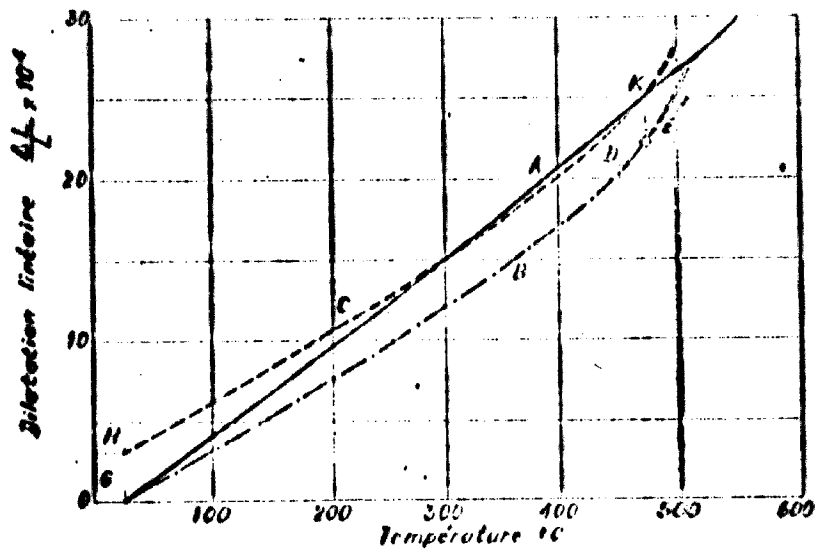
— Courbe donnant le log de la viscosité du verre en fonction de la température.

fig. 5

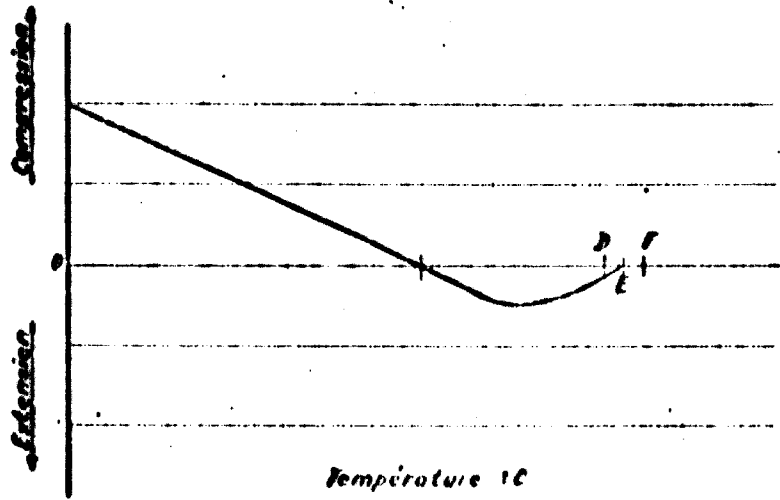


- Eprouvette verre métal (schéma).

fig. 6

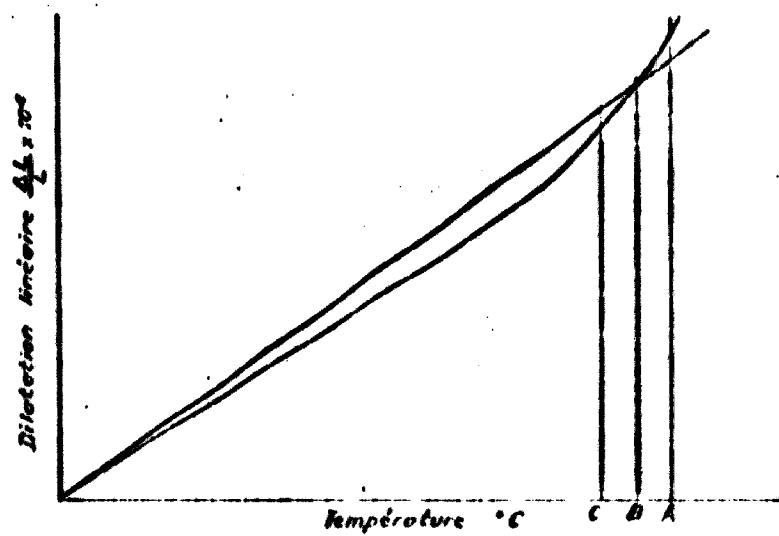


— Courbes dilatométriques du métal et du verre.
 courbe A : Molybdène
 B : Verre

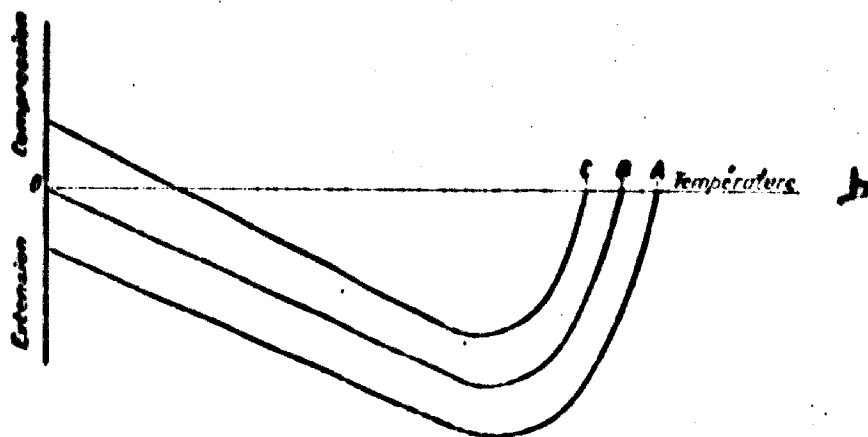


— Courbe polarimétrique déduite de la courbe dilatométrique.

fig. 7

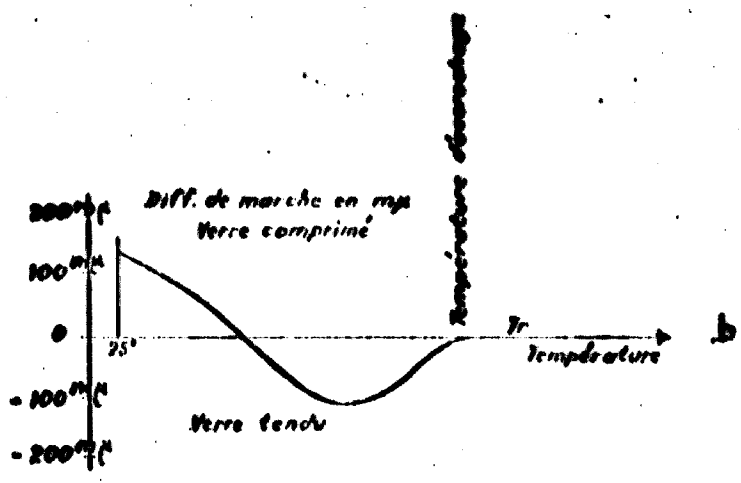
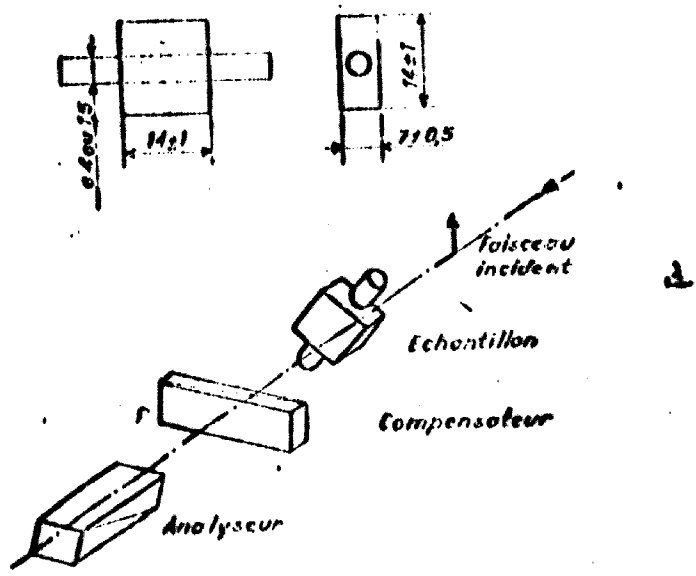


— Courbe dilatométrique portant trois températures d'accrochage.



— Courbes polarimétriques pour trois températures d'accrochage différentes.

fig. 8



• Schéma de principe de l'appareil de mesure.
 Courbe polarimétrique.

fig. 9

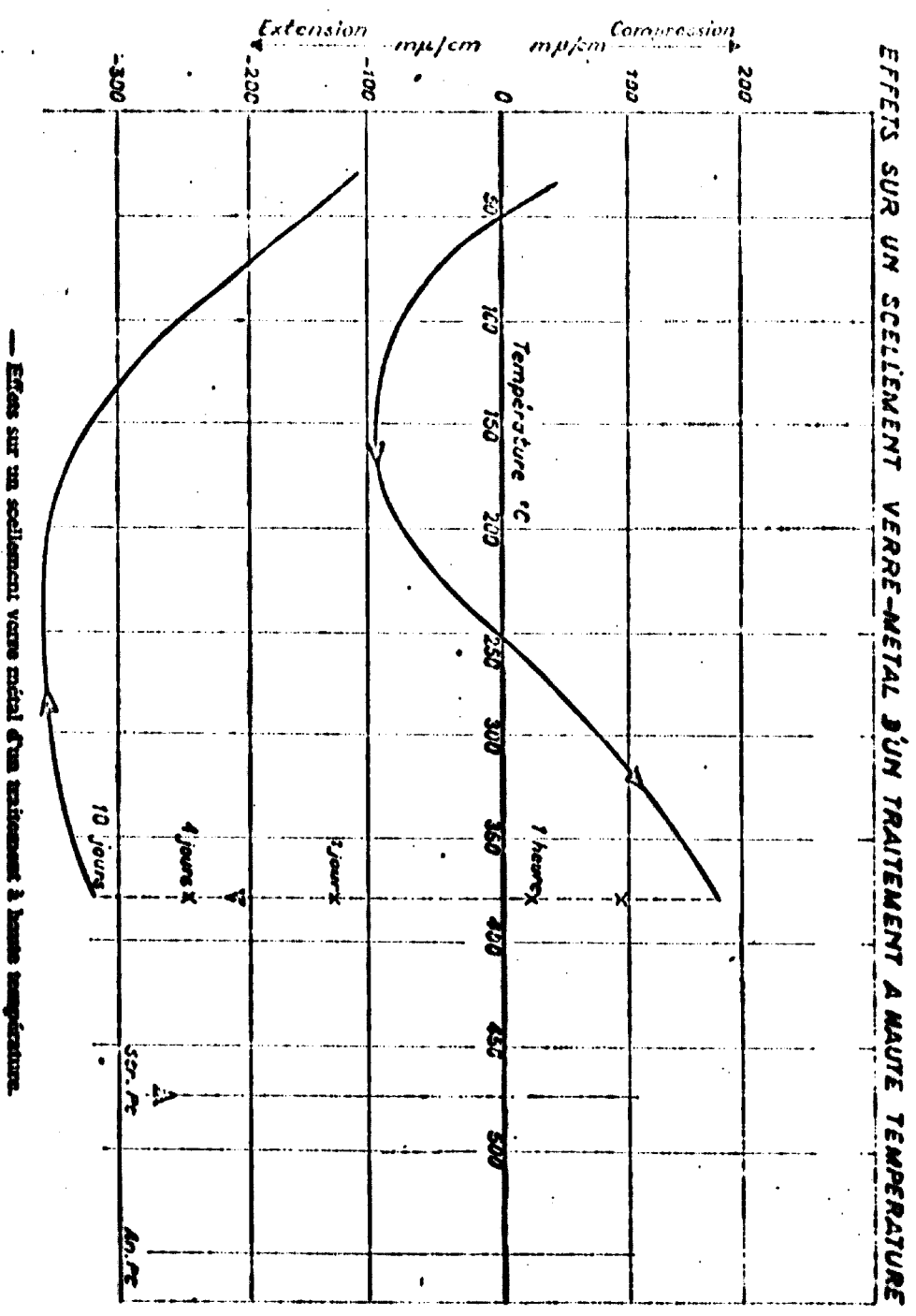


fig. 10

CYCLE DE RECUISSON D'UN VERRE ORDINAIRE

- Cycle de recuisson :
- a) Chauffage à 50° au-dessus du Strain Point.
 - b) Maintien de la température pendant 10 jours.
 - c) Refroidissement initial à 50° au-dessous du Strain Point.

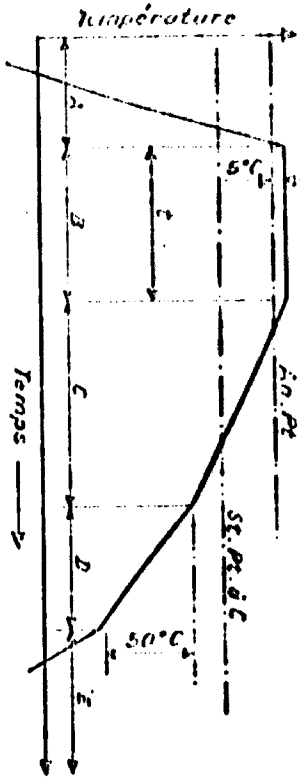
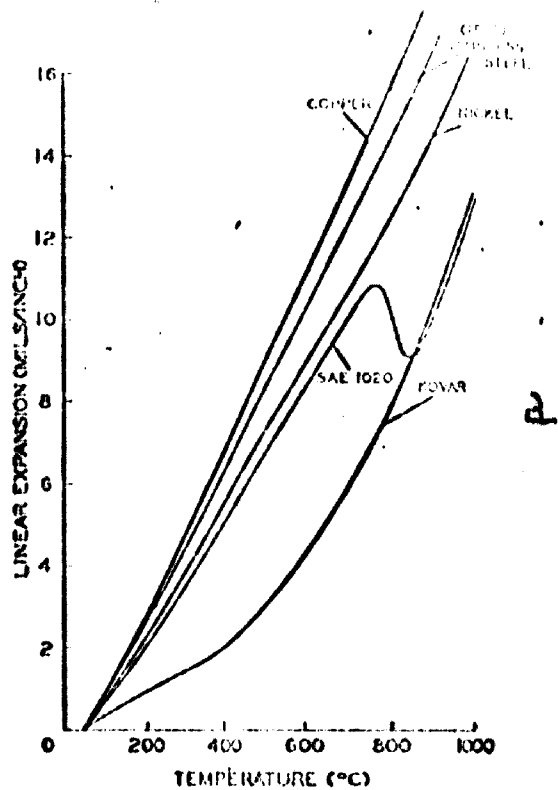


FIG. 22. — Courbe de recuisson (d'après SHAND)

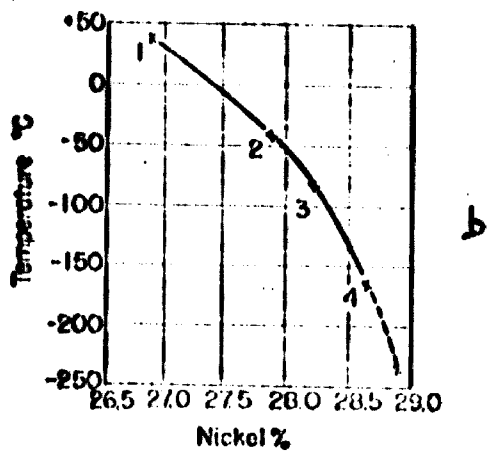
- D) Refroidissement de 50° au-dessous du Strain Point.
- E) Refroidissement final.

COEFFICIENT DE DILATATION DU VERRE	ÉPAISSEUR DE VERRE		REMOULAGEMENT 50° EN SEULE FACÉ					REMOULAGEMENT 50° EN DEUX FACÉS					
	INCHES	MM	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	
33 × 10 ⁻⁶	1 1/2	37	120	5	5	12	24	180	5	5	20	78	100
	1 1/4	32	20	15	10	3	6	30	15	10	12	21	100
	1 1/2	37	8	50	20	0.8	1.6	5	20	20	3	6	30
50 × 10 ⁻⁶	1 1/2	37	50	5	5	8	16	50	5	5	20	78	100
	1 1/4	32	20	15	10	2	4	20	15	10	15	21	100
	1 1/2	37	5	30	20	0.5	1.0	5	20	20	4	6	21
50 × 10 ⁻⁶	1 1/2	37	30	5	5	4	8	30	5	5	15	25	140
	1 1/4	32	15	15	10	1	2	11	15	10	5	5	50
	1 1/2	37	5	30	20	0.5	0.6	5	20	20	5	5	11

fig. 11

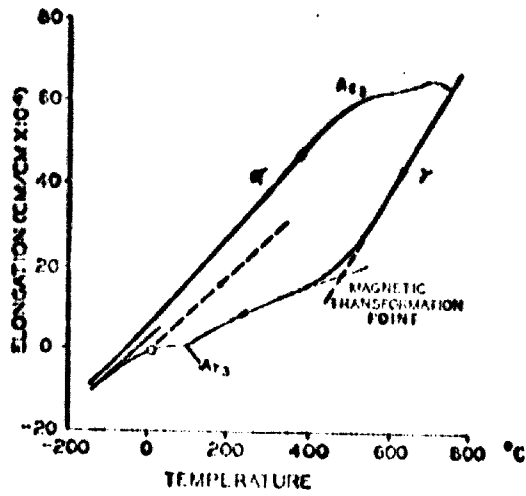


Thermal expansion curve of "Kovar," copper, 18-8 stainless steel, nickel, and SAE 1020. After Theilacker.¹³¹ (Courtesy Westinghouse Electric Corp.)



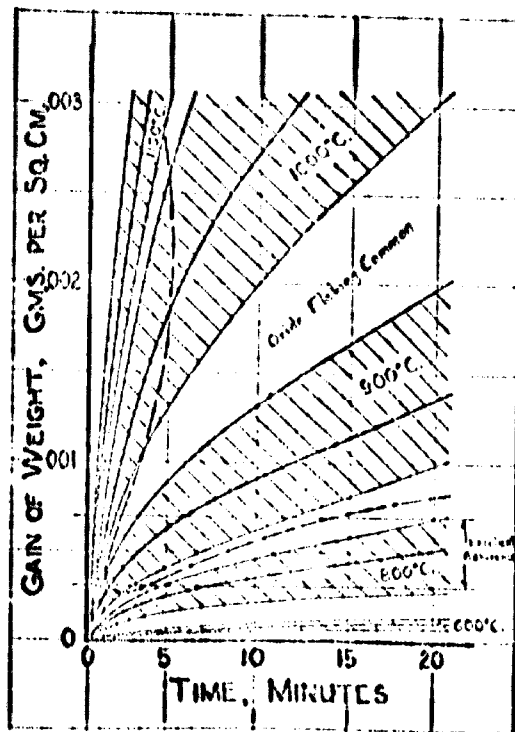
Dependence of γ - α transformation temperature in Fe-Ni-Co alloys on nickel content. After Herrmann and Thomas.¹³² (Courtesy Dr. Riederer Verlag GmbH-Stuttgart)

fig. 12



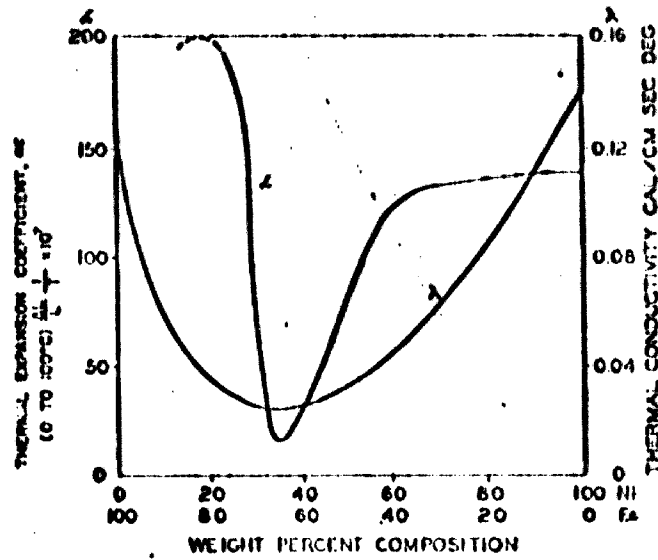
Thermal expansion of an Fe-Ni-Co alloy not suitable for sealing purposes; the Ar₃ transformation point lies above room temperature. After Scott.¹⁸ (Courtesy American Institute for Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc.)

fig. 13



Oxidation of "Kovar." Time-rate curves are shown. Area inside V-shaped dotted curve indicates conditions under which greatest tendency for oxide flaking exists. After Pask.¹¹⁶ (Courtesy The Institute of Electrical and Electronics Engineers)

fig. 14



Thermal expansion coefficient α (0-100°C) and thermal conductivity λ for Fe-Ni alloys. After Espe and Knoll.²⁴ (Courtesy Julius Springer-Verlag, Berlin)

fig. 15

LES SCELLEMENTS CERAMIQUE - METAL

Ils s'effectuent par l'intermédiaire de brosure sur des céramiques préalablement métallisées et c'est au niveau de la réalisation de la métallisation que réside toute la difficulté du procédé.

Cette partie sera plus courte que la précédente car l'aspect physique des scellements y est identique et que de plus il est inutile d'évoquer la fabrication des céramiques et les divers aspects du frittage qu'il s'agisse de céramiques à flux vitreux important (porcelaines, stéatites, ...) ou nul ou presque nul (oxydes métalliques frittés).

La partie principale de cet exposé sera consacrée aux principes de réalisation des métallisations pour joints céramique métal étanches au vide et particulièrement sur ceux destinés à l'alumine frittée ; elle sera précédée de quelques fiches techniques indiquant les principales caractéristiques des compositions céramiques pouvant intervenir dans la technique du vide.

I - GENERALITES

1.1. - LES CERAMIQUES en GENERAL.

Toutes les céramiques utilisées dans la technique du vide peuvent être considérées comme réfractaires par rapport aux verres et doivent être étanches après cuisson. Leurs dimensions doivent être précises ce qui nécessite parfois des rectifications planes ou circulaires car les tolérances habituelles sans usinage sur les pièces de série sont habituellement $\pm 3 \%$, parfois $\pm 2 \%$ et dans des cas très spéciaux $\pm 1 \%$.

Après la mise en forme la céramique est cuite et subit des transformations physiques (tels que changement d'état cristallin, fusion partielle) et chimiques (dissociations thermiques, réactions à l'état solide). Le céramiste doit arrêter ces transformations au stade le plus intéressant car il ne faut pas oublier que la céramique est la science des réactions et transformations incomplètes.

Le flux vitreux des céramiques est très variable en quantité et peut aller de 70 % pour la porcelaine à 0 % pour les oxydes frittés purs. Il existe dans les céramiques des éléments très divers mais tous conservent des propriétés mécaniques et physiques convenables à des températures où les verres usuels ont déjà perdu les leurs.

Ci-dessous les caractéristiques principales de quelques céramiques classiques.

.../

TITRE I. — Porcelaines électrotechniques usuelles.

I. — Composition. — (A) Matières premières principales utilisées pour leur fabrication :

Sable (Silice)
Kaolin / Silicates d'alumine naturels
Argile
Feldspath : Silico-aluminates de sodium et de potassium.

(B) Structure : Cristaux de Melilite et de Quartz noyés dans un flux vitreux (70 % de flux vitreux environ).

II. — Caractéristiques caractéristiques.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Coloration	blanche	
Densité	g/cm ³	2,4
Porosité au vide	% en volume	totale 0
Capacité d'absorption d'eau		500 env.
Modul élastique à la traction	kg/cm ²	1 000 env.
Modul élastique à la compression		5 000 env.
Coef. de dilatation linéaire de 20°C à 500°C	10 ⁻⁶ par °C	10 000
Coef. de dilatation superficielle	°C	0,003 à 0,004
Température T à laquelle l'essai a été réalisé de 1 MΩ	°C	100 à 150
Modul d'élasticité	kV/mm	15
Constante diélectrique à 1 MHz		6,5
Perte de pertes diélectriques (tg δ) à 1 MHz et 20°C	X 10 ⁻⁴	80 à 100

III. — Tension usuelle.

Pièces d'isolation électrotechnique :
Isolation de ligne et d'appareillage pour hautes et basses tensions.

IV. — Caractéristiques en régime de choc.

Les porcelaines permettant de réaliser les pièces d'isolation élastique lorsque celles-ci ne sont soumises, ni à des contraintes mécaniques intenses, ni à des champs de forte fréquence importants (courants faibles de pointe) et ne sont pas destinées à fonctionner à des températures élevées. Dans ces conditions, elles constituent le matériau de choix pour la réalisation des pièces de nos grandes dimensions (cylindre de mise en forme) et pour les pièces de dimensions moyennes que l'on voit réalisées à nos jours de nos jours.

Exemples d'utilisation : Colonnes d'isolement des grands générateurs électrostatiques, des accélérateurs de particules à champ électrique continu, etc.

TABLEAU II. — Silicates dits « Haute Fréquence ».

I. — Composés. — (A) Matières premières préparées artificiellement pour leur élaboration : Silicate de soude (SiO₂, Na₂O, H₂O), roche naturelle.

Alloys divers : argiles, carbonates alcalino-terreux, etc...

(B) Structure : Mélange de cristaux de Cimentite (SiO₂, MgO) et de Aux vitreux. (La proportion de l'aux vitreux est souvent du ordre de 25 % du volume).

II. — Caractéristiques principales.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Coef. de dilatation thermique	1/cm ³	Blanche *
Capacité d'absorption d'eau	% en volume	2,5 à 2,7
Indice de réfraction		totale
Résistance à la flexion		0
Résistance à la compression		650 CV.
Module d'élasticité	kg/cm ²	1 500 CV.
Coef. de dilatation linéaire de 20°C à 200°C	en 10 ⁻⁶ par °C	6 500 CV.
Conductivité thermique	kg/grammé	9 000
Température à laquelle 1 cm ² a une résistance de 1 MO	cal/cm. sec. °C	7,5
Résistance diélectrique	°C	0,001 à 0,005
Constante diélectrique à 1 MHz	KV/mm	800 CV.
Perte de pertes diélectriques (tg δ) à 1 MHz et 20°C	X 10 ⁻⁴	15 CV.
		4 à 10

* Certaines séries sont brunes.

III. — Essais en usage.

Isolateurs haute et basse tensions supportant des contraintes mécaniques relativement élevées (billes de disjoncteur, etc.), fondants pour la haute fréquence. Pièces diverses pour l'électronique.

IV. — Essais en usage en usage.

Les vitesses permettent la résolution des problèmes d'isolation diélectrique en courants continus et à fréquence industrielle ou à haute fréquence même à des températures relativement élevées. Leurs qualités mécaniques sont supérieures à celles des porcelaines.

Limitations : Les silicates ne permettent pas la construction de pièces isolantes d'assez grandes dimensions que les porcelaines de plus, leur point de retrait est plus élevé.

Exemples d'utilisation : Supports isolants et traversées éanches fonctionnant dans des intervalles de température relativement larges.

TAVLAV III. — Forstérites.

I. — Corrosion. — (a) *Notices premières principales utilisées pour leur élaboration :*
 Stéatite ou Talc (roche naturelle : $4SiO_2, 3MgO, H_2O$).
 Magnésite ou carbonate de magnésium.
 Ajouts divers : argiles, carbonates alcalino-terreux, etc...
 (b) *Structure :* Mélangé de cristaux de Forstérite ($SiO_2, 2MgO$) et de flux vitreux. (La proportion de flux vitreux peut atteindre 20 % du volume).
 (c) *Structure :* Mélangé de cristaux de Forstérite ($SiO_2, 2MgO$) et de flux vitreux. (La proportion de flux vitreux peut atteindre 20 % du volume).

