



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes

- **Laboratoire des Groupes d'études des Matériaux Hétérogènes.**
Ecole Nationale Supérieure de la Céramique Industrielle
(ENSCI) de Limoges France.
- **Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites.**
Faculté des Sciences de l'Ingénieur.
Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes Algérie.

THÈSE de DOCTORAT

Présentée par

Halima CHEMANI

Née KECHAF

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR en Sciences

Filière : Science et Génie des Matériaux

Option : Matériaux de structure

THEME DE RECHERCHE

« Corrélation entre microstructure, processus de division, propriétés physiques dimensionnelles et surfaciques des poudres SnO_2 élaborées par voie chimique en vue de leur application dans des domaines diversifiés (céramiques) »

Thèse soutenue le : **25/04/2007**

Devant le jury composé de :

Mme. Z. BENDJAMA	Professeur (USTHB)	Présidente
Mr. A. KHALFI	Professeur (UDL Sidi Bel Abbès)	Examineur
Mme. A. SERIER	Professeur (UMB Boumerdes)	Examineur
Mme. F. KAOUAH	Maître de conférence (USTHB)	Examineur
Mr. M. HAMIANE	Maître de conférence (UMB Boumerdes)	Examineur
Mr. M. NABIEV	Professeur (UMB Boumerdes)	Directeur de thèse
Mr. J.P. BONNET	Professeur (ENSCI Limoges)	Co-Directeur de thèse

- **Boumerdes 2007-**

*Cette thèse est dédiée à la mémoire
de mes chers et regrettés parents*

REMERCIEMENTS

Le présent travail été effectué au Laboratoire des Groupes d'études des Matériaux Hétérogènes de L'Ecole Nationale Supérieure de la Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges France et le Laboratoire Matériaux Minéraux et Composite de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université M'hamed BOUGARA de Boumerdes.

Je tiens à remercier mon co directeur de thèse Monsieur **J.P.BONNET** Professeur des Universités et directeur du laboratoire LGMH de l'ENSCI de Limoges (France). Je tiens donc à lui exprimer ma profonde gratitude, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'invitant régulièrement tout au long de la préparation de mes travaux de recherche au niveau de son laboratoire. Il a fait preuve d'une disponibilité et d'un intérêt permanent pour assurer le bon déroulement de mon travail. Ses qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse. Qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements et l'assurance de ma sincère amitié et le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance. Je tiens également à remercier mon Directeur de thèse le Professeur **M. NABIEV** de la FHC Université de Boumerdes, pour m'avoir permis de travailler sous sa direction. Il a su diriger ce travail avec beaucoup de compétence et de savoir faire. A tous les deux je voudrais leur exprimer ma profonde reconnaissance, pour tous leurs aides, leurs conseils et leurs encouragements.

Mes remerciements vont également au Professeur **M.T. ABADLIA** Directeur du laboratoire Matériaux Minéraux et Composite de l'université de Boumerdes pour m'avoir accueillie et activée dans le groupe de recherche « Elaboration et caractérisation des céramique » de son laboratoire.

Je remercie vivement le Directeur des études de l'ENSCI **Jean Marie Gaillard** pour son soutien et son hospitalité durant mes séjours dans son établissement.

Je remercie également tous les autres membres du laboratoire LGMH de Limoges : Monsieur **Miguel Viana** et **Bertrand Laroudie** pour leurs aides et assistance technique en microscopie électronique.

Mademoiselle **Sandra Blanchet** responsable du laboratoire d'analyse par diffraction RX et BET et Madame **Solange Degot** responsable des analyses thermiques ATD, ATG

Je remercie vivement les professeurs :

Henry Van Damme de L'UMR 7615 UPMC- CNRS- ENSPCI laboratoire (physico- chimie des polymères et des milieux dispersés) Paris 5 qui m'a tant aidé et soutenue.

Françoise Lafuma , Directeur de recherche du CNRS

Laboratoire Polymères vitreux dynamique et plasticité de L'UMR 7615 UPMC- CNRS- ENSPCI - Paris 5.

Nicolas Lequeux , Laboratoire PPMD (physique – Polymères – Matière Divisée) UMR 7615 Paris 5.

Alain Ponton de L'UMR 7057 – CNRS Université Pierre et Marie Curie. Laboratoire de la Matière Condensée et Systèmes Complexes, Jussieu Paris 7.

Mes remerciements vont également vers Monsieur **Jérôme Pulpytel** chargé de recherche au niveau du laboratoire Procédés Plasmas et Traitements de surfaces (LGPPTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie (ENSCP), Paris *qui a su me transmettre, avec beaucoup de patience et d'intelligence, son savoir faire dans le domaine de l'application de dépôt de poudres en couche minces.*

Je remercie également les professeurs :

Katia Fajerwerg de L'UMR 7609 - CNRS Université Pierre et Marie Curie. Laboratoire de réactivité de surface Jussieu Paris 7

Jean Marc Frigerio Université Pierre et Marie Curie. Laboratoire de l'INSP (Institut des Nano Sciences) Paris15 pour m'avoir tant orientée et aidée en Spectroscopie Infrarouge.

Mes vifs remerciements s'adressent également à tous les membres des laboratoires : du Centre de Recherche et Développement (CRD), le laboratoire de l'Office de Recherche de Géologie Minière (ORGM) ainsi que le Centre d'Etudes Technologiques de l'Industrie des Matériaux (CETIM) de Boumerdès de m'avoir porté aide à la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent tout particulièrement à **Mr. M. Zaoui** et **Mr B. CHEMANI** respectivement Doyen et Vice doyen de la faculté des sciences de l'ingénieur qui à leur tour m'ont tant soutenue et aidée, malgré toutes les contraintes survenues suite au séisme qui a touché le laboratoire (LMMC) et l'université et où les travaux expérimentaux d'une année ont été perdus.

Enfin, toutes mes amitiés et gratitudes vont vers l'ensemble des personnels des Laboratoires sans oublier administratifs pour l'ambiance chaleureuse et encourageante qu'ils ont su faire régner tout au long de ce travail et ce quelque soit le lieu où je me trouvais.

Je suis aussi très honorée par la présence de Madame le Professeur **Z. BENDJEMAA** de l'USTHB comme présidente du jury.

Je remercie vivement Monsieur **A. KHALFI**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, Madame **A SERIER**, Professeur à l'UMBB, Madame **F. KAOUAH** Maître de Conférence à l'USTHB et Monsieur **M. HAMIANE**, Maître de Conférence à l'UMBB qui ont bien voulu accepter de juger ce travail .

*Laboratoires ayant participé aux travaux de
recherche de cette thèse*

- Laboratoire des Groupes de Matériaux Hétérogènes.
Ecole Nationale Supérieure de la Céramique Industrielle
(ENSCI) de Limoges France.
 - Laboratoire Matériaux Minéraux et Composites.(LMMC)
Faculté des Sciences de l'Ingénieur. Université M'Hammed
Bougarra de Boumerdes Algérie.
 - laboratoires : du Centre de Recherche et Développement (CRD)
Boumerdès Algérie.
 - laboratoire de l'office de Recherche de Géologie Minière (ORGM)
Boumerdès Algérie.
 - laboratoire du Centre d'Etudes Technologiques de l'Industrie des
Matériaux (CETIM) de Boumerdès Algérie.
 - Laboratoire de Physique, Nanossemblages et Matière divisée
De l'Ecole Nationale Supérieure de Polymères et Chimie Industrielle
ENSCI Paris 5 France.
 - Laboratoire de Procédés Plasmas et Traitements de surfaces
(LGPPTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris 5
France.
 - Laboratoire de la Matière Condensée et Systèmes Complexes
Université (LMCSC) Pierre et Marie Curie Jussieu Paris 7 France.
 - Laboratoire de réactivité de surface(LRS) Université Pierre et Marie
Curie Jussieu Paris 7 France.
 - Laboratoire de l'INSP (Institut des Nano sciences) Paris15 France.
 - Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Limoges France.
-

THEME DE RECHERCHE

« Corrélation entre microstructure, processus de division, propriétés physiques dimensionnelles et surfaciques des poudres SnO_2 élaborées par voie chimique en vue de leur application dans des domaines diversifiés (céramiques) »

Mots Clés : Dioxyde d'étain- Vieillissement - Additif frittage-
Microstructure - Couche de – ségrégation
Dépôt Couches minces

Résumé

Le développement continu des céramiques de hautes performances et la fabrication de composants plus précis nécessitent une amélioration des caractéristiques mécaniques des matériaux. Pour cela il faut considérer la diminution de cristallites et la dimension de défauts dans la structure du matériau ce qui donnent de bonnes capacités de frittage. Une répartition de particules étroite abaisse la densité apparente des poudres [1]

Les propriétés d'un grand nombre de matériaux sont conditionnées par leurs microstructures, une simple variation de température et de temps de traitement influent sur cette dernière. Le paramètre moteur de ces transformations est la différence d'enthalpie libre entre la phase libre de transformation et la phase de formation. Dans un grand nombre de cas les transformations de phases sont amorcées par un processus de germination et de croissance parfois même de vieillissement, le tout responsable de la diversité de comportement que peuvent subir les différents minéraux [2].

La chimie a joué un rôle clé dans le développement en particulier dans la préparation de poudres bien adaptées au processus de frittage. Les méthodes de préparation chimique mettent en jeu des procédures classiques de précipitation ou sol / gel + complexes. Ces dernières ont été exploitées pour mettre au point des poudres de dimensions de particules, des distributions de dimensions et une pureté définie. La plupart de ces méthodes produisent des particules très petites plus ou moins agglomérées.

Les poudres sont amorphes, cristallines ou, pour des raisons non encore élucidées, peuvent présenter des phases métastables ou inattendues. Avec

la mise en disposition de telles poudres et avec d'autres améliorations de procédés, la relation entre dimension, taille de cristallites, frittage, microstructure en résultant peut être suivie de façon plus fiable [3, 4,5].

Notre présente étude consiste à l'élaboration et la caractérisation d'une poudre de SnO_2 . Ce type de matériau présente de nombreuses applications potentielles liée à leur inertie chimique, conductivité électrique et leur propriété de surface[6]. Le procédé consiste à faire réagir dans un premier temps l'acide nitrique sur l'étain métallique puis en second lieu faire réagir deux types de solutions concentrée, diluée d'acide perchlorique sur l'étain métallique. Les précipités obtenus ont subis des vieillissements de zéro semaine, une semaine, quatre semaines permettant une meilleure cristallisation du produit. Après filtration, lavage, séchage. Les produits obtenus sont calcinés à des températures de 500°C, 700°C, 900°C. La caractérisation des poudres s'est portée sur l'analyse de la taille des cristallites, la dimension des grains leur distribution, leur croissance, la porosité, la surface spécifique, la surface de fracture par analyse d'image représentent autant de facteurs déterminants de la matière. Le principal objectif est l'adaptation de ces poudres pour de nouvelles applications industrielles. L'activation du frittage et l'arrêt de croissance des grains étaient étudiés par ajout d'un agent de frittage à différentes concentrations et différentes températures. La ségrégation de ce dernier à la surface du grain de SnO_2 pour une température de 1200°C et une teneur de 2% d'additif (Fe_2O_3) donne une couverture d'interphase de l'ordre de 3,50% pour une surface spécifique de $17.51 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Les céramiques obtenues été moins denses. Pour atteindre des densités élevées il est nécessaire de faire des traitements thermiques assez rapide. La taille de pores diminuait en fonction de l'augmentation de la température. Les cristallites été coordonnées avec 3 à 4 nombres de coordination ce qui conduisait à obtenir des surfaces spécifiques plus faibles. Ces principales propriétés nous ont conduit à élaborer des dépôts en couches minces avec ce type de poudre par procédé PECVD en vue de leur futur application comme barrière de protection contre la diffusion des vapeurs polluantes d'oxyde de chrome provenant des parois de fours de verre et réagissant avec les éléments de ce dernier en donnant des chromates.

Références bibliographiques

- [1] HIMPEL.G, SOBEK.D, KLEMM.U, IC. N°969 juin 2001, p.231.
 - [2] WILFIED KURZ, JEAN P. MERCIER, GERALD ZAMBILLI, traité des Matériaux (Introduction à la Science des Matériaux) 2ème édition © 1995 Presses Polytechniques et Université Romandes, p.1 – 11.
 - [3] PHILLIP BOCH, Matériaux et Processus Céramiques © Hermes Sciences Europe Ltd 2001, p.143 – 149.
 - [4] C.R.VEALE, Fines powders preparation properties and uses, Grown copyright 1972, p.21 – 23.
 - [5] G.D.PARFITT, Dispersion of powders in liquid sec, 2ème édition, 1973, p.175 – 221.
 - [6]. MYUNG CHUL KIM, HYUN SONG and SOON JA PARK. Isothermal Capacitance transient study on trap levels in polycrystalline SnO_2 ceramics. J. Mater. Res. Vol. 8 N°6 juin 1993
-

VALORISATION

✓ **Communications internationales (05)**

3^{ème} Colloque International de Rhéologie

(UAM - Bejaia, ENS- Cachan – France) Nov.2005 **(01Com)**

3^{ème} Symposium International des hydrocarbures et de la chimie

(Ghardaïa) Mars 2006 **(02 Com.)**

2^{ème} Symposium Maghrébin sur les Argiles

(Mekhnès) Avril 2006 **(02 Communications.)**

✓ **Publications internationales (05)**

Silicates Industriels Vol. 71,11-12, pp 197-203, (2006)

Industrie Céramique & Verrière - N° 988 Juin 2003

Industrie Céramique & Verrière - N° 990 Septembre – Octobre 2003

Industrie Céramique & Verrière - N° 995 Juillet – Août 2004

Industrie Céramique & Verrière - N° 1005 Mars – Avril 2006

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	P.1
------------------------------------	-----

PARTIE I

Etude bibliographique

<i>Chapitre I : Caractéristiques physico – chimiques des poudres</i> .P.7

<i>Chapitre II : Synthèse des poudres SnO₂</i>P.17

<i>Chapitre III : Frittage et microstructure</i>P.40
--

Chapitre I

Caractéristiques physico – chimiques des poudres

<i>I. Les poudres et leurs principales propriétés</i>	P.8
<i>I.1 Définitions</i>	P.8
<i>I.2 Caractéristiques chimiques</i>	P.8
<i>I.3 Caractéristiques physiques</i>	P.9
<i>I.3.1 Etat d'agglomération</i>	P.9
<i>I.3.2 Taille et forme des particules</i>	P.10
<i>I.3.2.1 Classes de grandeurs approximatives de diverses particules</i>	P.11
<i>I.3.2.2 Caractéristiques désirables des poudres</i>	P.12
<i>I.3.3 Masse volumique et surface spécifique</i>	P.12
<i>I.3.3.1 Surface spécifique et porosité</i>	P.12
<i>I.3.3.2 Porosité</i>	P.14
<i>I.4 Empilement des particules</i>	P.15
<i>I.4.1 Principes théoriques de l'empilement</i>	P.15
▶ <i>Empilement de sphères mono modales (diamètre identique)</i>	
▶ <i>Empilement de sphères multimodales (diamètres différents)</i>	
▶ <i>Cas de particules non sphériques</i>	
<i>Références bibliographiques</i>	P.16

Chapitre II

Synthèse des poudres SnO_2

Introduction.....	P.18
I. Méthodes de préparation des poudres	P.18
I.1 Principales méthodes utilisées.....	P.18
I.1.1 Méthodes chimiques de préparation des poudres... ..	P.20
I.1.2 Précipitation	P.20
I.1.3 Principes de la précipitation de particules fines.....	P.22
II - Cinétique de formation du solide (Nucléation, croissance, vieillissement)	P.22
II.1 - Etapes de formation d'un solide.....	P.23
II.2 - Nucléation	P.26
II.3 – Croissance.....	P.29
II.4 - Vieillissement	P.32
II.4.1 - Augmentation de la taille des particules durant le vieillissement.....	P.32
II.4.2 - Changement de type cristallin.....	P.33
II.4.3 - Changement morphologique.....	P.33
III. Poudre de dioxyde d'étain SnO_2	P.34
III.1- Généralités.....	P.34
III.2 Mode de préparation.....	P.34
III.2.1- Principales propriétés des acides stanniques.....	P.35
III.2.2 - Autres modes de préparation	P.36
III.3 Acide perchlorique	P.37
III.3.1- Généralités.....	P.37
III.3.2 Propriétés.....	P.37
Références bibliographiques.....	P.37

Chapitre III

Frittage et microstructure

I. Frittage	P.41
I.1- Définition – généralités.....	P.41
II - Description du phénomène de frittage en phase solide.....	P.44
II.1 - Point de départ du frittage.....	P.44
II.2 -Variation dimensionnelles des compacts.....	P.44
III - Mécanisme à l'origine du frittage en phase solide sans réaction.....	P.45
III.1- Forces motrices du phénomène.....	P.45
III.2 - Elaboration des ponts en début de frittage.....	P.46
III.3 - Grossissement des grains.....	P.48
IV - Importance du contrôle de croissance du grain	P.49
IV.1- Effet de la taille du grain sur les propriétés.....	P.49
IV.2 - Atténuation de densité élevée	P.50
IV.3 - Densification des différents types de poudres.....	P.51
IV.4 - Nature de l'activation et de la régulation du frittage.....	P.51
V - Additifs de frittage (les dopants)	P.52
V.1 Classification.....	P.52
V.2 - Effet des additifs de frittage (dopants) en solution solide.....	P.53
V.3 - Choix des additifs.....	P.53
VI – Porosité des compacts céramiques.....	P.54
VII- Microstructure.....	P.55
VII.1 - Caractéristiques micro structurales.....	P.56
VII.2 - Microstructure obtenue après frittage.....	P.56
VII.3 - Principaux types de microstructures inter granulaires.....	P.57
Références bibliographiques.....	P.58

PARTIE II

Expérimentation

Objectif du travail.....	P.60
Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des poudres SnO₂.....	P.62
Chapitre V : Comportement au frittage des poudres SnO₂ contenant le Fe₂O₃.....	P.117
Chapitre VI : Rôle du fer sur la stabilité de surface de SnO₂.....	P.158
Chapitre VII : Préparation des couches minces de SnO₂	P.171

Objectif du travail

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des poudres SnO₂

I. Introduction.....	P.63
II - Matériels et Méthodes.....	P.64
II.1- Méthodes de préparation classique de la poudre SnO ₂	P.64
II.2 - Principaux mécanismes de réactions.....	P.65
➤ Réaction d'hydrolyse	
➤ Réaction principale	
➤ Réaction secondaire	
III. Poudre SnO₂ élaborée à base de SnCl₂.....	P.67
III.1- Caractérisation physico-chimiques	P.67
III.2 - Analyse par diffraction RX.....	P.67
III.3- Détermination des tailles de cristallites.....	P.68
III.4- Détermination de la surface spécifique, D _{BET} et ln D _{BET}	P.70
III.5- Détermination de la densité apparente, de la densité relative et du volume moyen	P.71

III.6- Détermination de la taille moyenne des grains (D_{SEM}).....	P.72
III.7- Analyse par spectroscopie infrarouge.....	P.74
III.8 - Analyse thermiques (ATD – ATG).....	P.75
IV. Poudre SnO_2 élaborée à base d'acide nitrique.....	P.77
IV.1- Caractéristiques physico- chimiques.....	P.77
IV.2 - Analyse par diffraction RX	P.77
IV.3 -Détermination de la taille des cristallites.....	P.79
IV.4 - Détermination de la densité apparente, de la densité relative et du volume moyen	P.79
IV.5- Détermination de la taille moyenne des grains (D_{SEM}).....	P.80
V- Poudre SnO_2 élaborée à base de solution concentrée et diluée d'acide	
perchlorique à 70% (A70) et 50% (A50).....	P.81
V.1 - Poudres non calcinées.....	P.81
V.1.1 - Analyse par diffraction RX	P.81
V.1.2 - Détermination de la Taille de cristallites.....	P.83
V.1.3 -Surface spécifique et taille moyenne des grains.....	P.84
V.1.4 - Microstructures développées	P.86
V.1.5- Analyses thermiques (ATD et ATG).....	P.87
V.I.6 – Analyse chimique.....	P.90
V.2 - Poudres calcinées.....	P.91
V.2.1 -influence de la température de calcination Sur la poudre A50.....	P.91
V.2.1.1-Analyse par diffraction R X.....	P.91
V.2.1.2 - Détermination de la Taille de cristallites.....	P.92
V.2.1.3 - Surface spécifique, D_{BET}	P.93
V.2.1.4 - Analyses thermiques (ATD – ATG).....	P.94
V.3- Influence de la température de calcination sur la poudre A70.....	P.98
V.3.1- Analyse par diffraction R X.....	P.98
V.3.2- Détermination de la Taille des cristallites.....	P.100
V.3.3- Evolution de la densité.....	P.101
V.3.4 - Détermination de la surface spécifique, D_{BET}	P.102
V.4 – Morphologie des poudres calcinées.....	P.103
V.5 - Microstructures développées dans les poudres SnO_2 A50 et A70.....	P.105
V.6 - Analyse des poudres par spectroscopie infrarouge.....	P.107
V.6.1 – Poudres non calcinées.....	P.107

V.6.2 - Poudres calcinées.....	P.110
VI. Caractérisation de la poudre SnO₂ industrielle à 99 %.....	P.113
VII. Conclusion	P.114
Références bibliographiques	

Chapitre V

Comportement au frittage des poudres SnO₂ contenant le Fe₂O₃

I. Introduction.....	P.118
II. Préparation des céramiques.....	P.119
II.1- Type de poudre utilisée.....	P.119
II.2- Elaboration des échantillons.....	P.119
III. Caractérisation des échantillons.....	P.120
III.1 – Densité.....	P.120
III.2- Retrait linéaire et volumique.....	P.120
III.3 - Caractérisation de microscopie électronique à balayage (MEB).....	P.120
III.4 - Détermination de la taille moyenne des grains	P.121
IV. Description du comportement au frittage de la poudre SnO₂.....	P.122
IV.1 Influence du fer sur le comportement au frittage de la poudre SnO ₂	P.122
▶ Retrait volumique	
▶ Retrait linéaire	
▶ Densité apparente (masse volumique)	
IV.2- Influence du frittage sur la densité normalisée ρ / ρ_0	P.126
IV.3- Evolution de la localisation du fer au cours du traitement thermique.....	P.129
V - Développement de la microstructure de SnO₂.....	P.130
V.1- Mécanisme de frittage : relation entre croissance de grain et élimination des pores.....	P.130
V.1.1- Observation de la microstructure sur surface de fracturées.....	P.132
➤ Microstructure de SnO ₂ développée sans ajout de frittage (SnO ₂ pure)	
V.1.2 – Détermination de la taille moyenne des grains.....	P.135
V.1.3 - Comparaison entre taille des grains (D_{SEM}) et densité des échantillons dopés avec le fer et traités aux températures 1000°C , 1100°C et 1200°C.....	P.137

VI - Evolution de la nature de phase pendant le traitement à la chaleur.....	P.139
VI.1- Analyse par diffraction RX.....	P.139
VI.2 – Détermination de la taille des cristallites.....	P.142
VI.3 – Analyse des poudres de compactes céramiques par spectroscopie infrarouge.....	P.144
VII - Evolution structurale de la poudre SnO₂ frittée et fracturée.....	P.147
VII.1- Structure de coagulation des cristallites de SnO ₂	P.147
VII.2- Déviation géométrique.....	P.149
Conclusion.....	P.152
Références bibliographiques.....	P.154

CHAPITRE VI

Rôle du fer sur la stabilité de surface de SnO₂

I- Introduction.....	P.159
II- Nature de la cassitérite.....	P.159
III- Fraction de sites cationique occupé par le fer dans la couche de ségrégation	P.161
IV- Couverture de mono couche (interphase)	P.164
V- Influence de la ségrégation du fer sur le phénomène densification.....	P.165
VI- Conclusion.....	P.168
Références bibliographiques.....	P.169

CHAPITRE VII

Préparation des couches minces

I. Introduction.....	P.172
II. Préparation couches minces par le procédé PECVD.....	P.172

II.1 Dispositif et paramètres expérimentaux.....	P.173
II.2 Expérimentation.....	P.175
II.3 Influence de la température de dépôt sur la microstructure	P.175
III. Mécanismes de croissance des films de couches minces.....	P.176
III.1 Observation de la morphologie des films et extrapolation aux mécanismes de croissance	P.177
III.2- Vitesse de croissance des couches.....	P.177
IV. Observation des films à grandes échelles : microscope électronique à balayage	P.178
IV.1 - Observation de l'aspect morphologique des films.....	P.178
IV.2 Variation du diamètre moyen des particules de poudres déposées.....	P.180
V. Observation des films à échelles réduites : microscope électronique à transmission.....	P.180
V.1- Observation de la nanostructure des films.....	P.181
V.1.1 - Variation du diamètre moyen des des nano particules constituant le film.....	P.182
V.1.2 - Estimation de la porosité.....	P.183
V.1.3 corrélation entre valeur de porosité et propriétés optiques des films SnO ₂	P.184
IV.- Conclusion.....	P.185
Références bibliographiques	P.186
Conclusion Générale.....	P.188
Numérotation Figures.....	P.194
Numérotation Tableaux.....	P.200
Symboles.....	P.203
Annexes.....	P.206

Introduction générale

Enjeu des années 80, les matériaux de toutes sortes y connaissent un développement considérable. Parmi eux les céramiques, aussi vieilles que la civilisation, font l'objet d'une véritable révolution : l'élaboration de matériaux inorganiques poly cristallins, présentant des propriétés reproductibles et modulables à volonté, apparaît en effet de plus en plus comme une réalité

Dans ce contexte des études approfondies ont contribué à faire prendre conscience du fait que les propriétés macroscopiques finales d'un matériau n'étaient pas régies par sa seule composition chimique, mais encore par sa microstructure et ses défauts cristallins, toutes caractéristiques qui dépendent de son histoire. Il est maintenant bien établi que la microstructure, définie par la répartition des phases, la porosité et la taille des grains, est essentiellement prédéterminée par la morphologie de la poudre de départ et modulée par le traitement thermique de frittage. On connaît moins bien les paramètres qui influent sur la nature et le nombre de défauts structuraux , le céramiste est souvent amené à considérer que leurs concentrations sont fixées par les traitements thermiques, tels que trempe et recuit , réalisé après frittage.

L'addition d'un constituant dont le rôle exclusif est de favoriser la densification est déjà observée dans les céramiques de l'antiquité. Dans la majorité des cas, cet ajout a pour objet de faire apparaître en quantité importante une phase fusible permettant un frittage en phase liquide.

Dans les matériaux modernes, l'utilisation de ces additifs a été largement développée et les objectifs diversifiés. Ils sont maintenant employés aussi bien pour favoriser la densification que pour contrôler la microstructure de la céramique et notamment les tailles des grains et des pores. Avec le développement des céramiques techniques, des efforts importants ont été réalisés pour en limiter la teneur afin d'éliminer un certain nombre d'inconvénients liés à leur présence,

tels que à titre d'exemple l'existence de phase inter granulaires vitreuses dans les matériaux à hautes performances mécaniques. Les travaux ainsi initiés ont permis de montrer que considérer les additifs de densification comme simples formateurs de phase fusible étaient bien trop réducteur. Ainsi, la dissolution dans le réseau cristallin d'espèces convenablement choisies peut permettre de promouvoir la diffusion à l'état solide et donc la densification. De même, les effets favorables de la ségrégation des impuretés aux joints ne sont plus à démontrer.

Il est maintenant clairement établi que des quantités très faibles d'additifs (<1%) suffisent à influencer de façon remarquable le frittage de très nombreux matériaux. Ainsi l'addition de quelque pour mille de magnésie à l'alumine ou de Fe_2O_3 à SnO_2 permet de densifier rapidement ces oxydes à des températures où le phénomène reste très lent pour le premier et indétectable pour le second. Les céramiques ainsi obtenues sont homogènes et peu sensibles à la méthode utilisée pour réaliser le mélange de départ dès lors que les poudres utilisées sont submicroniques. L'addition n'agit pas seulement sur les particules d'oxyde avec lesquelles il est en contact directement mais aussi sur des grains bien éloignés. Certaines poudres fines possèdent donc une faculté à s'auto homogénéiser sans doute très supérieure à ce que l'on peut espérer d'un mélange mécanique. Dans le cas d'un frittage en phase liquide ceci pourrait être considéré comme le résultat de la répartition rapide de la phase fondue autour des grains du fait d'une très faible viscosité et d'une forte aptitude au mouillage. Encore faut-il réaliser que l'addition de 2% d'un fondant tel que Fe_2O_3 à une poudre SnO_2 constituée de grains de $0,39\ \mu\text{m}$ conduirait dans un premier temps à l'enrobage de ceci par une couche de liquide dont l'épaisseur n'excéderait sans doute pas $2\text{\AA}$. On constate qu'à une telle concentration la densification totale des céramiques n'a pas été atteinte à la température 1200°C , ce qui a provoqué un début et fin

de frittage prématuré. Il paraît raisonnable de supposer que la première étape du frittage s'accompagne d'une répartition de l'oxyde de fer au sein de la microstructure dont le mécanisme n'est pas très bien identifié.

Il pourrait être du même type que celui impliqué dans l'homogénéisation des mélanges dont la densification est régie par la diffusion aux joints de grains. La faible solubilité de certains additifs dans le réseau cristallin du composé dont ils favorisent le frittage conduit à penser que le transport de matière est particulièrement rapide sur la surface des grains ou dans une interface d'épaisseur réduite à la périphérie. Cette diffusion doit aussi intervenir pendant la densification, même si sa contribution n'a jamais été explicitement prise en compte dans les interprétations proposées

Le dioxyde d'étain présente la particularité de ne pouvoir être densifié qu'en présence d'additifs de frittage. Parmi ceux-ci l'oxyde de fer peu être efficace à condition de respecter certains paramètres lors du traitement thermique à savoir opérer à des vitesses plus rapides lorsque ce dernier est utilisé à des concentrations élevées tel est le cas de la présente étude.

Le mélange d'oxyde fait donc partie des systèmes dont l'homogénéisation chimique et l'évolution micro structurale peuvent faire intervenir la diffusion aux interphases. La description des phénomènes associés à la distribution, au cours de traitements thermiques de l'oxyde de fer au sein des poudres SnO_2 feront parti du contenu de ce présent travail.

Pour ce faire, les évolutions de quatre types de poudres présentant des états très différents vont être comparées entre elles dans un premier temps puis ensuite comparées à une cinquième poudre de nature commerciale constituée de 99% de SnO_2 . L'élaboration de ces poudres a été faite par voie chimique « précipitation ».

La première poudre a été obtenue en faisant réagir une solution ammoniacale à 28% sur un sel de chlorure d'étain. La deuxième est

obtenu en faisant réagir l'acide nitrique concentré à 68% sur de l'étain métallique. La troisième et quatrième poudre sont obtenues en faisant réagir des solutions d'acide perchlorique concentré à 70% et diluée à 50% sur de l'étain métallique. Un précipité constitué d'acide β stannique a été obtenu et qui après séchage a donné de la poudre SnO_2 .

Les différentes étapes de synthèse chimique des poudres sont décrites en détail **dans le deuxième chapitre** de ce travail. L'influence de la teneur en fer sur la morphologie de la poudre et notamment sur la taille de grains est présentée et interprétée en terme de ségrégation dans le **sixième chapitre**. La description du comportement au frittage des poudres pures et poudres avec additifs, d'homogénéités différentes fait l'objet **du cinquième chapitre**. Les différences observées au niveau des microstructures et les morphologies sont interprétées dans le **quatrième chapitre** à l'aide d'un modèle qui via un transfert de matière aux interfaces, rend compte des corrélations observées entre le grossissement des grains et l'élimination de la porosité. L'exploitation des observations effectuées et du modèle d'évolution micro structurale proposé permet selon le protocole décrit dans le **sixième chapitre**, d'élaborer des céramiques de SnO_2 pouvant être utilisées dans différents domaines comme couche à l'interface entre le verre et le réfractaire argileux traditionnel.

De nombreux secteurs de l'industrie utilisent des poudres divisées. Les recherches s'orientent vers l'utilisation de poudres de plus en plus fines telles que leurs distributions granulométriques et la morphologie de leurs grains soient maîtrisées et contrôlées. Très souvent le diamètre des grains est inférieur, voir très inférieur à $1\mu\text{m}$.

A cette échelle de dimensions de grains, beaucoup de matériaux voient leurs propriétés dépendant de la taille des grains. De nombreuses manifestations de cette dépendance sur les plans

structuraux, de transitions de phases, des propriétés physiques et de la réactivité ont été signalées pour divers matériaux.

Dans le cas d'un frittage en phase liquide, ceci pourrait être considéré comme le résultat de la répartition rapide de la phase fondue autour des grains du fait d'une très faible viscosité et d'une forte aptitude au mouillage.

Le **dernier chapitre** traite de l'application à la préparation des couches minces par procédé plasma. C'est une étude qui consiste à qualifier les effets d'adhérence des poudres SnO_2 par application en couches minces sur des supports (substrats) de verres. ainsi que le types de croissance de films et leur morphologie

Le caractère du matériau nécessite l'obtention des films fortement cristallisés et doté d'une bonne épitaxie à savoir une mono-orientation afin de bénéficier des caractéristiques avantageuses comme les propriétés anti corrosives sur lesquelles est basée cette étude.

PARTIE I

Etude bibliographique

Chapitre I : Caractéristiques physico – chimiques des poudres

Chapitre II : Synthèse des poudres SnO₂.

Chapitre III : Frittage et microstructure

Chapitre I
Caractéristiques physico – chimiques
des poudres

I. Les poudres et leurs principales propriétés

I.1 Définitions

Une poudre, comme un produit poreux, n'est essentiellement qu'une multiplicité de surfaces. Les grains de poudre sont en effet rarement des particules cristallographiquement denses à la surface lisse mais, bien plus souvent, des particules aux formes complexes. Les conséquences de la complexité morphologique des grains rendent le contrôle du frittage et de la micro texture délicat, diminuent la compacité du cru etc. [1]. Elles présentent des caractéristiques chimiques et physiques très diverses, qu'il est nécessaire de contrôler pour fabriquer des pièces aux propriétés désirées. La préparation des poudres est une étape importante des procédés de mise en forme. L'objectif est d'obtenir une poudre qui permet d'une part, l'obtention de la microstructure recherchée, généralement dense et homogène, et d'autre part qui assure une densification satisfaisante au frittage. Dans ce contexte, la taille et la répartition en taille des particules, leur forme et leur état d'agglomération, leur surface spécifique, leur degré de pureté et la nature chimique de leur surface ont une influence déterminante.

I.2 Caractéristiques chimiques

Elles concernent le degré de pureté des poudres et la nature de la surface des particules. La pureté conditionne en grande partie la réactivité de frittage avec formation éventuelle d'une seconde phase intergranulaire. Les propriétés de surface des particules contrôlent les mécanismes d'adsorption d'espèces et les mécanismes de dissolution.

I.3 Caractéristiques physiques

Les caractéristiques d'une poudre sont : l'état d'agglomération, la taille et la forme des particules, la masse volumique, la surface spécifique.

I.3.1 Etat d'agglomération

La particule de poudre est une unité solide du matériau constituée d'une ou plusieurs phases cristallines et de pores internes. Elles peuvent former des groupes faiblement liés (agglomérats) ou fortement liés (agrégats) qui entraînent des hétérogénéités d'empilement des particules lors de la mise en forme provoquant des retraits différentiels lors du frittage et par la présence de pore [2,3]

L'agglomération provient principalement des noyaux humides des particules grossières et des couches humides des particules fines. Comme conséquence à cette agglomération deux types de porosités peuvent être identifier : intra porosité dans l'agglomérat et inter porosité parmi les particules compactées et les agglomérats. [4]

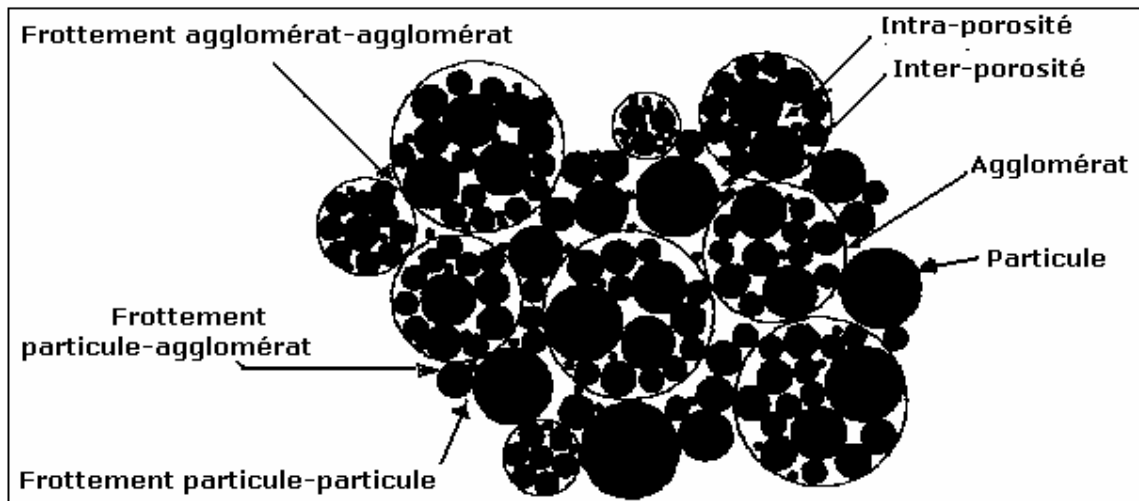


Fig.I.1 : Illustration de deux dimensions montrant les concepts de l'intra et inter porosité et les types de frictions inter particules

Ces agglomérats se composent parfois de deux ou trois dimensions de particules élastiques sphériques liées par des ponts liquides [5]

Les forces de contact, les interactions de friction les effets visqueux dus à la formation de ponts sont décrits selon la figure I.1 [6, 7, 8].

I.3.2 Taille et forme des particules

Une poudre est caractérisée par l'étendue de la distribution en taille des particules et par la taille moyenne (notée d_{50}). Dans le cas des particules sphériques ou équiaxes, la taille de 50% de la population des particules est $\leq d_{50}$.

Certaines poudres synthétisées par voie chimique (précipitation) ont une taille voisine de la dizaine de nanomètres, la valeur calculée est proche de la valeur réelle, dans le cas des particules anisotropes, il s'agit d'une valeur théorique proche.

Outre leur taille, les particules se différencient également par leur forme qui est dictée par la nature du réseau d'atomes (maille cristalline) et par les procédés d'obtention des poudres. Des particules à coefficient d'anisotropie (rapport de la plus grande dimension de la particule sur la plus petite) élevé présente une faible aptitude à l'empilement (structure poreuse). [2]

Le contour, la forme des particules influencent le compactage de la poudre dont la plupart des particules ont une forme complexe. La forme de la particule est habituellement décrite dans des termes de facteur de forme, lesquels proviennent de quelque mesure de déviation à partir d'une géométrie idéalisée tel qu'une sphère ou un cube. Deux différentes définitions ont été utilisées pour le facteur forme.

La première utilise la sphère comme référence géométrique et le facteur forme est défini selon :

$$\text{Facteur forme} = \frac{\text{surface de la particule}}{\text{surface de la sphère ayant même volume}}$$

Pour la sphère ce rapport est égale à $(6 / \pi)^{1/3}$ ou 1,24 pour un cube.

La seconde définition utilise deux facteurs forme séparément, un pour la surface et l'autre pour le volume.

La surface de la particule est donnée selon la relation suivante

$$A = F_A \cdot D^2 \quad \{1\}$$

Où F_A : surface du facteur forme,

D : taille de la particule.

Quant au volume de la particule, il est exprimé par la relation suivante ;

$$V = F_V \cdot D^3 \quad \{2\}$$

Cependant la surface et le volume du facteur forme pour la sphère sont : π et $\pi / 6$ respectivement et pour le cube ils sont de 6 et 1. [9]

I.3.2.1 Classes de grandeurs approximatives de diverses particules

L'essentiel de ces classes est donné dans le tableau I.1

Tab.I.1: Arrangement de taille de particules dans le procédé céramique

Type de particules	Arrangement de taille
Poudres :	
Particules colloïdales	1nm à 1µm
Particules grossières	1µm à 100 µm
Granulés	100 µm à 1 mm
Agrégats	> 1 mm

I.3.2.2 Caractéristiques désirables des poudres

La taille, la distribution de grandeurs, la forme et l'état d'agglomération ont d'importantes conséquences sur l'étape de consolidation et la microstructure du produit fritté. Ces principales caractéristiques sont illustrées dans le tableau I.2.

Tab.I.2 : Caractéristiques désirables des poudres de céramiques avancées

Caractéristiques poudres	Propriétés désirées
Taille de particules	Fines < $\approx 1 \mu\text{m}$
Distribution de tailles de particules	Etroite, petite
Forme de particules	Sphérique ou équiaxiale
Condition d'agglomération	Pas d'agglomérats ou faible compactage
Composition chimique	Haute pureté
Composition de phase	Phase simple

I.3.3 Masse volumique et surface spécifique

La masse volumique permet de déterminer le degré de densification après frittage.

La surface spécifique d'une poudre correspond à la surface développée par unité de masse. Elle rend compte de la forme des particules et de la rugosité de leur surface. Plus les valeurs de cette dernière sont élevées plus la tendance à l'agglomération est forte et plus la réactivité au frittage est importante.

I.3.3.1 Surface spécifique et porosité

Dans le cas des produits finement divisés ou possédant un système de pore, on applique la méthode d'adsorption. La surface spécifique d'une masse donnée d'un solide est inversement exprimée par la taille de la particule qui la constitue. Pour idéaliser le cas où ils sont de même taille de longueur de bord **L**, la surface spécifique **SA** est la surface de 1 gr de solide qui est donnée par :

$$SA = \frac{6}{\rho L} \quad \{3\}$$

Où : ρ densité du solide

Pour des poudres ayant des particules de tailles différentes et formes irrégulières la relation devient plus complexe.

En pratique les particules primaires collées ensemble plus ou moins fermes sous l'action de forces de surfaces sous forme de particules secondaires. Les vides entre les particules primaires et secondaires avec ceux entre une particule secondaire et ses voisinages constituent un système de pores dans lesquels les pores individuels tendent à exprimer les deux formes et tailles des particules primaires et secondaires. Pour cela on exprime le nombre **N** de coordination qui est le nombre moyen de voisinage en contact immédiat avec une particule donnée.

Dans le cas idéal où toutes les sphères sont égales en taille, le nombre **N** de coordination prend une valeur égale à :

12 pour compactage fermé hexagonal

4 pour compactage tétragonal et diminue plus bas

2 dans les structures plus ouvertes.

➤ **Surface spécifique optimale**

La surface spécifique des poudres est généralement proportionnelle à l'énergie de surface. Cette énergie est la force motrice majeur pour le frittage. Des valeurs élevées de surface spécifique donneront des poudres pauvrement densifier après cuisson

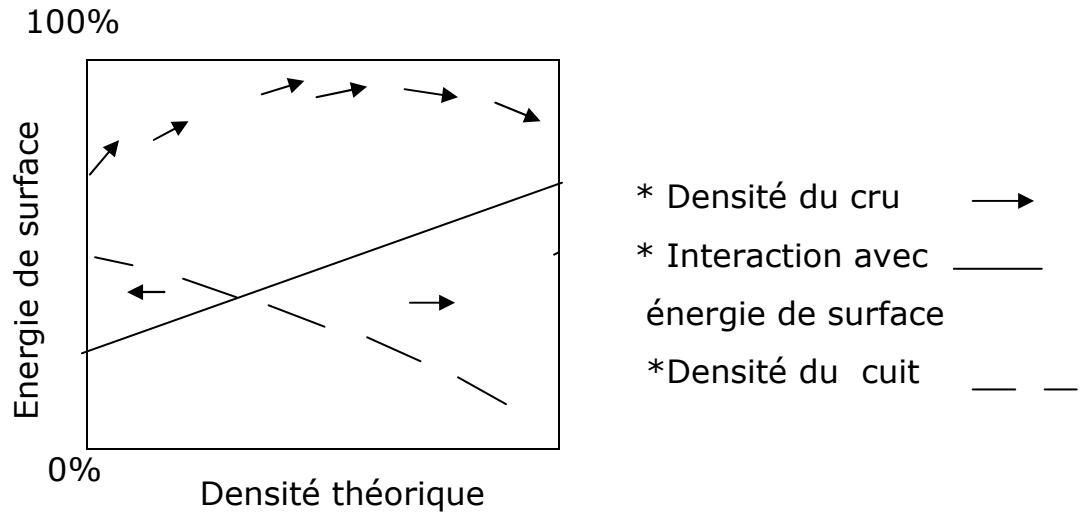


Fig. I.2 : Effet typique de Surface spécifique

Les valeurs optimales de surface spécifique du point de vue frittabilité sont de l'ordre 10 mètres carré par gramme [10]

I.3.3.2 Porosité

Elle se caractérise par plusieurs paramètres

- Le type : porosité ouverte – porosité fermée
- La taille des pores : caractéristique importante pour le frittage et les propriétés finales
- La forme des pores : pores ouverts (fins, allongés et forme irrégulière), pores fermés (sphériques)

Distribution de la porosité : la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur de couche [11]

Selon la convention IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) la classification des pores en accord avec leur tailles fait distinguer trois types de pores [1]

- les micro pores de largeur $< 2 \text{ nm} \sim 20 \text{ \AA}$
- les mésopores de largeur $2 \text{ à } 50 \text{ nm} \sim 20 \text{ et } 500 \text{ \AA}$
- les macro pores de largeur $> 50 \text{ nm} \sim 500 \text{ \AA}$

I.4 Empilement des particules

L'homogénéité et la densité d'empilement des particules sont des paramètres à prendre en considération simultanément pour adapter les caractéristiques des poudres au procédé.

I.4.1 Principes théoriques de l'empilement

En considérant le cas de sphères rigides, un empilement est caractérisé par la coordinence (*nombre de proche voisins en contact*) et par la densité d'empilement (*volume de particules / (volume de particules + volume de pore)*).

✓ *Empilement de sphères mono modales (diamètre identique)*

Dans ce cas cinq types d'empilements réguliers sont possibles (*cubique, pyramidal, orthorhombique, quadratique, rhomboédrique*). Le dernier type donne la densité d'empilement la plus élevée. Plus le diamètre est petit moins les sphères se positionnent sur les sites idéaux de l'empilement compact, car les forces d'interactions et les frottements limitent les déplacements.

✓ *Empilement de sphères multimodales (diamètres différents)*

Dans ce type de mélange de deux populations les plus petites sphères comblent les interstices entre les plus grandes, en augmentant la densité. L'empilement le plus compact est obtenu lorsque les plus petites sphères comblent les interstices sans désorganiser le réseau des sphères les plus grandes. Plus on augmente le nombre de populations de sphères de diamètres différents, plus la densité maximale d'empilement augmente.

✓ *Cas de particules non sphériques*

Les particules non sphériques présentent une faible aptitude à l'arrangement, ce qui conduit à une faible densité sur cru ainsi qu'à une microstructure non homogène [2]

Références bibliographiques

- [1] JEAN LOUIS CHERMANT, Caractérisation des poudres et des céramiques, Edition. Hermès. Paris. 1992 p. 87 –123
- [2] PHILLIPE BOCH, Matériaux et processus céramiques, Edition. Hermès Sciences. Europe. Paris Ltd. 2001 p. 143 – 149
- [3] S. J. R.SIMON. R.J. FAIRBROTHER, Direct observation of liquid binder particle interactions: the role of wetting behaviour in agglomerate growth, Powder Technology, Elsevier, 110, 2000, p. 44 – 58
- [4] A. B. YU. N. STANDISH. L. LU, Coal agglomeration and its effect on bulk density. Powder Technology, Elsevier, 82, 1995, p. 177 –189
- [5] BRYAN J. ENNIS . Agglomeration and size enlargement session summary paper. Powder Technology, Elsevier, 88, 1996, p.203 –225
- [6] R.D .MINDLIN and H. DERESIEWICS, J. Appl. Mech., 20, 1953, p. 327
- [7] M.J.ADAMS and V. PERCHARD, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 91, 1985
- [8] B.J. ENNIS, J.LI, G.I. TARDOS and R. PFEFFER, Chem. Eng. Sci., 45, 1990, p. 3071
- [9] M.N.RAHMAN, Ceramic, processing and sintering, Edition Marcel Dekker, Inc, 1995, p.38 – 105
- [10] S.I. GREGG, K. S. W. SING, Adsorption surface area and Porosity, Edition 1982
- [11] R.W.RICE, Porosity of ceramics, Dekkers Inc, New York, 1998

Chapitre II
Synthèse des poudres SnO_2

Introduction

La synthèse de la poudre conditionne de nombreux paramètres. D'un point de vue physique, le type de synthèse influe sur la taille des grains, leur distribution, leur surface spécifique. Des différences interviennent aussi sur le plan chimique, car la stœchiométrie des poudres n'est pas toujours ajustée

I. Méthodes de préparation des poudres [1]

I.1 Principales méthodes utilisées

Dans la préparation des poudres on utilise généralement deux principales méthodes : mécaniques et chimiques

a) Les méthodes mécaniques sont généralement utilisées dans le cas des poudres céramiques traditionnelles mais elles sont assez limitées. La préparation des poudres fines de certaines céramiques avancées par ces méthodes mécaniques actionnant à des vitesses élevées a obtenu de grands intérêts au cours de ces dernières années

b) Les méthodes chimiques sont généralement utilisées pour préparer des poudres de céramiques avancées, pour matières synthétiques ou pour des matières premières ayant subi un degré considérable de raffinement chimique. Ces méthodes ont connues de grands succès et davantage de nouveaux développements sont attendus dans les prochaines années.

*Tab. II.1 : Méthodes communes de préparation des poudres
céramiques*

Méthodes de préparation Des poudres	Avantages	Inconvénients
Mécanique, communiton	Peu coûteuse, large application	Pureté limitée ,homogénéité limitée, grandes particules
Synthèse mécanique chimique	Taille des particules fines Bonnes pour nanoxides Faible température	Pureté limité , homogénéité limitée
Chimique, réaction à l'état Solide	Appareil simple peu coûteux	Poudre agglomérée, homogénéité limitée pour plusieurs composants de poudres
Solutions liquides Précipitation ou co – précipitation ; Vaporisation de solvant Séchage par vaporisation Séchage par pyrolyse Séchage par congélation Processus sol / gel Combustion Méthode Pecchini, procédé glycine nitrate Réaction des liquides nanoaqueux	Haute pureté , petites particules Contrôle composition chimique Homogénéité,haute pureté, petites particules	Cher mauvais pour nanoxides, agglomération de poudre Habituellement à problème Limité pour nanoxides
Réaction Phase vapeur Réaction gaz solide	Peu - coûteuse	Faible pureté, limitée pour nanoxides
Réaction gaz – liquide Réaction entre gaz	Haute pureté, petites particules	Cher limitée pour nanoxides

I.1.1 Méthodes chimiques de préparation des poudres

Il existe une gamme assez diversifiée parmi lesquelles on trouve :

- * *La préparation par réaction à l'état solide*
- * *La préparation pour solutions liquides*
- * *La préparation par réaction en phase vapeur*

Dans notre présent travail nous avons opté pour la préparation *par réaction à l'état liquide*. La synthèse par cette voie est le procédé industriel le plus largement employé.

La méthode chimique utilisée dans ce travail est la préparation pour solutions solides où il existe deux types de production pour les matières saupoudrées par une solution :

- Evaporation du liquide
- Précipitation par ajout d'un réactif chimique réagissant avec la solution.

I.1.2 Précipitation [2,3]

Ce procédé permet de produire des poudres fines, un grand nombre de noyaux et une augmentation restreinte de rester sous forme de petites particules. Le taux de nucléation et l'augmentation varient largement dans les réactions dans lesquelles le précipité est formé, et par conséquent il y a des différences larges dans l'effet de condition (par ex : concentration ou degré de mélange) sur la taille de particule du précipité final. Après précipitation complète, il y a encore changement dans la distribution de taille de particules dans le précipité.

Pour cela on peut citer deux causes :

a) La solubilité élevée de petites particules appelée « Ostwald mûrissement ».

A cause de cette solubilité les particules grossières croissent au dépend des plus fines.

b) Une cristallisation normale se produit et tend à cimenter ensemble les particules précipitées.

L'ampleur dans laquelle ce dernier événement est dépendant de la solubilité absolue, il implique la déposition de la matière aux coins entre les particules comme un résultat d'échange entre la surface du solide et la solution. La solubilité absolue à son tour est affectée par le changement du PH et par la présence des ions communs ou des sels neutralisés. En plus de l'augmentation des particules primaires actives et du précipité, la floculation habituellement se produit aussi (mais pas toujours). La surface spécifique des précipités floculés dépend largement de la taille des particules individuelles lesquelles à leur tour dépendent de la concentration ionique dans la solution pendant le temps de précipitation. Elle dépend également de la densité du produit de nucléation. Les facteurs les plus importants dans la précipitation incluent la quantité des grains, l'acidité, la concentration de la solution et le degré de chauffage. Les précipités obtenus après précipitation sont amorphes, mais se cristallisent pendant le vieillissement.

Le rendement de ce procédé, dans tous les cas, donne des poudres qui se caractérisent par la finesse des grains et la taille des particules, avec une grande surface spécifique et une activité de frittage élevée.