II. — Caractéristiques générales.

Caractéristiques		
Conductivité		
Densité	Unités	Valeurs
Porosité au vide	g/cm ³	ivoire ou beige 2,5 env.
Capacité d'absorption d'eau	% en volume	totale 6
Résistance à la traction	kg/cm ²	750 env. 1 500 env. 8 000 env.
Résistance à la flexion		10 000
Résistance à la compression		25
Module élastique	kg/mm ²	0,006
Coefficient de dilatation linéaire de 20°C à 500°C	en 10 ⁻⁶ par °C	900 env.
Conductivité thermique	cal/cm. sec. °C	15
Température T à laquelle 1 cm ² a une résistance de 1 MΩ	°C	5
Résistivité diélectrique	2V/min	1 à 10
Constante diélectrique à 1 Mhz		en général < 10
Facteur de pertes diélectriques (G ₂) à 1 Mhz et 20°C	X 10 ⁻⁴	
Facteur de pertes diélectriques à 10 000 Mhz et 20°C	X 10 ⁻⁴	

III. — Transitions cristallines.

Isolations de courants continus, basses fréquences ou hautes fréquences) travaillant à température élevée.

IV. — Transitions en fonction de l'âge.

Les forstérites qui ont un coefficient de dilatation élevé (9,5-10-9), très proche de celui du Titane, de l'ordre de grandeur de celui de certains ferromagnésiens ou ferromagnésiens, peuvent être scellées de façon étanche à ces métaux et constituer avec eux des ensembles électromagnétiques capables de résister à des cycles thermiques de grande amplitude.
 De ce fait, et par suite de leurs excellentes qualités diélectriques, même à chaud, elles constituent souvent le diélectrique étanche des tubes électrothermiques de faibles dimensions.
 Indications complémentaires : Surportant aussi les cycles thermiques rapides (coefficient de dilatation trop important).
 Poids de revient élevé.

TABLEAU IV. — Pâtes vitreuses à flux vitreux (dans cet exemple teneur en alumine : 65 %).

I. — Composition. — (A) Matières premières principales utilisées pour leur élaboration :

Alumine.
Argiles et Kaolins (silicates d'aluminium naturels).

(B) Structure : Matrice et Corindon cristallisés noyés dans un flux vitreux.

II. — Caractéristiques générales.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Couleur	g/cm ³	Blanche
Densité	% en volume	2,7 totale
Transparence au vide	kg/cm ²	0
Capacité d'absorption d'eau	kg/mm ²	1 000
Résistance à la traction	cal/cm. sec. °C	2 600
Résistance à la flexion	°C	10 000
Résistance à la compression	NV/mm	12 000
Module d'élasticité	en 10 ⁻⁶ par °C	6 à 6,5
Coefficient de dilatation linéaire de 20°C à 500°C	°C	0,005
Conductivité thermique		650
Température T à laquelle 1 cm ² a une résistance de 1 MD		15
Rigidité électrostatique		7,5
Constante diélectrique à 1 MHz		20 à 25
Facteur de pertes diélectriques (tg δ) à 1 MHz et 20°C		

III. — Transmission usuelle.

Isolants pour haute fréquence.
Matériaux d'endosse. Supports isolants à hautes qualités mécaniques, etc.

IV. — Transmission en technique du vide.

Ces Caractéristiques permettent de réaliser des isolateurs étanches capables de supporter des contraintes mécaniques importantes.
Limitations : Les pertes diélectriques, plus importantes que celles des céramiques à haute fréquence, se produisent surtout pendant le séchage et sont soumises à des champs de fréquence inférieurs.

TABLEAU V. — Alumines frittées.

I. — Composition. — (1) Matières premières principales utilisées pour leur élaboration : Alumine.

(2) Structure : Cristaux de Corindon frittés. Pas ou très peu de flux vitreux.

II. — Caractéristiques générales.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Conteneur	g/cm ³	blanche (1) 2,8 environ (2)
Densité	% en volume	totale 0
Stabilité au vide	kg/cm ²	2 000 env.
Capacité d'absorption d'eau	en 10 ⁻⁶ par °C	2 000 env.
Résistance à la traction	cal/cm. sec. °C	20 000 env.
Résistance à la flexion	kg/mm ²	25 000 env.
Résistance à la compression	en 10 ⁻⁶ par °C	7,5 env.
Matière d'élasticité	cal/cm. sec. °C	0,05 env.
Coefficient de dilatation linéaire de 20°C à 500°C	kV/mm	1 600 env.
Conductivité thermique	X 10 ⁻⁴	1 à 5
Température T à laquelle 1 cm ² a une résistance de 1 MΩ	X 10 ⁻⁴	1 à 10 selon la parcelle
Indice réfractif		
Constante diélectrique à 1 MHz		
Facteur de pertes diélectriques (45 2) à 1 MHz et 20°C		
Facteur de pertes diélectriques à 10 000 MHz et 20°C		

(1) En général, de faibles ajouts colorent certaines alumines frittées en blanc, en rose ou en brun.
(2) La densité théorique est 4,0.

III. — Frittage usuel.

Frittage usuel : Abris de coupe.
Diverses duretés diverses.
Cristallisations électrolytiques : Tous isolants à très hautes qualités.

IV. — Frittage en température de vide.

Les diverses qualités mécaniques, thermiques (conductivité) et électriques de l'alumine frittée en font la diélectrique blanche (sans impuretés électrolytiques) et les solides isolants (sans impuretés travaillant à haute température).
Limitations temporelles :
1) On évite détachement des pièces de grandes dimensions en alumine frittée.
2) Prix de revient élevé.

TABLEAU VI. — Oxyde de Beryllium fritté (ou gincine frittée).
I. — COMPOSITION. — (A) Matières premières principales utilisées pour leur élaboration :
Gincine.

(B) Structure : Cristaux de gincine frittée.

II. — CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Conductivité	g/cm ³	Manche (3) 2,8
Densité	% en volume	totale 0
Porosité au vide	kg/cm ³	1 500 3 000
Capacité d'absorption d'eau		15 000
Résistance à la traction		20 000 env.
Résistance à la flexion		8
Résistance à la compression		0,5 (2)
Module d'élasticité	en 10 ⁻⁴ par °C	1 200
Coefficient de dilatation linéaire de 20°C à 500°C	°C	15
Conductivité thermique	kV/mm	< 10
Température γ à laquelle l'eau a une résistance de 1 MO		< 10
Insulation diélectrique		< 10
Constante diélectrique à 1 MHz		< 10
Facteur de pertes diélectriques (tg δ) à 1 MHz et 20°C		< 10
Facteur de pertes diélectriques à 10 000 MHz et 20°C		< 10

(1) ou faible.
(2) supérieure à celle de la plupart des métaux, analogue à celle des laitiens.

III. — ÉLABORATION INDUSTRIELLE.

Séparants isolants travaillant à haute température et ralentisseur de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

IV. — UTILISATION EN SÉRIENQUE DE VIDE.

Par suite de sa conductivité thermique exceptionnellement élevée, cette céramique permet la réalisation des isolateurs électriques qui doivent assurer l'évacuation de grandes quantités de chaleur, tels que les fenêtres de sortie des tubes électrothermiques de très grande puissance ou le chauffage produite par les pertes diélectriques doit être transmise à travers l'isolant thermique aux régions refroidies de l'anneau.

Remarque : La gincine purement est très toxique. L'élaboration de la gincine frittée doit donc se faire avec de grandes précautions (travail sous sautoxygène, etc.). Cette céramique est, en conséquence, un produit cher.

TABEAU VII. — Titanates de Magnésium frittés.

I. — Composition. — (A) Matières premières utilisées pour leur élaboration :

Oxide et Nitrates de Magnésium (TiO_2, MgO et NiO, MgO).
Ajouts divers : Titanate de calcium, Argiles, etc... (en très faibles quantités).

(B) Structure : Cristaux de Titanates de Magnésium frittés.

II. — Caractéristiques électriques.

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Capacité	g/cm ²	violette 3,5
Capacité d'absorption d'eau	% en volume	totale 0
Résistance à la traction	kg/cm ²	600 env.
Résistance à la flexion		1 200 env.
Résistance à la compression		5 000 env.
Module d'élasticité	kg/mm ²	10 000
Coefficient de dilatation linéaire de 20°C à 300°C	en 10 ⁻⁶ par °C	8
Conductivité thermique	en/cm. sec. °C	0,01 env.
Température T à laquelle 1 cm ² a une résistance de 1 MΩ	°C	700 env.
Viscosité diélectrique	kV/mm	15 env.
Constante diélectrique à 1 MHz	X 10 ⁻⁴	15 à 20
Facteur de pertes diélectriques (50%) à 1 MHz et 20°C	X 10 ⁻⁴	1 s'il est pur
Facteur de pertes diélectriques à 10 000 MHz et 20°C	X 10 ⁻⁴	5 env.

III. — L'ÉMISSION EN THERMISTANCE.

Diélectrique de condensateurs H.F.

IV. — ÉMISSION EN THERMISTANCE EN VIDE.

Les divers caractéristiques physiques, de ces matériaux, en particulier la valeur faible du coefficient de température de leur constante diélectrique (ou inverse comprise entre 30.10⁻⁶ et 30.10⁻⁹), ainsi que leur bonne résistance aux chocs thermiques, permettent de les utiliser comme diélectriques élastiques à pouvoir inducteur spécifique constant dans une large gamme de températures. La faible valeur de leurs pertes diélectriques leur permet d'être éventuellement traversés par des puissances H.F. importantes. Ils peuvent être scellés à certains ferrocéramiques ou ferromagnétiques.

Limination d'emploi : Ne supportent pas d'être chauffés et atmosphères réductrices.

TABLEAU VIII. — Oxyde de Titane fritté.

I. — Composition. — (A) Matières premières principales utilisées pour leur élaboration :
 Oxyde de Titane.
 Ajouts en très faible proportion.
 (B) Structure : Cristaux de rutile frittés.

II. — Caractéristiques usuelles.	
Caractéristiques	Unités
Conteneur	kg/cm ²
Densité	% en volume
Porosité au vide	kg/cm ²
Capacité d'absorption d'eau	en 10 ⁻⁶ par °C
Résistance à la traction	cal/cm. sec. °C
Résistance à la flexion	EV/mm
Résistance à la compression	x 10 ⁻⁴
Module d'élasticité	
Coefficient de dilatation thermique de 20°C à 500°C	
Conductivité thermique	
Température T à laquelle I cm ² a une résistance de 1 MO	
Stabilité diélectrique	
Constante diélectrique à 1 MHz	
Perte de pertes diélectriques (tg δ) à 1 MHz et 20°C	

III. — Tensionnement usuelle.
 Diélectrique de condensateurs.

IV. — Émission en technique de vide.
 Ses propriétés physiques permettent de l'utiliser comme diélectrique étanche à haut pouvoir inducteur spécifique.
 Il peut être traité par des puissances HF importantes.

Unités	Valeurs
kg/cm ²	jaune
% en volume	10 env. totale
kg/cm ²	0
en 10 ⁻⁶ par °C	760 env.
cal/cm. sec. °C	1 100 env.
EV/mm	5 000 env.
x 10 ⁻⁴	20 000 env.
	8,5
	0,01 env.
	500 à 600
	10
	70
	< 5

1.2. - Les AVANTAGES et les INCONVENIENTS des CERAMIQUES POUR la REALISATION d'ENVELOPPES de SCHELLEMENTS.

Vis-à-vis des scelllements avec les métaux les céramiques ont des avantages importants sur les verres :

- Elles sont en général plus solides mécaniquement et résistent mieux aux chocs thermiques.
- Elles sont plus réfractaires que les verres et peuvent fonctionner à des températures plus élevées que ces derniers. Les tubes réalisés à partir d'une enveloppe céramique peuvent être dégazés plus complètement ; les durées de vie sont plus longues et les bruits de fond plus faibles.
- Les propriétés diélectriques des céramiques sont supérieures à celles des verres et leur résistivité reste relativement élevée jusqu'à des températures plus hautes.
- Des soudures qui résistent parfaitement au vide peuvent être obtenues assez facilement et la perméabilité à travers le corps céramique lui-même est inférieure aux limites détectables.
- Leur conductibilité thermique est supérieure à celle des verres et dans le cas d'oxydes frittés elle peut atteindre celle des métaux ; ainsi celle de l' Al_2O_3 fritté est égale à celle des ferro-nickel et celle de la glucine est identique à celle du laiton.
- Les céramiques sont chimiquement stables jusqu'à des températures élevées et les phénomènes d'électrolyse rencontrés avec la verre à des températures moyennes en fonction du champ électrique ne s'y produisent pas.
- La résistance aux radiations est excellente.

Les céramiques n'ont pas que des avantages par rapport aux verres elles ont aussi quelques inconvénients mineurs et en petit nombre :

- le manque de transparence ; de ce fait l'inspection des alignements n'est pas possible.
- leur utilisation entraîne des coûts plus élevés mais les avantages qui en découlent sont largement bénéficiaires.

Il est bien évident que pour tirer tous les avantages de l'utilisation des enveloppes céramiques les formes des assemblages doivent être particulièrement étudiées.

2 - METALLISATION des CERAMIQUES POUR la REALISATION des JOINTS CERAMIQUE - METAL

2.1. - FACTEURS FAVORABLES à la FORMATION de la LIAISON CERAMIQUE-METAL.

Lorsqu'on réalise un scellement verre-métal accordé il suffit de mouiller le métal par le verre amené à l'état pâteux la seule condition est que tous deux aient été judicieusement choisis.

Si l'on veut réaliser une jonction entre deux pièces métalliques on mouille ces deux pièces par un métal en fusion qui après refroidissement donne la liaison cherchée.

Mais lorsqu'il est question d'un scellement céramique-métal le mode opératoire précédent n'est en général pas valable car les métaux fondus usuels ne mouillent pas les céramiques ; le brasage direct est en général impossible.

On a souvent essayé de déposer une mince couche de métal sur la céramique, soit par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique ; il est en effet possible de réaliser des joints utilisables dont l'étanchéité est loin d'être aussi sûre que ceux réalisés dans la technique des liaisons verre-métal.

Cependant, dans des cas particuliers, il est possible de déposer des métaux sur les surfaces céramiques l'accrochage se faisant par une liaison à l'échelon moléculaire qui est le mouillage. Mais comme il ne s'agit là que de cas particuliers il n'est pas possible, comme pour les scellements verre-métal, d'énumérer toutes les conditions à réaliser pour favoriser l'accrochage d'une métallisation sur une céramique. Tout ce que l'on peut dire c'est qu'un certain nombre de facteurs contribuent à former la liaison céramique-métal et qu'ils dépendent de la technique choisie. On peut citer par exemple :

.../

- possibilité d'accrochage mécanique sur des surfaces rugueuses considérées à l'état microscopique .
- réactions chimiques entre la céramique et le métal (métal légèrement oxydé très souvent)
- diffusions à l'interface céramique-métal.
- intervention de phases vitreuses
 - soit diffusant dans les deux constituants
 - soit se formant à l'interface.

2.2. - Les DIFFERENTES TECHNIQUES de MOUILLAGE de la CERAMIQUE et du METAL.

On peut distinguer plusieurs techniques qui peuvent être classées de la manière suivante :

- le mouillage de la céramique et du métal est assuré par un verre accordé en dilatation
- le mouillage de particules de métal et de la surface de la céramique est réalisé par un flux vitreux formé à cet effet.
- le mouillage de la céramique est assuré par certains métaux à l'état fondu (métaux actifs).

2.2.1. Mouillage de la céramique et du métal par un verre accordé.

Cette méthode est une transition entre la conception verre et la conception céramique. Il est possible de réaliser des céramiques dont le coefficient de dilatation est très voisin de celui de certains verres soudables sur des métaux dont le coefficient de dilatation est de l'ordre de celui des céramiques classiques. Cela permet de remplacer dans une enceinte verre-métal certaines parties verre insuffisantes par un élément céramique mieux approprié.

2.2.2. - Mouillage de particules de métal et de la surface de la céramique par un flux vitreux formé à cet effet.

On réalise une couche vitreuse à la limite de la céramique et l'on y provoque l'inclusion de particules métalliques de plus en plus nombreuses en se rapprochant de la surface où elles se rassemblent en une couche frittée continue étanche ; on réalise ainsi une métallisation qui adhère sur la céramique.

2.2.2.1. - Métallisations utilisables à basse température.

Ces métallisations sont soudables aux soudures tendres et ne peuvent être utilisées qu'à 200° C maximum. Elles ne sont pas réfractaires et ne sont pas en principe destinées à être

déposées sur des céramiques réfractaires (oxydes métalliques frittés) car elles ne seraient pas utilisées au maximum de leurs possibilités ; elles sont plutôt destinées à être déposées sur des céramiques à flux vitreux important telles que les porcelaines et les stéatites.

On dépose sur la céramique une peinture contenant principalement une poudre métallique et un verre en poudre puis, après séchage, on chauffe jusqu'à fusion du verre qui mouille à la fois la céramique et les particules métalliques. On obtient ainsi une couche conductrice qui peut éventuellement être renforcée par un dépôt électrolytique.

Le défaut de ces métallisations est que la céramique et la couche verre-métal ne sont que très approximativement accordées en dilatation ; pour que des fêlures ne se produisent pas au niveau de l'accrochage il est indispensable d'utiliser des verres à bas point de fusion d'où la limitation de la température de fonctionnement des scelllements réalisés sur ces métallisations. De plus ces verres sont peu stables et ne peuvent être cuits en atmosphère réductrice sans risque de destruction ; ces peintures sont donc cuites en atmosphère oxydante et les métaux utilisés sont les métaux nobles. Pour des raisons économiques ce sont les peintures d'argent qui sont les plus couramment utilisées.

2.2.2.2. - Métallisations utilisables à 300° C et au-delà.

Ce sont des métallisations brasables.

- elles doivent être réfractaires et doivent travailler dans une gamme de température étendue ; la métallisation doit être correctement accordée à la céramique et de préférence en légère compression.
- le métal choisi doit être mouillable par les verres en fusion qui assurent la liaison céramique-métal.

.../

- le respect de ces conditions restreint le choix du métal utilisé. Pour l'alumine frittée elles conduisent au tungstène et surtout au molybdène qui est très bien adapté à la métallisation des alumines frittées ; ces métaux étant oxydables les métallisations se formeront en atmosphère réductrice et le flux vitreux de liaison devra pouvoir être fondu dans une telle atmosphère sans aucune détérioration.

Le type de métallisation est le plus utilisé et concerne environ 90 % des fabrications ; le métal de base est le molybdène dont le coefficient de dilatation un peu faible pour l'alumine frittée est augmenté par l'ajout de métaux plus dilatables tels que le manganèse ou le titane. Ce n'est pas la seule raison de ces ajouts ; l'essentiel est qu'ils permettent, avec les oxydes constituant la céramique de former un flux vitreux à l'interface qui assurera la liaison de la métallisation. Les métaux d'ajout doivent être très finement broyés pour faciliter les réactions chimiques.

Examinons successivement les procédés de réalisation de chacune de ces deux métallisations.

2.2.2.2.1. - Moly-manganèse.

C'est la métallisation la plus utilisée.

Le manganèse-métal est broyé très finement et 20 parties de Mn sont ajoutées à 80 parties de Mo également broyé. Le tout est rebroyé jusqu'à obtenir une granulométrie de l'ordre de 5 à 6 μ . Une peinture est réalisée avec cette poudre métallique (voir HANDBOOK OF MATERIALS AND TECHNIQUES FOR VACUUM DEVICES) et déposés sur les parties de la céramique à métalliser par l'un des procédés classiques de dépôt : pinceau, pistolet, sérigraphie, décalcomanie.

Après séchage, la métallisation est cuite entre 1200° et 1400° en atmosphère d'hydrogène humide pendant 20 à 30 (point de rosée de l'ordre de 25° C). Il y a une légère oxydation de la

.../

métallisation formée au cours de cette cuisson.

Le manganèse légèrement oxydé formera des composés fusibles avec les impuretés de la céramique volontairement ajoutées telles que, par exemple, SiO_2 et CaO . Il se formera des composés fusibles dans les diagrammes $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$ ou $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{CaO}$ comme indiqué fig. 1 et 2.

On conçoit donc que la liaison céramique-métallisation ne pourra avoir une adhérence suffisante que si les réactions dont il vient d'être question se produisent ; l'alumine pure frittée est à proscrire et ne donnera pas la cohésion cherchée.

D'autre part, il faut éviter la porosité dans le dépôt métallique et pour cela il faut que la peinture soit suffisamment broyée mais il ne faut pas non plus atteindre des fissures de retrait qui sont l'indice d'une métallisation de granulométrie trop fine.

Pour favoriser également l'accrochage il y a intérêt à ce que les cristallites d' Al_2O_3 soient assez gros, de l'ordre de 20 à 50 μ . L'explication en est peut-être la suivante ; le volume du flux vitreux formé dépend des quantités des matières qui le constitue ; or SiO_2 et CaO sont aux joints de grains et le flux vitreux y sera d'autant plus important que les grains seront moins nombreux donc plus gros. Il ne faut pas pour autant exagérer la dimension des cristaux car les points d'accrochage risqueraient de n'être pas suffisants en nombre. La dimension des cristaux peut-être réglée, dans une certaine mesure par MgO dont la présence inhibe leur développement.

La métallisation moly-manganèse doit être protégée, au cours du stockage des pièces, à la fois de l'humidité et de l'oxydation ; on y parvient par un revêtement de nickel ou de cuivre déposé par voie électrolytique ou chimique (CANIGEN) ou par réduction d'oxydes déposés au pinceau mais le nickel est le dépôt le mieux adapté.

Mais cette protection a un autre but : elle est plus

mouillable par les brasures qui ne l'est le molybdène. Le dépôt de nickel doit avoir une épaisseur suffisante pour que, au cours de l'opération d'assemblage par brasage de divers éléments métallisés, le nickel ne soit pas entièrement dissous par la brasure.

2.2.2.2. - Inly-titane.

Le procédé de réalisation est identique au précédent. La partie métallique de la peinture est composée de 80 parties en poids de Ni et de 20 parties de Ti et elle est déposée par l'un quelconque des procédés classiques. La cuisson se fait également en atmosphère d'hydrogène humide à 1550° C et l'accrochage peut être expliqué par la formation de schène après oxydation de Ti (SiO_2 , TiO_2 , CaO) conformément au diagramme d'équilibre de la figure 3.

Après cuisson la métallisation est protégée par un dépôt de Ni et le processus d'assemblage de divers éléments métallisés est identique au précédent.

2.2.3. - Mouillage de la céramique par les métaux actifs.

Certains métaux à l'état liquide, tels que le titane, le zirconium et certains de leurs alliages ont la propriété de mouiller les oxydes métalliques. W.D. KINGERY (Ceramic Bulletin 35, 3, 1956) a été le premier à étudier cette possibilité et il en est résulté des méthodes de métallisation et de brasage des céramiques d'oxydes frittés. Les plus importantes de ces méthodes sont basées sur l'utilisation

- des hydrures de titane ou de zirconium
- des métaux massifs titane ou zirconium.

2.2.3.1. - Méthode aux hydrures.

Les poudres de titane et de zirconium sont très pyrophoriques et très dangereuses à manipuler (plus particulièrement le zirconium) aussi la méthode aux hydrures est plus utilisée.

L'hydrure de titane, par exemple, est broyé puis mis en suspension dans une solution d'alcool polyvinylique. Il est déposé sur la céramique à métalliser par l'un des procédés classiques de dépôt. Après séchage on place sur le dépôt une rondelle de brasure ou d'un métal tel que Ni, Cu, Ag, eutectique Cu-Ag, ... qui, avec le titane métal, formeront les eutectiques suivants :

Ni - Ti	fusion	955° C
Cu - Ti		960°
Ag - Ti		1000°
Cu - Ag - Ti		800°

L'ensemble est cuit sous vide ou à la rigueur en atmosphère très neutre et purifiée avec une charge de 1 à 2 g par mm².

Vers 600° l'hydrure se décompose, du titane naissant très actif se forme et donne avec le métal d'apport un alliage mouillant qui réalise la liaison céramique-métal.

La liaison n'est pas assurée par la formation d'un oxyde mais plutôt par une réaction d'oxydo-réduction suivie de diffusion à l'interface (J.A.C.S. 1962 n° 45 p. 115 à 118). Elle est étanche et possible même sur les oxydes métalliques frittés sans ajouts de SiO₂, CaO et MgO.

L'accord de dilatation Ti et Al₂O₃ est valable (fig. 4) mais l'accord est parfait sur la forstérite.

2.2.3.2. - Utilisation des métaux massifs.

C'est une variante de la méthode précédente. La brasure ou le métal destiné à former avec le titane métal l'eutectique désiré qui doit mouiller la céramique est disposé directement sur cette dernière. Le titane métal est ensuite placé dessus. La cuisson, comme dans le cas précédent, s'effectue sous vide ou en atmosphère neutre et pure ; un certain pourcentage de titane se dissout dans le métal d'apport et la céramique est mouillée par l'alliage fondu qui en résulte.

.../

Ce cas est quand même différent du précédent : ici le titane n'est pas en contact direct avec la céramique, le mouillage sera plus difficile et sera réalisé à une température plus haute que précédemment.

3 - METAUX ASSOCIES aux CERAMIQUES

POUR la REALISATION des JOINTS CERAMIQUE-METAL.

3.1. - PRINCIPES GENERAUX.

Il s'agit maintenant d'assurer la liaison entre la céramique métallisée obtenue par l'un des procédés précédemment indiqués et le métal qui doit lui être associé.

L'idéal serait qu'il y ait un accord dilatométrique parfait entre la céramique et le métal mais suivant les déformations élastiques ou plastiques du métal et de la brasure utilisée certaines tolérances dans la différence des dilatations sont acceptables.

3.1.1. - Joints travaillant à basse température.

C'est l'utilisation des soudures tendres sur métallisations à l'argent. Il ne faut pas utiliser de métaux trop dilatables et il faut s'attacher, par l'étude des formes de scellament, à ce que la soudure soit en compression après refroidissement. La plasticité de la soudure permet, au cours du refroidissement lent de compenser partiellement par fluage les différences de contraction des matériaux qui constituent l'assemblage.

3.1.2. - Joints travaillant à température plus élevée.

Les contraintes sont proportionnelles aux différences de dilatation des matériaux en présence ; la brasure, plus dure que la soudure ne peut pas, au-dessous d'une certaine température (d'ailleurs supérieure à la température d'utilisation) absorber les contraintes d'origine thermique ; il est indispensable que le métal utilisé soit sensiblement accordé en dilatation moyenne dans un intervalle de température suffisamment étendu ou que le métal, recuit par exemple, soit suffisamment plastique pour prendre après refroidissement de

la brasure la même contraction que la céramique.

Quelques exemples de réalisation de joints travaillant à température élevée seront traités au chapitre suivant.

Il faut cependant remarquer que si les métaux à braser ont de fines épaisseurs (de l'ordre de 0,2 mm) les contraintes mécaniques qui prennent naissance sont faibles et ne sont pas dangereuses pour la céramique (alumine frittée) qui possède une résistance mécanique élevée.

Les épaisseurs des brasures sont faibles. On admet couramment des épaisseurs de 50 μ pour des anneaux de diamètre égal ou inférieur à 10 mm et de 75 à 100 μ pour des diamètres plus grands.

3.2. - EXEMPLES de REALISATION

3.2.1. - UTILISATION de METAUX ACCORDES.

3.2.1.1. - Métaux accordés point par point.

De tels métaux existent : platine, tantale (fig. 4) mais le prix de revient est trop élevé.

Le titane est acceptable et son assemblage avec la céramique a déjà été étudié. Son utilisation est délicate et n'est pas généralisée.

Il est possible de réaliser des alliages accordés en utilisant des métaux plus dilatables et moins dilatables que l'alumine : molybdène-cuivre, molybdène-nickel ... mais ils sont cassants et leur module d'élasticité n'est pas assez faible.

Il est également possible de trouver des alliages Fe-Ni-Co dont la courbe de dilatation aux températures inférieures au point de CURIE est très voisine de celle de l'alumine frittée (fig. 5). Il est indispensable d'utiliser dans ce cas des brasures de liaison qui soient encore plastiques à des températures à peu près égales à celle du point de CURIE voisin de 500° C pour qu'aucune contrainte dangereuse ne puisse apparaître.

Cette technique entraîne une limitation du caractère réfractaire de l'ensemble qui dans certains cas est inacceptable.

3.2.1.2. - Métaux accordés en moyenne.

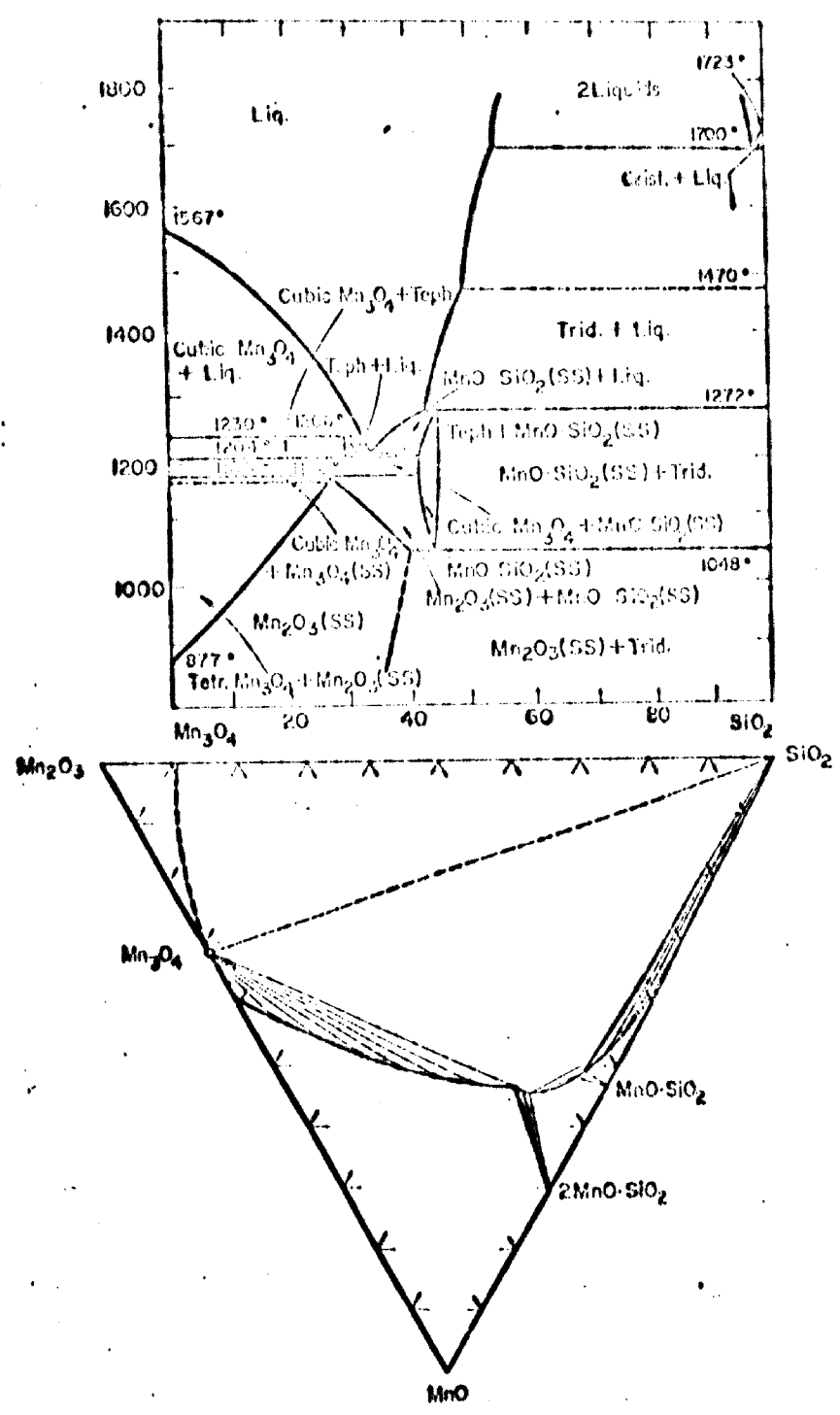
On utilise des alliages du type précédent et des brasures beaucoup plus dures. L'alliage est choisi de telle sorte que au dessous de la température de brasage les contraintes d'origine dilatométriques qui prennent naissance au cours du refroidissement ne sont jamais suffisantes pour atteindre la rupture de l'assemblage. On brase ainsi à des températures sensiblement plus élevées que celle du point de CURIE que l'on choisit le plus élevé possible. La céramique et le métal sont accordés en moyenne

dans un intervalle de température plus large que dans le cas précédent (fig. 6).

Les brosuras utilisées peuvent être très réfractaires (point de fusion de l'ordre de 1000 à 1100° C) telles que or-cuivre 35-65 ou cuivre pur.

3.2.2. - Utilisation de métaux déformables.

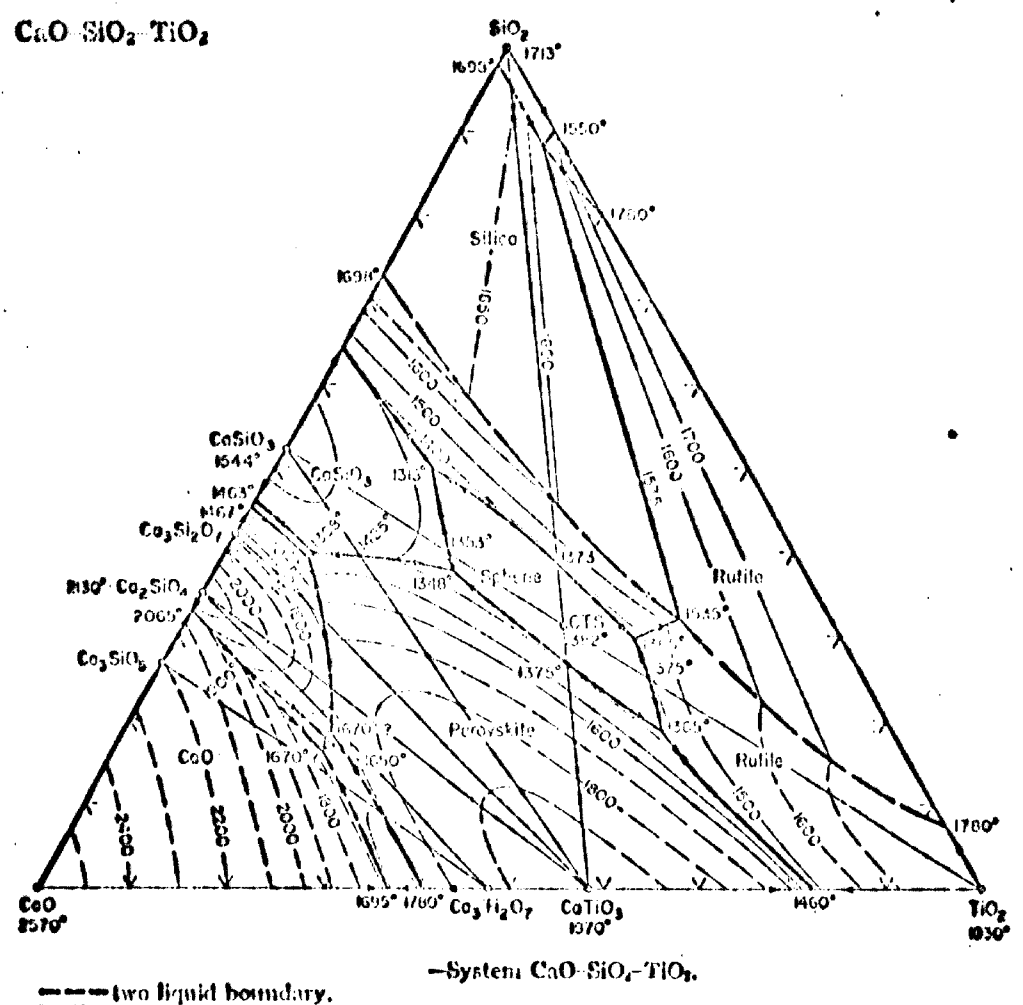
Le métal n'est pas accordé mais il est plastique et ses déformations compensent les différences de contractions thermiques. L'exemple le plus typique est l'association cuivre-alumine frittée. Malheureusement la déformation plastique d'un métal ne peut intervenir qu'un nombre limité de fois ; ensuite il s'écroute et casse.



--System Mn₂O₃-SiO₂ in air. Upper diagram is pseudobinary. Lower diagram shows true compositions of liquid and crystalline phases expressed in terms of the chosen components MnO, Mn₂O₃, and SiO₂. Heavy curve is the 0.21 atm. liquidus isobar. Light straight lines approximate conjugation lines between liquids and crystalline phases in equilibrium. Light dashed curves show projection method.

Arnulf Muan, *Am. J. Sci.*, 257, 300 (1959).

fig. 1



R. C. DeVries, R. Roy, and H. F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [5] 161 (1955).

fig. 3

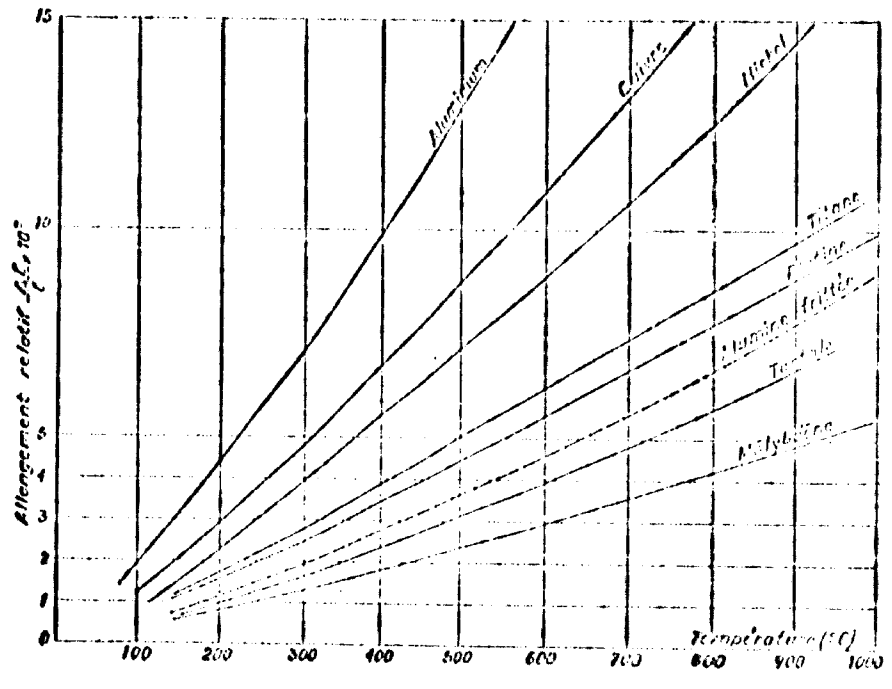


fig. 4

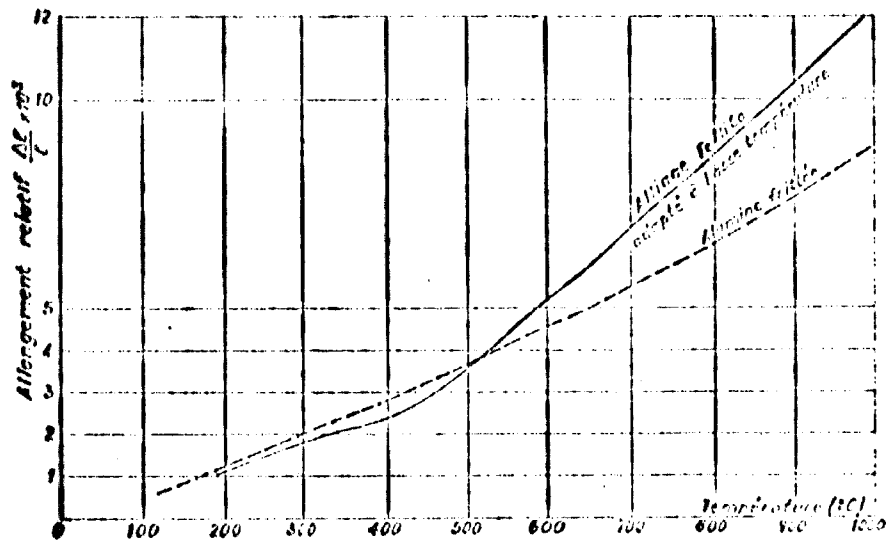


fig. 5

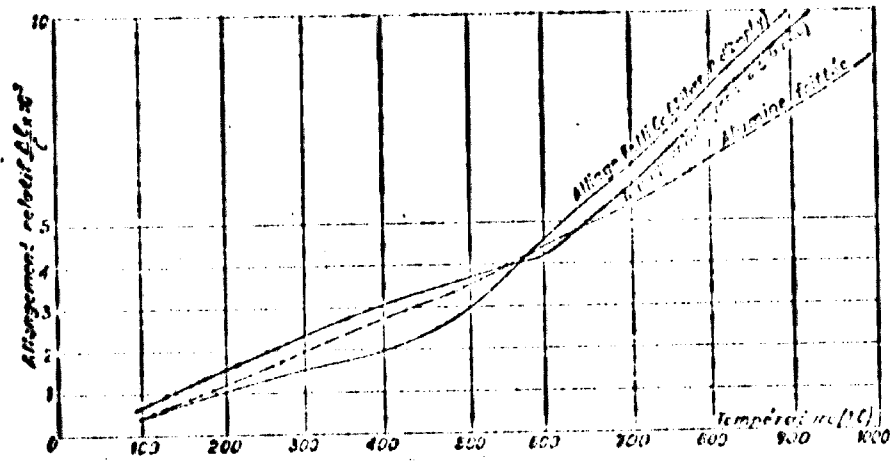


fig. 6

LE BROYAGE DES COMPOSITIONS CERAMIQUES

Les réactions à l'état solide qui se produisent au cours de la cuisson entre deux ou plusieurs composés différents dépendent des surfaces en contact de ces corps. Si l'on veut que ces réactions soient complètes c'est-à-dire que les diffusions d'ions qui se réalisent entre ces composés rendent la préparation homogène dans toute sa masse il y a intérêt à ce que les surfaces de contact qui sont les lieux de diffusion soient les plus grandes possibles. Pour y parvenir il est indispensable de broyer ensemble les constituants dans des broyeurs qui le plus souvent sont cylindriques et qui effectuent ce broyage par voie humide.

1 - LES THEORIES SIMPLIFIEES DU BROYAGE

Supposons que les produits à broyer se présentent sous forme de cubes identiques ayant par exemple 1 cm de côté ; la surface de chacun sera 6 cm^2 ; on peut dire que sa capacité de réaction spécifique est représentée par le chiffre 6.

Si l'on pousse la division de la matière jusqu'à obtenir des cubes de 10^{-4} cm de côté soit 0,0001 cm le cube de 1 cm de côté se sera transformé en 10^{12} cubes dont la surface totale est $60\ 000 \text{ cm}^2$ la capacité de réaction spécifique sera représentée par le nombre 60 000.

Ces broyages demandent une certaine énergie ; toutes les théories mathématiques essaient d'exprimer l'énergie dépensée en fonction de caractéristiques physiques simples qui caractérisent le broyage.

1. 1. - ENERGIE NECESSAIRE AU BROYAGE

La théorie la plus ancienne est celle de RITTINGER (1867) ; c'est une théorie globale qui ne considère que les deux états initial et final qui sont caractérisés par :

S_1 , somme des surfaces de l'unité de volume de matière en début de broyage

.../...

S_2 somme des surfaces de l'unité de volume de matières en fin de broyage

Ce sont les surfaces spécifiques avant et après broyage.

RITTINGER pose que l'énergie W nécessaire au broyage est proportionnelle à l'accroissement des surfaces.

$$W = K (S_2 - S_1) \quad (1)$$

K est un coefficient.

Si n est le rapport d'augmentation des surfaces, lié à la réduction des dimensions

$$n = \frac{S_2}{S_1} \quad (2)$$

l'expression (1) devient en y remplaçant S_2 par sa valeur donnée par (2)

$$W = K S_1 (n - 1)$$

Reprenons l'exemple des cubes ; on constate que pour l'unité de volume de matière la surface développée S par l'ensemble des cubes identiques qui le constitue multipliée par l'arête D commune de tous ces cubes donne un produit constant. On a donc :

$$S_1 D_1 = S_2 D_2 = \dots\dots\dots$$

d'où

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{D_1}{D_2}$$

Finalement les expressions (2) et (3) deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} n = \frac{D_1}{D_2} \\ W = K' \frac{n - 1}{D_1} \end{array} \right.$$

.../...

η est le rapport de réduction avec :

- D_1 dimension moyenne des particules à broyer
- D_2 dimension moyenne des particules broyées

Sous cette forme on voit que pour un rapport de réduction η donné l'énergie nécessaire au broyage est d'autant plus grande que les dimensions des particules à broyer sont petites : le rendement décroît quand la finesse de broyage augmente.

Ainsi, pour une valeur de η donnée et quelle que soit cette valeur il faudra dix fois plus d'énergie pour broyer des particules de 1 mm qu'il n'en faudrait pour broyer des particules de 10 mm.

Il faut retenir de cette brève analyse que :

- pour un broyage fin il faut beaucoup d'énergie
- un broyage fin sera généralement plus lent
- un broyage fin et rapide, outre une grande consommation d'énergie risque de provoquer une usure importante du matériel de broyage.

On voit que, malgré l'âge de cette théorie, les résultats auxquels elle conduit sont essentiels.

Des théories plus récentes relient l'énergie à la réduction en volume et non à l'augmentation de surface et BOND (1951) prend une position intermédiaire entre les deux précédentes.

1. 2. - DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES PRODUITS BROYES

Ce qui précède suppose que toutes les particules à broyer ont des dimensions identiques ainsi que toutes les particules broyées. La réalité est différente et le tracé des distributions granulométriques l'indique.

.../...

Le surbroyage est l'impossibilité d'obtenir des grains de même dimension et le tracé de la distribution permet de chiffrer l'énergie qui a été dépensée en surbroyage (fig. 1)

Bien que l'exemple choisi concerne un broyage grossier les conclusions ont un caractère général :

Résultats à obtenir : 100 % inférieur à 0,5 mm

Résultats pratiques :

- excellents résultats

$0,4 < 100 \% < 0,5 \text{ mm}$ (courbe 1)

- bon résultat

$0,4 < 90 \% < 0,5 \text{ mm}$ (courbe 2)

- résultat courant

$0 < 50 \% < 0,2 \text{ mm}$ et
 $0,2 < 50 \% < 0,5 \text{ mm}$ (courbe 3)

- mauvais résultat

$0 < 80 \% < 0,1 \text{ mm}$ et
 $0,1 < 20 \% < 0,5 \text{ mm}$ (courbe 4)

Les surfaces hachurées représentent pour chaque cas 2,3 et 4 l'énergie supplémentaire dépensée en surbroyage par rapport au résultat idéal de la courbe 1.

Puisque le surbroyage consiste à broyer des particules fines il nécessite une dépense d'énergie importante qu'il est impossible d'éviter totalement quels que soient les procédés mis en oeuvre. Ce surbroyage peut être réduit en se conformant aux règles suivantes :

- Le produit de départ doit avoir une granulométrie aussi resserrée que possible

- Il faut éviter un rapport de réduction trop élevé, d'où, pour les

.../...

broyages fins, ne pas utiliser des produits grossiers.

- Il faut tenir compte de la forme des particules car les particules plates et non élastiques donneront davantage de fines que les autres.

- Il ne faut pas hésiter à broyer parfois en deux étapes en utilisant des concasseurs primaires ce qui rejoint la deuxième condition.

1. 3 - BROYABILITE DES PRODUITS A BROYER

C'est la résistance à la fragmentation du produit considéré. Il est intéressant pour chaque matière de connaître les indices de broyabilité qui sont déterminés par des essais de broyage en laboratoire dans des conditions bien précises. Cette connaissance permet d'extrapoler ces résultats sur le plan industriel car l'hétérogénéité de la matière ainsi que la complexité des variables intervenant dans le broyage ne permettent pas de trouver une solution mathématique à ce problème.

Pour les produits semi-ouvrés tels que, par exemple, titanate de baryum, etc..., fabriqués par chamottage il est essentiel de ne pas introduire dans leur fabrication de facteurs capables de modifier cette broyabilité, reliée ici à la réactivité, qui rendraient les lots de fabrication différents les uns des autres.

1. 4 - ABRASIVITE DES PRODUITS A BROYER

L'abrasivité détermine l'usure des appareils de broyage et par conséquent l'apport de matières étrangères ; généralement l'abrasivité conduit à diminuer la rapidité du broyage pour limiter l'usure totale des éléments broyants.

2 - DIFFERENTS MODES DE FRAGMENTATION DES PARTICULES

Ils sont nombreux et représentés schématiquement (fig 2)

Il faut remarquer que les modes de fragmentation par écrasement, cisaillement et attrition peuvent être lents tandis que tous les modes par percussion nécessitent une action rapide.

3 - FACTEURS AGISSANT SUR LE BROYAGE

Cette étude est limitée au broyage en broyeurs cylindriques et en milieu liquide (presque toujours aqueux) ; les modes de fragmentation sont l'écrasement, l'attrition, le cisaillement.

Une cuve cylindrique horizontale contenant la matière à broyer en milieu liquide et une certaine masse broyante constituée par des billes par exemple tourne autour de son axe ; en tournant sur elle-même la cuve agite constamment le mélange matière à broyer, liquide, corps broyants.

Selon leur conception, leur chargement, leur vitesse de rotation, la densité des corps broyants et leur dimension, etc..., ces appareils travaillent par écrasement (projection des corps broyants sur la matière) ou par attrition et cisaillement (frottements entre matière, corps broyants, parois du broyeur) ou par combinaison des deux. En céramique et en milieu humide le travail se fait presque entièrement par attrition et cisaillement.

De nombreux paramètres interviennent dans le fonctionnement de ces appareils et rendent l'étude des phénomènes de broyage très complexe.

Ces différents paramètres, dont l'étude sera précédée par des considérations sur les vitesses critiques de rotation, seront classés en trois catégories :

- ceux qui intéressent les éléments broyants
- ceux qui concernent la matière à broyer
- ceux qui concernent le broyeur.

3. 1 - VITESSE CRITIQUE ET MECANISME DU BROYAGE

3. 1. 1 - Vitesse critique

On a considéré pendant longtemps que les billes d'un broyeur cylindrique se déplaçaient, pendant leur phase ascendante

avec la même vitesse angulaire que le tambour du broyeur ; cela permettrait de calculer une vitesse angulaire critique ou vitesse de centrifugation au delà de laquelle la force centrifuge qui agit sur les billes est toujours plus grande que la force de pesanteur ; il est alors impossible que les billes se décollent de la paroi du broyeur (1) (2) (3).

Si l'on considère un broyeur de rayon intérieur R tournant à une vitesse angulaire ω la force centrifuge $m\omega^2 R$ s'exerçant sur une bille de masse m en contact avec la paroi du broyeur sera égale au poids de la bille lorsque

$$m \omega^2 R = mg \quad (4)$$

Lorsqu'il en sera ainsi la vitesse angulaire ω correspondra à un nombre de tours par seconde n_c tel que

$$\frac{\omega}{n_c} = 2 \pi \quad (5)$$

En remplaçant dans (4) ω tiré de (5) il vient

$$4 \pi^2 n_c^2 R = g$$

d'où

$$n_c = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{g}{R}} \quad (6)$$

n_c ainsi déterminé est indépendant de la charge et ne dépend que du rayon du broyeur.

Ce raisonnement simple est en fait simpliste car

- la relation (4) n'est valable que lorsque force centrifuge et pesanteur sont opposées et avant qu'il en soit ainsi les billes peuvent se mouvoir.

- Si la relation (6) est valable pour une bille située contre la paroi du broyeur les billes plus proches de l'axe de rotation pourront se mouvoir car leur immobilisation nécessitera une vitesse critique plus grande.

Il est donc normal qu'à des vitesses "surcritiques" (au delà de la vitesse critique) il puisse y avoir broyage.

3. 1. 2 - Mécanisme du broyage

En réalité les billes roulent les unes sur les autres et leurs mouvements sont gênés ; ces frottements, qui dépendent du remplissage du broyeur en billes permettront d'atteindre la vitesse critique beaucoup plus facilement. C'est ce que montre la figure 3 (4) qui pour deux matières à broyer différentes le ciment et le quartz représente les variations du rapport du nombre de tours critiques effectifs n' à la valeur calculée n_c en fonction du remplissage en billes (volume apparent) ; pour des remplissages de 40 % et au-delà la vitesse critique effective est égale à la vitesse critique calculée.

Les billes sont entraînées par la rotation du broyeur mais avec une vitesse plus faible que celle de la paroi. La figure 4 montre les mouvements des billes repérés par voie optique pour un broyeur chargé en billes à 30 % du volume apparent et qui tourne à la vitesse critique sans matière à broyer afin de faciliter les observations. (4)

A une certaine hauteur les billes décollent et retombent sur la masse (phase 1) ; elles roulent à la manière d'une avalanche sur le talus formé par les autres billes (phase 2) et elles atteignent la paroi du broyeur ; elles sont ensuite entraînées (phase 3), prennent un mouvement ascendant (phase 4) et le cycle recommence.

Il y a donc choc suivi d'un roulement.

Si le broyeur contient de la matière à broyer il y aura écrasement sous les chocs suivi d'une attrition et cisaillement par le roulement des billes les unes sur les autres. L'importance des chocs et de l'attrition varie avec la vitesse de rotation du broyeur tant que celle-ci est inférieure à la vitesse de rotation critique effective.

3. 2 - LES ELEMENTS BROYANTS

3. 2. 1 - Forme

L'idée de départ des recherches sur la forme des éléments broyants est que le nombre des points de contact entre eux doit être le plus élevé possible ; deux billes n'ont qu'un point de contact, deux cylindres ont une génératrice de contact, deux cubes ont une face de contact. En fait les billes roulent mieux et tout le monde est d'accord pour reconnaître que c'est effectivement la forme idéale car les formes plus complexes n'ont pas de supériorité marquée et leur usure est plus importante.

3. 2. 2 - Dimension des billes

Il existe plusieurs formes empiriques (5). Parmi elles l'une donne le diamètre D des billes en fonction de d dimension moyenne des particules à broyer.

$$D^2 = 1000 dk$$

D et d sont exprimés en mm et k est un facteur qui varie avec la broyabilité du matériau, il est 0,7 pour les matériaux tendres et 1,2 pour les matériaux durs.

En réalité d varie au cours du broyage et il y a intérêt à prendre des billes ayant le plus petit diamètre D compatible avec la grosseur des particules au départ ce qui augmentera le nombre de points de broyage ; par contre ce gain sera tempéré par les frottements dus à la viscosité car le rapport surface/volume des billes croît lorsque le diamètre décroît.

Pratiquement il faut prendre des billes de diamètres différents ce qui permettra de suivre :

- l'étalement granulométrique des particules à broyer

- l'étalement granulométrique des particules
broyées

Pour des broyages fins des diamètres de billes de 20 à 30 mm sont acceptables.

3. 2. 3 - Densité des billes

Les billes ne doivent pas flotter sur la barbotine ; si leur densité est trop forte par rapport à celle de la barbotine elles s'useront très rapidement. Il y a cependant intérêt d'utiliser des billes de forte densité (corindon par exemple) à la condition de régler la viscosité à une valeur compatible.

3. 2. 4 - Charge des billes

Le volume apparent des billes doit être environ de 50 % du volume du broyeur ; le remplissage des billes supposé avoir un diamètre identique est un compromis entre les arrangements cubique à faces centrées, cubique centré et cubique simple. Pour un remplissage de 50 % en volume le volume des vides entre billes est d'environ 40 % du volume apparent des billes ; ainsi le volume réel des billes est 30 % du volume du broyeur et les vides entre billes ont un volume égal à 20 % de celui du broyeur.

Comme il a été indiqué il est préférable de prendre des billes de diamètres différents ; dans ce cas les données ci-dessus ne sont plus exactes et doivent être déterminées pratiquement une fois pour toutes et pour chaque type de broyeur.

Au cours du broyage il y a usure des billes ; la perte en poids, même importante, ^{ne} diminue pas le nombre de points de broyage et les résultats sont surtout affectés par les impuretés introduites dans les produits broyés. Les charges des billes doivent être complétées par l'ajout des billes les plus grosses après avoir éventuellement retiré les billes dont le diamètre est devenu trop petit.