Les anions forment des composants métalliques insolubles mais les transforment en stade gazeux durant la décomposition thermique d'où ils peuvent être facilement éliminés. [4]

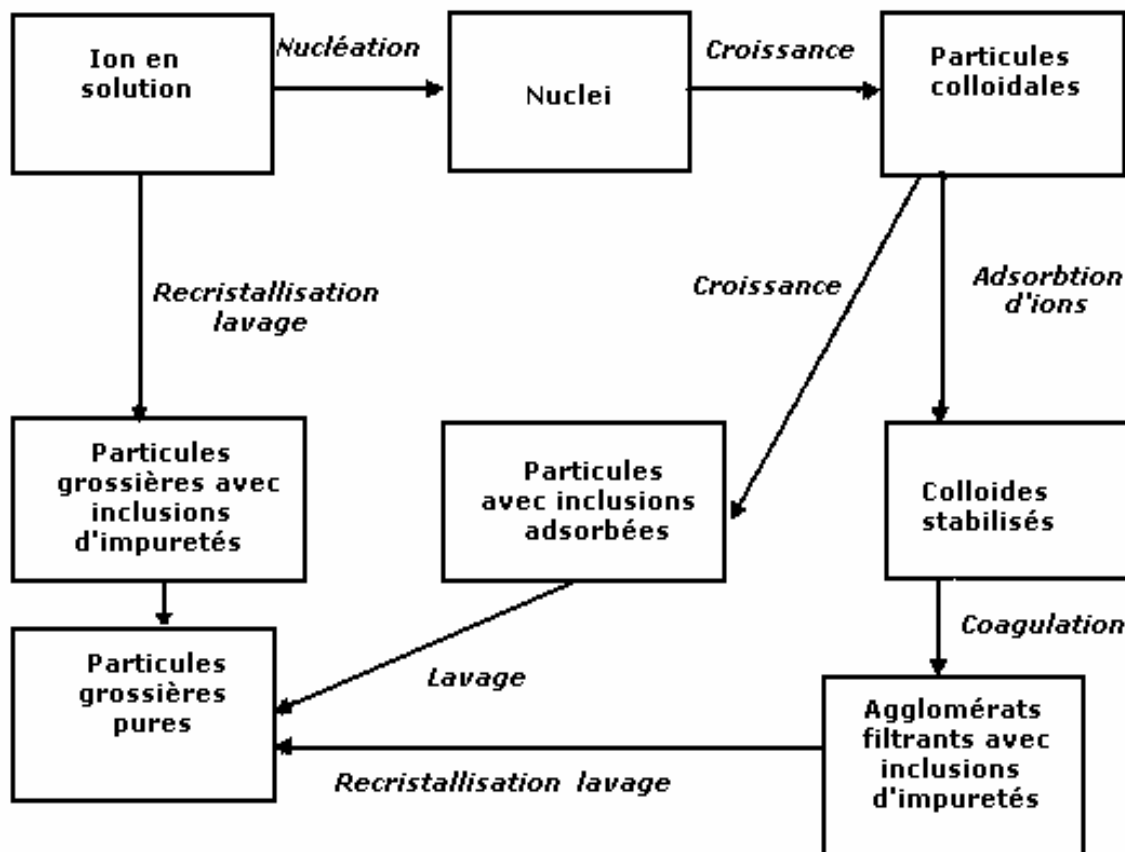


Fig.II.1 : Diagramme pour préparation de précipité pur

I.1.3 Principes de la précipitation de particules fines

Traditionnellement le phénomène de précipitation concerne la séparation de composés variables qui semblent difficiles d'être séparés naturellement. [5]

D'après Ostwald's la solubilité normale peut être dépassée sans que la précipitation ne puisse avoir lieu. [6, 7, 8]

II - Cinétique de formation du solide [9]

(Nucléation, croissance, vieillissement)

Les phases solides d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'oxydes hydratés obtenues par précipitation présentent des morphologies de particules parfois différentes selon les conditions de synthèse et leur vieillissement en suspension aqueuse provoquant de profonds changements dimensionnels structuraux et morphologiques.

La précipitation d'un solide en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques. [10 ,11]

II.1 - Etapes de formation d'un solide

Les quatre étapes cinétiques qui interviennent dans la préparation d'un solide en solution sont :

- ➔ *La génération du précurseur de charge nulle $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$, apte à se condenser et à former une phase solide.*
- ➔ *La naissance de germe ou nuclei, par condensation (olation ou oxolation) des précurseurs de charge nulle.*

La vitesse de condensation est quasiment nulle (zone I, Figure II.2 et II.3) car elle dépend de la concentration très faible du précurseur au début de l'étape de l'hydroxylation du cation.

A partir d'un seuil critique C_{min}, la vitesse augmente brusquement, les germes sont alors formés de façon « explosive » au sein de toute la solution. (zone II, Figure II.2 et II.3).

La nucléation est en effet un phénomène cinétique brutal car il est extrêmement rapide ou au contraire inexistant dans un étroit domaine de concentration (Figure II.3). Si la vitesse de génération du précurseur est plus lente que celle de la condensation, la germination abaisse brutalement la concentration du précurseur et sa vitesse de condensation ralentit donc tout aussi brutalement. Lorsque la concentration du précurseur revient au voisinage de C_{min} la formation de nouveaux germes n'a plus lieu. [12]

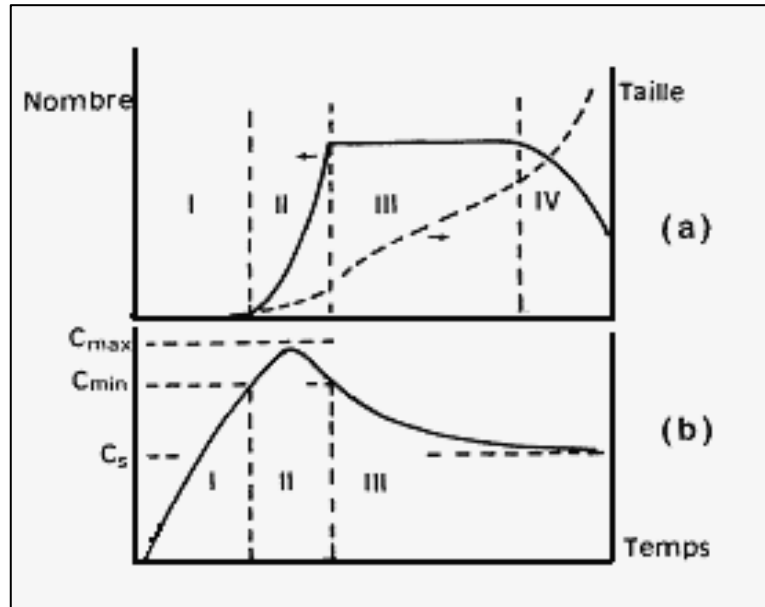


Fig.II.2 : Evolution schématique

{a} du nombre et de la taille de particules formées en solution,
 {b} de la concentration C du précurseur soluble de la phase
 solide (diagramme de La Mer^[11]) au cours de la précipitation.

La vitesse de condensation, nulle à $C < C_{\min}$ devient infinie à $C \geq C_{\max}$. C_s est la solubilité de la phase solide

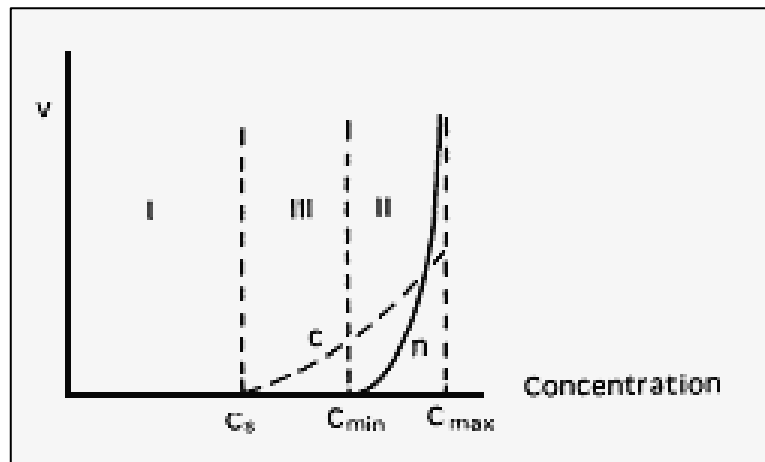


Fig.II.3 : Vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution.

➡ *La croissance de germe par apport de matière, jusqu'au stade de particules primaires.*

A une concentration de l'ordre de C_{min} , la vitesse de nucléation est très faible et les précurseurs se condensent sur les germes existants ce qui entraîne leur croissance jusqu' à ce que la concentration du précurseur atteigne la saturation de la solution, c'est à dire la solubilité de la phase solide (zone III, Figure II.2). Les phases de nucléation et de croissance pourront être successives ou au contraire se chevaucher et se dérouler simultanément si la concentration du précurseur reste supérieure à C_{min} .

Le nombre et donc la taille des particules primaires sont liés aux vitesses relatives de nucléation et de croissance. Pour obtenir des tailles de particules homogènes, il faut que la vitesse de nucléation soit très supérieure à celle de génération de précurseur. Dans le cas contraire sa concentration demeure supérieure à la concentration critique C_{min} tout au long de la réaction, de sorte que nucléation et croissance sont simultanées. La croissance des premiers germes est alors plus importante que celle des plus jeunes, ce qui entraîne une large distribution de taille des particules. L'étape cinétique limitant la vitesse de croissance est la diffusion du précurseur vers la surface.

➡ *Vieillissement des particules en suspensions*

Il entraîne le changement de la morphologie et de la structure cristalline des particules ou encore la cristallisation de particules amorphes. Le « mûrissement d'Ostwald » provoque l'augmentation de la taille moyenne des particules qui peuvent aussi s'agréger (zone IV, Figure II.2).

II.2 - Nucléation

a) Principes de base de la nucléation : [13]

Au point O toutes les trois phases sont en équilibre (Figure II.5). La courbe OX est la courbe du point d'ébullition représentant l'équilibre entre le liquide et la vapeur, OY la courbe du point de congélation représentant l'équilibre entre le liquide et le cristal et OZ la courbe de sublimation représentant l'équilibre entre la vapeur et le cristal. En partant de la vapeur du point A en refroidissant progressivement à la pression constante à une température entre B et C légèrement au-dessous du point d'ébullition, la vapeur devient super saturée. Dans cette zone métastable, il n'y a pas de nucléation spontanée.

Cependant, elle peut se condenser en gouttelettes sur n'importe quelles particules extérieures présentes (nucléation hétérogène) ou sur les gouttelettes artificiellement supplémentaires de la phase liquide stable (nucléation homogène) [5,9].

En l'absence de germe étranger, la vapeur peut être encore refroidie au point C où la nucléation spontanée et condensation du liquide prennent place. En refroidissant encore à une température entre D et E légèrement au-dessous du point de congélation on introduit le liquide dans une autre zone métastable. Dans cette zone la cristallisation spontanée ne se produit pas, mais la présence de nuclei en cristal approprié donne la croissance du cristal. Au-dessous de E se produit la cristallisation spontanée. Des illustrations similaires sont appliquées à la cristallisation directe de la vapeur ou de la solution.

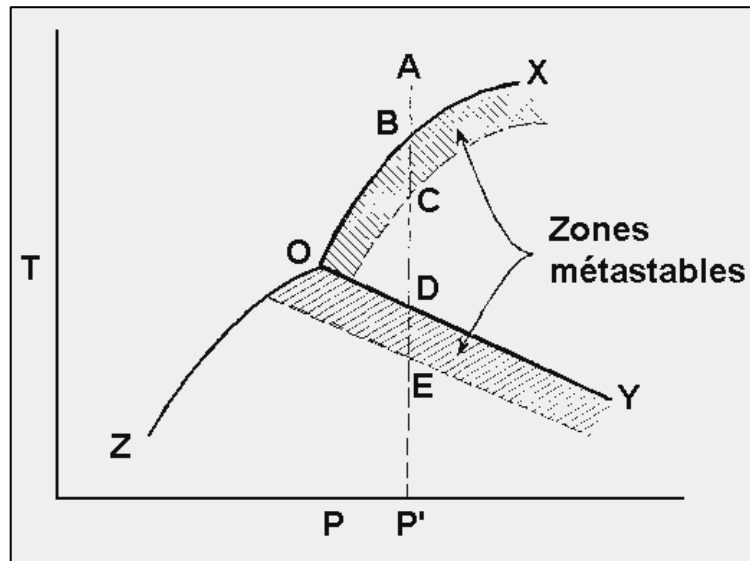


Fig.II.4 : Diagramme d'équilibre pour un système à un composant

b) **Théorie de la nucléation**

La nucléation correspond aux premiers stades de condensation des précurseurs et de la formation du solide. L'énergie nécessaire pour la formation du germe est donnée par le relation :

$$\Delta G = n (\mu_s - \mu_L) + A\gamma \quad \{1\}$$

Où **n** - Nombre de précurseurs

A - Aire de la surface du solide

Y - Tension ou énergie inter faciale ($\gamma = \partial G / \partial A$)

($\mu_s - \mu_L$) = $kT \ln (c_s / c_L)$ = $kT \ln S$ différence du potentiel chimique

Avec **c_L** Concentration du précurseur en solution

c_s Solubilité de la phase solide

$S = c_s / c_L$ Rapport de sursaturation de la solution

L'énergie d'activation nécessaire à la nucléation correspond à l'énergie du maximum de la variation de **ΔG** en fonction de **n**.

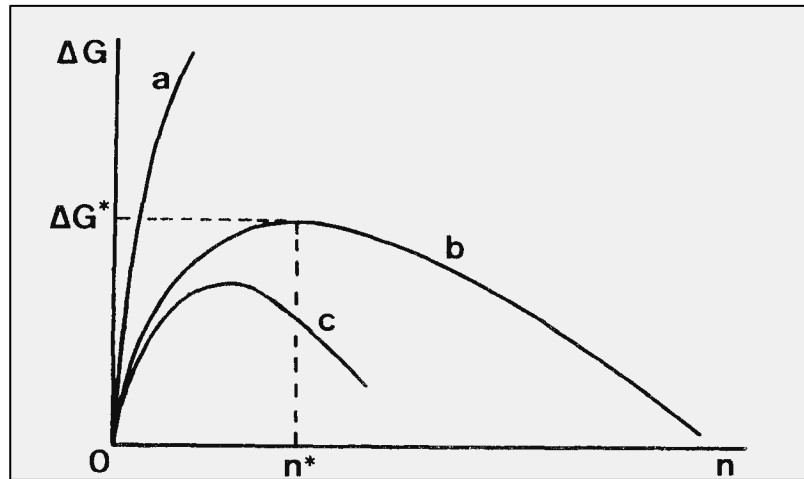


Fig.II.6 : Variation de l'enthalpie libre de formation de germes en fonction du nombre de précurseurs n associés dans le germe.

{a} solution non saturée $S < 1$. {b} et {c} solutions sursaturées avec $S_c > S_b > 1$

La formation de germe critique résulte plus vraisemblablement d'étapes bi moléculaires successives. Lorsque les cristaux d'un solide sont présents dans le milieu de précipitation, la nucléation est fortement accélérée

La taille des germes critiques est d'autant plus faible que la sursaturation est élevée et que la tension inter faciale est faible. Ces germes sont en équilibre instable avec la solution. Un faible changement de leur taille conduit à la redissolution ou à leur croissance car $\partial (\Delta G) / \partial n < 0$ dans les deux cas. En fait, la probabilité de croissance de germes est supérieure à celle de la redissolution et la précipitation est spontanée. C'est pourquoi que le phénomène de nucléation est difficile à étudier expérimentalement car sa vitesse varie très brutalement avec la concentration.

Un autre type de nucléation qui est la nucléation hétérogène permet de réaliser des revêtements de particules par un oxyde en évitant la nucléation homogène de ce dernier. Cette dernière peut être évitée en ultra filtrant les solutions ou en lavant soigneusement les récipients

avant la précipitation, afin d'éviter la présence de germe ou d'hétérogénéité.

En conclusion, on peut dire que la nucléation est en générale difficile à maîtriser en jouant sur la concentration du précurseur, mais elle peut être contrôlée par la modification de la tension interfaciale solide – solution.

II.3 - Croissance

L'instabilité des germes critiques issus de la phase nucléation conduit à leur croissance par incorporation des précurseurs qui continuent à être générés après la nucléation

- **Croissance limitée par diffusion** :

Elle intervient lorsque la réaction chimique d'incorporation est très rapide. La variation de la taille de la particule au cours du temps est donnée par [10, 14]

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D (C - C_s) v}{r} \quad \{2\}$$

Où **r** - Rayon de la particule supposée sphérique

D - Coefficient de diffusion du soluté de volume molaire **v** et de concentration **C**

C_s - Solubilité du solide

La largeur **Δr** de la distribution de taille est donnée par [10 ,14]

$$\Delta r / r = (r_0 / r)^2 \cdot \Delta r_0 / r_0 \quad \{3\}$$

Où **r₀** et **Δr₀** sont respectivement la taille et la largeur de distribution.

Lorsque la taille des particules est très grande (10 μ m) le mouvement dans la solution engendre des turbulences et des courants de convection abaissant le gradient de concentration de leur surface et accélérant leur croissance. Dans les conditions de sursaturations élevées les étapes de nucléation et de croissance se chevauchent et la formation de germes est continue pendant une grande partie de la précipitation.

- **Croissance limitée par réaction de surface**

L'étape cinétique est l'incorporation du précurseur à la surface des germes et une nouvelle étape de nucléation de surface doit intervenir pour former des germes bidimensionnels (Figure II.7 a)

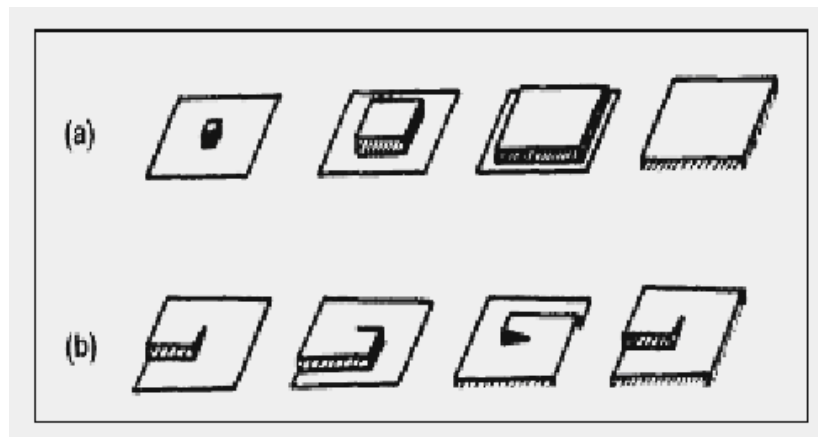


Fig.II.6 : {a} Nucléation de surface avec croissance bidimensionnelle des germes. Zone hachurée représente la surface créée par la formation du germe {b} croissance spirale autour d'un défaut

La nucléation primaire homogène et la nucléation de surface sont analogues mais l'énergie d'activation du second est plus faible car seul le pourtour du germe contribue à la création de surface. Si la vitesse de germination de surface est plus faible que la vitesse de croissance bidimensionnelle du germe de surface, chaque nouvelle couche est issue d'un seul germe. La croissance s'effectue selon un mécanisme « mononucléaire » qui dépend de l'aire de la surface sur laquelle elle a lieu. Si la vitesse de nucléation et de croissance sont comparables, plusieurs germes se développent simultanément en s'imbriquant. De

nouvelles couches commencent à se former avant que les précédentes soient totalement couvertes c'est un mécanisme de croissance polynucléaire indépendant de l'aire de la surface.

La vitesse de croissance pour le mécanisme mononucléaire s'exprime par :

$$\frac{dr}{dt} = K_m r^2 C^m \quad \{4\}$$

K_m - constante de vitesse

m - le nombre précurseur contenu dans les germes de surface

Ce mécanisme entraîne l'élargissement de la distribution relative de la taille des particule qui s'exprime selon :

$$\Delta r / r = (r / r_0) \cdot \Delta r_0 / r_0 \quad \{5\}$$

La loi de vitesse de croissance polynucléaire est donnée par :

$$\frac{dr}{dt} = K_p C^{(m+2)/3} \quad \{6\}$$

K_p : constante de croissance de polynucléation

et la largeur relative de la distribution de tailles diminue selon la loi :

$$\Delta r / r = (r_0 / r) \cdot \Delta r_0 / r_0 \quad \{7\}$$

- **Autres croissances**

D'autres mécanismes de croissances peuvent intervenir comme la croissance en spirale. Cette dernière s'effectue à partir d'un défaut structural tel qu'une dislocation ayant pris naissance au cours de la nucléation ou des premières étapes de la croissance.

La croissance ultérieure conserve le défaut en s'enroulant autour de lui (Figure II.6 b)

II.4 - Vieillissement

Les produits obtenus après les étapes de nucléation et croissance ne sont pas nécessairement dans l'état de stabilité thermodynamique. Le vieillissement qui s'effectue à l'échelle du temps (heures, jours, mois) permet au système de tendre ou d'accéder à l'état stable. C'est la raison pour laquelle le vieillissement des particules en suspension entraîne des modifications de certaines caractéristiques physico-chimiques des particules primaires après leur croissance. C'est un des phénomènes les plus importants car il détermine les caractéristiques des particules obtenues au terme de la précipitation.

Pendant le vieillissement plusieurs effets sont observés :

II.4.1 - Augmentation de la taille des particules durant le vieillissement

Elle se manifeste par un décalage de la distribution dû à la disparition des plus petites particules et la formation de plus grosses. L'état de stabilité d'équilibre sera atteint lorsque toute la matière précipitée est rassemblée dans une seule particule.

Selon l'équation de Gibbs Kelvin trois cas peuvent être observés :

1) Solution saturée : Seules les particules d'une seule taille r sont en équilibre avec la solution.

2) Solution non saturée : Pour des particules telles que $r < r_c$. Elles doivent se redissoudre.

3) Solution sursaturée : Pour des particules telles que $r > r_c$. Elles doivent grossir ($\partial (\Delta G) / \partial n < 0$).

Cette croissance secondaire doit se faire par nucléation de surface ou croissance en spirale.

La croissance secondaire obéit à la loi de mûrissement d'Ostwald sans l'intervention d'autres phénomènes tels que l'agrégation ou la coalescence.

Les particules ayant des rayons de courbures négatives (surfaces concaves) ont une solubilité plus faible et au contraire. En conséquence, les zones de contact entre les particules se combleront jusqu'à ce que la différence de solubilité des différentes zones dans les agrégats soit atténuée. Le phénomène est d'autant plus prononcé que la taille des particules primaires est faible. Ceci peut entraîner la « coalescence » c'est à dire la « fusion » de ces particules. Ces transformations morphologiques sont surtout observées avec les agrégats de particules d'oxyde d'étain [15].

II.4.2 - Changement de type cristallin

Lorsque le solide possède différentes variétés allotropiques, c'est en général la phase de faible stabilité et de plus forte solubilité qui précipite en premier. Au cours du vieillissement de la suspension cette phase métastable se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable. Ce phénomène est connu sous le nom règle de Stranski [16].

II.4.3 - Changement morphologique

La morphologie des particules formées par précipitation dépend étroitement des conditions expérimentales de synthèse. La géométrie des particules d'un solide est difficile à prévoir car une même structure cristalline peut exister sous des morphologies variées. La géométrie de particules sphériques est plus favorisée car elle minimise le rapport

surface / volume des particules et leur enthalpie libre de nucléation. Au cours de la croissance il y a développement fréquent d'anisotropie à cause des convergences structurales et/ ou chimiques. Les particules homogènes en taille imposent de maîtriser les vitesses relatives de transformation et le contrôle de certains paramètres : température, concentration en précurseur, tension inter faciale solide - solution.

III. Poudre de dioxyde d'étain SnO₂

III.1- Généralités

Le dioxyde d'étain est insoluble dans l'eau et difficilement attaquant par les acides ou les alcalins. Il présente généralement une structure cristalline tétragonale communément appelée cassitérite. Toute fois il a été observé que sous des pressions assez élevées, il pouvait se cristalliser dans une structure orthorhombique [17 ,18]

Le dioxyde d'étain a longtemps été appliqué pour le renforcement chimique de lunettes et céramiques polycristallines sous forme de couche pour revêtement de surface [19, 20]

Les poudres de SnO₂ sont particulièrement employées dans la production de palier coussinet, dans les composants de machines, filtres diaphragme, matériel de friction, capteurs de gaz de ville, capteurs d'humidité [21, 22, 23]

III.2 Mode de préparation

Généralement l'oxyde stannique est préparé selon deux voies :

- ✦ Voie sèche
- ✦ Voie humide : par précipitation

En considérant la deuxième voie l'élaboration s'effectue selon la :

➡ Réaction entre l'étain de grande pureté dissout à chaud (80 à 100°C° dans un acide HNO₃ puis lavage et séchage du précipité obtenu

➡ Réaction entre une solution de chlorure d'étain (SnCl₂) et une solution aqueuse d'ammoniaque (NH₄OH) pour donner le (SnO₂) qui sera calciné après lavage et séchage.

Le précipité d'oxyde hydraté dont les propriétés physiques et chimiques dépendent d'abord du mode de préparation puis des traitements subis ultérieurement peut être soluble dans les bases fortes d'où le nom d'acide stannique. Berzelius [24] signale que l'oxyde hydraté obtenu en attaquant le métal par l'acide nitrique chaud n'a pas les mêmes propriétés que l'oxyde obtenu par action de l'ammoniaque sur une solution froide de chlorure stannique. Le précipité obtenu à partir de chlorure stannique est un acide α stannique facilement soluble dans les acides et les alcalis avec un aspect gélatineux. Le produit obtenu par action de l'acide nitrique sur l'étain métallique est un acide β stannique obtenu sous forme d'un précipité blanc volumineux de formule SnO₂ , nH₂O et qui est difficile à purifier des dernières traces d'acide nitrique [25 , 26 , 27]. La forme β est plus stable au dessus de 13,2°C et cristallise dans le système quadratique, la seconde cristallise dans le système cubique [28]. La transformation de la forme α en forme β est réversible. La vitesse de transformation de β en forme α dépend du degré de pureté. La présence de traces de plomb, antimoine, bismuth argent ou or la retardent par contre d'aluminium ou de zinc la font accélérer [29]

III.2.1- Principales propriétés des acides stanniques

Le pouvoir absorbant de l'acide β stannique est inférieur à celui de l'acide α stannique ; d'après Van Bemmlen [30] les quantités d'eau retenues pour une molécule d'oxyde stannique sont illustrées dans le tableau II.2.

Tab. II.2 : Pouvoir absorbant des deux formes d'acides

Milieu réactionnel	acide α stannique (moles)	acide β stannique (moles)
En atmosphère humide	2,7	2,3
A 100°C en présence d'acide sulfurique concentré	2	1,07
A 100°C	1,7	1,5
Après une faible calcination	0,8	0,65

L'acide β stannique est plus inerte et plus stable que l'acide α stannique [31]. Les deux types d'acides se différencient par la grosseur de leurs particules. L'acide α stannique est constitué de particules relativement petites, l'acide β stannique de particules grossières [32].

Frémy [33] considère l'acide β stannique comme un produit de polymérisation de l'acide α stannique SnO₃H₂ qu'il appelle acide métastannique et propose les formules : (SnO₃H₂)³, (SnO₃H₂)⁵.

Rose [34] propose la formule : (SnO₃H₂)₇,

Barfoed [35] propose la formule : (SnO₃H₂)₉

Dans tous les cas la calcination de ces acides donnent le dioxyde d'étain sous forme de poudre blanche amorphe ou du moins micro cristalline.