3. 3 - LES MATIERES A BROYER

Il a été indiqué en 1. 2 que le produit de départ doit avoir une granulométrie aussi resserrée que possible et en 1. 3 qu'il était intéressant de connaître la broyabilité des produits sans que, bien entendu, on puisse agir sur sa valeur.

3. 4 - CHARGE DU BROYEUR EN MATIERE ET EAU - PRINCIPES GENERAUX

On remplit le broyeur de produits à broyer et d'eau (les billes étant déjà chargées) jusqu'à 75 % à 95 % de son volume suivant la viscosité et la densité de la barbotine à obtenir ; ainsi le volume de la barbotine sera compris entre 45 % et 65 % du volume du broyeur (avec le chargement de billes cité en 3. 2. 4.)

La densité de la barbotine à obtenir détermine le pourcentage de matière sèche et d'eau mais il ne faut pas qu'il y ait incompatibilité avec la viscosité obtenue ; la limite de viscosité est déterminée par l'impossibilité de vider le broyeur par gravité ou, suivant leur nature, par flottement important des billes.

Une barbotine visqueuse est préférable car le broyage est plus efficace et l'usure des billes est moindre.

3. 5 - INFLUENCE DU RAPPORT ENTRE LA CHARGE DES BILLES, LA CHARGE DES MATIERES POUR UN BROYEUR DETERMINE

Si l'on respecte les règles de chargement indiquées ci-dessus on obtient un broyage dont les quatre facteurs

- finesse de broyage
- répartition granulométrique
- durée de broyage
- usure des billes

qui le caractérisent sont satisfaisants. Il n'est pas possible de les relier mais on peut, pour fixer les idées, indiquer les tendances d'ailleurs contradictoires vers lesquelles évoluera le broyage si l'on modifie les règles d'utilisation.

3. 5. 1 - Augmentation de la charge de billes

Les billes sont plus en contact les unes avec les autres ce qui conduit à :

- une usure plus forte des billes et du revêtement
- un échauffement important

- un broyage plus fin et plus rapide par suite de la multiplication des points de broyage et de la charge d'écrasement ; mais si le volume libre est trop diminué il en résultera un broyage lent donc une perte d'efficacité.

3. 5. 2 - Augmentation de la charge des matières

Le broyage sera plus lent et l'usure des billes plus faible.

3. 5. 3.- Influence du rapport volume du broyeur volume billes + volume matières

- broyeur peu chargé en billes et en matière

Le volume libre est augmenté, l'agitation est plus grande et le broyage plus efficace ; l'effet d'écrasement devient prépondérant par rapport à l'effet d'attrition et de cisaillement.

Mais parallèlement il y a une perte d'efficacité possible par suite de la diminution du pouvoir d'écrasement total de la masse de billes.

- broyeur très chargé

L'efficacité devient nulle à la limite car les possibilités d'agitation de l'ensemble diminuent.

Cette énumération contradictoire a quand même un sens ; elle montre que le problème est très complexe même si on le simplifie en négligeant le paramètre vitesse de rotation du broyeur.

La conclusion pratique est qu'il faut se baser sur les règles générales indiquées et toute étude de broyage en fonction des variables possibles sera jugée

- par la mesure de la surface spécifique (par une méthode de perméabilité gazeuse par exemple)
- par la distribution granulométrique (balance de sédimentation ou Coulter Counter par exemple)
- par la détermination de l'usure des billes.

3. 6 - LE BROYEUR

Les seuls paramètres qui comptent sont le diamètre et la vitesse de rotation. On constate généralement que les résultats en broyeurs industriels sont supérieurs à ceux obtenus en petit broyeur de laboratoire à la condition cependant :

- de respecter les proportions de charge en billes et en matières par rapport aux volumes des broyeurs
- d'utiliser les mêmes diamètres des billes
- de tourner, dans les deux cas, à des vitesses qui conduisent aux mêmes effets.

La plus grande efficacité du broyeur industriel est due à la plus grande hauteur d'éboulement des billes en mouvement.

Examinons le facteur essentiel : la vitesse de rotation - Reprenons la formule (6) paragraphe 3. 1. 1

$$n_c = \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{g}{R}}$$

dans laquelle g et R doivent être exprimés en unités homogènes par exemple g en m/sec ($g = 9,81$ m/sec) et R en mètres.

ω_c est la fréquence critique exprimée en nombre de tours par seconde.

On peut également en adoptant le diamètre intérieur D du broyeur et non son rayon écrire ω_c sous la forme

$$\omega_c = \frac{\sqrt{2g}}{2\eta} \frac{1}{\sqrt{D}}$$

qui tous calculs faits conduit à :

$$\omega_c = \frac{0,704}{\sqrt{D}}$$

Il est préférable, comme c'est l'usage en céramique, de faire apparaître le nombre de tours N_c par minute et non par seconde

On aura

$$N_c = 60 \omega_c$$

d'où

$$N_c = \frac{42,2}{\sqrt{D}}$$

N_c est la vitesse de rotation critique par minute ; c'est la vitesse de centrifugation (avec les réserves faites au paragraphe 3. 1). Cette vitesse critique n'est qu'un repère et l'expérience montre que l'on doit tourner entre 55 % et 85 % de cette vitesse. On peut adopter 75 % de la vitesse critique ce qui donne une vitesse N en Tr/mn

$$N = \frac{31,6}{\sqrt{D}}$$

La figure 5 donne, dans le cadre de cette hypothèse, les vitesses de rotation à adopter en fonction du diamètre intérieur D du broyeur.

Cette expression mérite que l'on s'y attarde ; en remontant dans

les calculs on a successivement :

$$0,75 n_c \sqrt{D} = 31,6$$

$$0,75 \times 60 n_c \sqrt{D} = 31,6$$

Maïs $n_c = \frac{\omega_c}{2\pi}$

ω_c étant la vitesse angulaire critique ce qui permet d'écrire

$$0,75 \times 60 \frac{\omega_c}{2\pi} \sqrt{D} = 31,6$$

La vitesse angulaire adoptée ω est 0,75 de la vitesse angulaire critique ω_c d'où

$$60 \frac{\omega}{2\pi} \sqrt{D} = 31,6$$

et tous calculs faits :

$$\omega \sqrt{D} = 3,662$$

Il est intéressant de constater que lorsqu'on passe d'un broyeur à un autre ce ne sont pas les vitesses angulaires ou tangentielles qui doivent être identiques mais le produit de la vitesse angulaire par la racine carré du diamètre intérieur du broyeur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - H. FISHER . Les processus se déroulant dans les broyeurs à boulets en particulier dans les broyeurs tubulaires Z - VDI 48 (1904) 437 - 441
- (2) - E. W. DAVIS . Le broyage fin dans les broyeurs à boulets - Trans Amer. Inst. Mining. Metallurg. Engng 61 (1919) 250 - 296
- (3) - R. J. STEIGER . Le mouvement des corps de broyage dans les broyeurs tubulaires. Zement 18 (1929) 1106 - 1108
- (4) - H. U. BOTH . Comportement de la charge dans le broyeur à boulets . Keramische Zeitschrift 21 (1969) 307 - 309
- (5) - F. C. BOND . Choix des boulets pour broyeurs à boulets, Mining Engineering 10 (1958) 592.
-

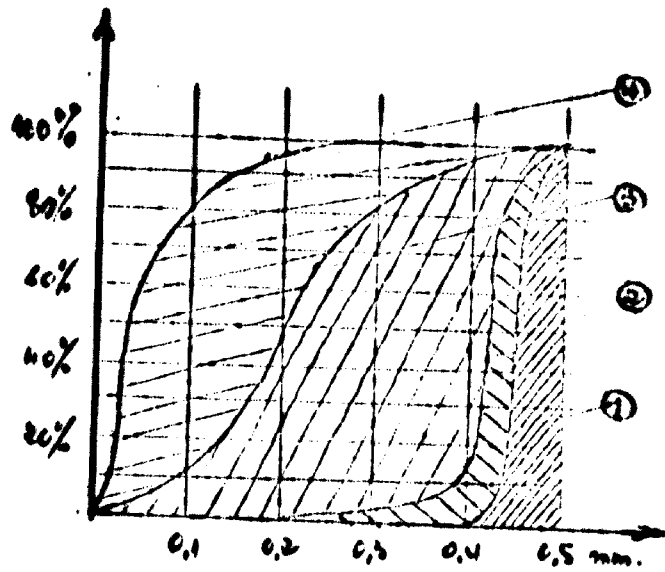


fig. 1

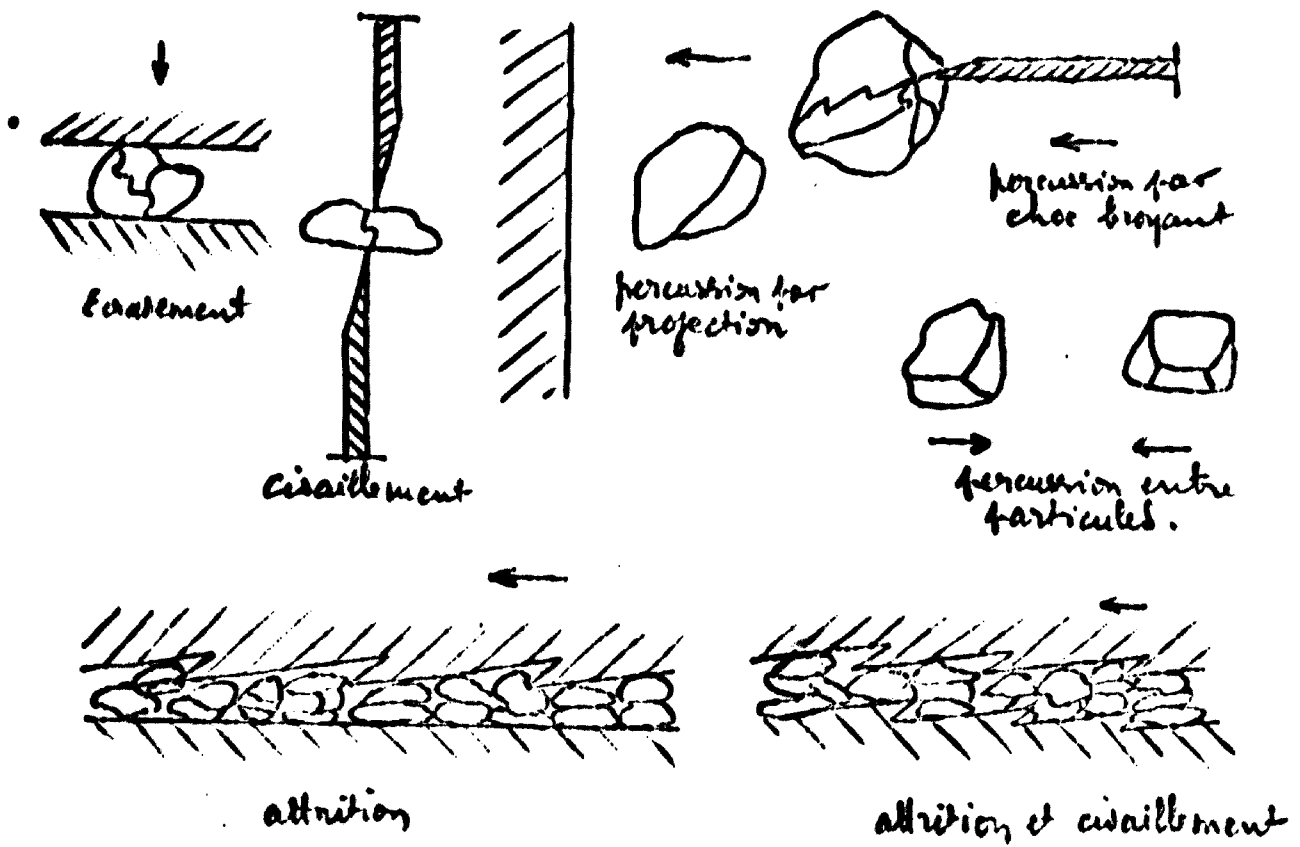


fig. 2

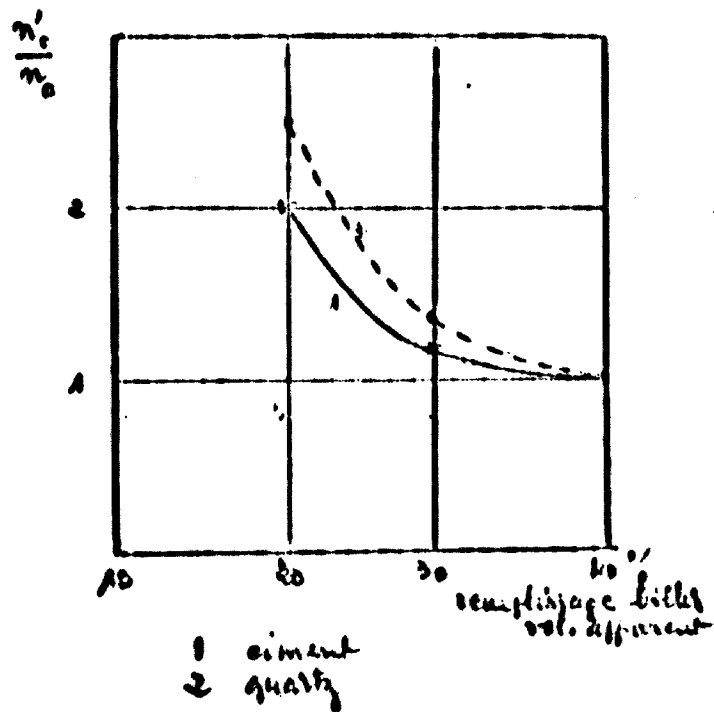


fig. 3

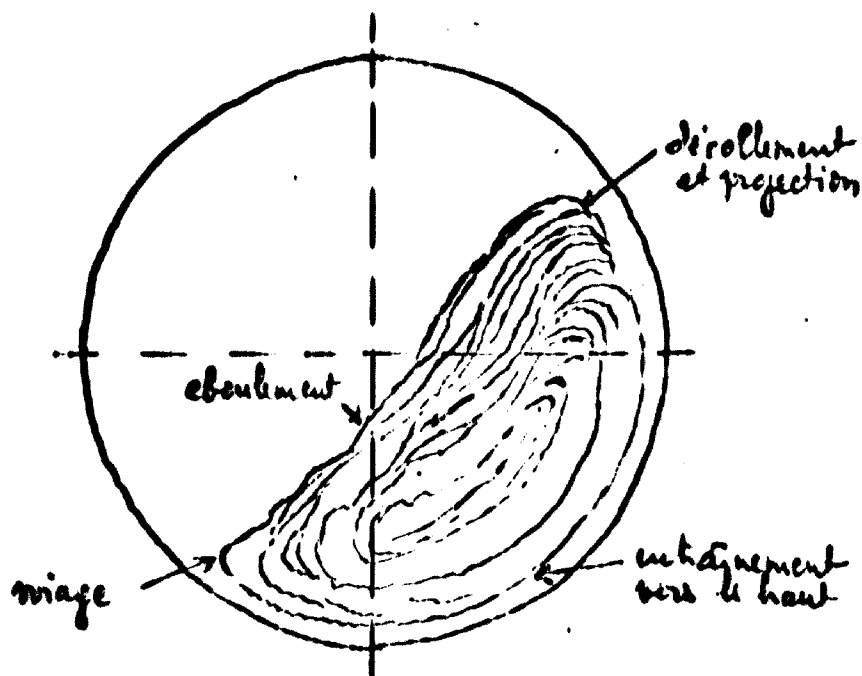


fig. 4

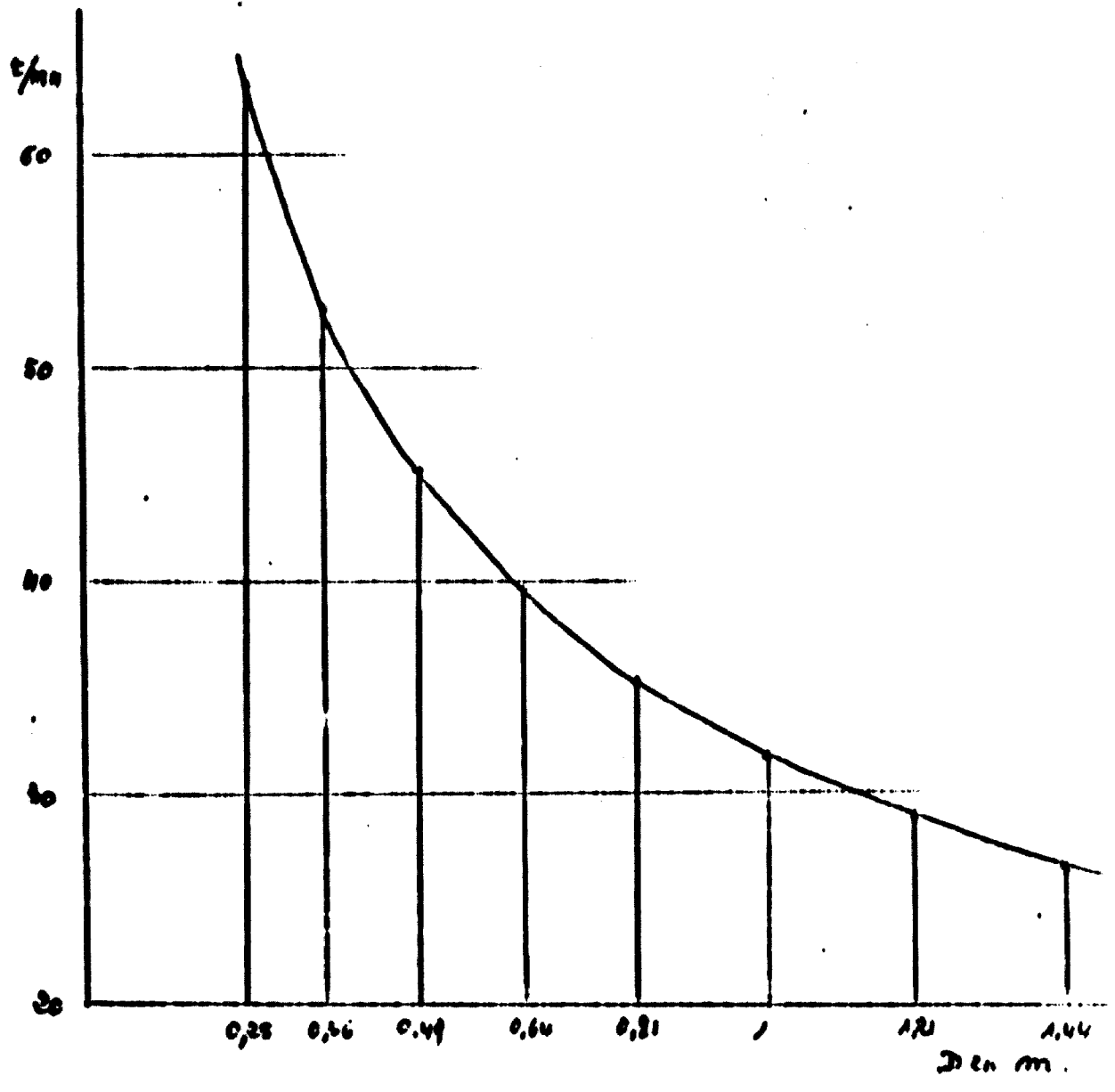


fig. 5

DIELECTRIQUE ET CONDENSATEUR

Le condensateur le plus simple est le condensateur plan ; il est constitué par deux armatures planes conductrices identiques, parallèles et disposées rigoureusement en regard l'une de l'autre. L'intervalle entre les deux armatures est entièrement occupé par un milieu matériel (ou non) homogène (ou non), la liaison entre les armatures et ce milieu étant aussi parfaite que possible.

La matière entre les armatures est le diélectrique dont les caractéristiques sont habituellement et bien à tort confondues avec celles du condensateur qu'il constitue et qui est toujours réalisé de façon imparfaite.

Comme la matière est essentiellement d'origine électrique les charges électriques que contient le diélectrique peuvent provoquer des phénomènes anormaux qui sont la caractéristique des condensateurs imparfaits.

Si le diélectrique n'est pas matériel, les armatures sont placées dans le vide absolu ce qui exclut la présence de charges électriques entre les armatures ; ce condensateur devrait être parfait mais il ne l'est pas, car dans ce cas les armatures devront être supportées par un support matériel qui sera le siège de phénomènes anormaux.

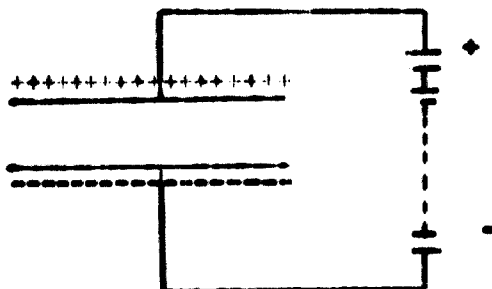
Dans ce premier chapitre nous ne considérerons, bien qu'ils n'existent pas, que des condensateurs parfaits.

1 - CAPACITE D'UN CONDENSATEUR ET CONSTANTE DIELECTRIQUE :

1. 1 - CAPACITE

Une différence de potentiel continue V est établi entre les armatures d'un condensateur tel que celui qui vient d'être défini par l'intermédiaire d'un générateur continu. Si après avoir débranché le générateur on court-circuite les armatures une étincelle jaillit : une quantité d'électricité Q que l'on sait mesurer était

accumulés sur les armatures du condensateur.



Si la différence de potentiel est doublée on constate que la charge a doublé il en résulte que la charge électrique qui apparaît sur les armatures d'un condensateur est proportionnelle à la différence de potentiel qui l'a créée. D'où :

$$Q = CV \quad (1)$$

C est un facteur de proportionnalité ; c'est la capacité du condensateur.

1. 2 - CONSTANTE DIELECTRIQUE

1. 2. 1 - Cap d'un condensateur à vide.

Le diélectrique n'est pas un milieu matériel ; l'espace compris entre les armatures est le vide. Soient :

S la surface de chaque armature

e la distance des armatures

V la tension continue appliquée.

- V et Q sont constants, S est variable

Si la surface est doublée, on constate que la charge a également doublé et par suite, en vertu de (1), puisque V est

constant la capacité a doublé

Donc C est proportionnel à S

- V et S sont constants, ε est variable.

Si ε est diminuée de moitié par exemple on constate que Q a doublé donc que C a doublé

Donc C est proportionnel à $\frac{1}{\epsilon}$

L'ensemble de ces deux résultats montre que C est proportionnel à $\frac{S}{\epsilon}$ ce qui s'écrit :

$$C = \epsilon_0 \frac{S}{\epsilon} \quad (2)$$

ε₀ est la permittivité du vide ou constante diélectrique du vide. C'est un facteur dimensionné qui dans le système international rationalisé a la valeur

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi 10^9} \quad \text{F/m}$$

Farad (F) = unité de capacité

mètre (m) = unité de longueur

Tous calculs faits

$$\epsilon_0 = 8,853410^{-12} \quad \text{F/m}$$

Si l'on porte (2) dans (1) on obtient la relation

$$Q = \epsilon_0 \frac{S}{\epsilon} V \quad (3)$$

1. 2. 2 - Cas d'un condensateur à diélectrique matériel

Reprenons le condensateur à vide de surface d'armature S, d'épaisseur e, de capacité C et dont la charge Q crée

par une différence de potentiel V est donnée par (1). Considérons un condensateur dont le diélectrique est céramique (par exemple) de même surface et de même épaisseur que le précédent ; soumettons le à une différence de potentiel telle que la charge qui en résulte soit égale à Q comme précédemment ; on constate que la différence de potentiel V_1 qui permet ce résultat est telle que $V_1 < V$
On a donc :

$$Q = C_1 V_1 \quad (4)$$

La comparaison de (1) et de (4) entraîne que C_1 est plus grand que C avec

$$C_1 = \xi \frac{S}{e} \quad (5)$$

Le coefficient dimensionné ξ exprime comme le précédent (ξ_0) en F/m est la permittivité absolue du diélectrique ou constante diélectrique absolue.

Le rapport

$$K = \frac{\xi}{\xi_0}$$

est la permittivité relative du matériau ; c'est, en langage courant, la constante diélectrique du matériau ; c'est le rapport de la constante diélectrique absolue par la constante diélectrique du vide. K est donc un rapport sans dimension.

En remplaçant ξ de la relation (5) par sa valeur $K \xi_0$
on a :

$$C_1 = \xi_0 K \frac{S}{e} \quad (6)$$

2 - RELATION FONDAMENTALE DANS UN DIELECTRIQUE.

Puisque la différence de potentiel V_1 du cas 1. 2. 2 est plus faible

que la différence de potentiel V du cas 1. 2. 1 alors que les charges Q produites sont identiques dans chaque cas on en conclut que Q est composée de deux parties :

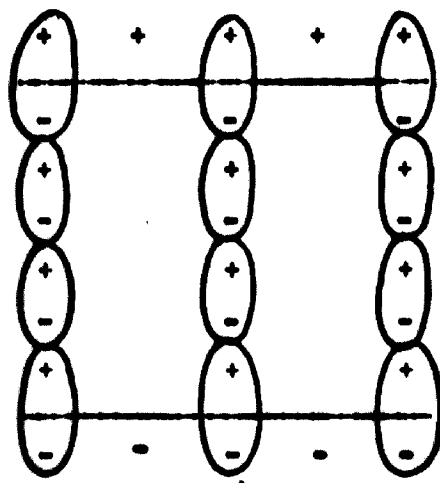
$$Q = Q_1 + Q_2$$

Q est la charge qui maintient la différence de potentiel V aux bornes du condensateur à vide lorsque le condensateur est chargé

Q_1 obligatoirement $< Q$ maintient la différence de potentiel V_1 aux bornes du condensateur matériel ; Q_1 est la charge libre

Q_2 ne crée pas de différence de potentiel ; Q_2 est la charge liée au diélectrique

En effet un milieu matériel est constitué par un ensemble de charges électriques positives et négatives et en nombres égaux, harmonieusement réparties et formant des motifs très précis et parfaitement connus appelés "mailles cristallines" : le milieu est neutre. Dans le cas le plus simple, en l'absence de champ électrique, les centres de gravité des charges positives et négatives sont confondus en tous les points du milieu. Mais sous l'action d'un champ électrique créé par les charges libres des armatures les centres de gravité des charges positives et négatives du milieu matériel se séparent car les unes sont déplacées dans le sens du champ et les autres en sens contraire : on dit que le milieu est polarisé. Il apparaît ainsi des dipôles qui se rangent en chaînes parallèles entre elles et perpendiculaires aux armatures



comme indiqué sur la figure ; elle montre également comment certaines charges sont liées aux dipôles.

On a donc bien

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad (7)$$

2. 1 - CALCUL DE Q₁ ET Q₂

2. 1. 1 - Calcul de Q₁

Portons (6) dans (4). On a :

$$Q = \epsilon_0 K \frac{S}{e} V_1$$

qui s'écrit aussi

$$\frac{Q}{K} = \epsilon_0 \frac{S}{e} V_1 \quad (8)$$

Mais on a vu que lorsque le diélectrique est un milieu matériel la différence de potentiel V_1 est créée par les charges libres Q_1 ; la relation (8) devient dans ce cas :

$$Q_1 = \epsilon_0 \frac{S}{e} V_1$$

qui comparée à (8) conduit à l'identité

$$Q_1 = \frac{Q}{K} \quad (9)$$

2. 1. 2 - Calcul de Q₂

Q_2 est la différence entre Q et Q_1 ,

$$Q_2 = Q - Q_1 = Q - \left(\frac{Q}{K} \right) = Q \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad (10)$$

2. 2 - RELATION FONDAMENTALE.

Elle est donnée par la relation (7) en y portant les valeurs de Q_1 et de Q_2 déterminées en (9) et (10).

.../...

On obtient :

$$Q = \frac{Q}{K} + Q \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad (11)$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 charge charge charge
 totale libre liée

Au lieu de considérer les charges dans leur ensemble on envisage habituellement les charges σ par unité de surface c'est-à-dire

$$\sigma = \frac{Q}{S}$$

σ est la densité superficielle des charges ou charge surfacique
 En divisant (11) par S et en y remplaçant $\frac{Q}{S}$ par σ il vient :

$$\sigma = \frac{\sigma}{K} + \sigma \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad (12)$$

charge charge sur- charge surfacique
 surfacique facique libre liée
 totale

On peut faire intervenir le champ électrique E créé par les charges libres. Par définition le champ est la variation du potentiel suivant l'épaisseur e du diélectrique ce qui se traduit par

$$E = \frac{V_1}{e} \quad \text{ou} \quad V_1 = Ee$$

En portant la valeur de V_1 dans (8)

$$\frac{Q}{K} = \epsilon_0 \frac{S}{e} Ee$$

qui conduit à :

$$\epsilon_0 E = \frac{Q}{SK} = \frac{\sigma}{K}$$

Puisqu'il apparaît des charges électriques sur les armatures du condensateur il y a eu déplacement de ces charges pour les y amener. On convient de dire que la densité surfacique des charges σ est égale au déplacement électrique D

$$\sigma = D$$

et que $\sigma \left(1 - \frac{1}{K}\right)$ de la relation (12) qui est la charge surfacique liée aux dipôles du milieu polarisé sous l'action du champ électrique représente la polarisation P du milieu

$$\sigma \left(1 - \frac{1}{K}\right) = P$$

dans ces conditions la relation (12) devient

$$D = \epsilon_0 E + P$$

C'est la relation fondamentale d'un condensateur ; elle relie le champ électrique, le déplacement électrique et la polarisation électrique quel que soit le diélectrique considéré.

On remarque que dans l'expression de P figure $\frac{\sigma}{K}$; mais

comme σ est relié à la charge Q qui provoque la différence de potentiel V aux bornes du condensateur P sera fonction du champ électrique établi dans le diélectrique.

Dans le cas le plus simple, comme il a été déjà dit, en l'absence de champ électrique appliqué les centres de gravité des charges positives et négatives dans chaque maille cristalline sont confondus ; c'est le cas des diélectriques nommés conventionnellement "diélectriques du type I". Il n'en est pas de même pour les "diélectriques du type II" où, même en l'absence de champ électrique appliqué, les centres de gravité des charges positives et négatives sont toujours séparés pour des températures inférieures à la température de CURIE ; il existe un vecteur polarisation spontanée ; la relation fondamentale est toujours valable mais l'expression de P est plus compliquée.

3 - EXEMPLE D'APPLICATION - CALCUL DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE D'UN CONDENSATEUR DISQUE.

C'est l'application de la formule (6) dans laquelle S est la surface d'un cercle de diamètre d. On a

$$S = \pi \frac{d^2}{4}$$

et en portant dans (6) et en y remplaçant ϵ par sa valeur $\frac{1}{36 \pi 10^9}$

$$C_1 = \frac{1}{36 \pi 10^9} K \frac{\pi d^2}{4 e}$$

d'où l'on tire

$$K = \frac{144 C e 10^9}{d^2}$$

dans laquelle C est exprimé en farad et d et e en mètres.

En réalité F et m ne sont pas les unités utilisées en atelier où les capacités sont exprimées en picofarads et les dimensions (diamètre et épaisseur) en millimètres. Dans ce cas, comme :

$$1 \text{ p f} = 10^{-12} \text{ F}$$

$$1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$$

on a la relation

$$K = \frac{144 \times C \ 10^{-12} \times e \ 10^{-3} \times 10^{19}}{d \ 10^{-3} \times d \ 10^{-3}}$$

$$K = \frac{144 C e}{d^2}$$

Si l'on adopte pour unités le p f et le Cm on trouve l'expression

$$K = \frac{14,4 C e}{d^2}$$

COMPORTEMENT D'UN CONDENSATEUR EN COURANT ALTERNATIF

Nous connaissons dans nos utilisations domestiques le courant alternatif 50 périodes par seconde et dans nos activités professionnelles les courants alternatifs de fréquences 1 Kc, 100 Kc, 1 mégacycle. Avant de les représenter il est indispensable de faire un rappel sur les mouvements sinusoïdaux en général.

1 - RAPPEL SUR LES MOUVEMENTS ALTERNATIFS SINUSOIDAUX

1. 1 - REPRESENTATION DES MOUVEMENTS ALTERNATIFS SINUSOIDAUX

Considérons un cercle de centre O et un point mobile M qui se déplace sur sa circonférence à une vitesse constante suivant le sens de la flèche (fig. 1). Si pendant le temps unité (1 seconde) l'angle balayé par le vecteur OM est ω , au bout de t secondes il est ωt et le point M est venu en M_t. Au bout d'un certain temps T le point M aura fait un tour complet et l'angle balayé par OM sera tel que

$$\omega T = 360^\circ = 2 \pi \text{ radians}$$

ω est la vitesse angulaire du mouvement circulaire uniforme

T est la période du mouvement

Ensuite le point M amorce son deuxième tour et ainsi de suite.

Étudions le mouvement du point a projection de M sur le diamètre AB perpendiculaire à OM ; ce point se déplace de O vers B puis de B vers A puis de A vers B....

On est l'élongation à l'instant t

OA ou OB qui est l'élongation maximum est l'amplitude du mouvement

Représentons ce mouvement en traçant les variations de l'élongation en fonction de ωt .

A l'origine, pour $\omega t = 0$ le point m est en O et son élongation est nulle.

Au temps t tel que $\omega t = \frac{\pi}{2}$ le point m est en B et son élongation est OB .

Au temps t tel que $\omega t = \pi$ le point m est en O et son élongation est nulle.

Au temps t tel que $\omega t = \frac{3\pi}{2}$ le point m est en A et son élongation est OA .

Au temps t tel que $\omega t = 2\pi$ le point m est à sa position de départ, m est en O et son élongation est nulle.

... et ainsi de suite....

1. 2 - REPRESENTATION DE DEUX MOUVEMENTS ALTERNATIFS EN CONCORDANCE DE PHASE.

Considérons maintenant deux cercles concentriques de centre O et deux points, l'un M sur le premier cercle, l'autre N sur le second, tous deux étant alignés par rapport à O . Faisons les déplacer dans le même sens sur chaque cercle avec la même vitesse angulaire ω ; ces deux points restent à tout instant alignés avec O .

Les mouvements de leur projection m et n sur AB sont indiqués fig. 2. On dit que ces mouvements sont en phase; ils s'annulent ensemble et sont maximum ensemble; les deux vecteurs OM et ON sont constamment portés par le même support.

Analogie électrique

On démontre, et on vérifie, que lorsque une résistance est soumise

à une différence de potentiel alternative U le courant électrique I qui est créé est alternatif et en phase avec U . Les vecteurs U (par exemple OM) et I (par exemple ON) ont le même support et la puissance W dissipée dans la résistance sous forme de chaleur, produit des deux vecteurs \vec{U} et \vec{I} c'est à dire du vecteur U par la projection du vecteur I sur U sera tout simplement

$$W = U I$$

1. 3 - REPRESENTATION DE DEUX MOUVEMENTS ALTERNATIFS EN QUADRATURE

Soient les deux points M et N disposés comme indiqué figure 3 ; ils se déplacent dans le même sens avec la même vitesse angulaire ω ; les vecteurs OM et ON restent toujours perpendiculaires. Les mouvements de leurs projections sur AB sont indiqués sur la figure.

Quand l'élongation d'un mouvement est nulle celle de l'autre est maximum ; on dit que ces deux mouvements sont en quadrature

quadrature retard lorsque le point N est à la position de la figure,

quadrature avance si N avait été pris dans la position diamétralement opposée.

La différence de phase des deux mouvements est $\frac{\pi}{2}$ soit en avance, soit en retard.

2 - TENSION ET INTENSITE DES COURANTS ALTERNATIFS SINUSOIDAUX DANS UN CONDENSATEUR

2. 1 - CONDENSATEUR PARFAITS

On démontre et on vérifie que lorsqu'un condensateur parfait est soumis à une d, d, p U alternative le courant I qui le traverse est toujours en quadrature avance avec U . Les vecteurs U (par exemple OM) et I (par exemple ON) ont des supports perpendiculaires (fig.4a) ; la puissance W dissipée dans le condensateur parfait sous forme de chaleur qui est le produit des deux vecteurs U et I c'est à dire du vecteur U par la projection du vecteur I sur la direction de U sera :

$$W = 0$$

2. 2 - CONDENSATEUR REEL - ANGLE DE PERTE.

La différence de phase entre tension et courant n'est pas égale à $\frac{\pi}{2}$ mais à $\frac{\pi}{2} - \delta$ (Fig. 4 b).

Le vecteur I a deux composantes rectangulaires I' suivant OP , I'' suivant OQ .

Tout se passe comme si le condensateur réel pouvait être considéré comme un condensateur parfait (I' en quadrature avancée sur U) associé à une résistance (I'' en phase avec U)

La puissance dissipée dans le condensateur est égale au produit des deux vecteurs U et I c'est-à-dire au produit du vecteur U par la projection du vecteur I sur sa direction ; elle est égale à

$$W = U I''$$

qui n'est pas nulle.

δ est l'angle de perte du condensateur.

Si l'on considère le triangle rectangle OPQ on a

$$PN = ON \sin \delta$$

c'est à dire, puisque $PN = OQ = I''$

$$I'' = I \sin \delta$$

La valeur de la puissance dissipée W sera

$$W = U I \sin \delta$$

Dans les condensateurs utilisables δ est toujours petit et on peut confondre $\sin \delta$ et $\tan \delta$; on aura finalement

$$W = U I \tan \delta$$

2. 2. 1 - Schémas équivalents du condensateur réel

1er Cas

Le schéma équivalent peut être représenté par une résistance r en série avec le condensateur (fig. 5 a)

Ecrivons que la puissance dissipée dans le condensateur réel est égale à la puissance dissipée dans la résistance r (puisque celle dissipée dans le condensateur parfait est nulle)

On démontre que le courant qui traverse un condensateur est lié à la d. d. p. alternative aux bornes de la capacité par la relation

$$U = \frac{I}{C \omega}$$

d'où la puissance dissipée dans le condensateur réel sera :

$$V = U I \operatorname{tg} \delta = \frac{I^2}{C \omega} \operatorname{tg} \delta$$

La puissance dissipée dans la résistance r en série est :

$$V = r I^2$$

En égalant ces deux expressions il vient

$$\operatorname{tg} \delta = r C \omega$$

2ème Cas

Le schéma équivalent peut être aussi représenté par une résistance R en parallèle avec le condensateur (fig. 5 b)

Opérons comme précédemment. La puissance dissipée

dans le condensateur réel associé à la valeur $I = U C \omega$
a pour expression

$$W = U I \operatorname{tg} \delta = U^2 C \omega \operatorname{tg} \delta$$

La puissance dissipée dans la résistance R mise en
parallèle sur le condensateur parfait C est

$$W = \frac{U^2}{R}$$

En égalant les deux expressions de W il vient

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{R C \omega}$$

- Remarque

Le schéma équivalent aurait pu être choisi différemment. Les deux formes envisagées sont les plus simples et rendent compte, par les résultats obtenus à des fréquences différentes, comme il va être indiqué, de la nature globale du schéma qui concerne un condensateur donné.

D'ailleurs nous verrons par la suite que le schéma réel d'un condensateur céramique est beaucoup plus complexe que ceux qui viennent d'être envisagés.

2. 2. 2 - Signification de r et de R

On a dans deux expressions de $\operatorname{tg} \delta$, l'une donnée en fonction de la résistance série r , l'autre en fonction de la résistance parallèle R .

Mais il faut préciser que pour un condensateur réalisé de façon parfaite à partir d'un diélectrique réel r et R sont des résistances fictives que l'on ne peut pas mesurer ; elles sont imaginées pour rendre compte des dépenses d'énergie dans le diélectrique et non pour les expliquer. C'est pour cette raison

que l'on dit que pour un condensateur réel tout se passe comme si l'on disposait d'un condensateur parfait associé à une résistance série ou parallèle.

Il est évident que si l'on ajoute des résistances r et R , cette fois-ci réelles, elles joueront pour leur propre compte et introduiront des $tg \delta$ supplémentaires suivant l'une ou l'autre des formules précédentes.

Toute résistance introduite se manifestera différemment suivant la fréquence du courant alternatif auquel est soumis le condensateur. En effet, si la fréquence est très basse la pulsation ω est faible ; le terme en $r C \omega$ sera faible et le terme en $\frac{1}{R C \omega}$ devient très important. Si la fréquence est très haute

c'est le contraire qui se produit. On peut ainsi estimer qu'elle est la part de r et de R dans les $tg \delta$ d'un condensateur bien que les fréquences de 1 Kc ou de 1 Mc disponibles dans un atelier ou un service de contrôle de la qualité ne soient pas réellement des fréquences ni très basses, ni très hautes.

La part fictive de r et de R est du domaine céramique, la part réelle de ces résistances est du domaine de l'habillage

Prenez un exemple

Soit un condensateur de puissance de 1000 pf soumis à une tension continue de 6000 volts, sa résistance R_0 est trouvée égale à $2 \cdot 10^{11}$ ohms . L'énergie dissipée est

$$W = \frac{E^2}{R_0} = \frac{6000^2}{2 \cdot 10^{11}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Watts}$$

Ce condensateur soumis à ce traitement ne présente aucun signe d'échauffement.

Soumettons le maintenant à une tension alternative de 6000 V à une fréquence de 400 Kc ; à cette fréquence sa $tg \delta$ est de $3 \cdot 10^{-4}$. Le courant qui passe dans ces conditions expérimentales

est de 15 A. Il dissipe donc une puissance réactive de

$$6000 \times 15 = 90 \text{ KVA}$$

soit une puissance active de

$$90 \text{ 000} \times 3 \cdot 10^{-4} = 27 \text{ Watts}$$

Ce condensateur présente un échauffement non négligeable de l'ordre de 30° C qui serait le même que s'il existait en parallèle avec un condensateur parfait de 1000 pf soumis à une tension alternative de 6000 volts et déterminés à partir de la formule

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{R C \omega}$$

avec C exprimée en Farads. On a :

$$R = \frac{1}{\text{tg } \delta C \omega} = \frac{1}{3 \cdot 10^{-4} \times 1000 \cdot 10^{-12} \times 2\pi \times 400 \cdot 10^3} = \frac{1}{24\pi \times 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ ohms}$$

qui est très différente de la valeur mesurée $R_0 = 2 \cdot 10^{11}$ ohms.

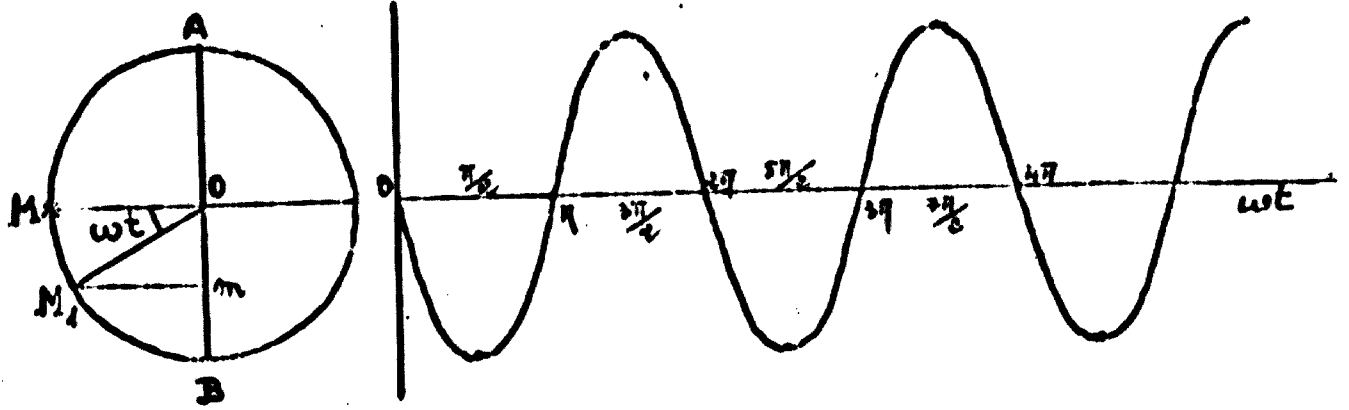


fig. 1

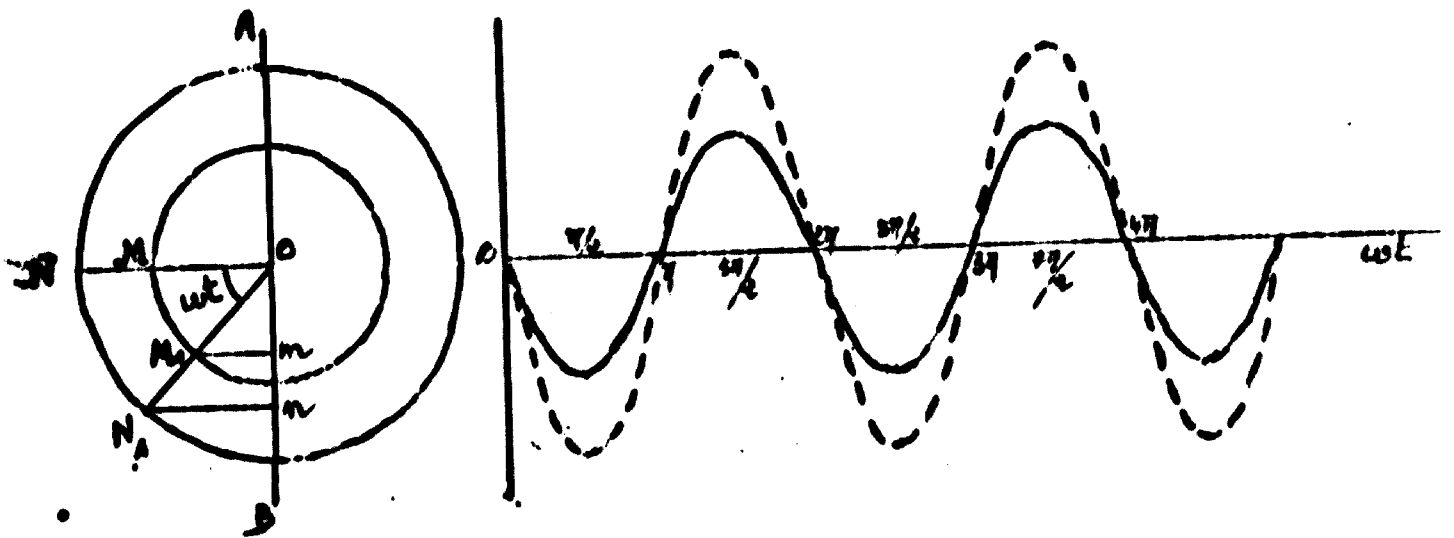


fig. 2

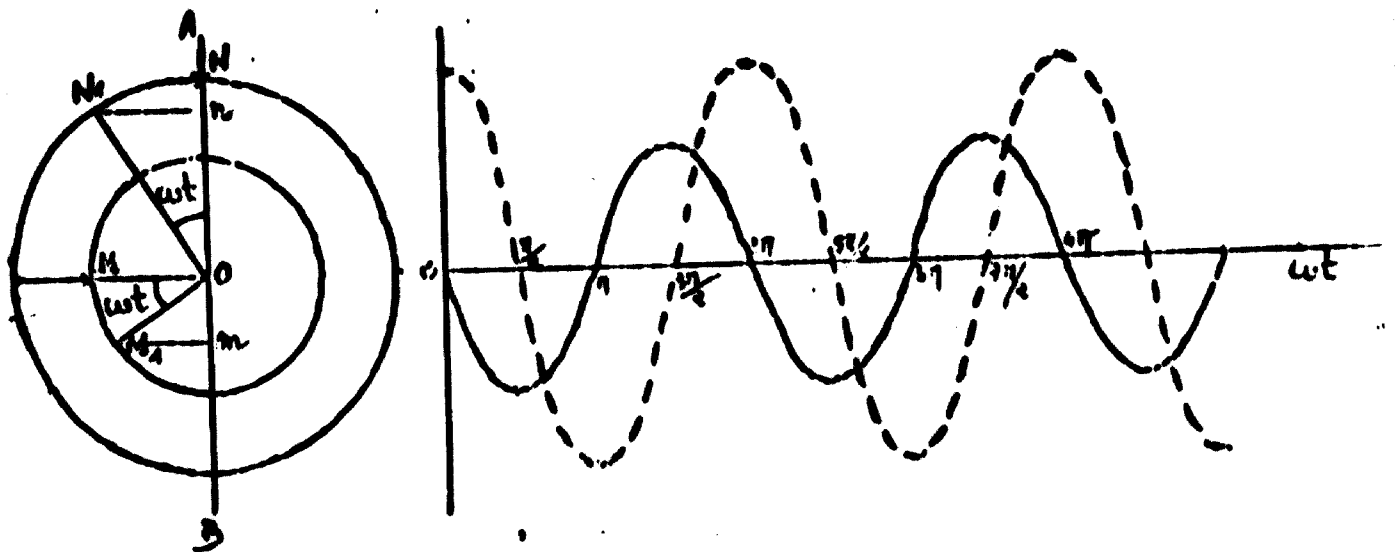


fig. 3

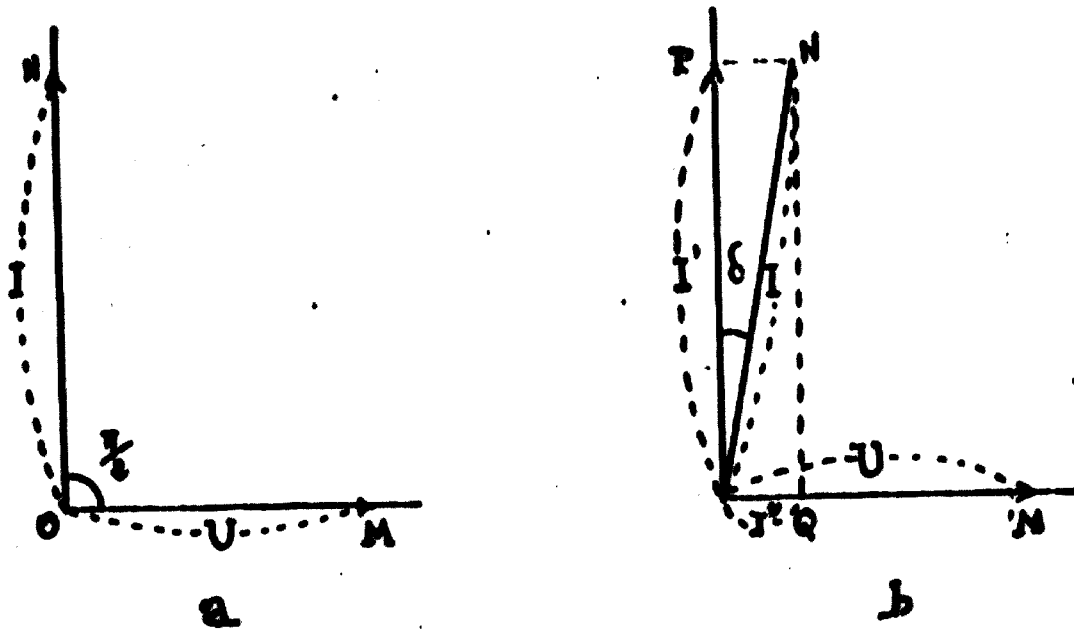


fig. 4

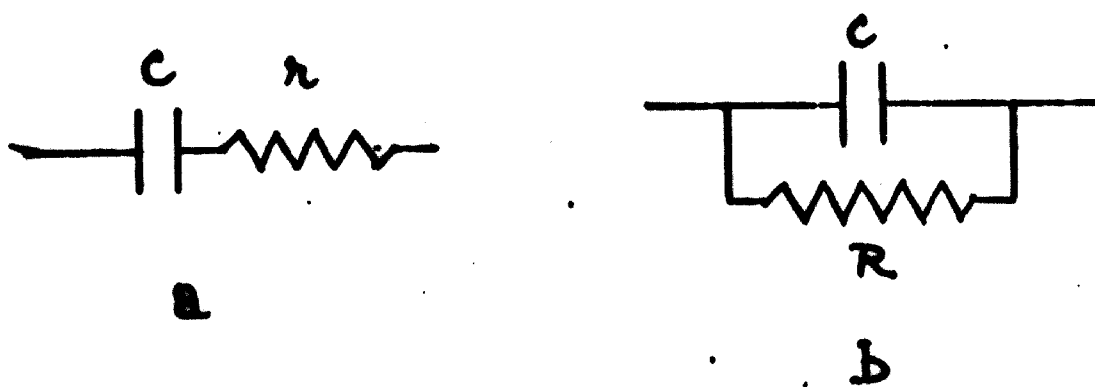


fig. 5

COMPORTEMENT D'UN CONDENSATEUR EN COURANT CONTINU

1 - CHARGE D'UN CONDENSATEUR

Quand on crée une d. d. p entre les deux armatures d'un condensateur parfait un courant brutal prend naissance et arrivé à son maximum il devient très rapidement nul. La durée totale du phénomène est égale à une fraction de seconde (fig 1 a)

Si le condensateur est imparfait on peut penser que tout se passe de la même manière que précédemment à ceci près que le courant ne deviendra pas nul mais aura une valeur résiduelle constante i_c liée à la valeur de la résistance de fuite R_0 du condensateur (fig 1 b)

En réalité il n'en est pas ainsi ; le courant diminue lentement et il arrive qu'il n'atteigne la valeur constante i_c que plusieurs heures après l'application de la différence de potentiel (fig 1 c)

Puisque la courbe tend vers une valeur constante i_c nous sommes amenés à considérer le courant de charge I comme composé de trois termes :

$$I = i_1(t) + i_2(t) + i_c$$

$i_1(t)$ représente le courant de charge de durée très brève

$i_2(t)$ est la partie variable du courant résiduel encore appelé courant anormal ou courant d'absorption

i_c est le courant de conduction.

2 - DECHARGE D'UN CONDENSATEUR IMPARFAIT

Si l'on met en court-circuit les armatures d'un condensateur chargé pendant un temps suffisamment long on observe le passage d'un courant qui peut

.../...

être représenté par

$$I' = i'_1(t) + i'_2(t)$$

$i'_1(t)$ est un courant de très courte durée

$i'_2(t)$ est un courant qui décroît lentement.

La fig. 2 indique le courant de charge du condensateur en fonction du temps suivi du courant de décharge.

On a presque toujours

$$i_1(t) = i'_1(t)$$

$$i_2(t) = i'_2(t)$$

La deuxième relation montre que le courant d'absorption est un courant réversible. S'il n'en est pas ainsi ce courant est décomposable en deux courants dont l'un est réversible.

3 - MANIFESTATIONS DU COURANT ANORMAL

Pendant la mise en court-circuit les deux armatures sont au même potentiel et le champ électrique qui règne dans le diélectrique est nul. Laissons reposer le condensateur ; au bout d'un certain temps la différence de potentiel entre les armatures, nulle pendant le court-circuit, remonte à une valeur juste plus faible que celle qui existait au cours de la charge il y a donc des charges libres sur les armatures alors qu'il n'en restait plus à la fin du court-circuit.

L'explication de ce fait est la suivante. Pendant le court-circuit la polarisation du diélectrique ne disparaît pas brusquement et conserve une certaine valeur P_r appelée polarisation résiduelle à laquelle correspond des charges liées égales à

$$\sigma_r \left(1 - \frac{1}{K} \right)$$

Le condensateur est ensuite abandonné à lui-même, la polarisation résiduelle disparaît lentement, les charges liées se libèrent et la d. d. p. entre les armatures augmente jusqu'à ce que toutes les charges soient libres. Ces charges peuvent être recueillies dans une décharge résiduelle ou s'écoulent très lentement au cours du temps par conduction à travers le diélectrique.

4 - PRINCIPE DE SUPERPOSITION DE HOPKINSON

Si un condensateur chargé est soumis à une décharge brusque, suivi d'une autre décharge, et ainsi de suite, chacun de ces traitements agit pour son propre compte, comme il vient d'être exposé et le résultat de l'ensemble à un instant donné est la somme des résultats partiels résiduels au même instant et provenant des traitements antérieurs subis par le condensateur.

Cette remarque permet d'énoncer le principe de superposition de HOPKINSON de la manière suivante :

- le diélectrique se souvient pendant un certain temps des modifications qu'il a subi ; ce souvenir s'efface suivant une certaine fonction décroissant du temps que l'on appelle "facteur d'oubli"

- la modification éprouvée sous l'influence d'une déformation est indépendante des déformations antérieures.