III.2.2 - Autres modes de préparation

Des travaux récents ont bien démontrés que cette forme d'acide β stannique peut être obtenu par action de l'acide perchlorique sur de l'étain métallique selon réaction suivante :

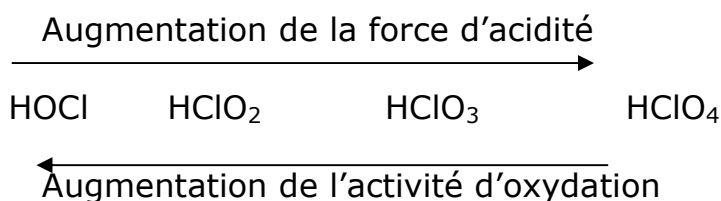


La filtration, le lavage et la calcination de ce dernier donne un produit plus pur, moins aggloméré avec des particules moins grossières que celle obtenue avec l'action de l'acide nitrique. Ceci fera l'objet d'une étude bien détaillée dans le chapitre IV.

III.3 Acide perchlorique [36]

III.3.1- Généralités

✧ L'acide perchlorique peut être obtenu sous forme libre par action de l'acide sulfurique sur les chlorates selon la réaction suivante :



✧ On peut l'obtenir par une autre forme



III.3.2 Propriétés

La température de congélation de HClO₄ est de - 113°, - 114°C. La température de fusion est de 112°C. C'est un acide le plus stable parmi les acides oxygénés de chlore.

Références bibliographiques

- [1] M.N.RAHMAN, Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker, Inc, 1995 p.40 – 56
- [2] C.R. VEALE, Fine powders preparation proprieties and uses, grown copyright 1972 p.21 – 31
- [3] WILLIAM. E.LEE and W. MARK RAINFORTH, Ceramic microstructures "properties control by processing", Chapman et Hall, first edition 1994, p. 14 – 15

- [4] WERNER. SCHATT, Powder metallurgy, processing and materials, copyright European powder metallurgy association E P M A, 1997 P.45 – 46
- [5] G.D.PARFITT, Dispersion of powders in liquids, Sec. Édition 1973 p.175 - 194
- [6] W. OSTWALD , Z.Phys. Chem Vol. 284, 1897 p.22
- [7] W. OSTWALD, Z. Phys. Chem Vol.365, 1897 p.23
- [8] W. OSTWALD, Z. Phys. Chem Vol. 444, 1900 p.34
- [9] JEAN- PIERRE. JOLIVET, MARC .HENRY, JACQUES. LIVAGES, De la solution à l'oxyde, Inter Editions/ CNRS Edition année, p.48 – 64
- [10] A.E. NIELSEN, Kinetics of precipitation, Pergamon Press, Oxford, 1964
- [11] M.HARURA, B. DELMON, J. Chim. Phys. 83, 859,1986
- [12] V.K. LA MER, R.H.DINEGAR, J.Amer.Chem.Soc., 72, 4847, 1950
- [13] KINGERY MASSACHUSETTS, Nucleation, Ceramic fabrication processes. Edition 1958.page 189-195,
- [14] J.TH. G. OVERBEEK, Adv.Colloid Interface Sci. 15, 251 1982
- [15] S.H.PULCINELLI, C.V.SANTILLI, J.P. JOLIVET, E.Tronc, J.Non, Cryst. Solids 170, 1994, p.21
- [16] I.N.STRANSKI, D. TOTOMANOV, Naturwissenschaften, 905, 1933, p.20
- [17] K.SUITO et al, High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂, Mat.Res, Bull 1975, 10 p.677
- [18] L.E. DEPERO et al X Ray Diffraction and modeling studies of multilayer SnO₂ thin films gas sensors MRS, Boston 1996
- [19] H.P KIRCHNER and R.M .GRUYER chemical strengthening of polycrystalline ceramics. J.Am.Ceram .Soc. 49 [6] 1966 p 330-333

- [20] L.F. KORSHUNA, S.B. LISENKOVA, A.N. CHITALOV, and N.A. GUSEY, Effect of physicochemical factors of formation of tin oxide coating on glass surface durability « (in Russ), Pr – Voi Issled .Stkla i silikat. Mater. Yaroslavi, [9] 1988 p.230 – 232
- [21] H.H. HAUSNER and M.K.MAL, Hanbook of powder metallurgy, Chemical Publishing, New York, 1982
- [22] P.T. MOSELEY and B.C.TOFIELD, in solid state gas sensors, Edited by A. Hilger IOP Publishing Ltd. , 1987 p.71 - 123
- [23] HONG. LI and RICHARD .C.BRADT, (Knoop microhardness anisotropy of single – crystal cassiterite (SnO₂) , J. Am Ceram. Soc.74 [5] 1991, p.1053 - 1060
- [24] BERZELIUS, Ann.Chim.Phys. [1] , 87, 1813 ,p.50
- [25] DAVY, Phil Trans. 102, 1812 p.169
- [26] GAY – LUSSAC, Ann. Chim. Phys. [2], 1, 1816, p.40
- [27] BERZELIUS, Ann. Chim. Phys. [6], 30, 1817, p.149
- [28] V.GALLAIS, Chimie minérale, théorique et expérimentale (chimie électronique) Masson et Cie. Fernand, Edition 1957 p. 418 – 421
- [29] [P. LEMENCEAU], Nouveau traité chimie minéral, Paul Pascal. Tome VIII 3^{ème} fascicule, p.338 – 347
- [30] V. BEMMELEN , Ber.13.1466 –1880
- [31] ALLEN. J. CHEM. Soc (2] , 10 ,1872 , p.274
- [32] MECKLENBURG, Z. Anorg. Chem. 74, 1912 , p.207
- [33] FREMY Ann. Chim.Phys.[3] ,23, 1848 p.295
- [34] ROSE. Pogg.Ann. 75, 1848 p.14
- [35] BARFOED, J. Prakt, CHEM.101 1867, p. 369
- [36] V. ROBINOVITCH, Chimie générale édition Mir Moscou Tome II, 1981p (24, 26, 226)

Chapitre III
Frittage et microstructure

I. Frittage

I.1- Définitions - généralités

Le frittage est un phénomène de diffusion thermique des éléments entre les grains. L'élimination des interfaces solide-vapeur, autrement dit la réduction des pores, conduit à la formation d'interfaces solide- solide (création des joints de grains). Ce phénomène s'accompagne d'une diminution des dimensions de la pièce correspondant à une augmentation de la densité de la céramique. Le frittage est souvent réalisé en phase solide, cependant, la présence d'impuretés et d'aides de frittage entraîne éventuellement la formation d'une phase liquide confinée aux joints de grains. Ces phases secondaires peuvent être responsables de la baisse ou de l'augmentation des caractéristiques du matériau.

L'opération frittage a pour but de conférer à la pièce céramique ses caractéristiques texturales finales. Par ailleurs il se définit comme la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants [1, 2, 3].

La fabrication de composants solides par frittage de poudres comprend trois processus distincts : [4]

- **Frittage par écoulement visqueux.** Ce procédé semble être difficile à exploiter pour des produits exigeant une conception et un contrôle microstructural précis.
- **Frittage en phase liquide.** Il s'agit de la méthode la plus communément utilisée pour densifier des produits destinés à des applications technologiques plus exigeantes.

L'efficacité de ce dernier est expliquée par le fait que la présence de film liquide dans les joints favorise la diffusion des atomes plus rapidement des joints aux pores adjacents que dans un réseau solide.

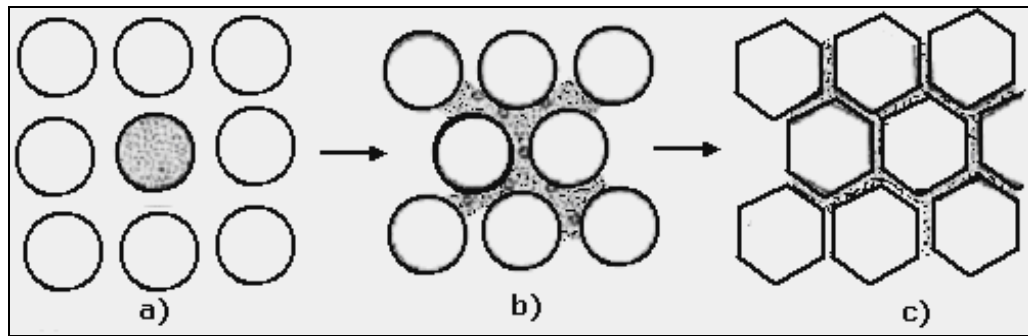


Fig.III.1 : Frittage en phase liquide

- **Frittage en phase solide**. Dans ce type de frittage le mécanisme de densification se traduit par un mouvement des atomes depuis les joints des grains vers les pores voisins.

Dans le présent travail nous avons utilisé le frittage en phase solide

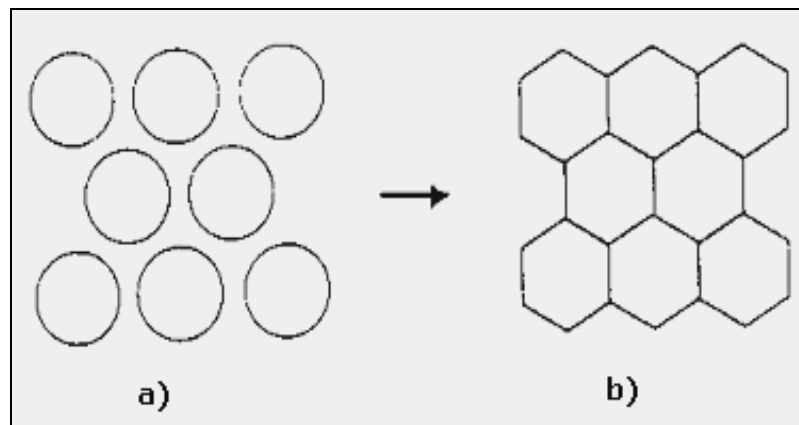


Fig.III.2 : Frittage en phase solide

Ce processus correspond au cas où aucune phase liquide n'a été identifiée mais les observations par TEM montrent parfois la présence d'une faible quantité de phase liquide due à une ségrégation des impuretés le long des joints de grains. Le frittage en phase solide se développe selon 3 étapes successives :

Le stade initial implique le réarrangement des particules de poudre et la formation d'un lien ou d'un cou fort aux points de contact entre les particules. La densité relative du compact peut augmenter de 0.5 à 0.6.

Le stade intermédiaire correspond au développement de la taille de cou, la porosité diminue sensiblement et la cohésion des particules conduit à un retrait de matière. Le système se schématise par un empilement de grains polyédriques accolés sur leurs faces communes, avec des pores qui forment un réseau de canaux le long des arêtes communes à trois grains connectés au niveau des points quadruples (porosité ouverte) mais sont considérés excédents quand les pores sont isolés (porosité fermée)

Le stade final où les pores deviennent fermés et sont éliminés lentement par la diffusion des vacances des pores le long des frontières de grains avec seulement une petite densification de la matière. Les frontières sont des régions de structure en cristal plus ouverte que les grains eux-mêmes de sorte que la diffusion tout le long soit plus rapide. On observe une augmentation de taille de grain pendant cette étape Figure III.3 [5, 6,7]

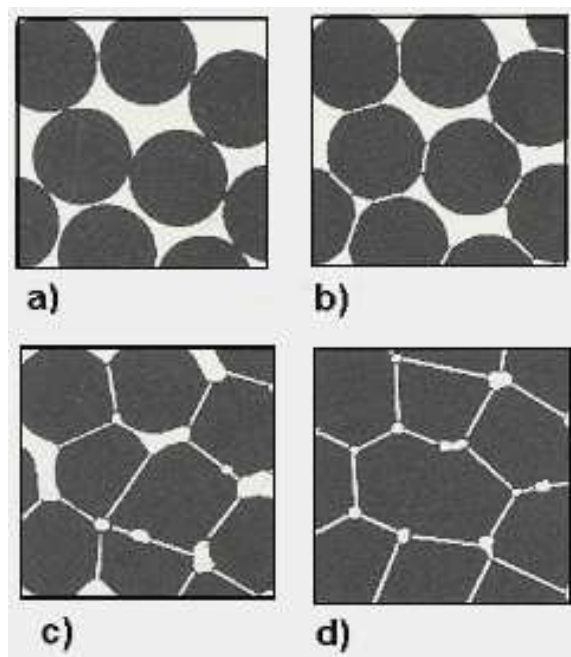


Fig.III.3 : Développement d'une microstructure pour céramique durant le frittage : {a} Particules de poudres libres, {b} stade initial, {c} stade intermédiaire, {d} stade final.

II - Description du phénomène de frittage en phase solide

II.1 - Point de départ du frittage

L'état de départ du frittage est celui du compact ayant perdu la totalité de ses liants. Ainsi toute variation dimensionnelle sera le seul fait des réactions entre grains. A ce stade, chaque particule du compact granulaire est en contact mécanique avec un autre grain de même nature ou non. Ces zones de contact intergranulaire sont, au départ de l'action de la chaleur, le « front de réaction » [8]

II.2 -Variation dimensionnelles des compacts

L'évolution du retrait avec la température et la durée de frittage permettent de caractériser l'évolution macroscopique d'un compact granulaire [9]. Les différentes étapes dans le développement du frittage à l'échelle des particules sont représentées en figure III.4

- 1 - réarrangement interne des particules
- 2 - formation de ponts
- 3 - élimination de la porosité ouverte
- 4 - élimination de la porosité fermée

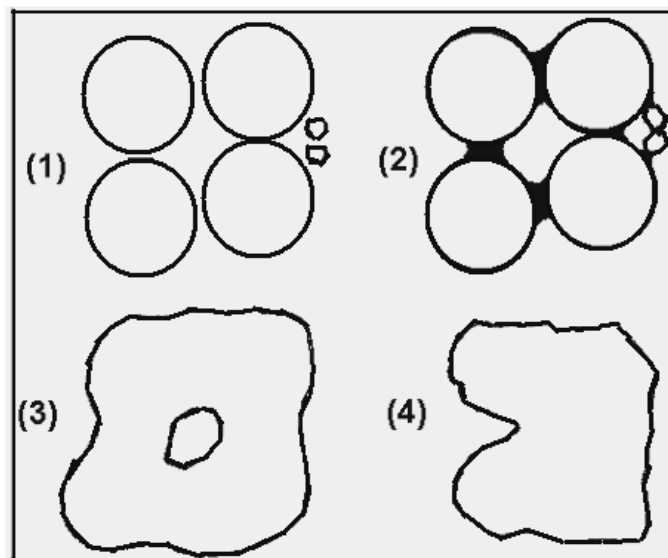


Fig.III.4 : Etapes de frittage à l'échelle des particules

III - Mécanisme à l'origine du frittage en phase solide sans réaction [8, 9,10]

III.1- Forces motrices du phénomène

Le frittage se caractérise par des transports d'atomes ou d'ions dont la force motrice est la diminution des interfaces solide/ vapeur ou solide / solide.

La pression de vapeur exercée sur une surface courbe varie avec le rayon de courbure de la surface (loi de Kelvin) : celle exercée au droit d'une surface convexe est plus élevée à celle appliquée au droit d'une surface concave. Il y a donc transport en phase vapeur par évaporation des bosses et dépôt solide au fond des cavités

A la surface d'un grain, qui est en compression par rapport à une surface plane, existe un excès de matière correspondant à un défaut de lacunes. L'existence de ces gradients de concentration conditionne la diffusion de la matière.

Les principaux mécanismes de transferts intervenant au cours de l'étape initiale du frittage sont représentés dans la figure III.5 et tableau III.1

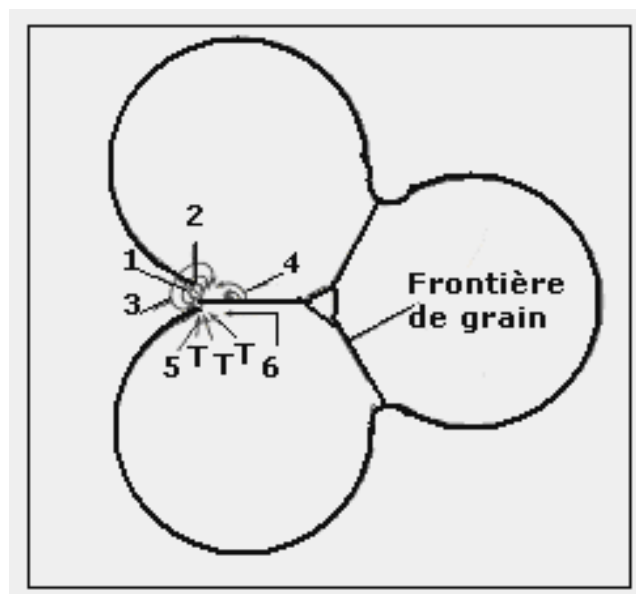


Fig. III.5 : Différentes étapes pour transport de masse durant le frittage

- Mécanismes 1,2 et 3 sont non densifiants
- Mécanismes 4,5 et 6 sont densifiants
- T schématise les dislocations

Tab.III.1 : Mécanismes de transport de masse

Nombre de mécanisme	Chemin de transport	Source de matière	(pénétration de matière)
1	Diffusion de surface	Surface	Cou
2	Diffusion volume	Surface	Cou
3	Condensation - évaporation	Surface	Cou
4	Diffusion de volume	Joint de grains	Cou
5	Diffusion de volume	Dislocations	Cou
6	Joint de diffusion de grain	Joint de grain	Cou

Les modifications de morphologie occasionnées par chacun d'entre eux dépendent essentiellement de l'origine de la matière transportée. Ainsi à un déplacement à partir de la surface des grains (mécanismes 1, 2 et 3) est associé une densification limitée et un grossissement des pores (1 et 2). En revanche les mécanismes (4, 5 et 6) conduisent le plus souvent à une densification notable (1). [6,7]

III.2 - Elaboration des ponts en début de frittage

Compte tenu des gradients de concentration existants dans la phase gazeuse et dans la phase solide, la matière diffuse, ce qui conduit à l'édification des ponts de raccordement entre les grains. Pour une même origine et une même arrivée la matière peut empreinter différents chemins qui sont illustrés en figure III.5

- Le mécanisme d'évaporation - condensation contribue à l'élaboration du pont à partir de la surface des grains, le transport de matière s'effectuant par la phase gazeuse. Notons que ce procédé est très rare dans le cas des oxydes métalliques, leur

tension de vapeur restant faible aux températures usuelles de frittage.

- Le mécanisme de diffusion de surface va lui aussi nourrir le col à partir de la surface du grain. En effet, la concentration de lacunes est plus importante au voisinage de la surface qu'au voisinage de la surface du grain. Ces lacunes vont diffuser en surface depuis le col et les atomes de matériau vont diffuser en sens contraire.
- Dans le cas de la diffusion en volume (ou de réseau), la matière qui va alimenter le col provient de l'intérieur des grains (cœur des grains au centre du col), ce phénomène étant toujours lié à l'existence d'un gradient de concentration en lacunes (rayon de courbure).

Les deux premiers mécanismes conduisent à une consolidation sans retrait, les grains restent tangents. Tandis que le dernier conduit à une consolidation avec retrait et les grains deviennent sécants.

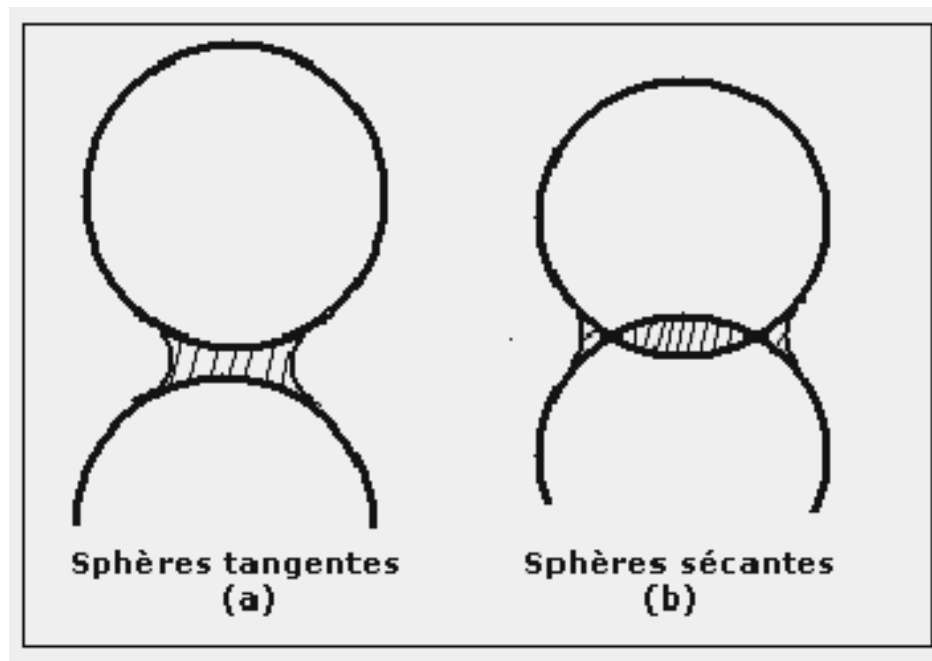


Fig.III.6 : Influence du mécanisme de croissance des ponts sur les dimensions de la céramique {a} frittage sans retrait
{b} frittage avec retrait

Ces mécanismes se déroulent simultanément mais certains seront favorisés dans certaines conditions de température ou de granulométrie.

III.3 - Grossissement des grains

La phase élimination de la porosité conduit au grossissement des grains, provoquant selon les conditions soit un déplacement, soit un grossissement anarchique où quelques gros grains envahissant la structure au dépend des autres, ceci étant directement lié à la mobilité des joints de grains contrôlée par la présence d'inclusions (impuretés solides, gazeuses, ou pores). Dans le cas d'un grossissement anormal, les petits grains sont éliminés au profit des gros grains. Ceux ci sont freinés dans leur accroissement par la présence d'impuretés et par leur énergie plus faible due à leur taille. Quant au grossissement normal, il se manifeste lorsqu'il y a au sein du milieu des grains plus gros qui provoquent un déplacement très rapide des joints vers les particules environnantes et les inclusions ne suffisent plus à freiner cette mobilité. Les frontières émigrent toujours vers leur centre de courbure. A l'équilibre les tensions de frontières de trois joints de grains doivent former une jonction de 120° comme le montre les figures III.7 et III.8 ci dessous. Les grains ayant plus de 6 cotés (ex : 10 et 50) ont des joints qui sont convexes lorsque ces derniers sont observés de leur centre. Ceux avec moins de 6 cotés (ex 3 et 4) ils deviennent concaves et tendent à se rétrécir avec une diminution de leur énergie. Les plus gros développent une diffusion de frontière plus grande et deviennent plus grands.

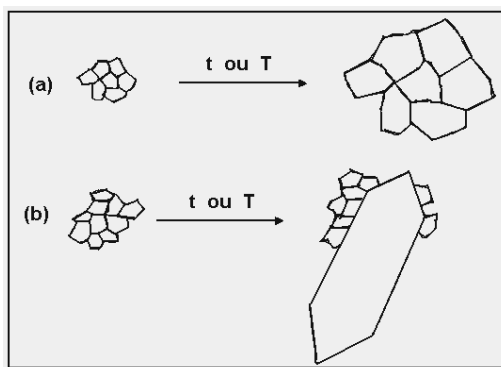


Fig.III.7 : Schéma de croissance
de grain
a) croissance normale

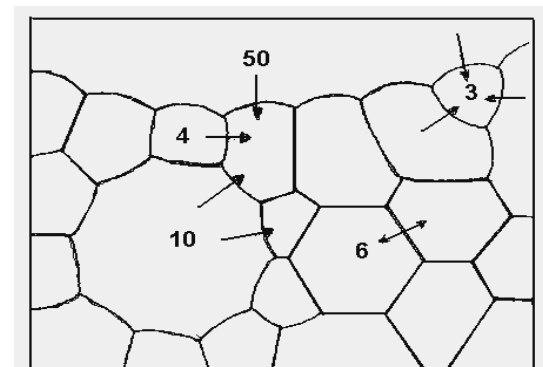


Fig.III.8 : Schéma de microstructure
indiquant les chemins de migration de grain
b) croissance anormale

IV - Importance du contrôle de croissance du grain

Le contrôle durant le traitement thermique est une des plus importante considération dans la fabrication des compacts céramiques. Cette importance a deux principales causes [11].

La première est la taille de grain du compact qui est l'un des facteurs majeur pour le contrôle des propriétés technologiques. Le contrôle de la croissance du grain est directement lié à l'acquisition des propriétés désirées.

Quant à la seconde beaucoup de propriétés technologiques sont améliorées avec obtention de densité élevée presque égale à la densité théorique.

IV.1- Effet de la taille du grain sur les propriétés

Peu de propriétés sont indépendantes de la taille de grain. Concernant le taux de fluage de diffusion des solides poly cristallins, une dépendance assez forte est observée à l'égard de la taille de grain. Un éventail de phénomènes électriques et magnétiques sont affectés par la taille de grain, et c'est dans ce secteur que la manipulation de la taille de grain a été employée le plus sensiblement pour produire des matériaux avec des propriétés appropriées pour une variété d'applications [12].

IV.2 - Atténuation de densité élevée

En général la densification est causée par le flux de matière des frontières de grains (la source) des pores (the sink). Pour le mécanisme de frittage par diffusion le taux de densification dépend de la taille de grain G est peut être écrit comme suite :

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{K}{G^m} \quad \{1\}$$

Où K est une constante à une température donnée et l'exponentiel m est égal à 3 pour la diffusion dans la maille et 4 pour la diffusion de joint de grain.

Pour une densification rapide la distance le joint de grain et le fond ou (la concavité) doit être petite et le fond doit être maintenu petit par ex : G doit être principalement petit.

Une croissance rapide réduit le taux de densification. Par conséquent un prolongement de traitement thermique est nécessaire pour réaliser la densité requise afin d'éviter la croissance anormale de grain de se produire. L'atténuation d'une densité élevée exige la commande de la croissance normale de grain, plus importante, et d'éviter de la croissance anormale de grain.

IV.3 - Densification des différents types de poudres

La vitesse de densification des poudres fines est plus grande que celles des poudres grossières. Ainsi la vitesse est multipliée par 10 si la taille des particules est divisée par 2. Pour réduire le grossissement structural du au mouvement des joints de grains deux approches sont utilisées :

La première tient compte du fait que le processus élimine les petits grains au dépend des gros et recommande d'utiliser des poudres dont les particules ont des dimensions sensiblement homogènes.

Le deuxième tient compte du fait que le processus met en jeu les joints des grains et recommande d'utiliser des additifs de frittages qui tendent à une ségrégation préférentielle en des positions de basse énergie près des joints de grains.

Grâce à l'emploi des poudres fines et à la taille des grains uniforme et grâce à l'emploi des additifs soit pour limiter le mouvement des joints soit pour permettre un trajet de diffusion plus rapide dans une phase de liaison liquide, de nombreux systèmes céramiques peuvent être frittés avec succès et de façon fiable [13].

IV.4 - Nature de l'activation et de la régulation du frittage

Ces deux principaux facteurs sont à considérer :

- ✦ En diminuant la granulométrie (r petit)
- ✦ En jouant sur le coefficient de diffusion et sur l'énergie de surface des grains.

Pour réguler le frittage, il faut limiter la croissance des grains au cours de la cristallisation.

L'emploi d'une granulométrie convenable permet d'améliorer la vitesse de frittage en deux points : la densité sur cru plus élevée et le nombre de points de contact entre grains plus élevé.

Le maximum de tassement pour un compact est constitué de 25,95% de vides obtenus sans pression. Pour assurer un bon contact entre les grains, il faut utiliser 30 à 40 parties en grains fins pour 60 à 70 parties de grains grossiers. Le rayon des fins doit être de $1/10$ à $1/15$ de celui des gros. Il est plus pratique d'utiliser des grains sphériques pour augmenter la surface de contact mais il existe d'autres formes ayant leurs propres avantages. Les grains présentant des arêtes sont beaucoup plus recommandés dans le frittage en phase vitreuse.

Dans d'autre cas, il est plus intéressant d'utiliser des additifs de frittage [3, 14].

V - Additifs de frittage (les dopants)

Les dopants sont introduits pour influencer les dernières étapes de frittage afin de modifier la croissance de grain et les vitesses de frittage par effet sur les vitesses de diffusion des différentes espèces dans le système. Leur présence conduit éventuellement à la formation d'une phase liquide qui améliore le transfert de matière et permet l'activation de la densification [1 ,2].

V.1 - Classification

Ils sont généralement groupés en 2 classes

a) ceux qui forment une deuxième phase à la frontière du grain (si la limite de solubilité du solide est dépassée)

b) ceux qui entrent dans la solution solide dans le solide polycristallin.

Comme deuxième phase, un additif peut fournir un chemin de diffusion élevé pour le transport de matière. Un additif peut également exister en tant que deuxième particules discrètes de phase qui empêchent la migration de frontière de grain en goupillant [11].

V.2 - Effet des additifs de frittage (dopants) en solution solide

L'additif peut influencer les facteurs cinétiques et thermodynamiques dans le frittage. La ségrégation de ce dernier peut altérer la structure et la composition des surfaces et interfaces de diffusion. L'effet donc des dopants sur la croissance des grains est la modification des énergies d'interfaces dû à leur présence dans le réseau cristallin. Si on considère un simple modèle de grains sphériques ayant une énergie volumique unitaire G_v et une énergie d'interface γ , on peut définir la quantité d'énergie E à minimiser par la relation suivante [15, 16] :

$$E(r) = 4\pi r^2 \gamma + 4 / 3\pi r^3 G_v \quad \{2\}$$

En minimisant cette énergie en fonction du rayon on détermine comme rayon optimal r^* .

$$r^* = \frac{2\gamma}{G_v} \quad \{3\}$$

Cette multiplicité de fonctions est la raison majeure pour laquelle la compréhension du rôle des additifs est resté difficile

V.3 - Choix des additifs

Pour choisir un additif certaines règles doivent être respectées [17]

1. Sélectionner l'additif avec un rayon ionique semblable à celui du solide (host) pour aider la formation d'une solution solide et le rendre plus efficace.
2. L'additif doit être une espèce relativement volatil pour s'assurer que la distribution est bien effectuée pendant le frittage. Son unité de valence doit être différente du solide pour affecter la concentration de défaut mais donner la solubilité raisonnable.

VI – Porosité des compacts céramiques

Après frittage différentes microstructures peuvent être obtenues. Elles conditionnent les propriétés du matériau.

La nature de la porosité ouverte ou fermée est un paramètre important. En moyenne, au dessus d'une densité relative de 0,92, la porosité est totalement constituée de pores isolés de l'extérieur, donc inaccessibles par un liquide ou un gaz [18].

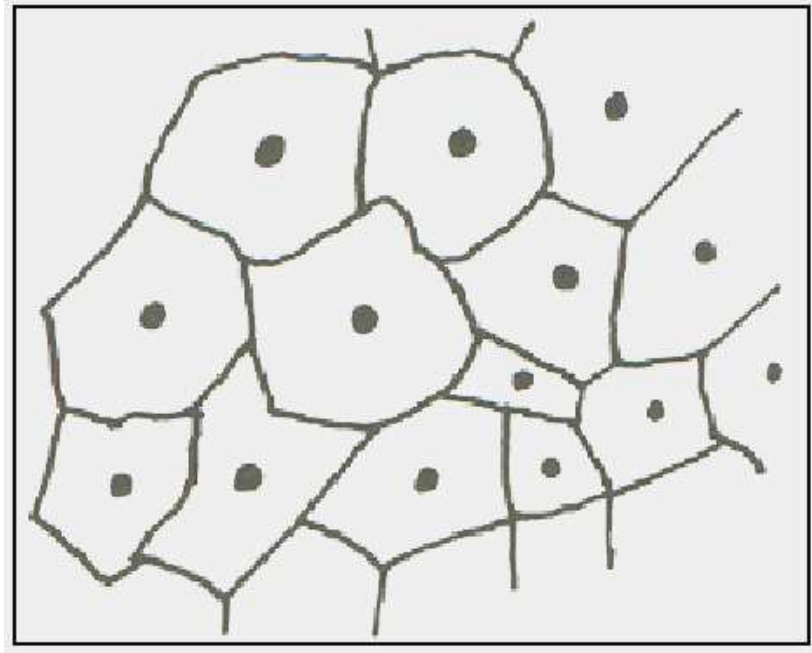


Fig.III.9 : Type de pores isolés dû à une croissance de grain anormale (exagérée)

La structure de pore du produit cru a une grande influence sur celle du produit ayant subi un traitement thermique [19]. Il existe deux catégories de pores :

- pores isolés comme celui illustré en figure III.9. Ce type de pores est difficile à éliminer parce que la diffusion dans le réseau est faible.
- pores attachés aux frontières de grain qui peuvent être éliminés plus facilement à cause de la diffusion rapide des atomes dans le pore.

Ces pores attachés aux frontières de grains sont nécessaires pour deux raisons :

- ➡ la première : ils sont plus faciles à éliminer par diffusion de frontière de grain rapide.
- ➡ la deuxième : ils sont aussi aptes pour empêcher la croissance de grain en goupillant la frontière de grain. [6]

VII- Microstructure

La structure interne des matériaux est composée de grains ou de particules de taille microscopiques, dotés d'une morphologie déterminée qui constitue la microstructure. « Terme qui désigne l'arrangement interne d'un composant solide ou d'un objet selon R.J. Book ».

Cependant pour comprendre le comportement des matériaux, il faut établir la liaison entre les phénomènes qui se déroulent à l'échelle microscopique et submicroscopique et les propriétés du matériau. Cette liaison se fait à travers neuf ordres de grandeurs, soit du nanomètre (10^{-9} m) au mètre.

Les matériaux se distinguent entre eux selon trois classes :

- ✓ Les métaux et leurs alliages
- ✓ Les polymères organiques
- ✓ Les céramiques

Le classement se fait suivant leur composition, leur microstructure, ou leurs propriétés, mais un nombre important de propriétés chimiques, mécaniques des matériaux dépendant de cette microstructure. Celle ci dépend à son tour de la composition et de l'organisation atomique ou moléculaire. Toute évolution de la microstructure intervenant en cours de service entraîne aussi une modification des propriétés.

Un de l'objectif de la science des matériaux est de connaître la variation des propriétés en fonction des modifications de la microstructure et de mettre en évidence les phénomènes responsables de ces modifications. Le paramètre moteur de ces modifications est la différence d'enthalpie libre entre la phase en transformation et la phase en formation. Toute transformation de phase met enjeu une réorganisation des atomes ou des molécules et c'est la mobilité de ces derniers à l'état liquide et à l'état solide qui est l'origine de la formation de la microstructure [4, 20].

VII.1 - Caractéristiques micro structurales

Elles sont au nombre de quatre dont chacune a une influence sur les propriétés finales du matériau : [4]

- Grains cristallins de la structure (0,5 – 50µm)
- Porosité constituant des points de faiblesse mécanique
- Phase de liaison entre les grains cristallins.
- Interface située entre les trois éléments structuraux

VII.2 - Microstructure obtenue après frittage

La microstructure des matériaux obtenue après frittage est en grande partie conditionnée par la granulométrie des poudres et par leur traitement. Elle se compose des différentes phases de forme, de taille et de distribution variable. Les phases se différencient les unes des autres par leur structure cristalline, semi cristalline ou amorphe. Les microstructures ainsi formées dépendent non seulement de la composition ou de la structure chimique du matériau mais aussi de l'existence de gradient de température lors de la transformation. Ces dernières sont également influencées par l'énergie nécessaire à la création des interfaces nouvelles.

La plus part des microstructures qui se forment lors de la solidification sont de nature cristalline [21].

Les matériaux obtenus par frittage (compactage de poudres) ne sont pratiquement jamais des matériaux en état d'équilibre thermodynamique. La structure finale du produit est en relation étroite avec la structure de la matière de départ ainsi qu'avec l'histoire thermique subie par le matériau durant sa transformation. [20, 22]

VII.3 - Principaux types de microstructures inter granulaires

La microstructure inter granulaire (figure III.10) peut évoluer depuis le matériau biphasé jusqu'au matériau complètement homogène et dépend

du type d'additif utilisé. Pour cela plusieurs variantes pour la microstructure du joint de grains et des interfaces peuvent être observées [23] :

- Joint présentant une ségrégation
- Film vitreux
- Film cristallin (Phase vitreuse, Phase cristalline)

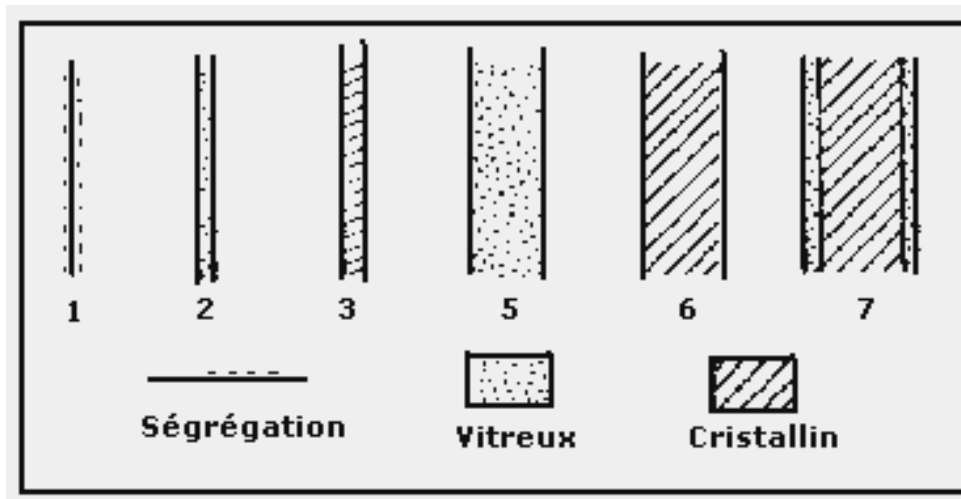


Fig.III.10 : Divers types de microstructures inter granulaires

Références bibliographiques

- [1] CIZERON .G Le frittage .Industrie céramique N°611 1968, p.713-729
- [2] HAUSSANNE .J M Les matériaux sol gel et organométalliques pour couches minces, Paris Septima, 1993, P. 177
- [3] RANDHALL M. GERMAN, Sintering theory and practice , John Wiley and Sons , Inc.New York 1996 p.209 ,213
- [4] R.G.BROOK, Matériaux présents et futur (frittage et microstructure des céramiques) C^p Rhône – Poulène , Edition M.Gaulier, Paris 1990 p.115 – 133
- [5] Philippe Boch, Matériaux et processus céramiques. Hermes Sciences Europe Ltd, 2001 p. 89 –90

- [6] WILLIAM E. LEE and W. MARK RAINFORTH, Ceramic Microstructures "Properties control by processing" and Hall, First edition 1994, p. (35 –37) ,(36-38),(39 – 43)
- [7] EXNER, H.E, Rev. Powder Metall. And Phys. Ceram.,1979 , p.1.
- [8] J. PEYSSOU, Ind.Ceram.,661 1973,p.(255 – 261),(377-383)
- [9] J. BERNACHE : Le frittage en phase solide, formation continue, CEMACO. 1988, P.25
- [10] J. TULEFF, Ind. Ceram., 609 / 610, 1968 p.636 - 643
- [11] M.N.RAHMAN ceramic processing and sintering , Marcel Dekker, Inc , 1995 p. (452 – 453) (637 – 641)
- [12] W .D.KENGERY, H.K. BOWEN and D.R UHLMANN , Introduction to ceramics 2nd edition . Wiley , New York, 1976
- [13] R.J. BROOK, Matériaux présents et futurs édition M Gautier Rhône Poulenc). 1990 p.115- 133
- [14] CIZERON .G Le frittage. Industrie céramique 1968, 1971, 1972, 1973
- [15] S. BAIK , D.E.FOWLER, J.M .BLAKELY, R. RAJ , segregation of Mg to (00001) surface of doped sapphire, J. Am. Ceram, soc., 68 [5] 1985 p.281 –286
- [16] S. BAIK, C.L WHITE, Anisotropic Calcium segregation to the surfaces of Al₂O₃ J. Am. Ceram, soc., 70 [9] 1987 p.682 – 688.
- [17] R. J. BROOK, Proc. Br. Ceram. Soc., 32 (1982) p. 7
- [18] BERNACHE ASSOLANT.TITRE Industrie céramique N° 833 6/ 93
- [19] ONODA, G.Y, Green body characteristics and their relationship to finished microstructure, in ceramic microstructures 76, (eds R. M. Fulrath and .J. A. Pask), Westview Press, Boulder, Co., 1977 .p.163- 83
- [20] WILFRIED KURZ, JEAN P. MERCIER, GERALD ZAMBILLI, Traité des matériaux, introduction à la science des matériaux , deuxième édition, presses polytechniques et universitaires romandes ,1995 p. 2, 185.

- [21] JEAN P. MERCIER, GERALD ZAMBILLI, WILFRIED KURZ Traité des matériaux, introduction à la science des matériaux , troisième édition, presses polytechniques et universitaires romandes, 1999 p. 273 – 291
- [22] TOSHIO KIMURA, SHUSUKE INADA, TAKASHI YAMAGUCHI, Microstructure development in SnO₂ with and without additives, Journal of materials sciences 24, 1989, 220 – 226
- [23] JEAN LOUIS CHERMANT, Caractérisation des poudres céramiques, Edition Hermes 1992, p. 220 - 223

PARTIE II

Expérimentation

Objectif du travail

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des poudres SnO_2 .

Chapitre V : Comportement au frittage des poudres SnO_2 contenant le Fe_2O_3

Chapitre VI : Rôle du fer sur la stabilité de surface de SnO_2

Chapitre VII : Préparation des couches minces de SnO_2

Objectif du travail

Dans la technologie de pointe, les substrats métalliques subissent des contraintes de plus en plus sévères tant du point de vue de la corrosion, que des sollicitations mécaniques. A basses températures les traitements de surfaces conventionnels donnent une couche protectrice dont l'accrochage est le plus souvent mécanique. Pour supprimer les pores indésirables face aux milieux corrosifs, il faut augmenter l'épaisseur du revêtement mais son adhésion diminue. Ces revêtements ne sont donc pas adaptés lorsqu'on recherche à la fois inertie chimique élevée et de bonnes propriétés mécaniques.

De nos jours les revêtements céramiques offrent ces caractéristiques autorisant l'utilisation des matériaux métalliques à de plus hautes températures ou des fins plus nobles.

Pour ce type de produits notre principal intérêt est basé sur la synthèse de poudre SnO_2 par précipitation en milieu aqueux. Le travail présenté dans notre recherche s'inscrit dans la compréhension de nouvelles voies d'élaboration de matériaux nano structurés. Il a été principalement orienté dans la direction de la préparation des poudres divisées non agglomérées pour un matériau bien déterminé qui est le dioxyde d'étain. La nécessité de disposer d'un tel type de poudre se manifeste au niveau de la maîtrise l'optimisation de ces principales propriétés et son application dans des domaines assez diversifiés à titre d'exemple l'industrie céramique, l'industrie du verre etc... Jusqu'à présent toutes les études qui ont été effectuées pour l'obtention du tin dioxyde ce sont portées sur la réaction de l'acide nitrique à chaud sur l'étain, ou en faisant réagir une solution d'ammoniac sur le chlorure d'étain. Des études plus poussées nous ont emmené à considérer et adapter une nouvelle méthode basée sur la réaction d'un acide plus oxydant tel est dans notre cas l'acide perchlorique ceci pour des raisons bien déterminées. D'une part après avoir considéré que la mobilité de l'ion chlorite n'a pas beaucoup de différence avec celle de l'ion perchlorate. D'autre part pour des

raisons de qualité de poudre (pureté), de morphologie de structure et rendement très élevé.

La combinaison de l'étain avec tous les éléments de type acide donne des solutions colloïdales ce qui nous laisse supposer que les substances obtenues ne sont pas assez homogènes d'où la nécessité d'un choix adéquat de méthode de préparation. Ceci nous a incité de considérer la voie « chimique qu'est la précipitation ». Méthode assez simple ne demandant pas un grand investissement. Par ailleurs fournies des poudres qui se caractérisent par une finesse de grains, une surface spécifique, une activité de frittage élevées.

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des poudres *SnO₂*

I. Introduction

Le dioxyde d'étain a connu des applications assez diversifiées ces dernières années dans les différents domaines technologiques. La préparation des matériaux poly cristallins a été intensivement étudiée et plusieurs méthodes ont été proposées en synthétisant le dioxyde pur [1, 2, 3, 4].

Parmi les méthodes de préparations classiques : la précipitation de dioxyde hydraté d'étain des solutions de Sn⁴⁺ par l'addition de l'ammoniac (NH₄OH) [4]. Action de l'acide nitrique à 68% sur de l'étain métallique. Les poudres étant obtenues à partir de ces itinéraires chimiques, sont difficiles à contrôler en taille en grain ,et les contraintes résiduelles dans le réseau du cristal dépendent fortement du temps de vieillissement en solution [1]. Les poudres obtenues sont assez polluées. Une méthode plus ordinaire a été adaptée. Cette dernière consiste à faire réagir dans un premier temps une solution d'acide perchlorique concentrée à 70% et une deuxième à 50%. Les précipités obtenus sont de nature amorphe, de forme β stannique en faisant subir différents temps de vieillissement à ces derniers variant de 0 semaine, 1 semaine et 4 semaines. Après filtration et calcination des filtrats, les poudres obtenues sont entièrement cristallisées. Plus le temps de repos est grand, plus la cristallisation est rapide.

L'utilité de cette méthode est l'obtention d'un produit pur, bien cristallisé et de meilleur rendement.

Il y a 40 ans que Pechiney avait proposé un itinéraire pour limiter l'addition des minéraux non anioniques et éviter une cristallisation lente des particules [5].

Les caractéristiques morphologiques, physiques et chimiques sont présentées et discutées dans ce chapitre

II - Matériels et Méthodes

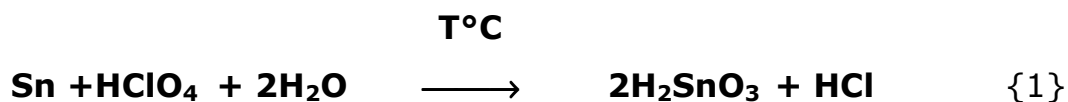
II.1- Méthodes de préparation classique de la poudre SnO₂

➡ Le premier procédé consiste à précipiter une solution aqueuse de Sn⁴⁺ obtenue par dissolution de SnCl₄ avec ajout progressif d'une certaine quantité d'eau plus une solution d'ammoniac à 28%, de densité variant entre 0,892 – 0,898 g/cm³. Un ajustement jusqu'à une certaine valeur du PH (PH < 1,5) a été effectué par ajout graduel d'acide chlorhydrique. Pour neutraliser le PH, la solution ammoniacale a été ajoutée goutte à goutte. Après un chauffage d'une heure à la température de 80°C suivi de refroidissement, la solution a été filtrée lavée et séchée à 110°C.

➡ le deuxième procédé consiste à faire réagir l'acide nitrique concentré à 68% sur l'étain métallique. Le mélange est chauffé jusqu'à la dissolution complète de l'étain. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée ou avec une solution alcoolique puis séché.

➡ le troisième procédé (procédé nouveau) qui fait l'objet de notre recherche consiste à attaquer l'étain métallique par action de solution aqueuse et concentrée d'acide perchlorique à 70 et 50% en masse de densité 1,67g/cm³. Cette attaque conduit à la formation d'un précipité stable de SnO₂.nH₂O qui cristallise dans la forme quadratique β [7, 8, 9].

Le processus se déroule selon la réaction suivante :



Pour l'obtention du premier type de précipité la réaction est portée sur le mélange de 5g d'étain avec 36ml d'acide perchlorique à 70%.

Le deuxième type de précipité est obtenu par mélange de 5g d'étain avec 50ml d'acide perchlorique à 50%.

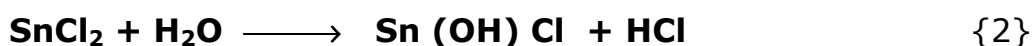
Les mélanges des deux solutions acide étain sont portés à ébullition jusqu'à la température 210°C – 230°C pendant une durée de 15 à 20

minutes dans les conditions normales. Dans un premier temps on obtient une solution transparente. Après une fusion totale de l'étain et après quelques minutes la solution devient jaune, puis blanc laiteux ce qui indique la fin de la réaction avec obtention du précipité de forme β stannique.

Certains précipités obtenus ont subis un vieillissement de une semaine (V=1S) et quatre semaines (V=4S) directement dans la solution mère à une température ambiante et pression atmosphérique normale. Les produits filtrés contenaient encore une certaine quantité du liquide de cette solution. Ces produits ont été lavés encore à l'eau distillée puis avec une solution alcoolique, filtrés de nouveau à travers un filtre à verre fritté, et séchés. Après un séchage de 3 à 4 heures à 180°C dans une étuve classique de laboratoire, les produits sont broyés, calcinés aux températures de 500, 700 et 900°C avec des rampes de 2,5°C/ minutes pendant 2 heures.

II.2 - Principaux mécanismes de réactions [10]

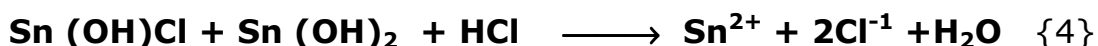
➤ Réaction d'hydrolyse



Produit d'hydrolyse



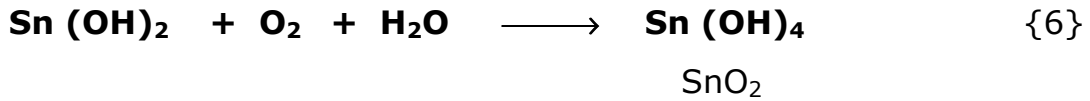
Acide stanneux



➤ Réaction principale

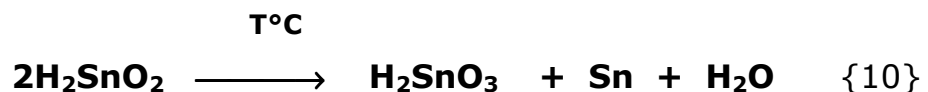
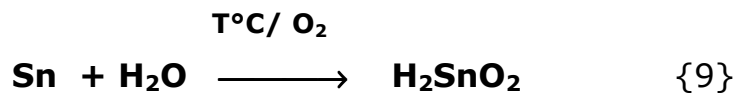
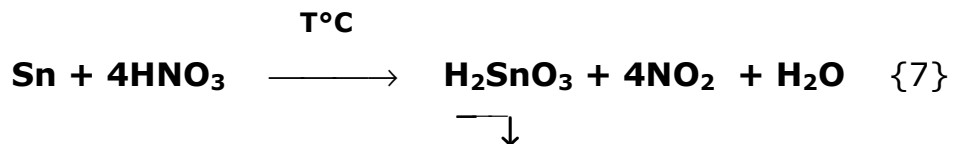


➤ **Réaction secondaire**

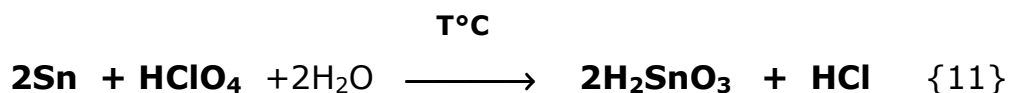


Sn (OH)₂ s'oxyde par l'oxygène dissout dans la solution en présence de NH₄OH ou bien s'oxyde en contact de l'air

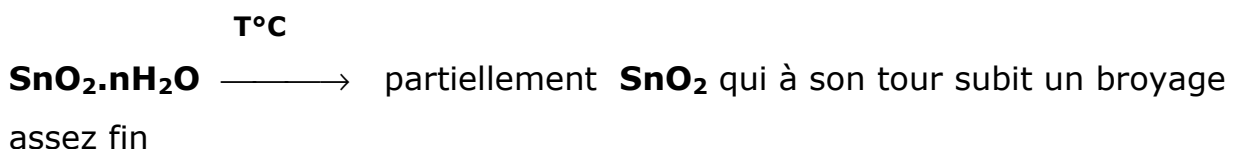
⇒ **Attaque de l'étain par l'acide nitrique**



⇒ **Attaque de l'étain par l'acide perchlorique**



La calcination conduit à la réaction suivante



III. Poudre SnO₂ élaborée à base de SnCl₂

III.1- Caractérisation physico-chimiques

Quatre types de poudres ont été caractérisées

- poudre non calcinée (pure)
- poudre calcinée à 150°C
- poudre calcinée à 450°C
- poudre calcinée à 800°C

III.2 - Analyse par diffraction RX

L'analyse par diffraction de rayon X effectuée à l'aide d'un diffractomètre INEL CPS 120 équipé d'un détecteur de courbe 120° fonctionnant avec un rayonnement K α_1 de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les diffractogrammes des poudres calcinées à des températures de 150 , 450 et 800°C , élaborées à partir de SnCl₂ et de la solution ammoniacale sont représentés sur la figure IV.1

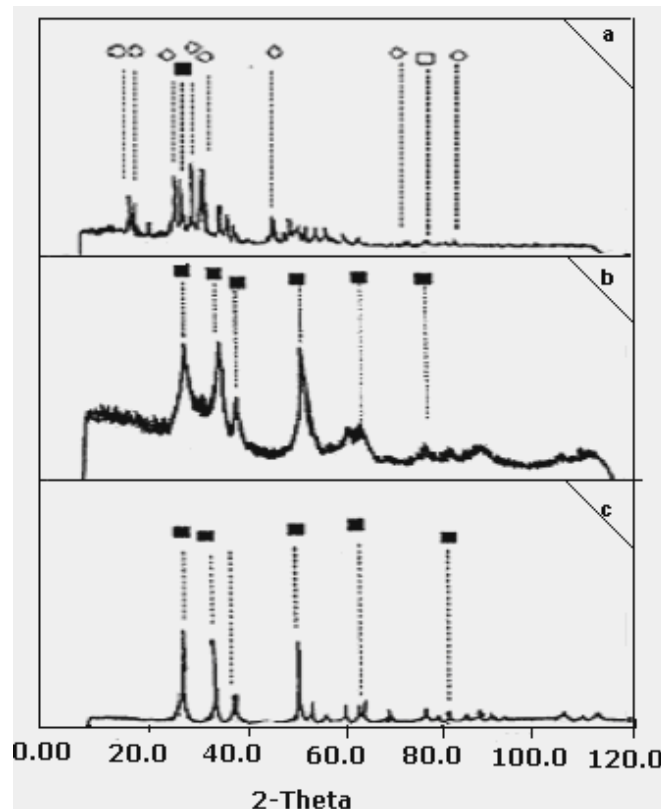


Fig.IV.1 : Diagramme de diffraction des rayons X des poudres SnO₂ élaborées à partir de SnCl₂ et calcinées à : {a} 150°C – {b} 450°C – {c} 800°C

- **Poudre non calcinée pure**, on constate que les raies de diffraction ne sont pas très nettes et se confondaient avec le bruit de fond. Ceci est dû d'une part à la non cristallisation parfaite de la poudre sous forme de SnO₂ et l'apparition de plusieurs autres phases qui sont dans les proportions suivantes : 42,30% d'hydroromarchite Sn₃O₂(OH)₂ , 23,08% de Sn₃O₄ , 7,69% de SnO , 7,69% de SnO₂ , 3,85% de Sn et 15,38% de phases inconnues. (Spectre poudre pure Voir Annexe)
- **Poudre calcinée à 150°C**, les raies de diffraction deviennent plus nettes avec l'augmentation de la température de calcination car la poudre commence à se cristalliser d'avantage. Les mêmes phases sont présentes à l'exception de l'absence de Sn qui s'est oxydé en donnant une de ces phases avec des teneurs un peu plus élevées : 47,62% d'hydroromarchite Sn₃O₂(OH)₂, 23,80% de Sn₃O₄, 9,52% de SnO , 9,52% de SnO₂ , et une quantité de phase inconnue de 9,52% moins élevée que les précédentes.
- **Poudre calcinée à 450°C**, les raies de diffraction sont moins intenses, plus larges et appartiennent en majorité à du SnO₂.
- **Poudre calcinée à 800°C**, les raies sont moins larges , moins intenses appartiennent toutes à du SnO₂, la poudre est plus ou moins cristallisée à l'exception de quelques traces de SnO qui non oxydé vu que la température de calcination reste toujours insuffisante pour atteindre l'oxydation totale.