Ces résultats s'appliquent d'ailleurs à toutes les déformations plastiques que'le qu'en soit la nature.

5 - VISCOSITE DIELECTRIQUE ET TG

Le vecteur polarisation et les charges liées sont en relation avec la présence de dipôles dans le diélectrique produits par la déformation des ions qui le constitue et même par déformation des nuages électroniques qui constituent ces ions, sous l'action, d'un champ électrique. Ces déformations ne sont pas instantanées dès l'application d'une d. d. p. entre les armatures, pas plus que le retour à l'état initial au moment du court-circuit ; il existe un freinage analogue à une viscosité ; on lui donne le nom de viscosité diélectrique.

En courant alternatif ces mouvements freinés, très nombreux, dépendent de l'énergie : ce sont des pertes diélectriques.

6 - CHAMP A L'INTERIEUR D'UN DIELECTRIQUE

Le courant anormal est incontestablement provoqué par un mouvement d'ions très souvent positive sous l'action du champ électrique continu. De nombreuses expériences ont été exécutées pour montrer que ce mouvement contribue à grouper ces ions au voisinage des électrodes avec :

- création de charge d'espace près des électrodes
- ralentissement du courant par appauvrissement en ions au fur et à mesure qu'il arrivent sur l'électrode
- modification de la répartition du champ électrique dans le diélectrique.

En effet, avec un système de mesure approprié qui permet de mesurer point par point le potentiel électrique suivant l'épaisseur du diélectrique, on constate dès l'application de la tension que la répartition du potentiel est uniforme. Si la différence du potentiel entre les deux armatures est $V_1 - V_2$ le champ moyen E_0 est

$$\frac{V_1 - V_2}{e} = E_0$$

Le champ en A (fig 3₀) est

$$\frac{V - V_2}{x} = E$$

mais les triangles semblables montrent que

$$\frac{V_1 - V_2}{e} = \frac{V - V_2}{x}$$

d'où :

$$E = E_0$$

.../...

et le champ électrique est constant en tous points.

Au bout d'un certain temps la courbe du potentiel s'incurve (courbe 2 fig. 3 a) et se stabilise quand le courant anormal a pris fin. La variation du potentiel en fonction de e est donnée par la courbe 3 de la fig. 3. On constate que le potentiel présente une forte chute près des armatures et faible ailleurs. Par suite le champ électrique est très important près des armatures et faible ensuite comme l'indique la fig. 3 b.

On montre que le champ électrique proche des armatures est fonction de $\frac{1}{\sqrt{K}}$, \sqrt{P} , $\sqrt{V_1 - V_2}$

$$E_1 = f\left(\frac{1}{\sqrt{K}}, \sqrt{P}, \sqrt{V_1 - V_2}\right)$$

avec K constante diélectrique du milieu

P nombre d'ions mobiles par unité de volume

$V_1 - V_2$ différence de potentiel entre les armatures.

Pour un diélectrique donné (K et P connus) la représentation graphique de la fonction

$$E_1 = f(\sqrt{V_1 - V_2})$$

est celle de la figure 4 qui montre que :

- pour de grandes différences de potentiel le champ au voisinage des armatures est peu supérieur au champ moyen $E_0 = \frac{V_1 - V_2}{e}$

- pour les faibles différences de potentiel le champ au voisinage des armatures est notablement plus grand que E_0 et ne dépend que de $V_1 - V_2$ et non de e .

- pour les valeurs intermédiaires de $V_1 - V_2$ le champ électrique se rapproche de E_0 mais est encore indépendant de e .

Exemple - Cas de BATID, avec une épaisseur $e = 0.2$ mm

$V_1 - V_2$ (volts)	E_0 moyen (V/cm)	E_1 (V/cm)	$\frac{E_1}{E_0}$
0,1	5	4000	800
1	50	17000	340
10	500	56000	112
100	5000	180000	36
1000	50000	560000	11

7 - CONCLUSIONS

Evidemment les rapports précédents ne sont pas les mêmes pour tous les matériaux : la conséquence est double ;

- deux condensateurs de forme identique, donc d'égalé ligne de fuite entre les armatures et constitués par des diélectriques différents ne conserveront pas à la même tension

- ces champs énormes peuvent provoquer l'amorce de ruptures diélectriques et finalement la perforation prématurée du condensateur.

Il faut rappeler que ces phénomènes s'observent sous tension continue qui est justement celle appliquée au cours de l'essai de vie sous-tension.

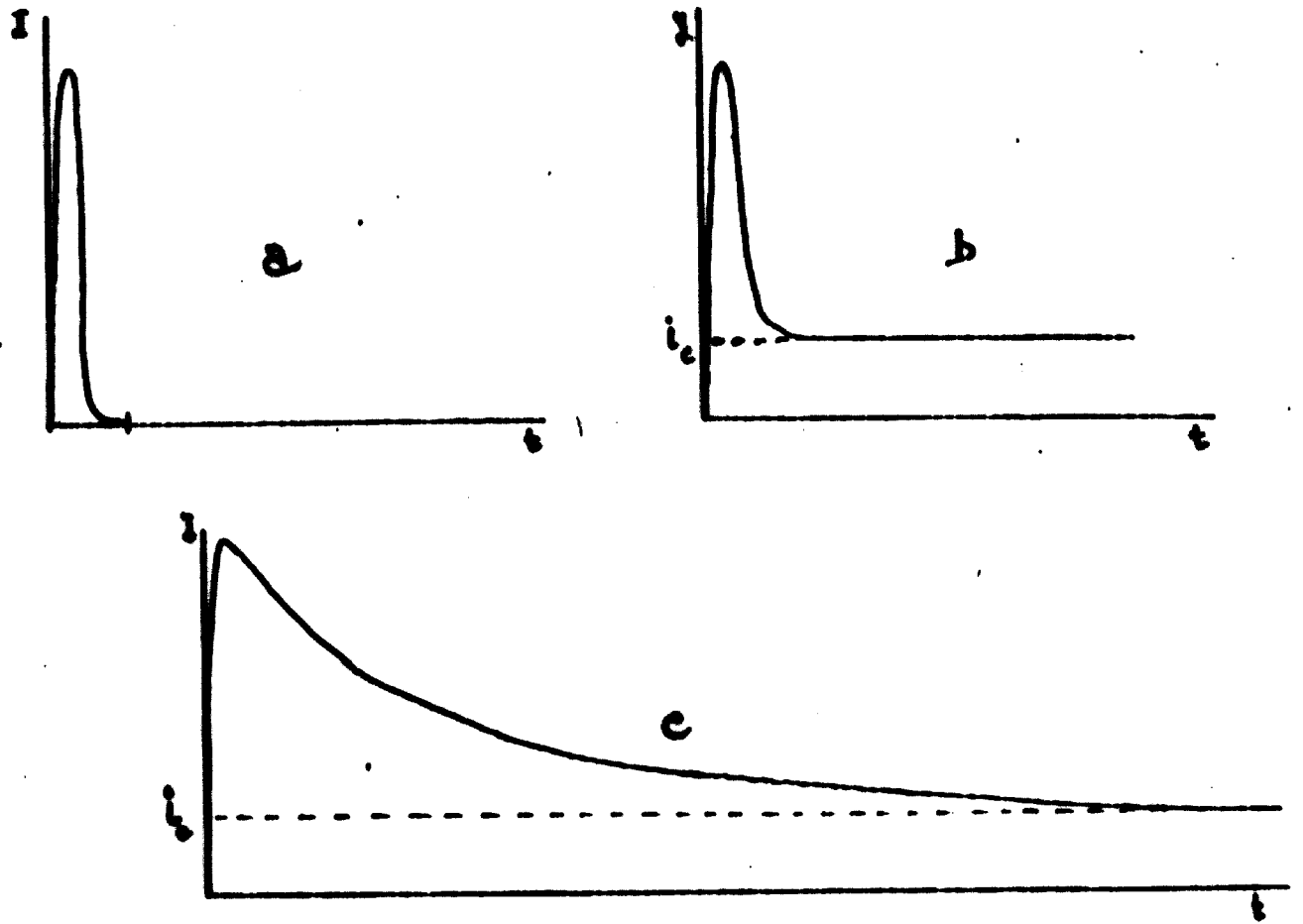


fig. 1

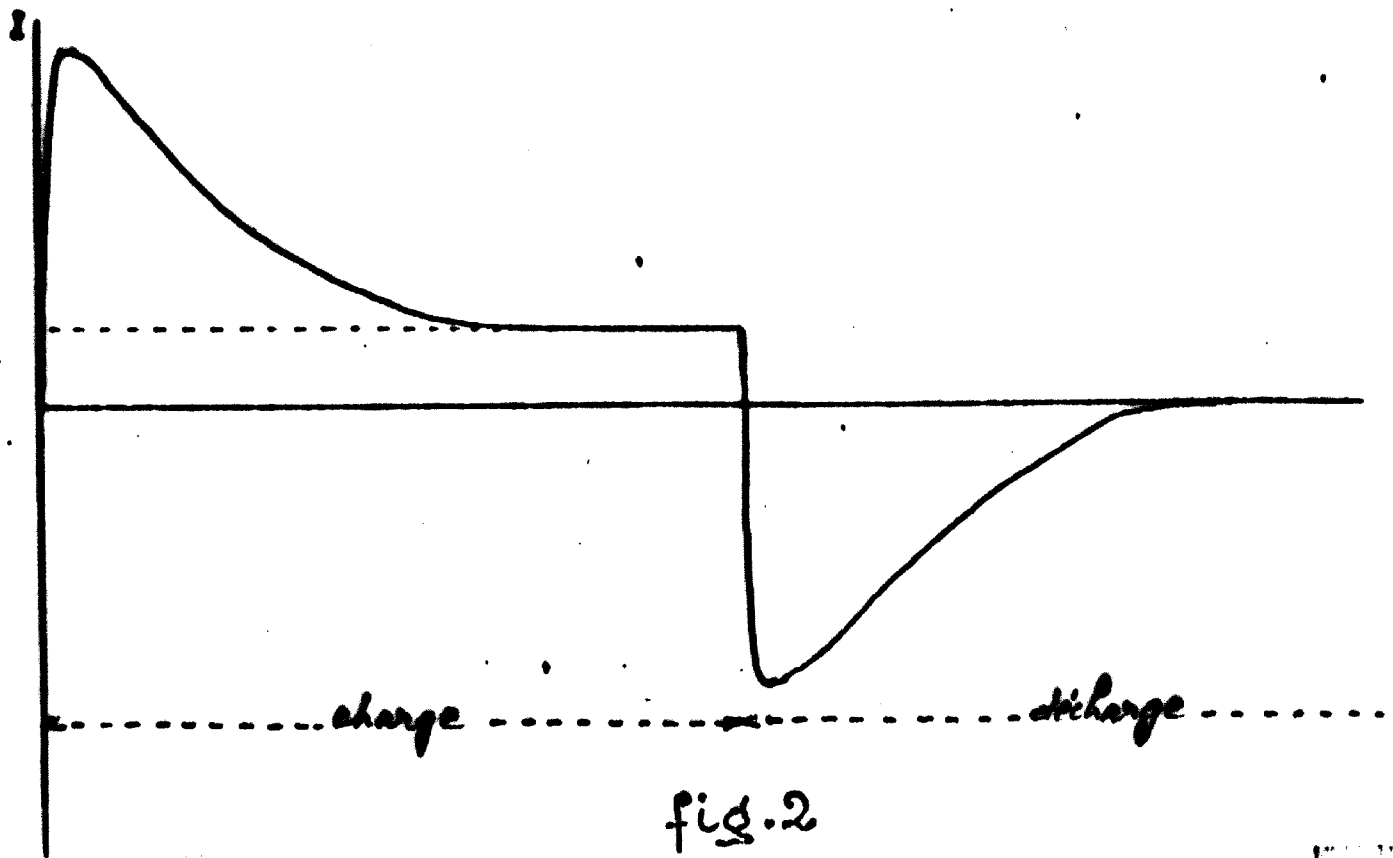


fig. 2

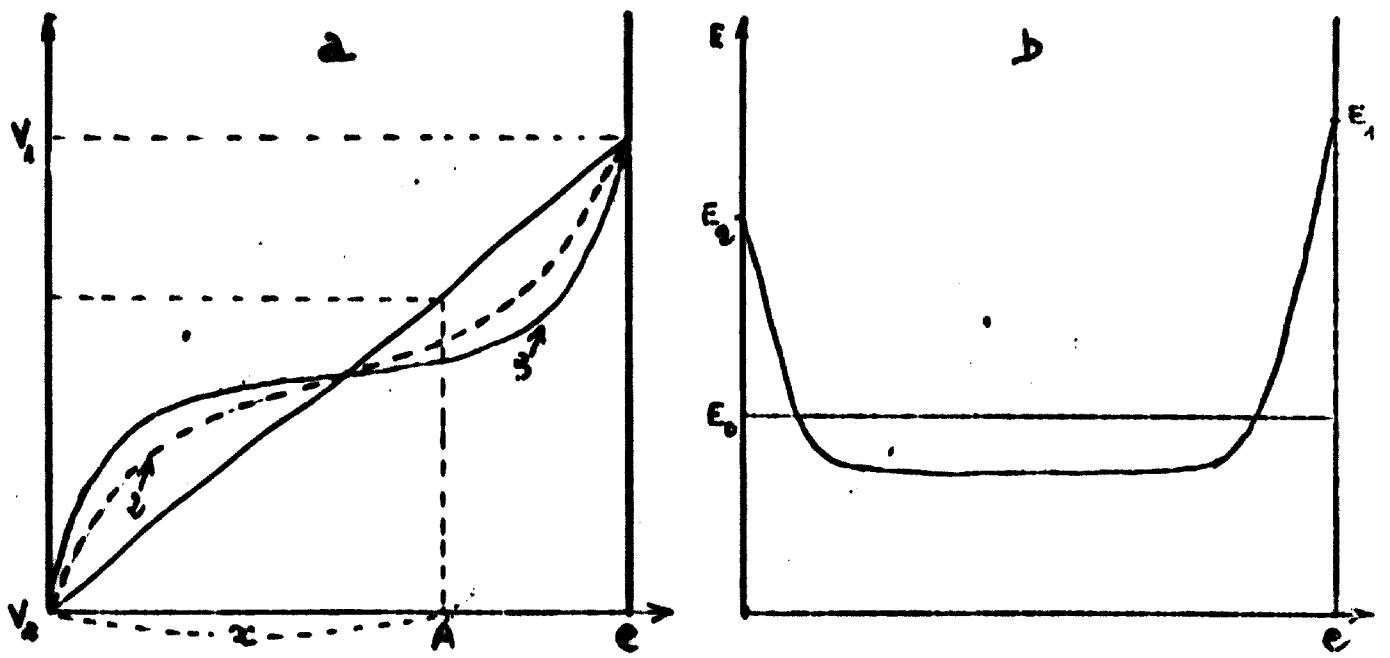


fig. 3

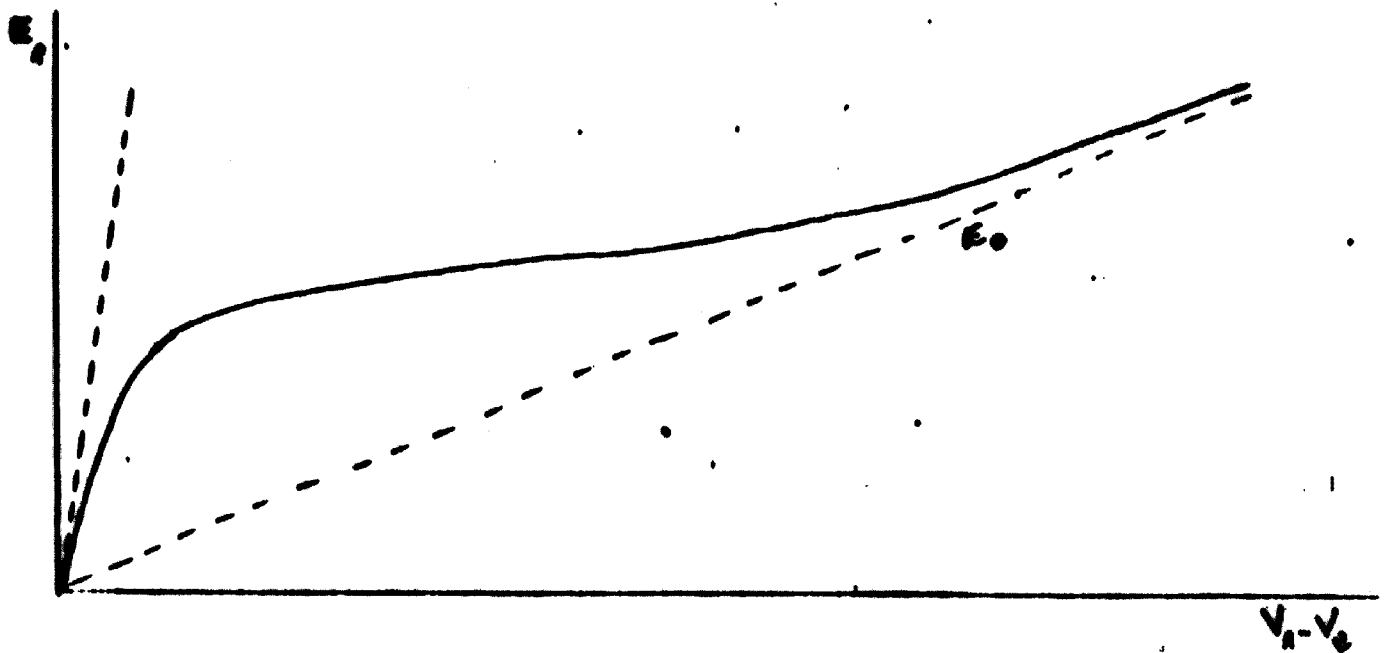


fig. 4

INFLUENCE de l'HABILITAGE

SUR les CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES d'un CONDENSATEUR

Les tangentes δ d'un diélectrique ont été définies et il est difficile de ne pas introduire des résistances série ou parallèle au cours de la fabrication d'un condensateur ; ces résistances augmentent l'angle de perte. Même si l'on est assuré que toutes les précautions ont été prises l'angle de perte d'un condensateur est au moins égal à celui du diélectrique et sa capacité est toujours plus faible. Ces différences sont d'autant plus marquées que l'épaisseur du diélectrique est faible.

On sait que certaines argentures augmentent la capacité d'un condensateur, certaines autres augmentent l'angle de perte ; ceci est provoqué par la couche intermédiaire entre la métallisation et le diélectrique ; elle n'est pas toujours parfaitement isolante.

Les démonstrations qui suivent utilisent les formules d'association de condensateurs en série ainsi que les formules d'associations de résistances en série ou en parallèle. L'étude sera précédée du rappel de ces formules.

1 - ASSOCIATIONS de RESISTANCES et de CONDENSATEURS.

1.1. - ASSOCIATIONS de RESISTANCES

1.1.1. - Résistances en série.

Des résistances en série R_1, R_2, R_3, \dots peuvent être remplacées par une résistance R équivalente dont la valeur est égale à la somme des valeurs individuelles.

$$R = \sum R_i \quad (1)$$

.../..

1.1.2. - Résistances en parallèle.

La résistance équivalente R est telle que son inverse est égale à la somme des inverses de chaque résistance.

$$\frac{1}{R} = \sum \frac{1}{R_i} \quad (2)$$

1.2. - ASSOCIATION de CONDENSATEURS.

1.2.1. - Condensateurs en série

Le condensateur équivalent a une capacité C telle que son inverse soit égal à la somme des inverses de chaque capacité.

$$\frac{1}{C} = \sum \frac{1}{C_i} \quad (3)$$

1.2.2. - Condensateurs en parallèle.

Le condensateur équivalent a pour capacité la somme des capacités individuelles

$$C = \sum C_i \quad (4)$$

1.3. - ASSOCIATIONS de CONDENSATEURS en SERIE AYANT CHACUN une RESISTANCE PARASITE.

1.3.1. - Résistance parasite en série avec les capacités.

e et tg δ sont tels que

$$\frac{1}{C} = \sum \frac{1}{C_i} \quad \text{tg } \delta = \frac{\sum \frac{\text{tg } \delta_i}{C_i}}{\sum \frac{1}{C_i}} \quad (5)$$

1.3.2. - Résistance parasite en parallèle sur les capacités correspondantes.

Les formules sont :

$$\frac{1}{C} = \sum \frac{1}{C_i} \quad \text{tg } \delta = \frac{\sum \frac{1}{C_i}}{\sum \frac{1}{C_i \text{ tg } \delta_i}} \quad (6)$$

.../..

2 - INFLUENCE de L'ARGENTURE SUR les CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES d'un CONDENSATEUR DEPOURVU de RESISTANCES ADDITIONNELLES.

2.1. - COUCHE INTERMEDIAIRE

On peut maintenant comparer le condensateur et le diélectrique qui le constitue. On se place ici dans le cas le plus favorable : les résistances série ou parallèle qui interviennent sont les résistances fictives déjà évoquées.

On dépose sur les deux faces du diélectrique une couche de peinture d'argent essentiellement constituée par un mélange d'argent métal, d'un fondant céramique en faible proportion auxquels sont ajoutés une résine et un solvant de cette résine.

Le séchage consiste à évaporer le solvant ; la couche d'argenture tient sur le diélectrique par l'intermédiaire de la résine.

La cuisson d'argenture a pour but de brûler les résines et il est essentiel que la combustion soit totale de manière à éviter la formation de résidus charbonneux qui créeraient une résistance série et des tg δ parasites. Le fondant attaque la céramique, forme une couche intermédiaire qui permet l'adhérence de la métallisation ; les grains d'argent se frittent entre eux et forment des armatures continues ayant la résistance la plus faible possible.

Ce frittage est mis en évidence par les résultats suivants qui concernent un diélectrique du type 1.

cuisson d'argenture	700° C	tg δ	= 9,6 10 ⁻⁴
	750		= 5,4
	780		= 2,9
	800		= 2,1
	820		= 2,4

Les couches intermédiaires sont toujours le siège de phénomènes importants ; elles sont toujours plus ou moins réduites. Leur épaisseur dépend, si la couche d'argenture est suffisante ;

- de la nature du diélectrique et du fondant d'argenture.
- de la concentration du fondant dans l'argenture
- de la température de cuisson.

Elles forment deux condensateurs en série avec le diélectrique et sont de ce fait caractérisées par des constantes diélectriques et des $\text{tg } \delta$ qui leur sont propres.

Si e est l'épaisseur initiale on a finalement en première approximation le résultat indiqué par la figure 1 ; e_1 est toujours très petit (quelques microns).

2.2. - INFLUENCE SUR les CAPACITES.

La capacité C du condensateur ainsi constitué est d'après (3)

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (7)$$

La capacité du condensateur sera égale à celle du diélectrique lorsque $\frac{2}{C_1}$ sera égale à 0 c'est-à-dire lorsque $C_1 = \infty$. Ce n'est évidemment jamais le cas mais on peut s'en rapprocher en choisissant le fondant d'argenteure qui produit les couches intermédiaires les moins épaisses et les plus réduites possibles (ce qui n'est pas toujours très souhaitable car les $\text{tg } \delta$ des couches intermédiaires augmentent avec la réduction)

Mais si $\frac{2}{C_1}$ n'est jamais nul $\frac{1}{C}$ sera toujours plus grand que $\frac{1}{C_2}$ et en prenant les inverses C sera toujours plus petit que C_2 .

Pour un diélectrique donné le choix de l'argenteure est très important ; on peut ainsi, pour un diélectrique de $K = 6000$ et d'épaisseur 1 mm obtenir avec des argenteures mal adaptées des chutes de capacité de 20 % ; ces chutes peuvent dépasser 50 % si l'épaisseur est 0,3 mm. C'est la couche intermédiaire qui est responsable de ces variations.

L'expérience montre que pour un diélectrique et une argenteure déterminés (ici TB 6000 et ES 19 de H.P.C.)

- la capacité diminue quand le poids d'argenteure déposé pour constituer les argenteures augmente ;
- les dispersions de capacités croissent quand l'épaisseur de l'argenteure diminue.

L'expérience montre également que des différences d'épaisseur d'argenture obtenues involontairement, c'est-à-dire produites en opérant toujours de la même façon donnent des variations de capacités mesurées à la même température de l'ordre de 4 % pour des disques de TB 6000 de 1 mm d'épaisseur et de l'ordre de 10 % à 15 % lorsque l'épaisseur est de 0,3 mm.

Ces résultats pratiques peuvent être démontrés et la discussion mathématique montre que en plus des deux faits expérimentaux signalés ci-dessus,

- pour un poids d'argenture déterminé la capacité est minimale lorsque le dépôt d'argenture a une épaisseur constante.
- Les résultats expérimentaux et leur démonstration mathématique sont donnés en annexe.

2.3. - INFLUENCE SUR les $\text{tg } \delta$

2.3.1. - Pour des épaisseurs constantes du diélectrique.

Reprenons la relation (7) et faisons apparaître les tg des condensateurs C_1 , C_2 en introduisant les résistances fictives qui en rendent compte. Considérons par exemple les résistances parallèles ; on a le schéma de la fig. 2 dont les caractéristiques électriques sont données par les relations (6). La $\text{Tg } \delta$ de l'ensemble est

$$\text{tg } \delta = \frac{\frac{2}{C_1} + \frac{1}{C_2}}{\frac{2}{C_1 \text{ tg } \delta_1} + \frac{1}{C_2 \text{ tg } \delta_2}}$$

et, tous calculs faits :

$$\text{tg } \delta = \frac{C_1 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2 + 2C_2 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2}{C_1 \text{ tg } \delta_1 + 2C_2 \text{ tg } \delta_2} \quad (8)$$

en divisant par $\text{tg } \delta_2$

$$\frac{\text{tg } \delta}{\text{tg } \delta_2} = \frac{C_1 \text{tg } \delta_1 + 2 C_2 \text{tg } \delta_1}{C_1 \text{tg } \delta_1 + 2 C_2 \text{tg } \delta_2} = \frac{C_1 + 2 C_2}{C_1 + 2 C_2 \frac{\text{tg } \delta_2}{\text{tg } \delta_1}}$$

Comparer $\text{tg } \delta$ du condensateur à $\text{tg } \delta_2$ du diélectrique revient à comparer $\text{tg } \delta_2$ à $\text{tg } \delta_1$ de la couche intermédiaire. On voit immédiatement que :

$$\text{tg } \delta = \text{tg } \delta_2 \quad \text{si } \text{tg } \delta_1 = \text{tg } \delta_2$$

relations qui indiquent que les angles de pertes du condensateur et du diélectrique seront égaux lorsque l'angle de pertes de la couche intermédiaire aura aussi la même valeur.

2.3.2. - Pour des épaisseurs variables du diélectrique.

L'expérience montre que, pour des plaquettes coulées d'une même composition céramique du type 1, les résultats statistiques des $\text{tg } \delta$ sur l'ensemble des résultats a les enveloppes des max. et des min. de la fig. 3. Ces deux enveloppes sont très séparées et ce fait sera expliqué par la suite ; elles sont encore plus séparées lorsque les KB sont plus importants.

Il s'agit là, évidemment, de résultats statistiques mais également d'une loi car pour un même lot de céramique coulé à des épaisseurs différentes on obtient les résultats de la fig. 4.

Manifestement ces courbes ont une asymptote horizontale qui sera atteinte pour des épaisseurs assez fortes.

Le schéma précédent rend compte de ce fait expérimental. Remplaçons C_2 par sa valeur dans la relation (8) et pour simplifier l'écriture convenons que C_1 et C_2 sont des capacités exprimées en pf par unité de surface.

$$C_2 = \frac{K_2}{3,6 \pi e_2}$$

On a tous calculs faits

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1,8 \pi C_1 \operatorname{tg} \delta_1 \operatorname{tg} \delta_2 e_2 + K_2 \operatorname{tg} \delta_1 \operatorname{tg} \delta_2}{1,8 \pi C_1 \operatorname{tg} \delta_1 e_2 + K_2 \operatorname{tg} \delta_2} \quad (9)$$

Pour une argentine et un diélectrique déterminés les couches intermédiaires sont identiques quelle que soit l'épaisseur e_2 ; pour des échantillons d'épaisseur différente les $\operatorname{tg} \delta$ des condensateurs ne seront fonction que de e_2 .

Construisons la courbe $\operatorname{tg} \delta = f(e_2)$ pour $e_2 \gg 0$. c'est une hyperbole équilatère qui est croissante ou décroissante. L'expérience montre (fig. 4) qu'elle est décroissante. L'asymptote horizontale a pour ordonnée $\operatorname{tg} \delta_2$ et la courbe coupe l'axe des $\operatorname{tg} \delta$ (pour $e = 0$) au point d'ordonnée $\operatorname{tg} \delta_1$ (fig. 5)

Cette courbe confirme les courbes expérimentales.

3 - INFLUENCE de l'ARGENTURE SUR LES CARACTERISTIQUES DIELECTRIQUES d'un CONDENSATEUR AYANT des RESISTANCES DURS à l'HABILLAGÉ.

3.1. - INFLUENCE sur les CAPACITES.

Cette influence a été traitée en 2.1. et la condition particulière de ce paragraphe n'y apporte rien de nouveau.

3.2. - INFLUENCE sur les TANGENTES δ POUR des EPAISSEURS VARIABLES du DIELECTRIQUE

3.2.1. - Influence de résistances séries additionnelles.

Ce qui précède est basé sur la présence de couches intermédiaires à l'exclusion de toutes pertes apportées par des résistances parasites. Le condensateur équivalent était un condensateur composite formé de diélectriques différents.

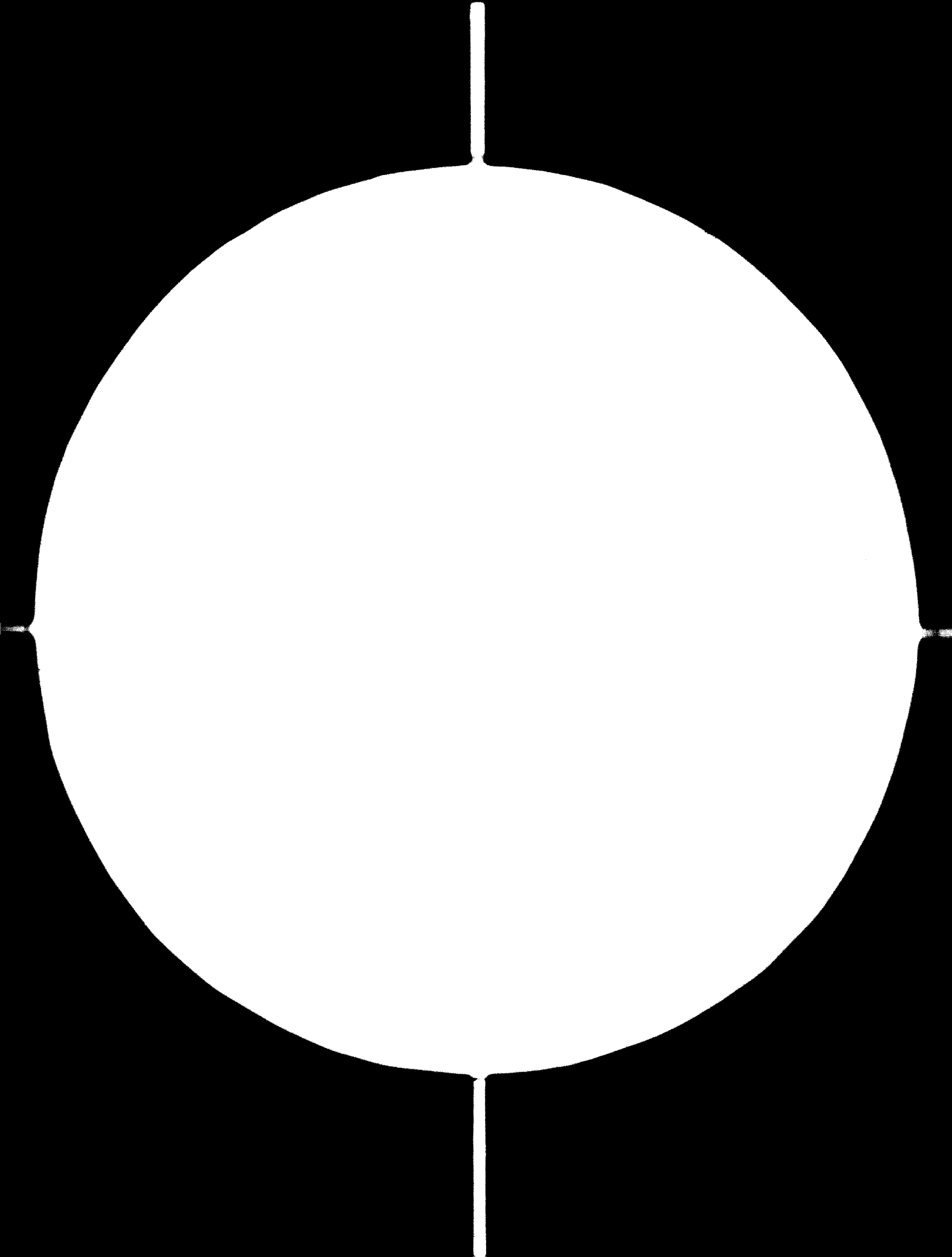
L'habillage introduit des résistances r parasites en série avec le diélectrique et l'angle de perte considéré ci-dessus est augmenté de la quantité $\operatorname{tg} \delta_3 = r C \omega$. On aura dans ce cas pour valeur finale de l'angle de pertes :

$$\operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} \delta + \operatorname{tg} \delta_3 = \operatorname{tg} \delta + r C \omega$$

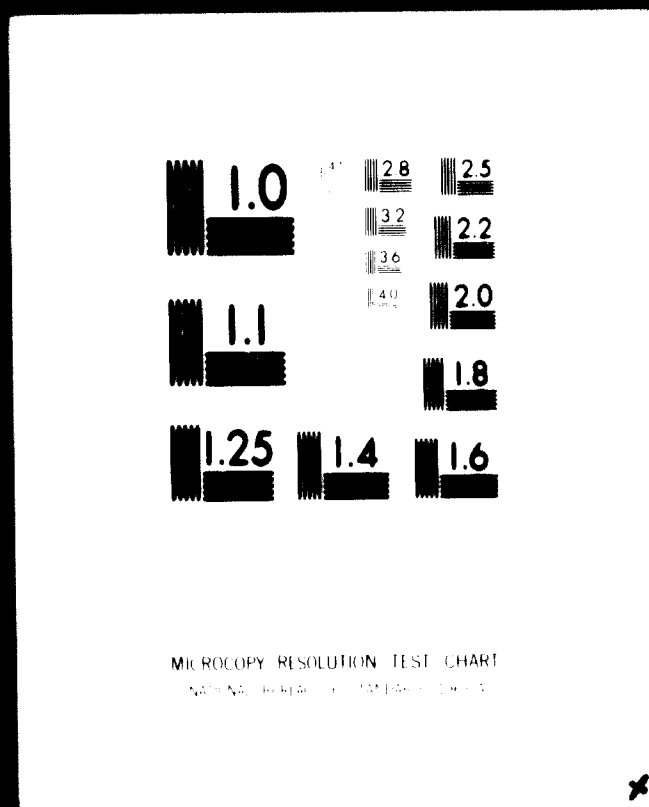
B - 561



81.08.26



5 OF 5
04621



24 x
D

tg δ est la tangente de l'angle de pertes du cas précédent
C est défini par la relation (7)

Si par exemple on diminue l'épaisseur e₂, C₂ augmente,
1/C₂ diminue ainsi que 1/C (relation 7) et C augmente ; par suite
tg δ₃ augmente entraînant l'augmentation de tg Δ.

Essayons de chiffrer cela. On a en remplaçant dans l'expression de tg δ₃ C par sa valeur

$$tg \delta_3 = r\omega = r\omega \frac{C_1 C_2}{C_1 + 2 C_2}$$

et en remplaçant C₂ par $\frac{K_2}{3,6 \pi e_2}$

$$tg \delta_3 = r\omega \frac{C_1 K_2}{3,6 \pi C_1 e_2 + 2 K_2}$$

Si pour la même diélectrique l'épaisseur est e'₂ on aura

$$tg \delta'_3 = r\omega \frac{C_1 K_2}{3,6 \pi C_1 e'_2 + 2 K_2}$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{tg \delta'_3}{tg \delta_3} = \frac{3,6 \pi C_1 e_2 + 2 K_2}{3,6 \pi C_1 e'_2 + 2 K_2}$$

Mais comme K₂ est petit devant C₁ e₂ et C₁ e'₂ ne serait-ce que par le fait que l'épaisseur de la couche intermédiaire est très faible (d'où C₁ grand) 2 K₂ peut être négligé et on aura :

$$\frac{tg \delta'_3}{tg \delta_3} = \frac{3,6 \pi C_1 e_2}{3,6 \pi C_1 e'_2} = \frac{e_2}{e'_2}$$

d'où

$$\operatorname{tg} \delta'_3 = \frac{\epsilon_2}{\epsilon'_2} \operatorname{tg} \delta_3$$

Prenons un exemple.

Supposons que dans les conditions locales d'habillage $\operatorname{tg} \delta_3$ soit égal à $2 \cdot 10^{-4}$ pour une épaisseur du diélectrique $\epsilon_2 = 1$ mm. Si l'épaisseur est amenée à la valeur $\epsilon'_2 = 0,1$ mm on aura dans les mêmes conditions locales :

$$\operatorname{tg} \delta'_3 = 2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{0,1} = 20 \cdot 10^{-4}$$

La courbe $\operatorname{tg} \Delta = f(\epsilon_2)$ de la fig. 6 sera aggravée par rapport à la courbe $\operatorname{tg} \delta = f(\epsilon_2)$ envisagée précédemment (c'est le cas de la fig. 3)

3.2.2. - Influence de résistances parallèles additionnelles.

On a toujours la relation

$$\operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} \delta + \operatorname{tg} \delta_3$$

avec dans ce cas

$$\operatorname{tg} \delta_3 = \frac{1}{RC\omega}$$

Si par exemple la résistance R provient d'un mauvais nettoyage du condensateur, après soudure par exemple on peut admettre que, pour les mêmes conditions locales de fabrication, la résistance R sera proportionnelle à la longueur de la ligne de fuite entre les armatures. Pour simplifier considérons le cas où toute la surface du condensateur est métallisée ; R sera proportionnelle à ϵ_2 et comme C est inversement proportionnel à ϵ_2 le terme $\frac{1}{RC\omega}$ sera indépendant de ϵ_2 . On a donc :

$$\operatorname{tg} \Delta = \operatorname{tg} \delta + C^{\text{te}}$$

Dans ce cas les variations de $\operatorname{tg} \Delta = f(\epsilon_2)$ sont déduites

de celles de $\text{tg } \delta = f(\epsilon_2)$ par une translation verticale.

3.2.3. - Conséquences.

Ce qui précède montre que dans l'habillage des diélectriques minces il faut surtout éviter d'introduire des résistances série pour ne pas dépasser la valeur admissible des $\text{tg } \delta$.

4 - ARGENTURE ÉVAPOREE SOUS VIDE.

C'est à peu de choses près la suppression de la couche intermédiaire.

En effet, après évaporation sous vide l'argent n'adhère pas sur la céramique et un recuit compris entre 500 et 800° C est indispensable pour le faire adhérer. S'il y a adhérence il y a liaison et elle s'est réalisée de la manière suivante. Le matériau diélectrique est composé de l'empilement de mailles cristallines qui sont fortement liées entre elles par les valences électrostatiques mais à la surface du matériau il y a des valences électrostatiques libres qui ne demandent qu'à se lier à autre chose et dans le cas présent à l'argenture ; pour faciliter cette liaison il faut fournir de l'énergie: d'où le recuit.

Il y a encore une couche intermédiaire mais cette fois-ci de très faible épaisseur, tout juste une distance interatomique donc de l'ordre de quelques Å (1 Å = la dix millième partie du dix millième de mm ; 1 Å = 10⁻⁹ cm)

C_1 va devenir énorme et en vertu de la relation

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

$\frac{2}{C_1}$ va devenir nul et C sera égal à C_2 . On aura ainsi le maximum possible de capacité.

De plus si l'on reprend l'expression (9)

$$\text{tg } \delta = \frac{1,8\pi C_1 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2 \epsilon_2 + K_2 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2}{1,8\pi C_1 \text{ tg } \delta_1 \epsilon_2 + K_2 \text{ tg } \delta_2}$$

puisque C_1 est très grand $K_2 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2$ est négligeable devant $1,8\pi C_1 \text{ tg } \delta_1 \text{ tg } \delta_2 \epsilon_2$

ainsi que $K_2 \operatorname{tg} \delta_2$ est négligeable devant $1,8 \pi C_1 \operatorname{tg} \delta_1 \epsilon_2$. On aura donc :

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_2$$

quel que soit ϵ_2 .

$\operatorname{tg} \delta$ est indépendante de l'épaisseur du diélectrique mais il est évident que si l'on introduit des résistances dues à l'habillage il y aura les mêmes répercussions sur la tangente de l'angle de pertes que dans les cas précédents.

8 - CONCLUSIONS.

Il est essentiel que l'habillage du diélectrique n'introduise aucune résistance série ou parallèle au cours de la fabrication du condensateur qui pourrait aggraver les $\operatorname{tg} \delta$. Ce qui peut être considéré comme parfait :

- pour les résistances séries

- connexions très conductrices
- Métallisations
 - très conductrices donc riches en argent métal
 - très bien cuites sans imbrûlés ; pour cela il y a intérêt à utiliser les peintures d'argent les plus visqueuses possibles pour éviter que les micropores de surface de la céramique soient obstrués par des résines et diluants où ils ne pourraient brûler parfaitement.
- contacts parfaits entre métallisation et céramique c'est-à-dire que la couche intermédiaire soit formée sur toute la surface métallisée, sans trous ni soulèvements pour éviter que les décapants ne se glissent dans ces défauts et y restent malgré les nettoyages après soudure.
- soudures parfaites, sans collage ni trous.
- etc...

- pour les résistances parallèles.

- très bon nettoyage des lignes de fuite
- Pas d'entraînements de métallisation sur les tranches dans le cas de découpes.
- Pas de soulèvement sur les bords des découpes.
- etc ...

A N N E X E

1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les disques d'une plaque de cuisson en encastrage industriel en piles ont été prélevés à la sortie du four et mélangés. Vingt essais de vingt disques chacun ont été réalisés par le contrôle qualité avec le même lot d'argentine ES 19. Les disques de chaque essai ont été pesés ensemble avant argentine et après cuisson d'argentine. La différence entre ces deux pesées représente le poids d'argent et de fondant déposé sur les disques de l'essai (toutes les précautions avaient été prises dans les manipulations pour éviter des éclats de la céramique).

Les résultats expérimentaux, à 25° C, moyenne des capacités de chaque essai en fonction des poids d'argent et de fondant sont indiqués fig. 8. Ces résultats, quoique dispersés, ont un caractère directionnel marqué : la capacité varie en raison inverse du poids d'argentine déposé. Les moyennes des valeurs moyennes dans les intervalles de poids d'argentine 0,10 à 0,12 gr - 0,12 à 0,14 gr - 0,14 à 0,16 gr permettent de préciser ce caractère ; elles sont représentées en fonction des poids moyens d'argentine dans les intervalles considérés par les points A, B, C, entre lesquels on peut faire passer la courbe en trait plein qui a une allure hyperbolique décroissante. On démontre (§ 2) que la courbe expérimentale est une hyperbole équilatère.

Les capacités moyennes, mini et maxi, ainsi que les dispersions dans chaque intervalle de poids P précédemment définis sont indiqués ci-dessous.

.../..

Essais	$0,10 \leq P < 0,12$		$0,12 \leq P < 0,14$		$0,14 \leq P < 0,16$	
	Capacité moyenne pf	dispersions %	capacité moyenns pf	dispersions %	capacité moyenne pf	dispersions %
Totalité	6 009		5 850		5 781	
mini	5 837	- 2,8	5 802	- 0,8	5 720	- 1,05
maxi	6 139	+ 2,1	5 956	+ 1,8	5 875	+ 1,6

Les dispersions sont plus importantes lorsque P est faible. On démontre qu'en l'absence de manques d'argenture ce résultat est exact (§ 4). Par suite on peut admettre que les points B et C sont plus exacts que le point A.

L'équation de l'hyperbole équilatère qui passe par les points B et C est :

$$C = \frac{10^6}{121 P + 155} \quad (10)$$

Elle est tracée en tirets sur la fig. 8 et elle attribue au point A la capacité de 5917 pf au lieu de 6009 ; ce décalage est normal et cela sera prouvé.

Il n'y a pas de doute que l'hypothèse précédente traduit le phénomène réel puisque la courbe expérimentale est à peu près reconstituée. Les calculs du paragraphe 3 basés sur la même hypothèse montrent que pour des condensateurs dont les diélectriques ont une épaisseur, une surface, une constante diélectrique identiques et argentés avec le même poids d'argenture (argent + fondant) la capacité obtenue est minimum lorsque l'épaisseur du dépôt d'argenture est constante.

Les calculs du paragraphe 4 montrent que l'augmentation de capacité due à une épaisseur d'argenture hétérogène peut être plus élevée quand le poids d'argenture déposée est faible.

Il est donc normal que la capacité du point A soit un peu plus forte que celle estimée par la relation (10) à partir des valeurs expérimentales de B et de C.

2 - INFLUENCE du POIDS d'ARGENTURE SUR la CAPACITE d'UN CONDENSATEUR.

Le schéma du condensateur sera mieux précisé que celui de la fig. 1. L'argenture a une épaisseur finie e et puisque après cuisson les grains d'argent sont plutôt concentrés en surface pour former une couche métallique frittée nous admettrons que entre la surface métallique et le début de la couche intermédiaire existe un diélectrique à caractère vitreux dont l'épaisseur est proportionnelle au poids d'argenture déposé par unité de surface.

Un condensateur disque dont le diélectrique nu (avant dépôt d'argenture) a pour épaisseur E peut, après cuisson d'argenture, être schématisé de la manière suivante : (fig. 9)

- une couche d'argenture d'épaisseur e supposée uniforme de constante k et de capacité c
- une couche intermédiaire argenture-céramique d'épaisseur E_1 , de constante K_1 et de capacité C_1 .
- du diélectrique d'épaisseur $E = 2 E_1$ de constante K_2 et de capacité C_2
- une nouvelle couche intermédiaire
- une nouvelle couche d'argenture.

La capacité C de l'ensemble est telle que

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{c} + \frac{2}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

et en remplaçant les lettres par leur valeur :

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{2}{\frac{k}{e}} + \frac{2}{\frac{K_1}{E_1}} + \frac{1}{\frac{K_2}{E = 2 E_1}} \right) \frac{3,6 \pi}{S} \text{ pf} \quad (11)$$

Si le dépôt de peinture d'argent est suffisant e_1 est indépendant de e . En effet, le flux des éléments qui diffusent pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface d'un plan perpendiculaire à la direction de diffusion Ox est d'après la loi de FICK proportionnel au gradient de la concentration des éléments responsables de ce flux suivant l'axe Ox considéré ; le coefficient de proportionnalité est fonction de $\exp\left(-\frac{1}{T}\right)$ (T est la température absolue).

Pour un diélectrique et une argenture déterminés, un cycle thermique de cuisson d'argenture bien précisé, le flux de diffusion suivant Ox ne dépendra

que de la concentration en $x = 0$ des éléments de l'argenture qui diffusent dans la céramique : l'épaisseur de la couche intermédiaire ne dépendra que de cette concentration. Quand les produits organiques sont brûlés il ne reste plus que des fondants et de l'argent dont les concentrations dans le plan $x = 0$ (plan de séparation argenture-céramique) ne dépendent que du rapport argent / fondant du lot d'argenture ; les quantités de peinture déposées avec plus ou moins de diluant n'agissent que sur l'épaisseur du dépôt. Il en résulte que e_1 est indépendant de e .

Par suite, si les conditions énoncées sont respectées, pour un même type de disques la relation (11) se ramène à :

$$\frac{1}{C} = ae + b$$

a et b étant deux constantes, a étant toujours positive (la fonction C est une fonction décroissante de e)

Mais e est directement proportionnel au poids d'argenture déposé (argent + fondant) par unité de surface et la relation précédente devient :

$$C = \frac{1}{a_1 P + b}$$

qui est une hyperbole équilatère décroissante puisque la constante a_1 est toujours positive.

3 - INFLUENCE d'UN DEPOT d'ARGENTURE d'ÉPAISSEUR HÉTÉROGÈNE SUR la CAPACITÉ d'UN CONDENSATEUR.

La relation (11) établie dans le cas d'un dépôt d'argenture d'épaisseur constante e peut être mise sous la forme :

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{2}{\frac{KS}{e}} + \frac{2}{E_1} + \frac{1}{\frac{K_2 S}{E - 2E_1}} \right) 3,6 \pi \quad (12)$$

Quand le dépôt d'argenture correspondant au poids P n'a pas une

.../..

épaisseur homogène mais qu'en tous les points il soit suffisant pour développer la couche intermédiaire d'épaisseur e_1 et la recouvrir les termes

$$\frac{K_1 S}{E_1} \quad \text{et} \quad \frac{K_2 S}{E - 2E_1}$$

ne sont pas affectés puisqu'ils sont indépendants de e ; seul le terme $\frac{kS}{e}$ le sera. Une partie S_1 de la surface S sera recouverte d'une couche d'argenteure d'épaisseur e_1 , une partie S_2 d'une couche d'épaisseur e_2 , ... et ainsi de suite.

$\frac{kS}{e}$ devra être remplacé par :

$$\frac{kS_1}{e_1} + \frac{kS_2}{e_2} + \dots = k \sum \frac{S_i}{e_i} \quad (13)$$

avec évidemment :

$$S = \sum S_i \quad (14)$$

Le poids d'argenteure déposé étant toujours le même l'égalité des volumes conduit à :

$$eS = \sum e_i S_i \quad (15)$$

La nouvelle capacité C' sera définie par :

$$\frac{1}{C'} = \left(\frac{2}{k \sum \frac{S_i}{e_i}} + \frac{2}{\frac{K_1 S}{E_1}} + \frac{1}{\frac{K_2 S}{E - 2E_1}} \right) \quad 3,6 \text{ II} \quad (16)$$

La comparaison des relations (12) et (16) montre que, par exemple, $\frac{1}{C'}$ sera plus petit que $\frac{1}{C}$ d'où $C' > C$ si l'on a :

$$\sum \frac{S_i}{e_i} > \frac{S}{e}$$

La valeur du rapport de ces deux termes

$$\frac{\sum \frac{S_i}{e_i}}{\frac{S}{e}} = \frac{e}{S} \sum \frac{S_i}{e_i} \quad \dots/..$$

peut être déterminée à partir du tracé de la fonction $\frac{1}{e}$ (fig. 10)

La tangente au point A d'abscisse e permet d'écrire :

$$A_1 B_1 = \frac{1}{e_1} = A_1 D_1 + CB$$

$$A_2 B_2 = \frac{1}{e_2} = A_2 D_2 + D_2 C_2 + CB$$

En faisant la somme de ces relations après les avoir multipliées la première par S_1 , la seconde par S_2 ,, et en tenant compte de (14)

$$\sum \frac{S_i}{e_i} = \sum S_i \cdot A_i D_i + (S_2 D_2 C_2 + S_3 D_3 C_3 + \dots) + S_n CB \quad (17)$$

Calcul de $S_2 \cdot D_2 C_2 + \dots$

En considérant les triangles semblables de la fig. 10

$$D_2 C_2 = AC \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e} \quad \text{d'où} \quad S_2 D_2 C_2 = S_2 \cdot AC \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e}$$

$$D_3 C_3 = AC \frac{e_1 - e_3}{e_1 - e} \quad \text{d'où} \quad S_3 D_3 C_3 = S_3 \cdot AC \frac{e_1 - e_3}{e_1 - e}$$

et en faisant la somme

$$\begin{aligned} S_2 \cdot D_2 C_2 + S_3 \cdot D_3 C_3 + \dots &= \frac{AC}{e_1 - e} (S_2 e_1 - S_2 e_2 + S_3 e_1 - S_3 e_3 + \dots) \\ &= \frac{AC}{e_1 - e} \left[e_1 (S_2 + S_3 + \dots) - (S_2 e_2 + S_3 e_3 + \dots) \right] \end{aligned}$$

Si l'on ajoute et retranche $S_1 e_1$ entre les crochets

$$= \frac{AC}{e_1 - e} \left[e_1 (S_1 + S_2 + S_3 + \dots) - (S_1 e_1 + S_2 e_2 + S_3 e_3 + \dots) \right]$$

En utilisant les égalités (14) et (15)

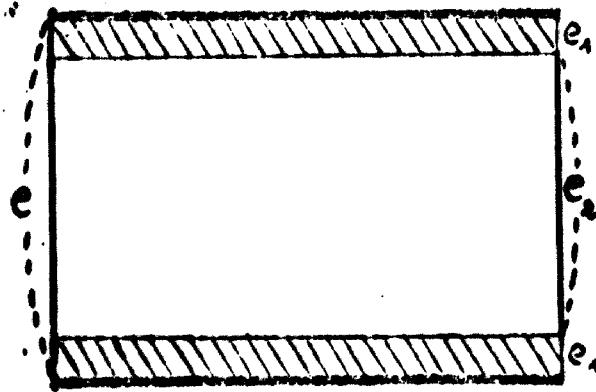


fig. 1

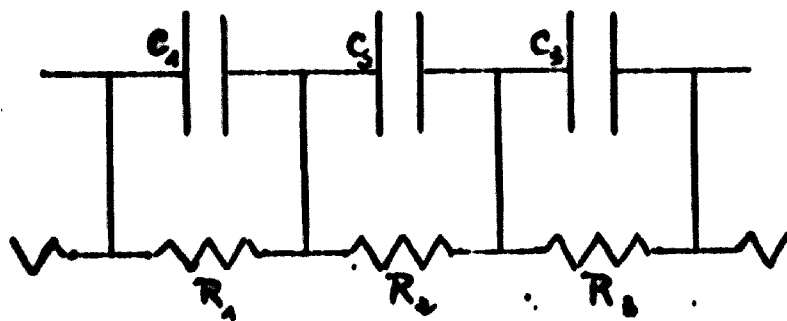


fig. 2

$$S_2 \cdot D_2 C_2 + S_3 \cdot D_3 C_3 + \dots = \frac{AC}{e_1 - e} (e_1 S - eS) = S \cdot AC$$

et en remplaçant dans (17)

$$\sum \frac{S_i}{e_i} = \sum e_i \cdot A_i D_i + \frac{S}{e} \tag{18}$$

La conclusion est que $\sum \frac{S_i}{e_i}$ est plus grand que $\frac{S}{e}$ ce qui montre que C' est plus grand que C .

$\sum \frac{S_i}{e_i}$ sera égal à $\frac{S}{e}$ lorsque tous les $A_i D_i$ seront nuls, donc lorsque tous les points A_i seront confondus avec le point A ; l'argenteure aura une épaisseur homogène.

On peut donc dire que la capacité d'un condensateur plan pour un poids d'argenteure déterminée est minimum lorsque la couche d'argenteure est uniforme.

4 - DISPERSION des CAPACITES en FONCTION de l'ÉPAISSEUR MOYENNE de l'ARGENTEURE.

$C_1 - C$ est positif lorsque l'argenteure n'a pas une épaisseur constante. $C' - C$ varie directement avec la longueur de tous les segments $A_i D_i$ dont la valeur est (fig. 10)

$$A_i D_i = A_i B_i - D_i B_i \tag{19}$$

$A_i B_i$ est égal à $\frac{1}{e_1}$ et D_i d'abscisse e_i est situé sur la tangente en A à la courbe $\frac{1}{e}$. Cette tangente, d'équation

$$y = -\frac{x}{e_2} + \frac{2}{e}$$

donne l'ordonnée de D_i :

$$D_i B_i = -\frac{e_i}{e_2} + \frac{2}{e}$$

d'où

$$A_i D_i = \frac{1}{e_1} + \frac{e_i}{e_2} - \frac{2}{e}$$

.../..