III.3- Détermination des tailles de cristallites

La taille de cristallite a été déterminée à partir de l'équation de Scherrer [11] pour les raies (110) et (101) et (211) SnO₂. La largeur des pics correspondant sur les diagrammes de diffraction a été corrigée de l'élargissement propre de l'appareillage utilisé

$$D_{XRD} = \frac{0,9 \lambda}{b_s^2 \cos \theta} \quad \{12\}$$

Où b_s - angle de la mi-largeur à (110), (101), (211)

θ - angle de Bragg

Tab.IV.1 : Distances Bragg $d_{(hkl)}$ et taille des cristallites D_{XRD} pour les poudres non calcinées et calcinées

Températures calcination (°C)	Fwhm (rad)	D_{XRD} 110 (nm)	Fwhm (rad)	D_{XRD} 101 (nm)	Fwhm (rad)	D_{XRD} 111 (nm)	Fwhm (rad)	D_{XRD} 211 (nm)
Non calcinée	0,00421	32,92	----	----	0,00672	20,60	----	----
150	0,00455	30,49	----	----	0,00615	22,53	----	----
450	0,01052	13,17	0,01039	13,35	----	----	0,01043	13,30
800	0,00702	19,75	0,00729	19,02	----	----	0,00785	17,66

Quelque soit le plan d'orientation, la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la valeur de la largeur de la raie. Les valeurs de tailles des cristallites D_{XRD} des poudres non calcinées et celles calcinées à de faibles températures (150°C) sont presque identiques dans le même plan. Le cas contraire est observé dans les autres plans où les grains présentent ainsi une morphologie totalement différente avec une forme non sphérique.

Pour les poudres calcinées à 450 et 800°C les différences entre les valeurs de D_{XRD} sont à peine significatives sur l'ensemble de lignes de diffraction. Par conséquent, cette différence reste négligeable et l'élargissement

maximal est principalement dû à l'effet de taille. puisque la D_{XRD} (110), (101) et (211) sont assez semblables, il n'y a aucune anisotropie morphologique vraiment marquée et nous considérerons les poudres comme faites de grains isotropes avec une forme sphérique.

Le diffractogramme (figure IV.1) de la poudre calcinée à 450°C {b} présente des raies bien distinctes entre elles indiquant les phases amorphes et les phases cristallines. De ce fait la largeur de ces raies démontre bien que les poudres ne sont pas tout à fait cristallisées ce qui entraîne des tailles de cristallites assez petites, mais avec l'élévation de la température les poudres se cristallisent de plus en plus donnant lieu à des raies plus effilées {c}.

III.4- Détermination de la surface spécifique, D_{BET} et $\ln D_{BET}$

La surface spécifique d'une poudre permet de préciser sa finesse ainsi que sa réactivité ou son aptitude au frittage.

La surface spécifique SA des poudres SnO₂ a été évaluée à partir des données d'adsorption d'azote en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) (Micrometrics flow sorb 11 2300). Les poudres étaient dégazées à 200°C pendant 02 heures avant l'adsorption. La précision des résultats est de $\pm 3\%$. Par défaut de tout anisotropie dans la forme de la taille des grains, noté D_{BET} , dans les calculs le grain est considéré de forme sphérique.

La taille de grain équivalente D_{BET} est déterminée selon la relation : [12]

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad \{13\}$$

Où ρ : densité théorique de SnO₂ (g/ cm³)

S_{BET} : surface spécifique SA. (m² / g)

Tab.IV.2: Influence de la température de calcination sur la surface Spécifique SA et de la taille moyenne équivalentes D_{BET}

Température calcination (°C)	Taux d'adsorption	Taux de désorption	Masse de l'échantillon après désorption	Surface Spécifique SA (m ² / gr)	D_{BET} (nm)	ln D_{BET}
Non calciné	35,56	36,23	1,364	26,56	44,60	3,79
800	14,62	15,33	1,7134	8,947	91,76	4,52

Les poudres non calcinées présentent une surface spécifique SA trois fois plus élevée que celle calcinées à 800°C. Les valeurs de tailles équivalentes D_{BET} sont inversement proportionnelles à celles des surfaces spécifiques

III.5- Détermination de la densité apparente, de la densité relative et du volume moyen

Les mesures de densité de poudres sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre à hélium « accupyc 1330 Micrométric »

Tab.IV.3 : Influence de la température de calcination sur la densité des poudres non calcinées et calcinées

Température de calcination (°C)	Densité apparente (g/cm ³)	Densité Relative (%)	Volume moyen (cm ³)
Non calciné	5,0572	72,31	0,5133
800	7,3060	104,46	0,4360

Les valeurs de densité apparente de la poudre calcinée à 800°C sont plus élevées que celle de la valeur théorique (6,95g/cm³) ; cela est du à la combinaison de plusieurs phases qui se sont formées . La cristallisation n'a pas pu atteindre son stade complet et définitif ce qui est bien confirmé

dans l'analyse par diffraction RX où on observe les traces de ces éléments.

III.6- Détermination de la taille moyenne des grains (D_{SEM})

La taille des grains a été déterminée à partir de l'observation directe effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB (Hitachi S2500 fonctionnant à 30 kV). Pour l'analyse, un échantillon de poudre SnO₂ a été finement broyé et dispersé aux ultra sons dans l'acétone. Une goutte de la suspension diluée a été déposée sur le porte échantillon. Après évaporation l'observation de la morphologie de la poudre a été réalisée en électrons secondaires

➤ Poudre SnO₂ pure

L'observation des images par SEM démontre une taille moyenne fine qui a tendance à former des agglomérats.

➤ Poudre SnO₂ calcinée à 150°C

La taille moyenne calculée sur trois grains choisis arbitrairement est de 40nm.

➤ Poudre SnO₂ calcinée à 450°C

Les grains semblent être plus fins encore la taille moyenne calculée sur trois grains choisis arbitrairement est de 33 nm.

➤ Poudre SnO₂ calciné à 800°C

On observe un début de frittage qui s'annonce avec la formation de ponts entre les grains.

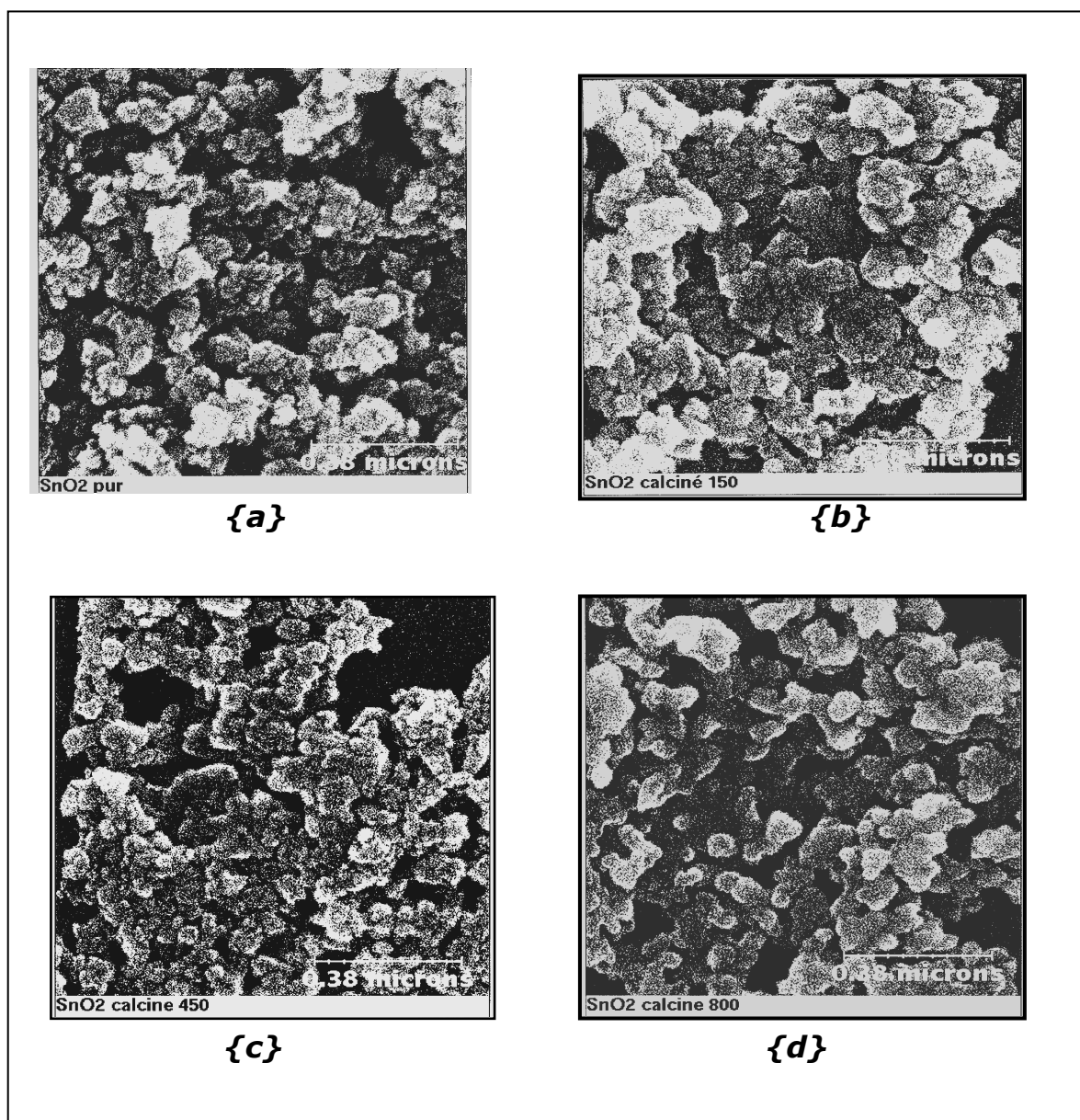


Fig.IV.2 : Scanning electron micrographes de poudre SnO₂

Images MEB: {a} pure, {b} calcinée à 150 °C , {c} calcinée à 450 °C, {d} à 800 °C

III.7- Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge (figure IV.3) a été effectuée en utilisant le spectromètre infrarouge PERKIN Elmer « spectrum one » avec une résolution de 4 cm⁻¹. L'appareil est étalonné à l'aide d'une pastille pressée de KBr. Pour l'observation des bandes d'absorption des échantillons de poudre, une autre pastille est préparée par mélange de la même quantité de KBr avec 1mg de l'échantillon à analyser.

L'analyse de la poudre non calcinée met en évidence trois principales bandes d'absorption des IR.

La bande observée au environ de

- ✓ 850 cm⁻¹ est attribuée à la vibration du chlore Cl⁻¹
- ✓ 1685 cm⁻¹ elle est due au mode d'inclinaison ν_2 de ligand liaison moléculaire,
- ✓ 3625 cm⁻¹ elle est attribuée au OH : étirement fondamental de la surface des groupes Sn – OH

Ces résultats sont bien en conformité avec ceux obtenus au MEB, car on observe bien que la poudre non calcinée présente des agglomérats de grains assez fins qui sont favorisés par le milieu encore pourvu de molécules d'eau.

D'une façon analogue les pics obtenus par diffraction RX démontrent bien que la phase majoritaire est constituée par l'hydroromarchite Sn₃O₂ (OH)₂. A peu près 47,62% de l'ensemble des pics obtenus appartiennent à cette dernière.

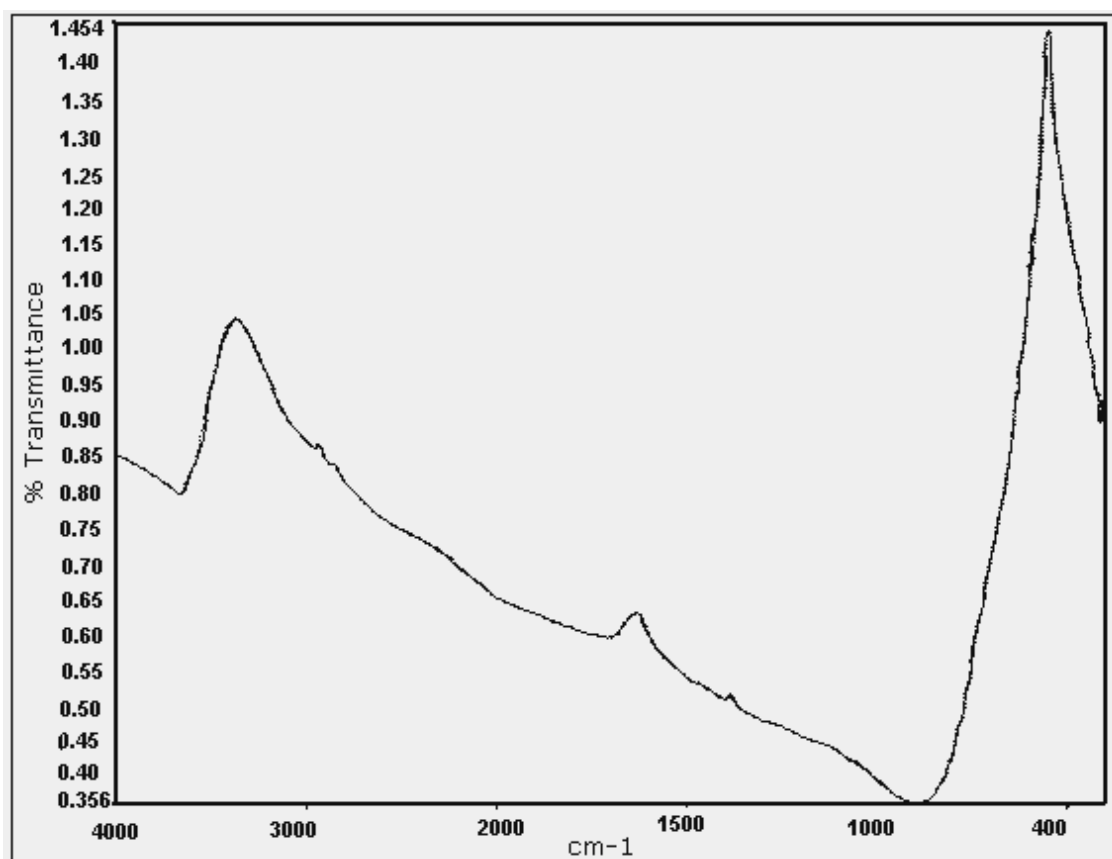


Fig.IV.3 : Spectre infrarouge de poudre SnO₂ pure élaborée à base de SnCl₂

III.8 - Analyses thermiques (ATD – ATG)

Les analyses thermiques différentielles et thermo - gravimétriques (ATD – ATG) ont été effectuées jusqu' à 600°C en utilisant un dispositif (Setsys Setaram) fonctionnant avec une vitesse de chauffage de 10°C / min sous une atmosphère sèche d'air. Ces techniques d'analyses permettent de définir la température d'élimination des liants et éventuellement les changements de phases du matériau afin de permettre la mise en place d'un programme adéquat de frittage.

L'analyse thermique différentielle nous fait observer un début de perte de masse enregistrée à la température de 90°C de l'ordre de 0,5% et est due à l'élimination de l'eau adsorbée physiquement et l'eau liée chimiquement [13] suivi de trois principaux effets exothermiques :

- ✓ 1^{er} accident exothermique présentant un maximum à la température 215°C du à une recristallisation suivi d'une décomposition de NH₄⁺ dans la poudre. Ce fait est confirmé par le spectre IR. Comme le montre les pics à 3170 et 1640 cm⁻¹ qui sont attribués à la vibration de valence de - NH et déformation - NH de l'ammoniac [14].
- ✓ 2^{ème} accident exothermique présentant un maximum à la température 350°C. Il se produit une oxydation du SnO en SnO₂.
- ✓ 3^{ème} accident exothermique présentant un maximum à la température 388°C. Ce dernier effet présente une allure plus effilée. Il y a une recristallisation avec petite variation de masse enregistrée d'après la dérivée.

L'oxydation du SnO en SnO₂ enregistre un gain de masse de 11.9%. Au alentour de 600°C s'achèvent toutes les réactions impliquant toute perte de poids.

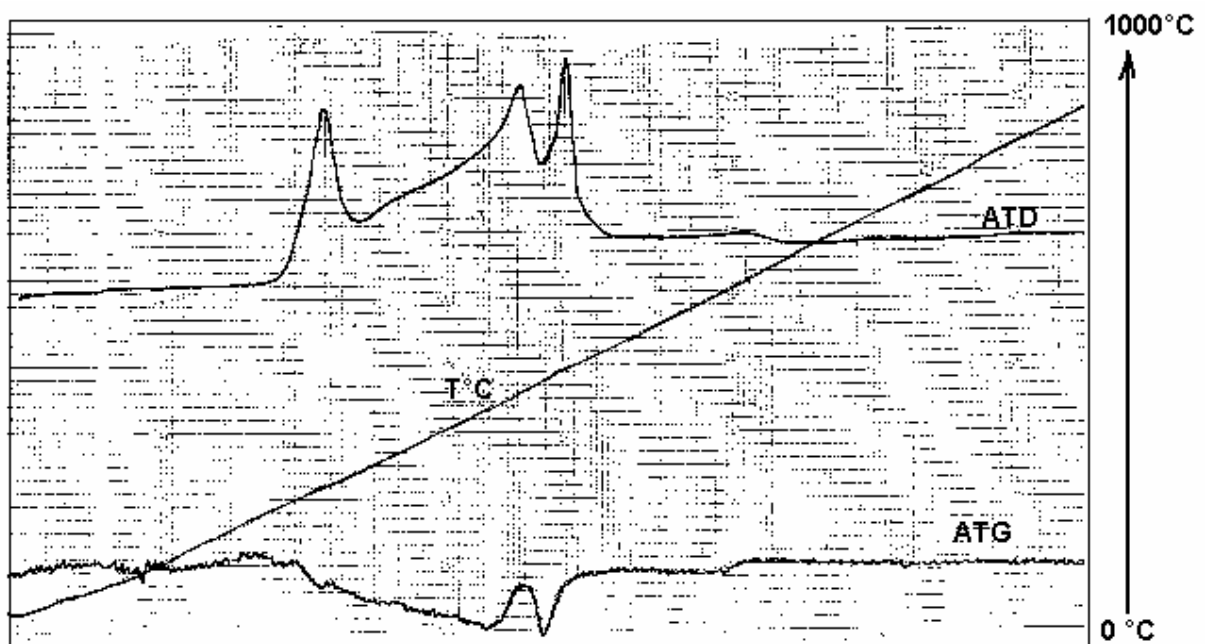


Fig.IV.4 Analyses ATD- ATG de poudre SnO₂ pure élaborée à base de SnCl₂

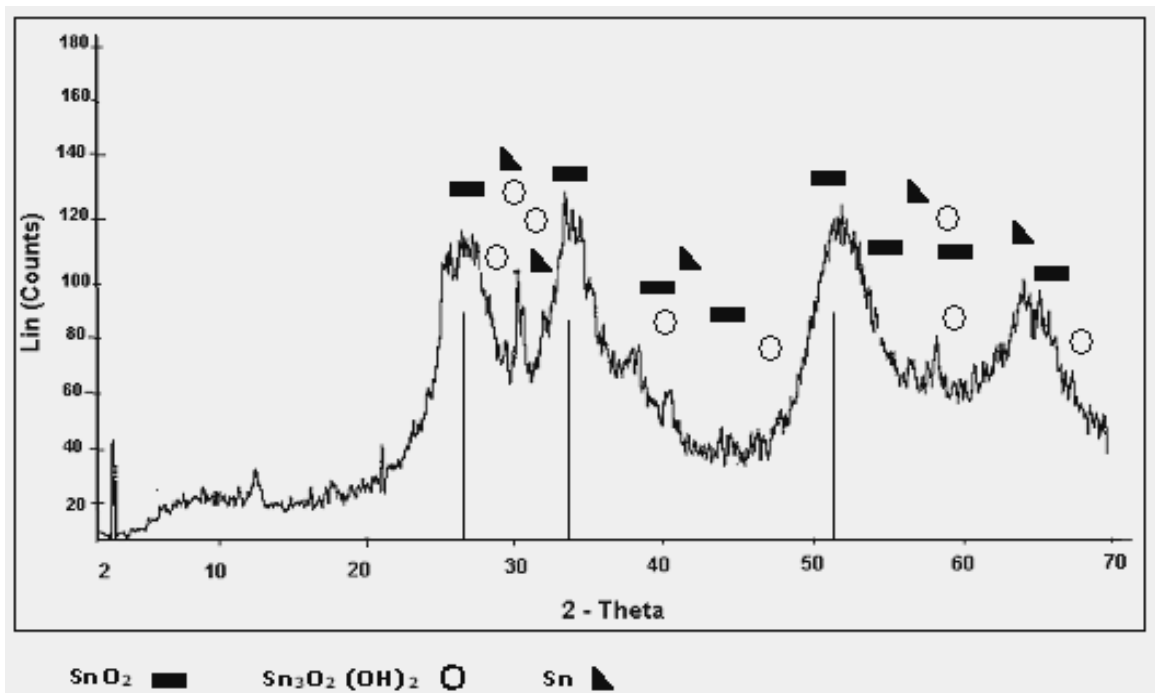
IV. Poudre SnO_2 élaborée à base d'acide nitrique

IV.1- Caractéristiques physico- chimiques

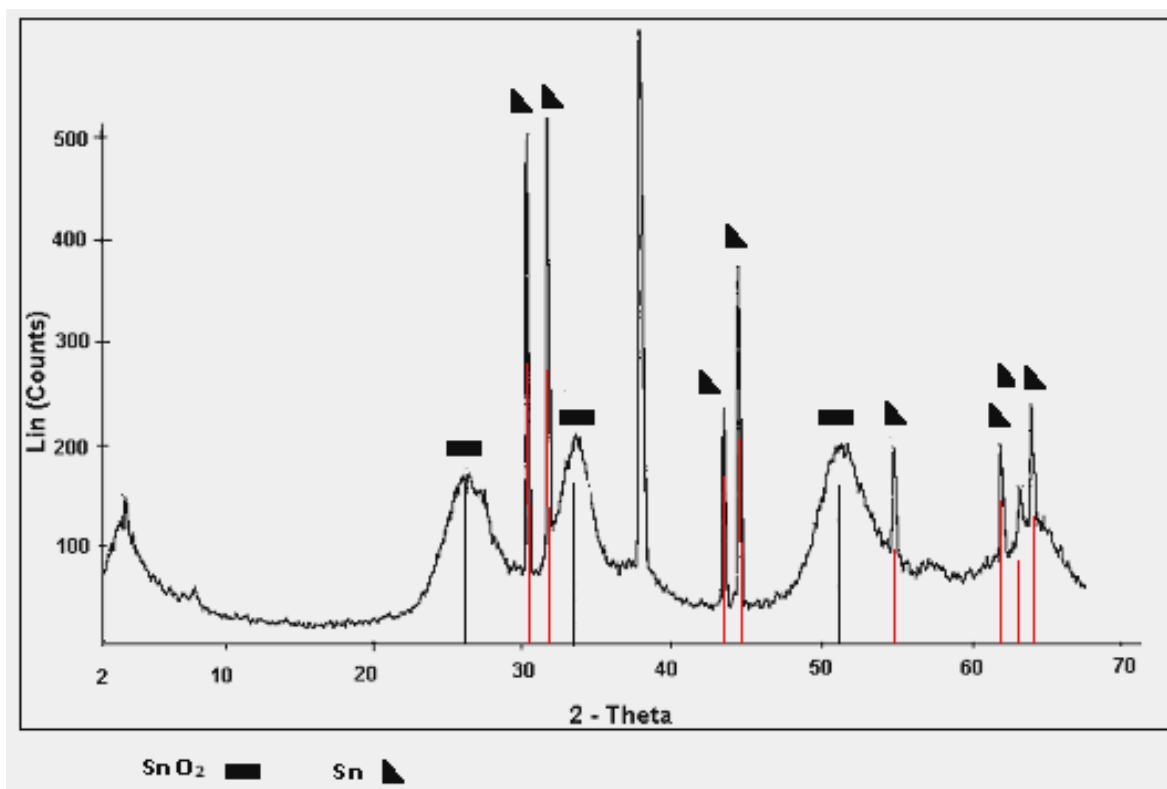
Les analyses sont portées sur des poudres dont les précipités ont subi des vieillissements de 0 semaine, une semaine et quatre semaines en solution mère.

IV.2 - Analyse par diffraction RX

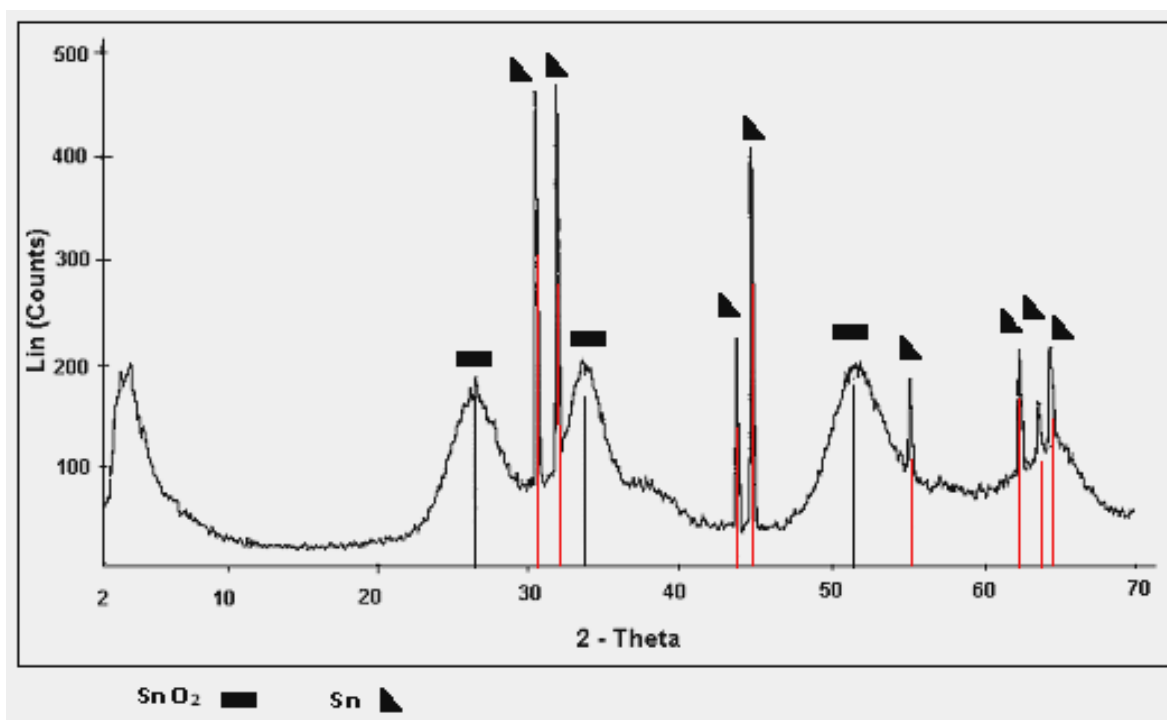
Les diffractogrammes des poudres obtenues sont présentés dans la figure IV.5. On constate d'après ces derniers que lors du vieillissement les raies appartenant au SnO_2 deviennent moins intenses avec des largeurs de pics assez grandes par rapport à celles du premier type de poudres obtenues à base de SnCl_2 . Ceci démontre que la présence de phase amorphe est assez importante. Une présence de trace de Sn qui n'a pas pu se solubiliser totalement et le produit SnO_2 obtenu est mal cristallisé.



{a}



{b}



{c}

Fig.IV.5 : Spectres de diffraction Rx de poudre SnO_2 pure élaborée à partir d'acide nitrique et vieilles à : {a} $V=0$ S, {b} $V=1$ S et {c} $V=4$ S

IV.3 -Détermination de la taille des cristallites

Les valeurs de tailles de cristallites obtenues avec les différentes poudres sont petites (Tableau IV.4). Après vieillissement, le changement de ces dernières est insignifiant. Ce cas est surtout observé dans toutes les poudres non calcinées (pures)

Tab.IV.4 : Variation de la taille des cristallites en fonction du vieillissement

Températures De Calcination	Temps Vieil.	d110 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 110 (nm)	d101 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)	d211 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)
Non calciné	V=0S	0,332	0,0046	3,11	0,264	0,0267	5,19	0,177	0,0347	3,99
Non calciné	V=1S	0,336	0,0552	2,51	0,264	0,0322	4,31	0,176	0,0507	2,73
Non calciné	V=4S	0,335	0,0527	2,63	0,266	0,0331	4,19	0,177	0,0532	2,61

IV.4 - Détermination de la densité apparente, de la densité relative et du volume moyen

Les valeurs de densités pour les différents temps de vieillissements sont illustrées dans le tableau IV.5. On observe selon ce dernier que les densités sont très faibles ce qui est du probablement à certaines traces de nitrate qui restent piégés dans les pores prohibant ainsi la densification des poudres.

Tab.IV.5 : Variation de la densité apparente, relative et du volume moyen en fonction du vieillissement

Echantillons non calcinés	Densité apparente (g/cm ³)	Densité Relative (%)	Volume moyen (cm ³)
V= 0S	3 ,3392	48,05	0,2678
V= 1S	4 ,3112	62,03	0,3778
V= 4S	4,4616	64,19	0,3366

IV.5- Détermination de la taille moyenne des Grains (D_{SEM})

L'observation des images par SEM démontre de gros agglomérats qui ont tendance à se désagréger pendant le vieillissement mais en conservant une taille assez importante. Ceci est dû à la non dissolution d'où réaction de complexation. Pour cela il est nécessaire de faire une dilution de la solution de HNO₃.

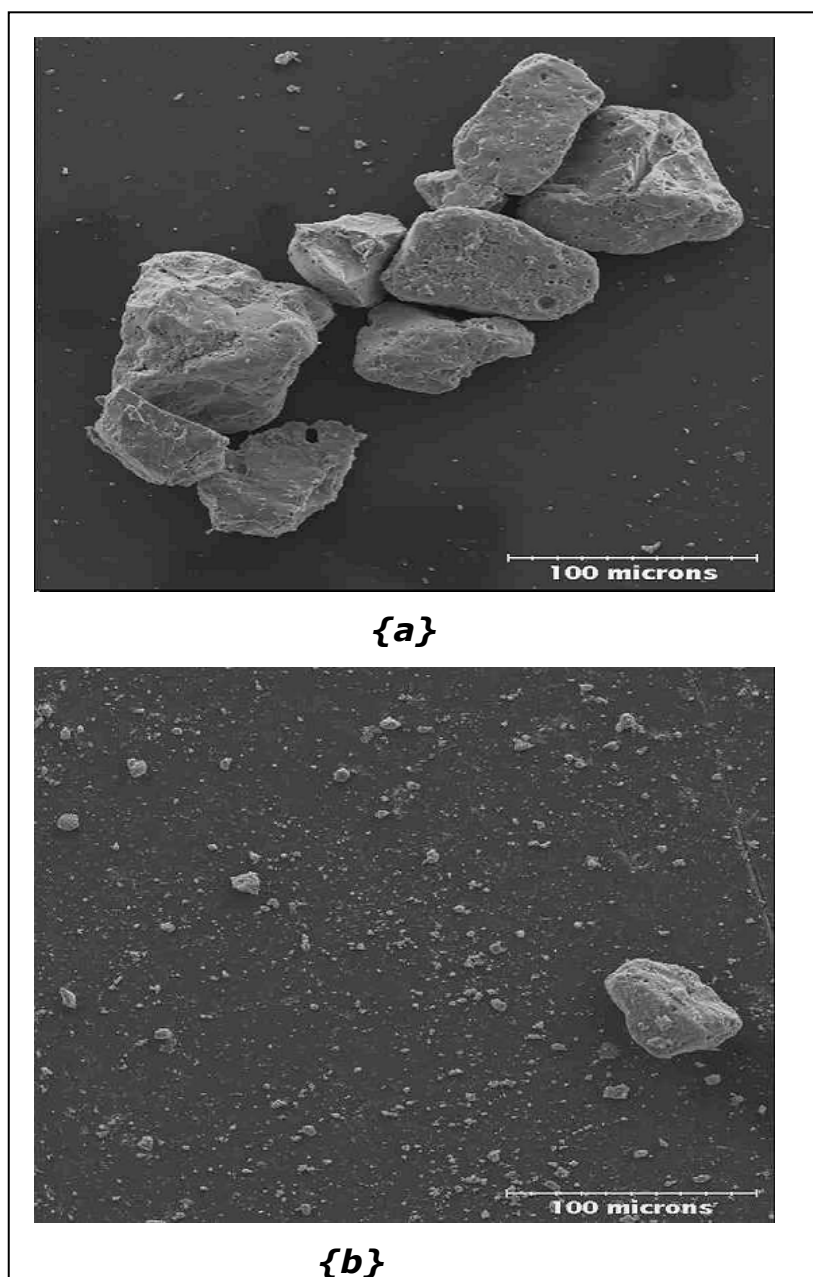


Fig.IV.6 : Scanning electron micrographes de poudre SnO₂ pure à partir d'acide nitrique et vieilles à : {a} V=1 S et {b} V=4 S

V- Poudre SnO₂ élaborée à base de solution Concentrée et diluée d'acide perchlorique à 70% (A70) et 50% (A50)

V.1- Poudres non calcinées

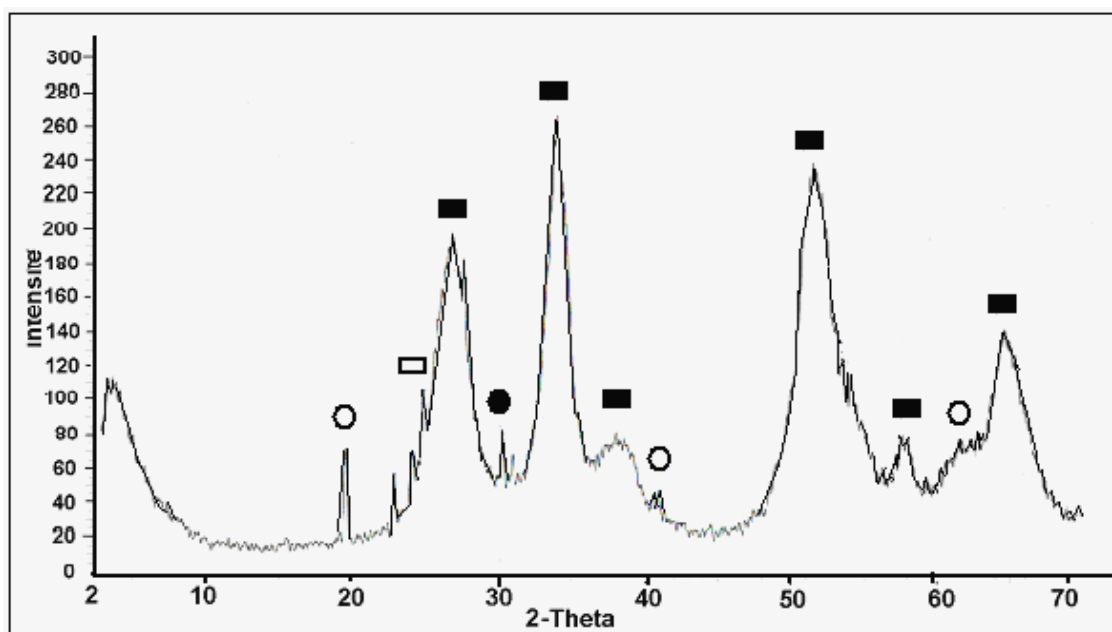
V.1.1 - Analyse par diffraction RX

Les figures IV.7 et IV.8 montrent le changement de structure observé par diffraction des rayons X au niveau des poudres non calcinées A70 et A50 avec des vieillissements (V=1S, V=4S). Les poudres sont principalement amorphes ou mal cristallisées.

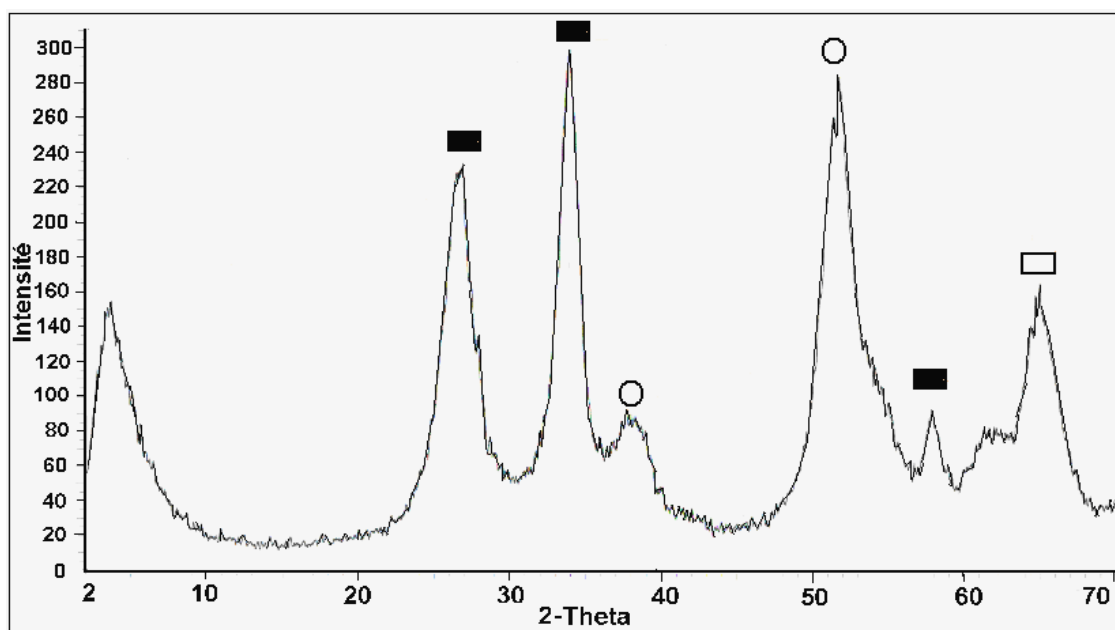
L'étude de la poudre A70 pour (V=1S) révèle la présence de 4 types de phases : SnO₂, SnO, Sn₃O₂(OH)₂ (l'hydroromarchite) et Sn₃O₄, apparentées à des pics assez larges qui caractérisent la présence de phase amorphe dans la structure avec une très faible phase cristallisée. Le même cas est observé pour les échantillons avec le vieillissement V=4S.

L'étude de la poudre à 50% ne révèle aucune autre phase secondaire la seule phase présente est le SnO₂. Les pics sont un peu plus larges car le produit n'est pas totalement cristallisé. Ceci est valable pour les deux types de vieillissements.

Le vieillissement diminue les largeurs de pics des deux types de poudres et augmente légèrement la taille des cristallites.



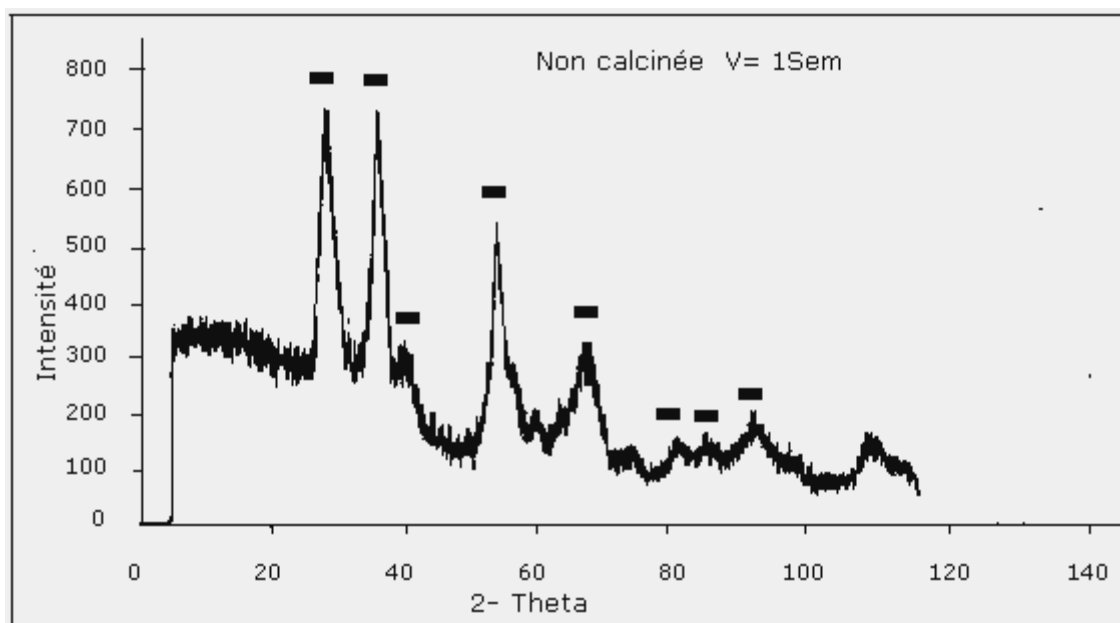
{a}



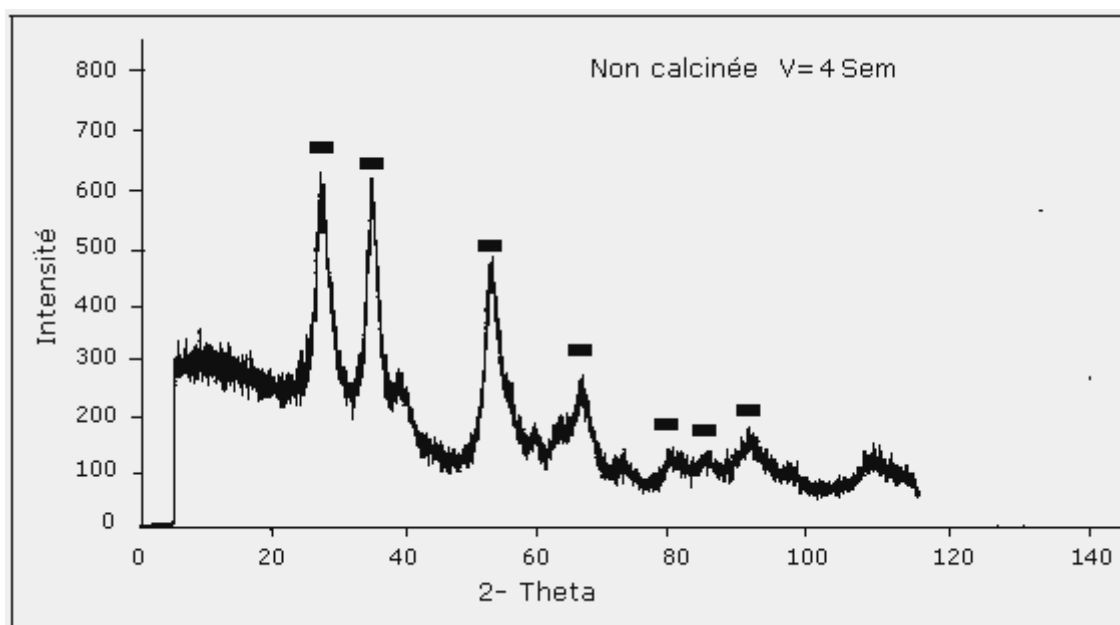
{b}

Légende: ■ SnO_2 ○ $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ ● SnO □ Sn_3O_4

Fig.IV.7: Spectres de diffraction Rx des poudres A70 non calcinées et vieilles {a} V= 1S {b} V= 4S



{a}



{b}

Fig.IV.8 : Spectres de diffraction Rx des poudres A50
Non calcinées et vieilles {a} V= 1S {b} V= 4S

V.1.2 – Détermination de la Taille de cristallites

Les valeurs de taille de cristallites pour chaque type de poudre sont représentées dans le tableau IV.6. Les particules cristallisées sont équivalentes et de tailles presque identiques dans tous les cas et tendent

à augmenter en fonction de l'augmentation de la température et du vieillissement.

Tab.IV.6 : Variation de la Taille des cristallites des poudres A70 et A50 non calcinées en fonction du temps de vieillissement

T cal (°C)	V=0S		V=1S		V=4S	
	D _{XRD} (110) (nm)	D _{XRD} (101) (nm)	D _{XRD} (110) (nm)	D _{XRD} (101) (nm)	D _{XRD} (110) (nm)	D _{XRD} (101) (nm)
A70 non calcinée	3,77	4,89	2,80	5,57	3,69	5,71
A50 non calcinée	---	---	3,00	4,05	3,11	4,10

V.1.3- Surface spécifique et taille moyenne des grains

La figure IV.9 montre que la surface spécifique de la poudre A70 et A 50 diminue lorsque le vieillissement V augmente. Ce phénomène est du à la coalescence des particules lors de leur vieillissement [15].

Le cas contraire est observé pour les valeurs de taille équivalente. Le calcul de ces dernières a été effectué en se basant sur le mode de grains sphériques en utilisant la relation

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{BET}}} \quad \{14\}$$

Où : ρ densité théorique (g/ cm³) ; S_{BET} surface spécifique (m²/g)

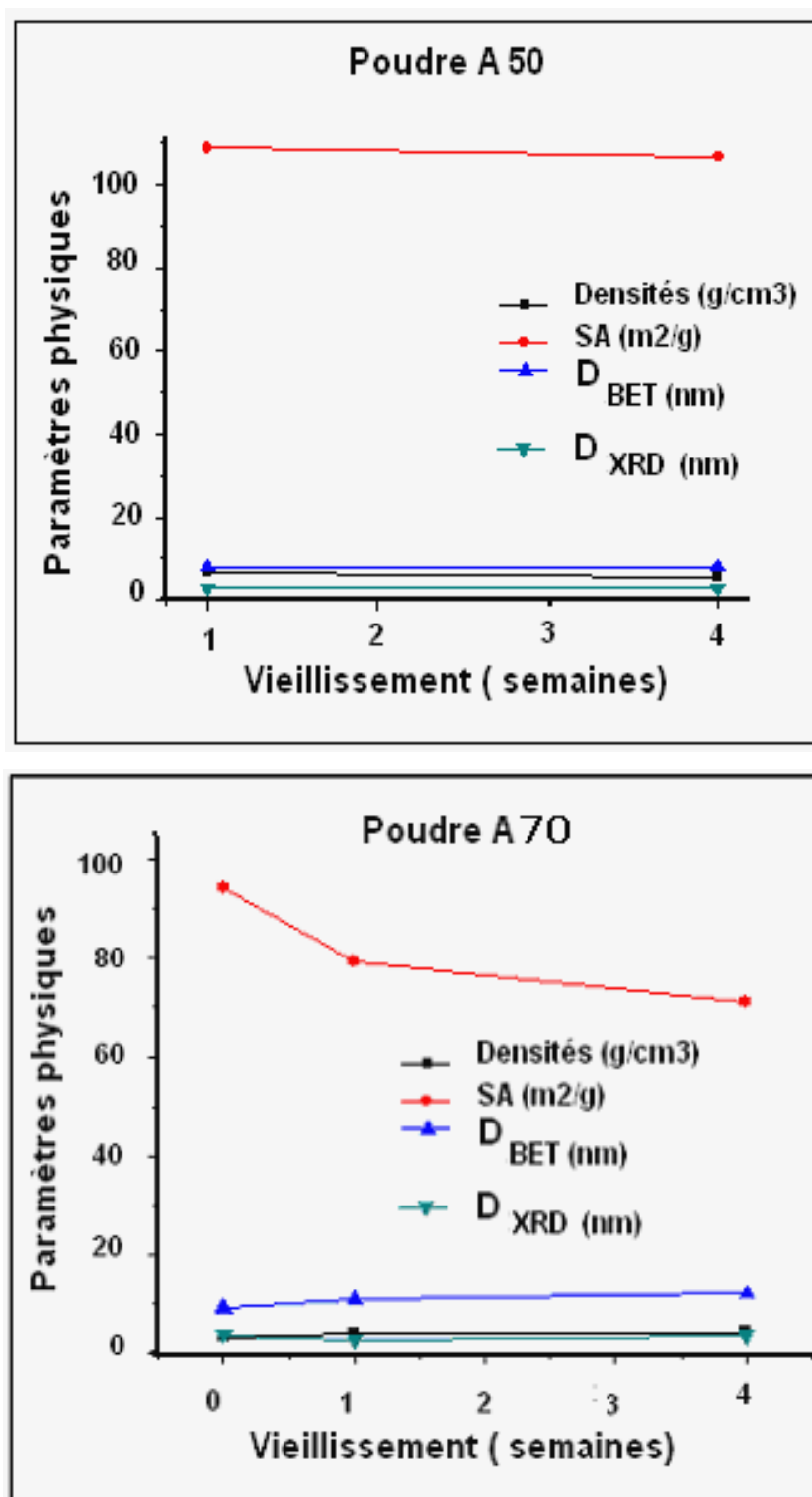


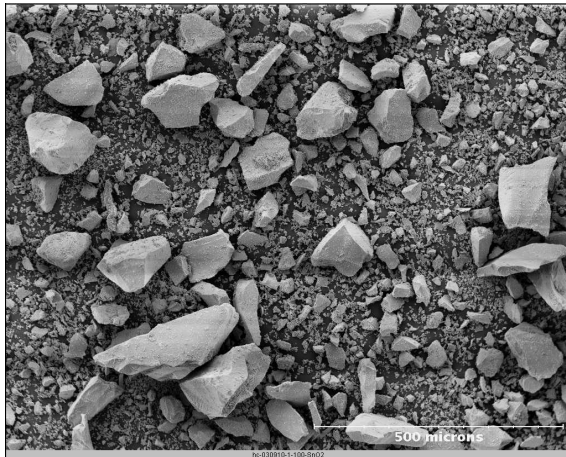
Fig.IV.9 : Variation des propriétés physiques (Poudre A50 et A70)

Les valeurs de tailles des particules équivalentes D_{BET} sont plus grandes que les tailles de cristallites D_{XRD} obtenues par diffraction RX ceci est du probablement à la présence de phase amorphe qui selon toute

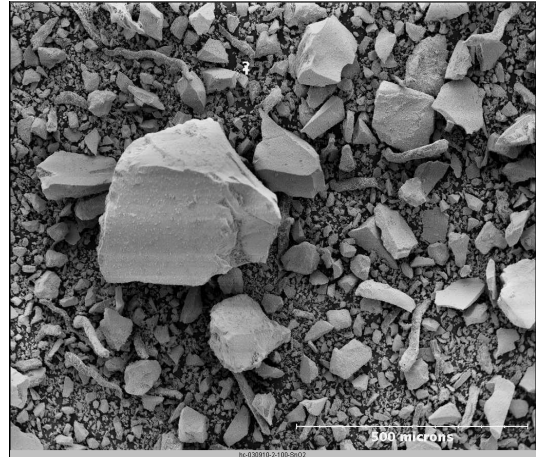
vraisemblance constitue des grains plus gros que les cristallites. Pour la poudre à 70% lorsque la surface spécifique (SA) diminue la taille des cristallites augmente. Pour la poudre à 50% Le cas contraire est observé. Par ailleurs on constate que les valeurs des surfaces spécifiques les plus élevées sont celles obtenues avec la poudre à 50%. Car à ce stade la modification morphologique est à peine commencée. L'utilisation d'acide dilué fait augmenter la solubilité du précipité obtenu (H₂SnO₃) [16] avec obtention de valeurs de surfaces spécifiques plus grandes. Pour la poudre à 70% l'effet inverse est observé. Ces résultats nous permettent d'en déduire que l'acide perchlorique HClO₄ concentré influence la nature des phases obtenues sans que des différences morphologiques importantes soient détectées.