En posant $\epsilon_i = k\epsilon$ avec $k > 0$ puisque par hypothèse il y a de l'argenture sur toute la surface S la valeur de $A_i D_i$ devient

$$A_i D_i = \frac{(k-1)^2}{k} \times \frac{1}{\epsilon}$$

Tous les $A_i D_i$ sont inversement proportionnels à ϵ . La quantité $\sum S_i \cdot A_i D_i$ qui détermine $C' - C$ lui donnera une valeur maximale d'autant plus grande que ϵ sera faible.

diélectrique Kθ -30

fig 3
5
10

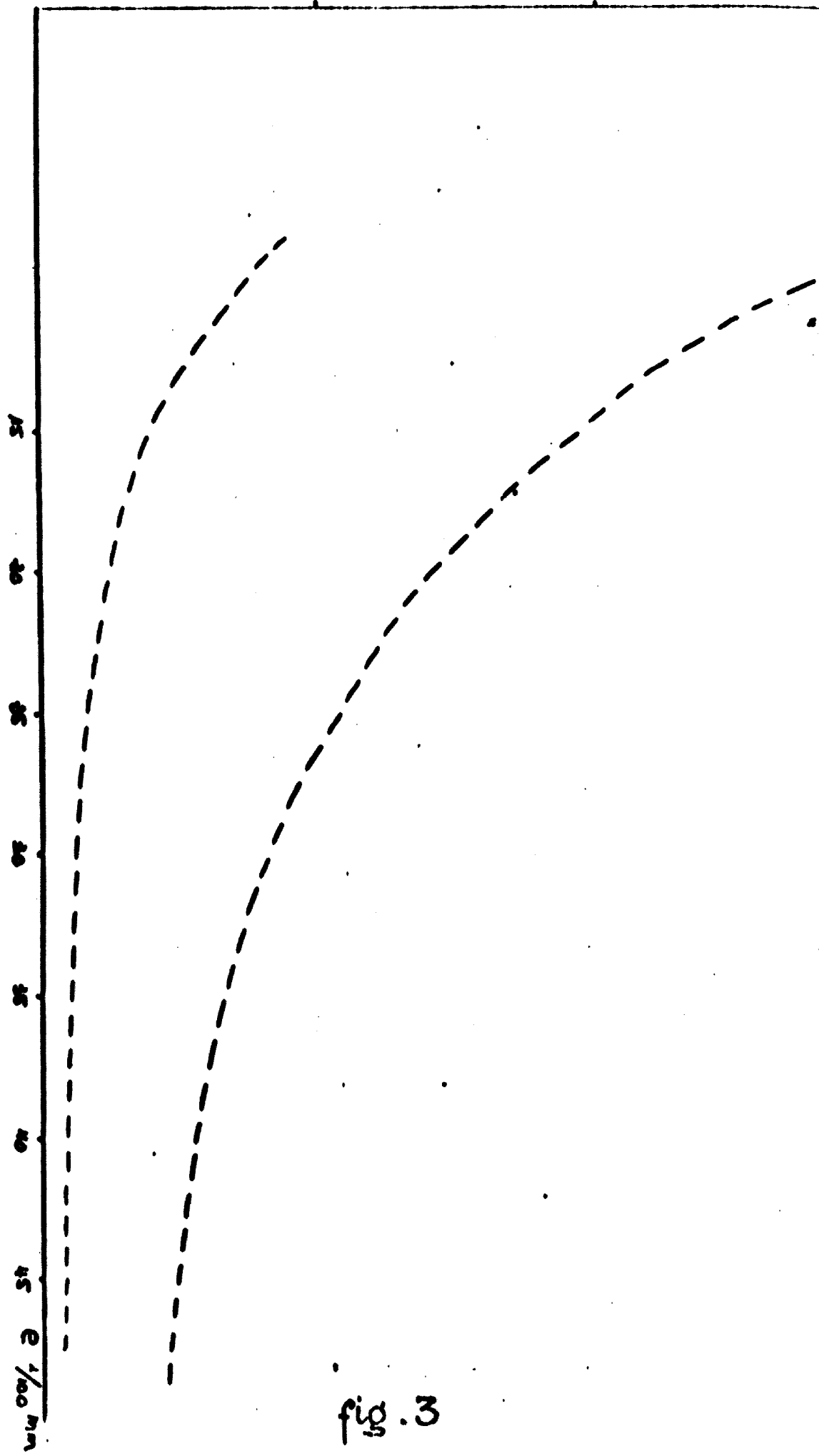


fig. 3

diélectrique K0 - 30

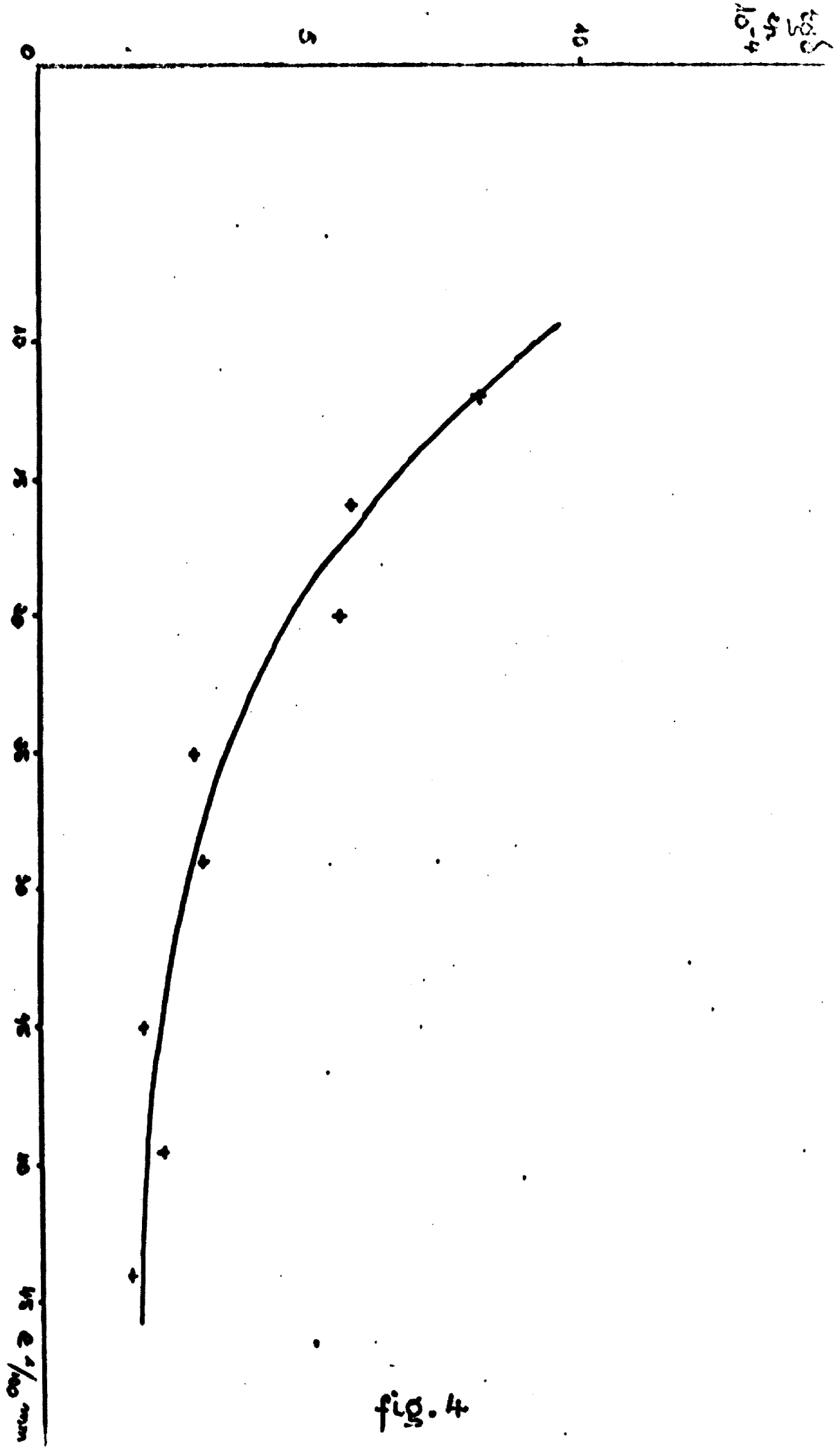


fig. 4

ϵ_r
10-4

10

5

0

10

25

50

75

100

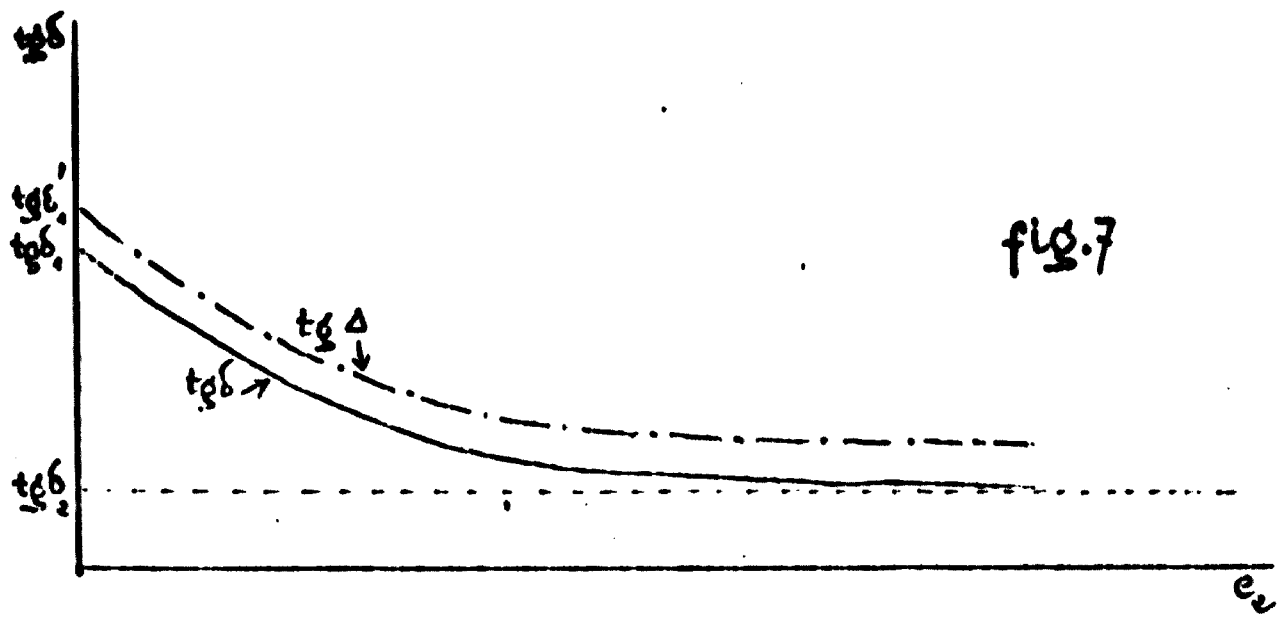
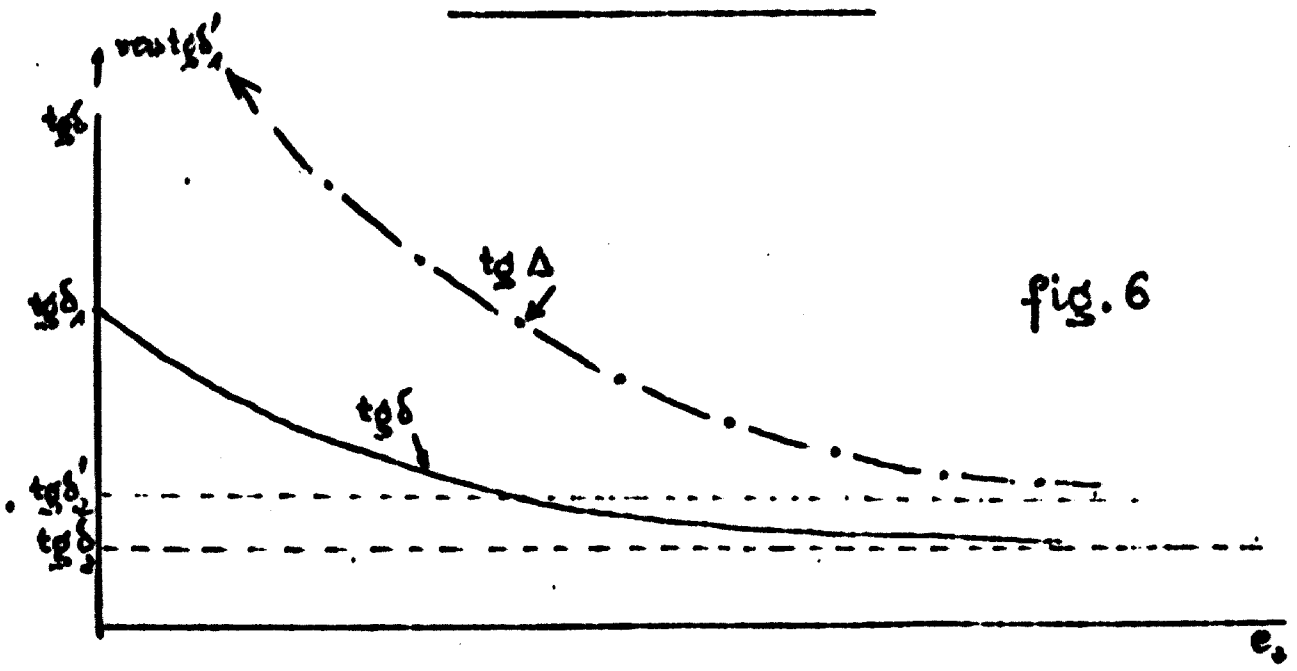
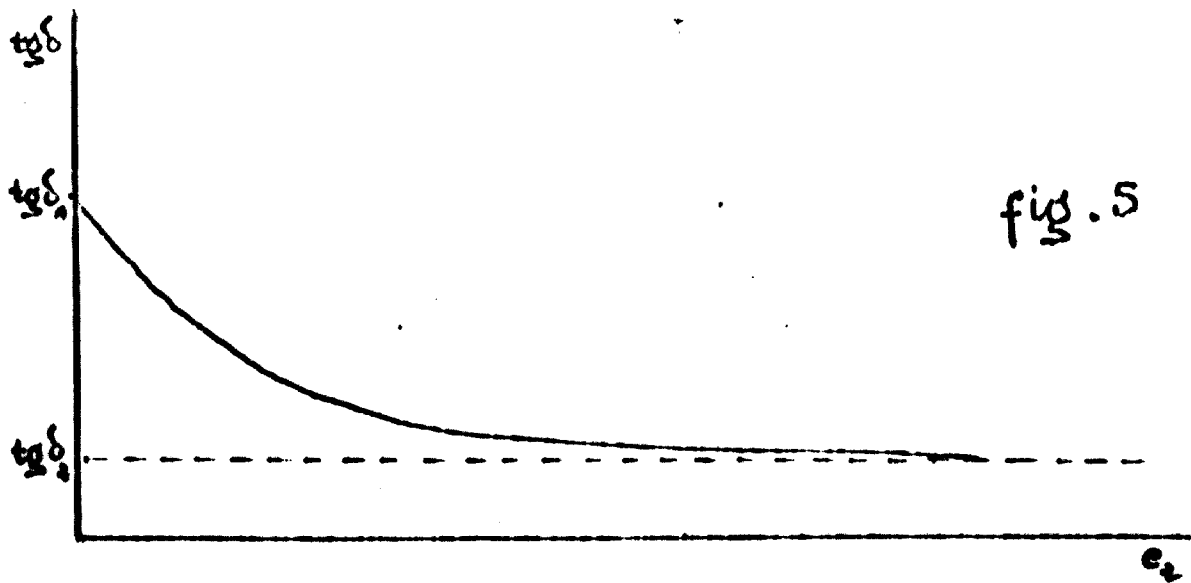
25

50

75

100

ν cm^{-1}



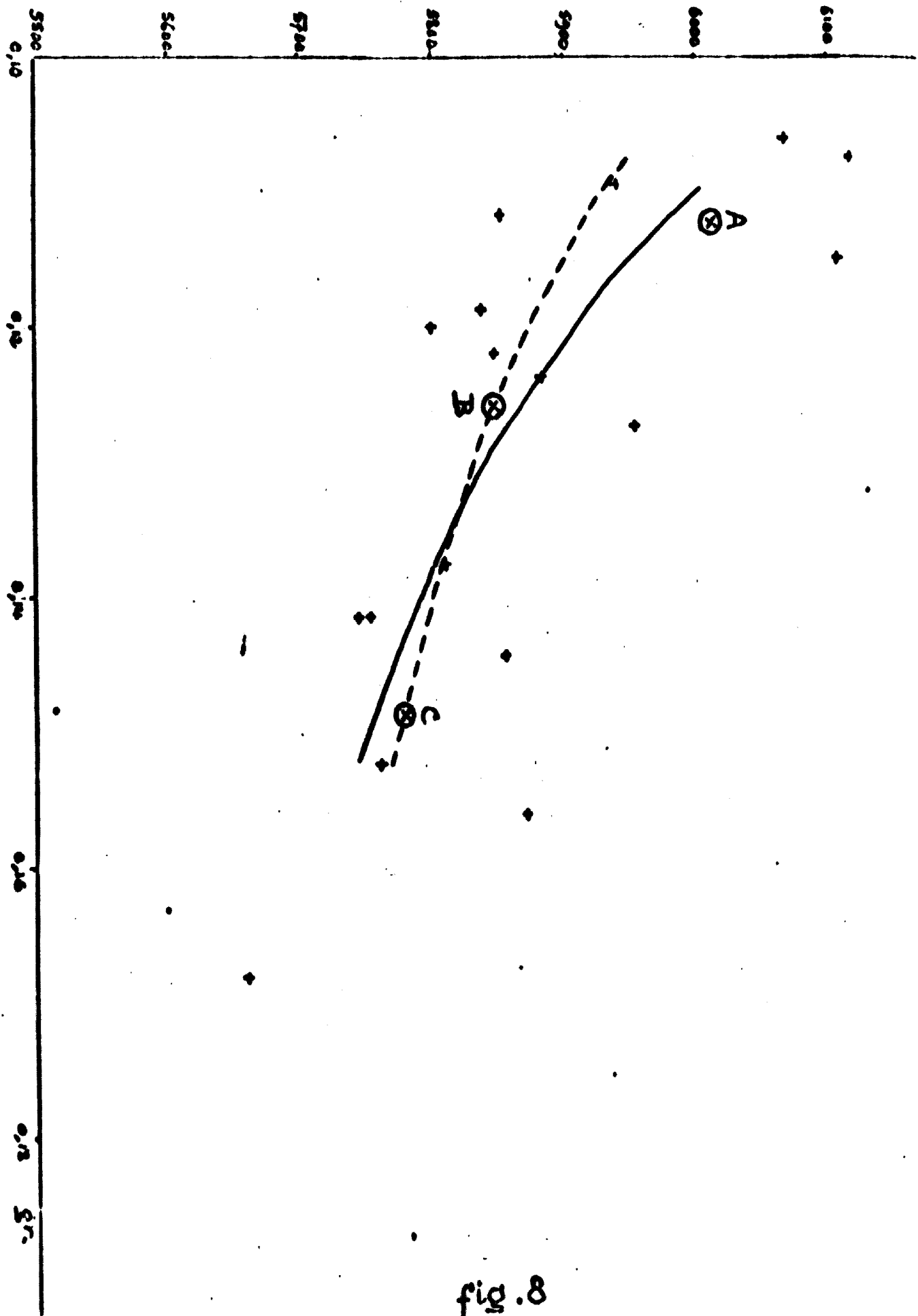


fig. 8

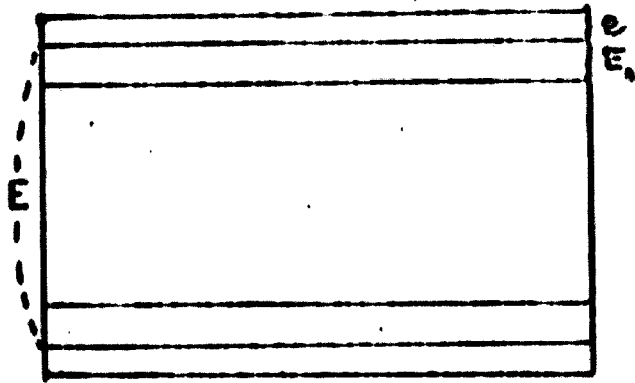


fig. 9

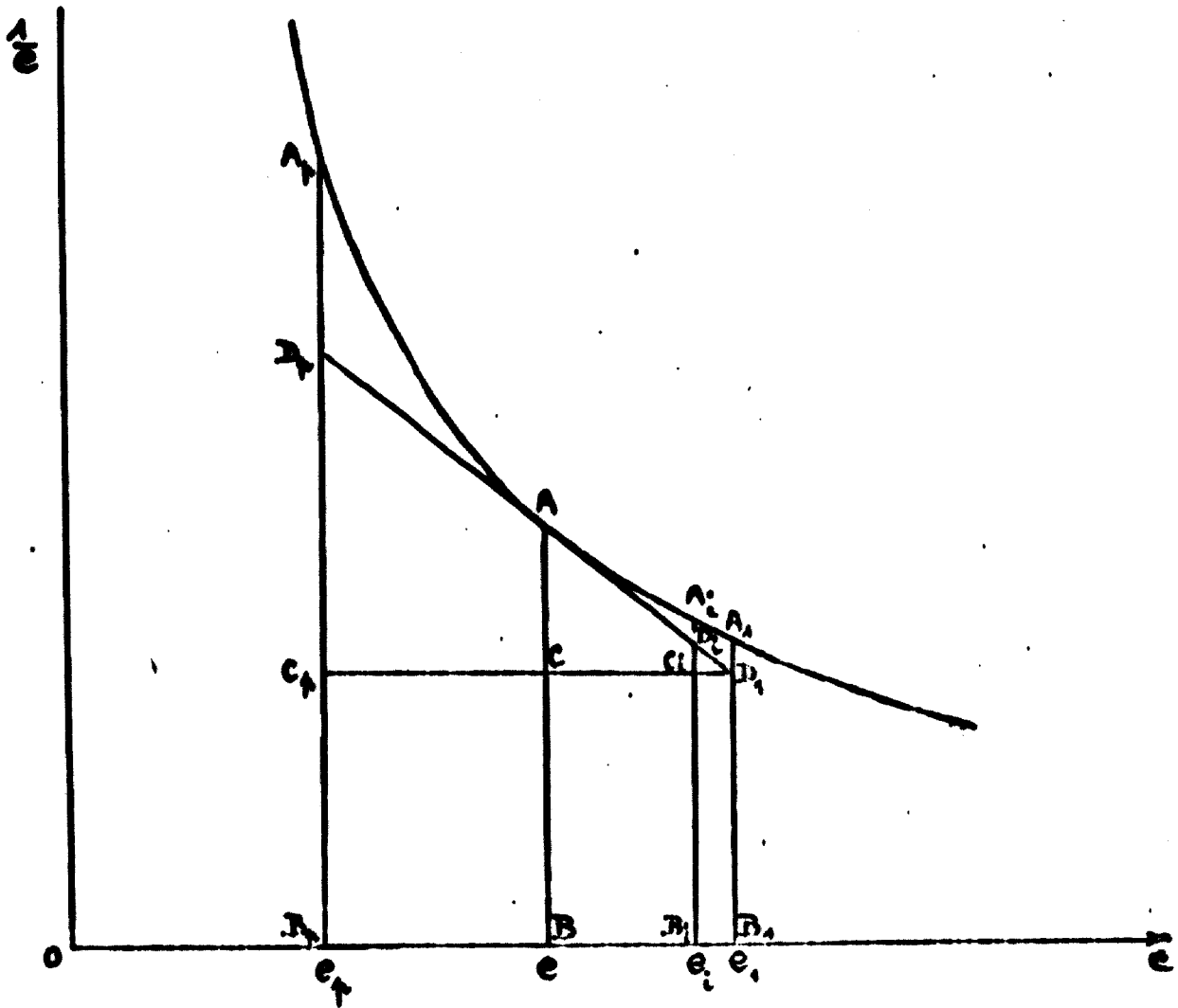
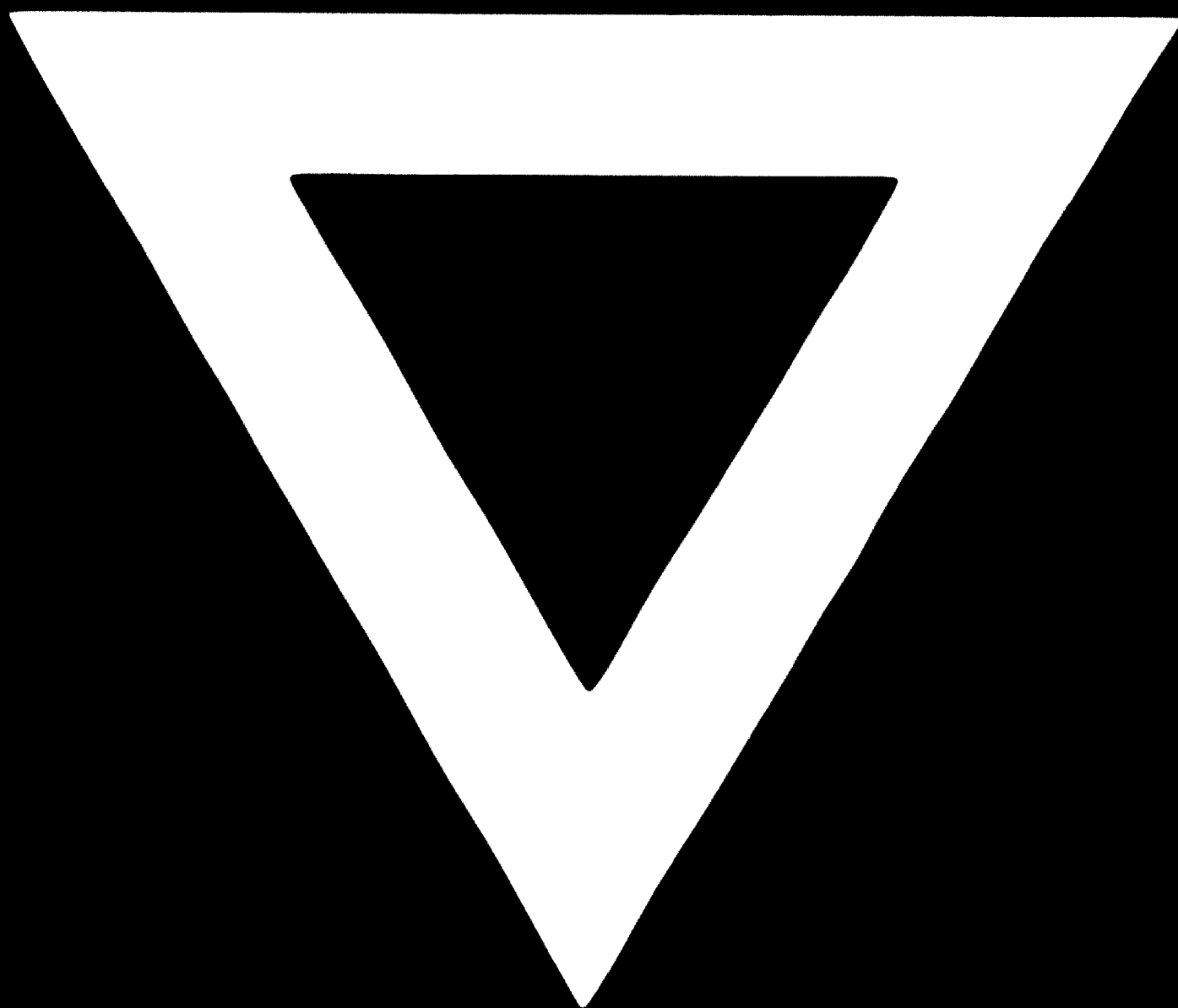


fig. 10



B - 561



81.08.26