V.1.4 - Microstructures développées

La figure IV.10 montre les micrographies obtenues par SEM des poudres A50 et A70



Poudre SnO₂ A50 non calcinée V=1S
Agrandissement 100



Poudre SnO₂ A50 non calcinée V=4S
Agrandissement 100

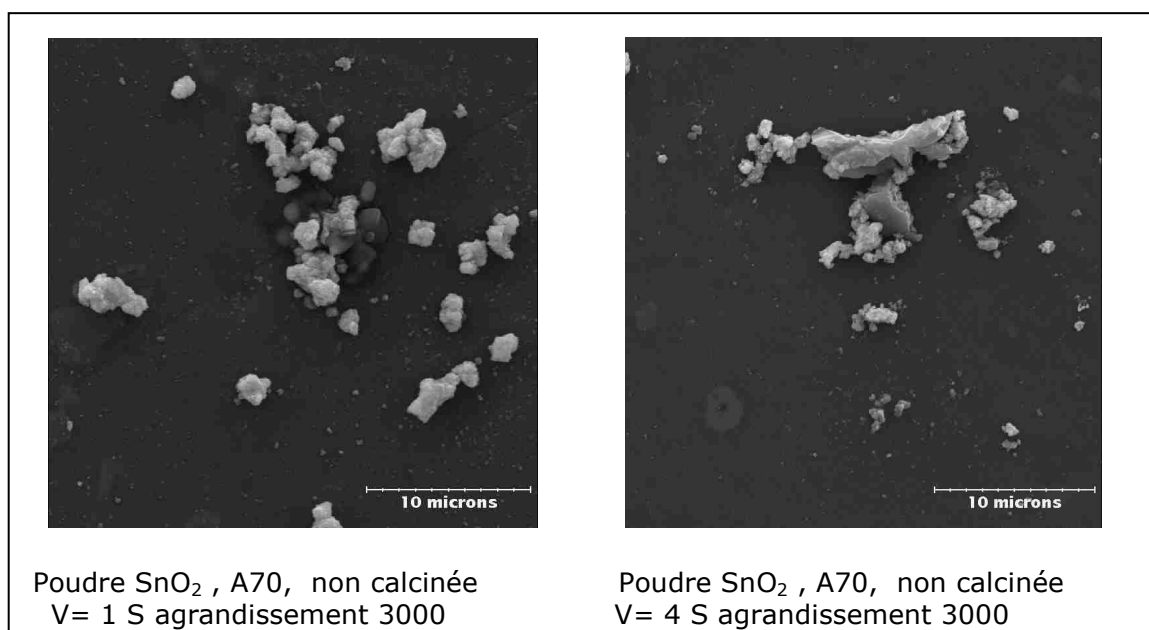


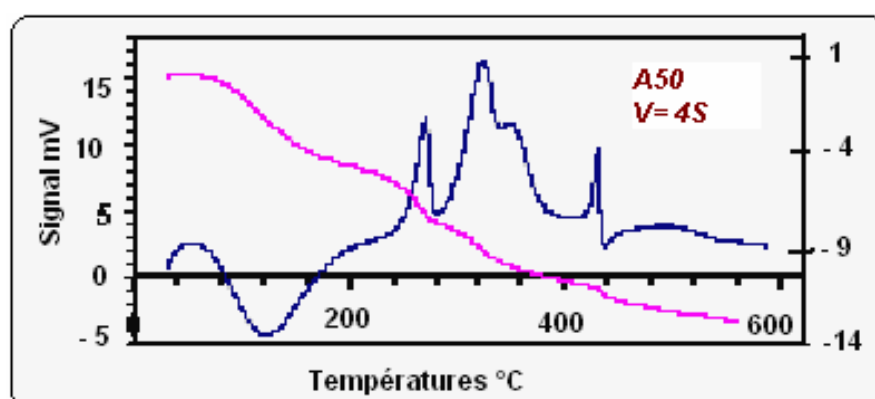
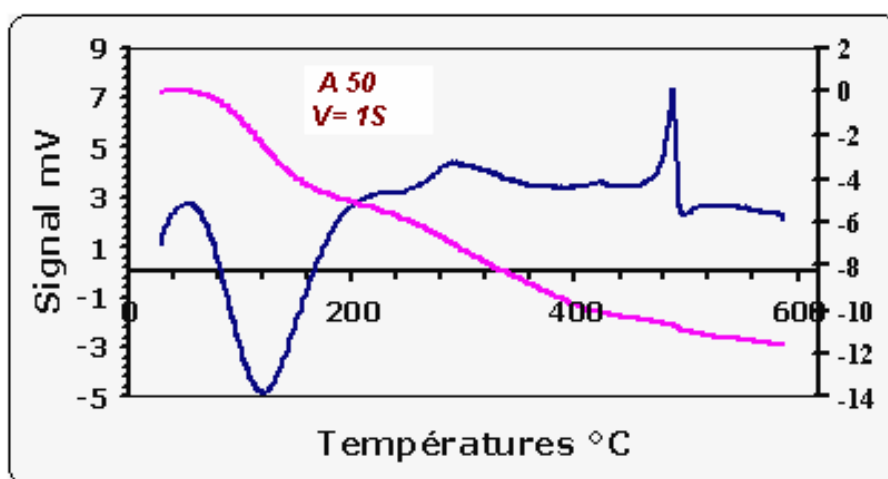
Fig.IV.10 : Scanning electron micrographes de poudre SnO₂ A50 et A70 non calcinées et vieilles à V=1 S et V=4 S

La taille des agglomérats D_{SEM} de la poudre A50 non calcinée et vieilles avec $V=1S$ et $V=4S$ sont respectivement (39,18 μm – 46,12 μm) pour ceux de la poudre A70 la taille de grain est plus petite ce qui favorise la poudre de s'agglomérer plus. Dans les deux cas de poudres le micrographe illustre la particule comme une particule ayant une surface non uniforme, mais la forme est essentiellement sphérique.

V.1.5- Analyses thermiques (ATD et ATG)

Les résultats d'analyse TG - ATD pour les deux poudres A70 et A50 sont décrits dans la figure IV.11. Ces résultats font observer que les plus grandes pertes de masses sont enregistrées au niveau de la poudre A70. Les valeurs de ces pertes pour les échantillons non calcinés et vieillis avec $V=0S$, $V=1S$ et $V=4S$ sont respectivement de 33.13%, 28.2% et 19.34%. Ces pertes élevées sont dues à certaines traces de chlore, le plus souvent à l'eau d'hydratation qui restent piégés dans le réseau cristallin et sont attribuées à des pics exothermiques de formes aplaties devenant parfois même insignifiants.

Concernant la poudre A50, les pertes de masses pour $V = 1S$ et $V = 4S$ sont respectivement de 11.5% et 12.86%. Ces pertes sont marquées par des effets endothermiques dans l'intervalle de température 30°C –200°C et sont attribuées au dégagement de l'eau liée physiquement qui est de la forme (SnO₂. nH₂O) et suivies d'un effet exothermique assez prononcé dans l'intervalle 200°C à 300°C attribué à la cristallisation de la matière [17-18]. Il est tout à fait probable que les poudres non calcinées contiennent toujours une quantité de SnO hydraté possiblement amorphe ce qui vérifie les spectres de diffraction RX [19].



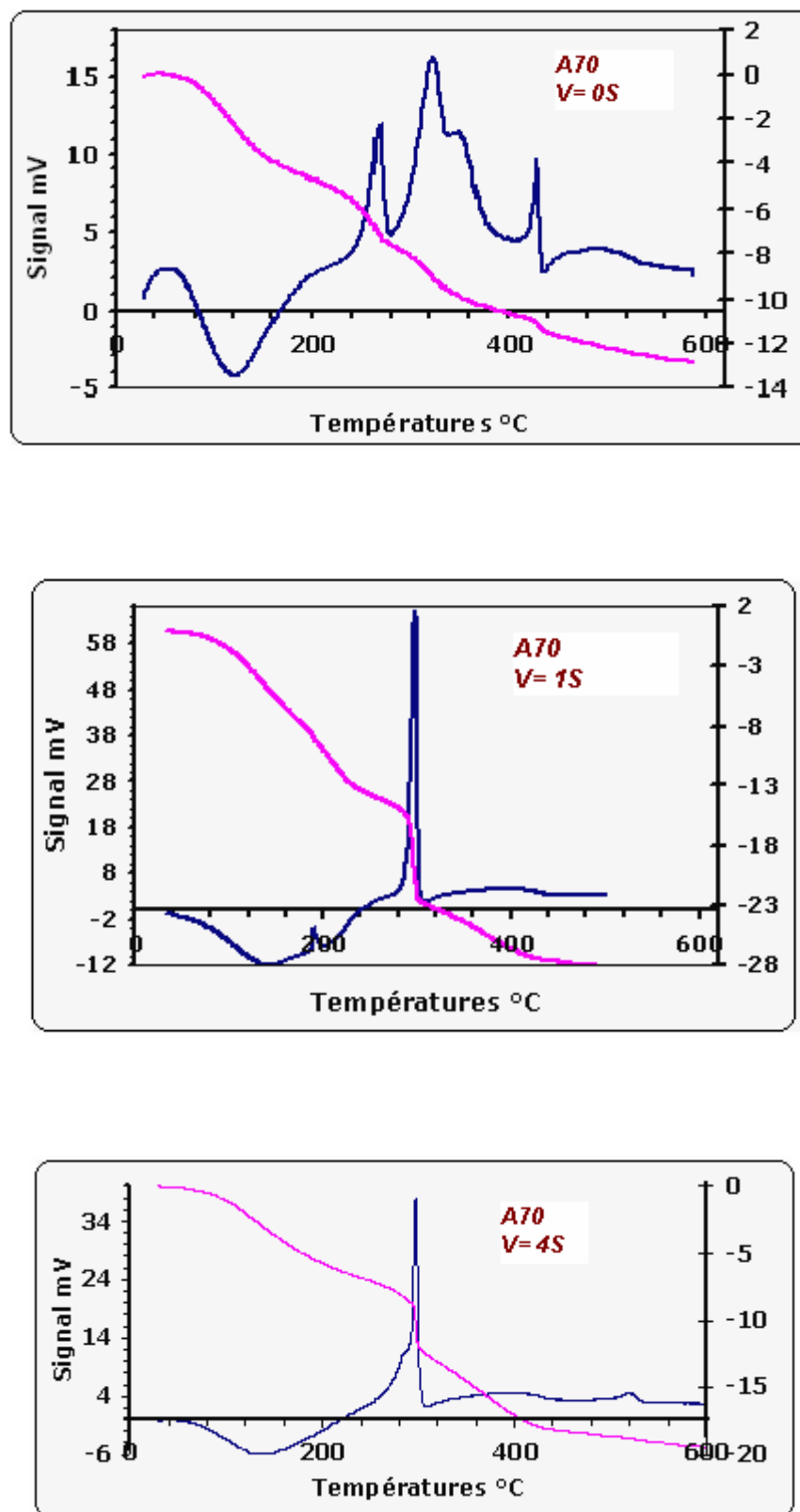


Fig.IV.11 : Courbes ATD et ATG des Poudres A50 et A70 non calcinées et vieilles à : V= 0S, V= 1S et V= 4S

V.1.6 - Analyse chimique

L'analyse chimique de la poudre SnO₂ a été effectuée par ICP « Iris Society Thermo – Opteck ». Pour identifier les différents éléments présents dans la poudre une préparation de l'échantillon a été effectuée sur 03 types de poudres vieilles et non vieilles en diluant 1g de poudre SnO₂ pure dans 100 cm³ d'eau. Après ajustement du PH avec de l'acide nitrique, le mélange est lavé puis filtré. Ensuite l'analyse s'est faite sur l'eau de lavage. Les principaux éléments identifiés dans la poudre sont rapportés dans le tableau IV.7.

Tab.IV.7 : Principaux éléments identifiés dans la poudre A70 en fonction du temps de vieillissement

Impuretés Temps de vieillissement en semaines	Ca	Co	Mg	Ni	Si	Sr
V = 0	oui	oui	oui	oui	oui	oui
V = 1	oui		oui			oui
V = 4	oui		oui			

Les poudres non vieilles présentent beaucoup plus d'impuretés que celles vieilles. Au bout de (04) quatre semaines de vieillissement il ne reste plus que deux éléments présents le calcium et le magnésium.

Ces principales impuretés proviennent essentiellement des minerais d'origine de l'étain : les micas , les sphènes ,la béafite, la thortvétite, de la malayaite CaSn (SiO₅), de la stokésite Ca₂Sn₂(SiO₁₈).4H₂O etc. qui lors de son traitement pour le purifier n'ont pas pu s'oxyder . Par contre l'action de l'acide perchlorique avec le vieillissement ont permis à certains éléments de se dissoudre et se neutraliser complètement dans le milieu fortement acide et oxydant. Les Ca²⁺ et Mg²⁺ bien qu'en petites traces ces derniers sont restés sous forme de sel insolubles.

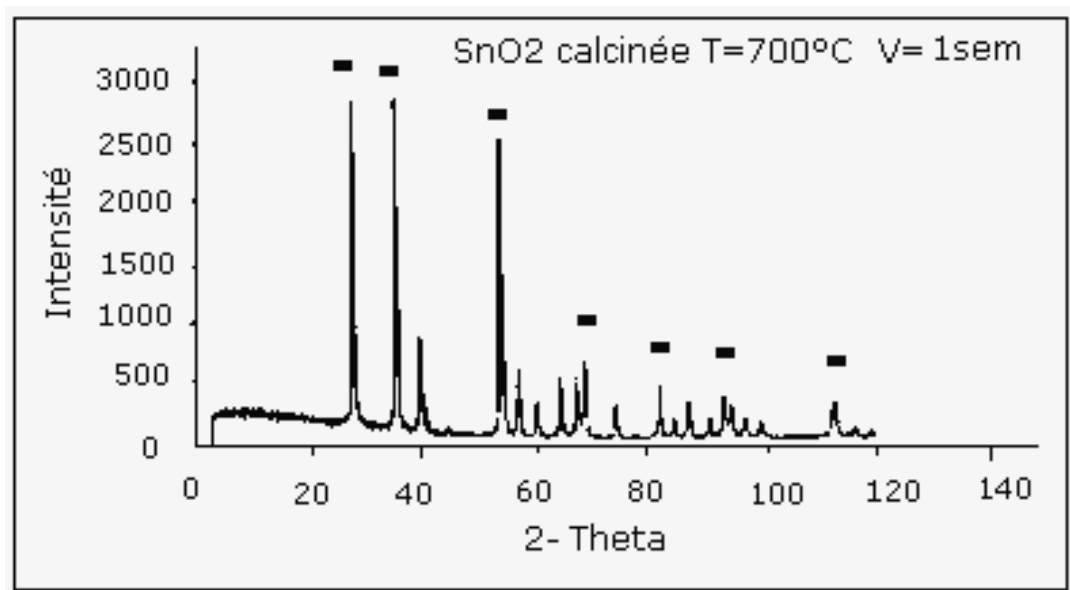
V.2 Poudres calcinées

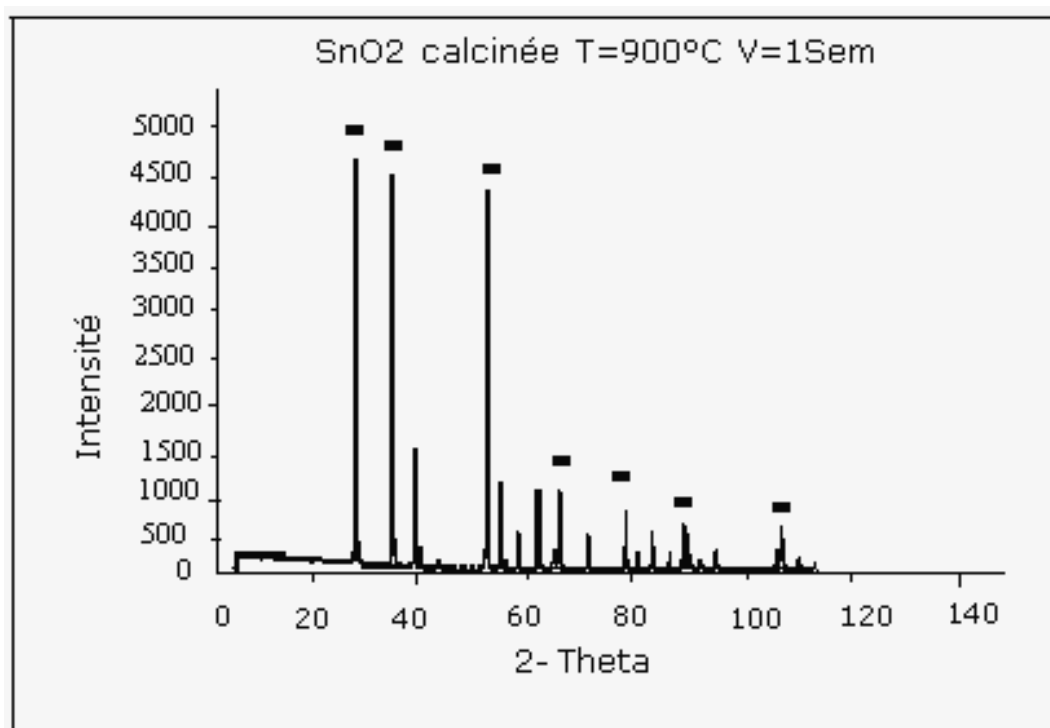
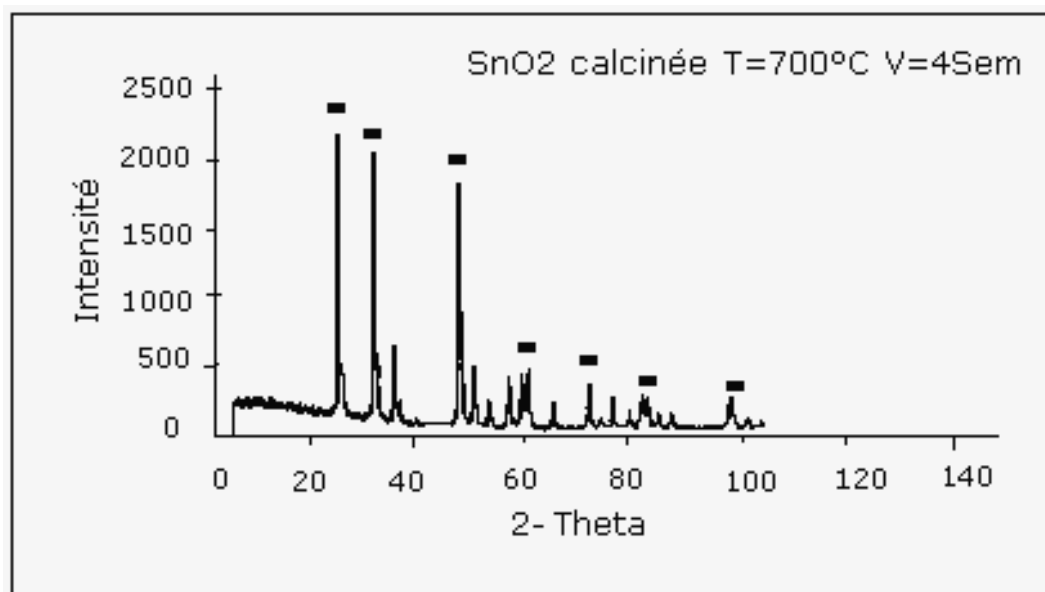
V.2.1 influence de la température de calcination Sur la poudre A50

V.2.1.1 Analyse par diffraction RX

Les mesures de spectres de diffraction RX des poudres A50 sont représentées en figure IV.12.

Dans lesquels prédomine le SnO₂ comme une seule phase majoritaire qui se caractérise par des raies très fines correspondant à une meilleure cristallisation de la poudre due essentiellement au vieillissement.





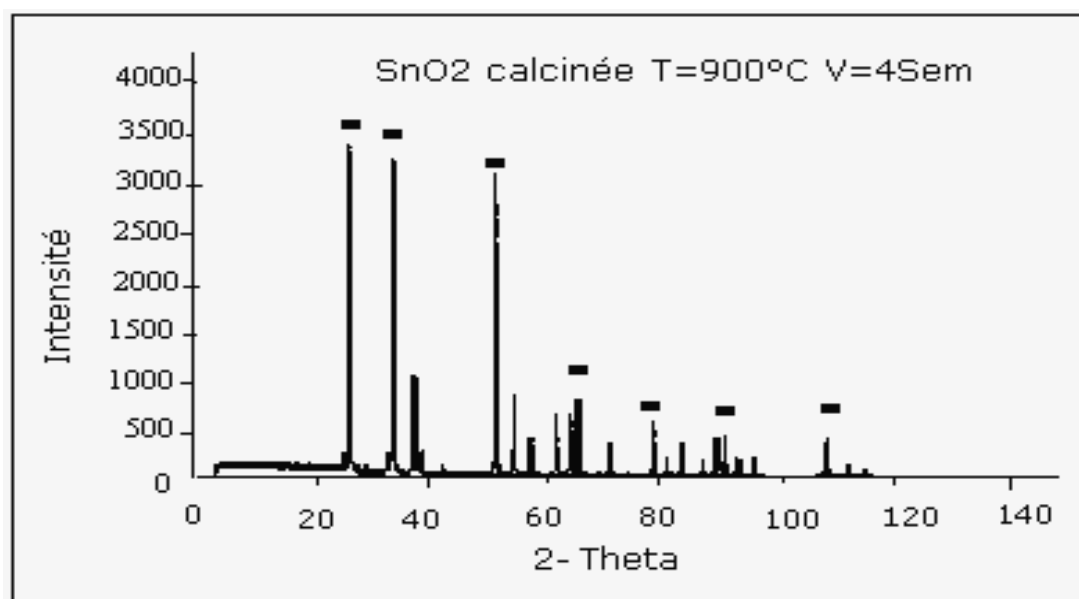


Fig.IV.12 : Spectres de diffraction Rx des poudres A50 calcinées à 700 °C et 900°C et vieilles à V= 1S et V=4S

V.2.1.2 Détermination de la Taille de cristallites

On constate d'après le tableau IV.8 que les tailles de cristallites des poudres A50 augmentent en fonction de la température de calcination et du vieillissement.

Tab.IV.8 Variation de la taille des cristallites des échantillons de poudre A50 en fonction de la température de calcination et du vieillissement

T°C Calc	Temps Vieil.	d110 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 110 (nm)	d101 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)	d211 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)
500	V=1S	0,338	0,0448	3,09	0,266	0,0326	4,25	0,177	0,0498	2,78
700	V=1S	0,338	0,0066	21,01	0,226	0,0057	24,32	0,177	0,0080	17,33
700	V=4S	0,337	0,0078	17,78	0,226	0,0074	18,74	0,177	0,0079	17,39
900	V=1S	0,337	0,0036	38,52	0,266	0,0033	42,02	0,177	0,00325	42,53
900	V=4S	0,337	0,0034	40,78	0,226	0,0031	44,73	0,177	0,00321	43,19

V.2.1.3 Surface spécifique, D_{BET}

On constate que les poudres calcinées se comportent différemment par rapport à celles non calcinées. Concernant la poudre A50 Les valeurs de la surface spécifique SA les plus élevées sont celles enregistrées à la température 500°C. Pour le vieillissement $V=1S$ et $V=4S$ les valeurs sont respectivement de $120,28 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $124,81 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ correspondant à des tailles équivalentes D_{BET} plus faibles de l'ordre de 7,2nm et 6,9 nm respectivement.

Au dessus de 500°C, il y a coalescence des grains. A des températures plus élevées de l'ordre de 900°C, on observe une nette diminution de la surface spécifique SA et une augmentation assez marquée de la taille équivalente D_{BET} . Les valeurs pour $V=1S$ et $V=4S$ deviennent respectivement : SA ($5,18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $5,63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et D_{BET} (166,6 nm et 153,2 nm). Ceci est du à l'acide perchlorique dilué à 50% qui permet d'avoir un précipité H_2SnO_3 plus soluble et une surface spécifique plus élevée [16, 20]. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de l'analyse TG et ATD et sont présentés dans la figure IV.13.

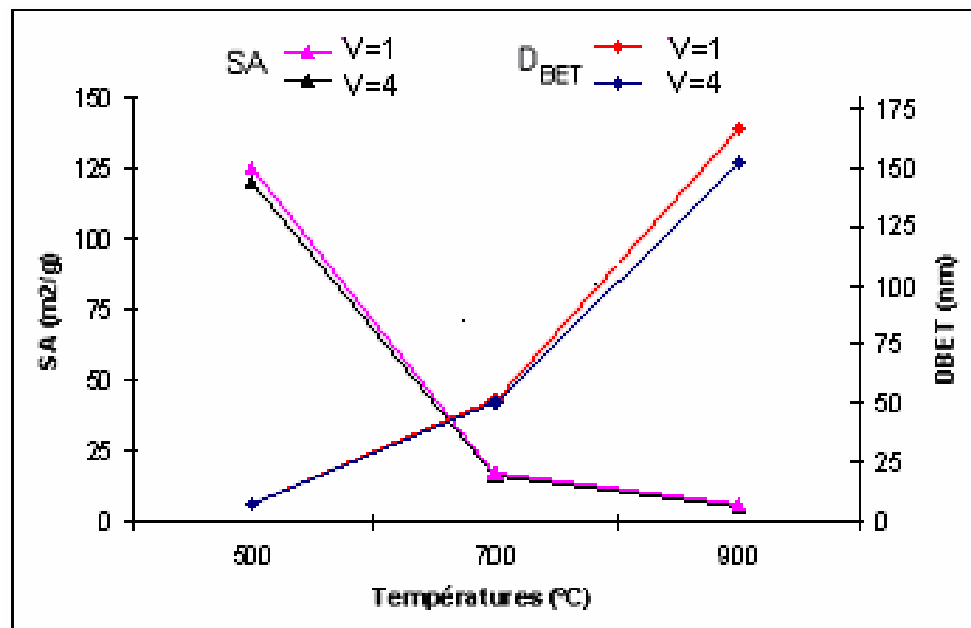


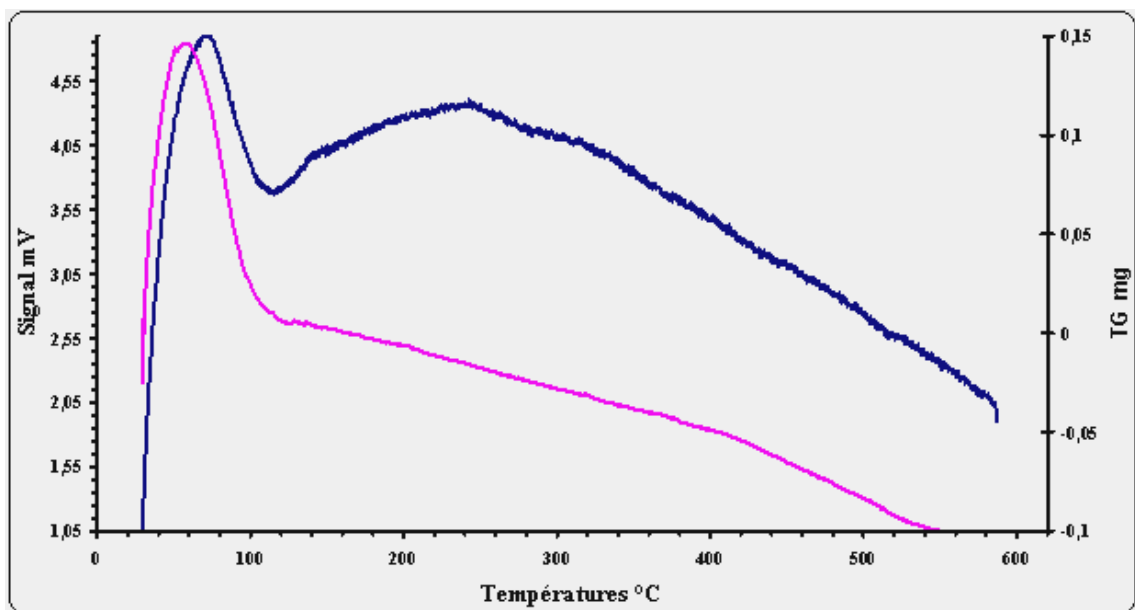
Fig.IV.13 : Influence de la température de calcination sur la surface spécifique et la taille des particules équivalentes D_{BET} de la poudre A50

V.2.1.4 Analyses thermiques (ATD – ATG)

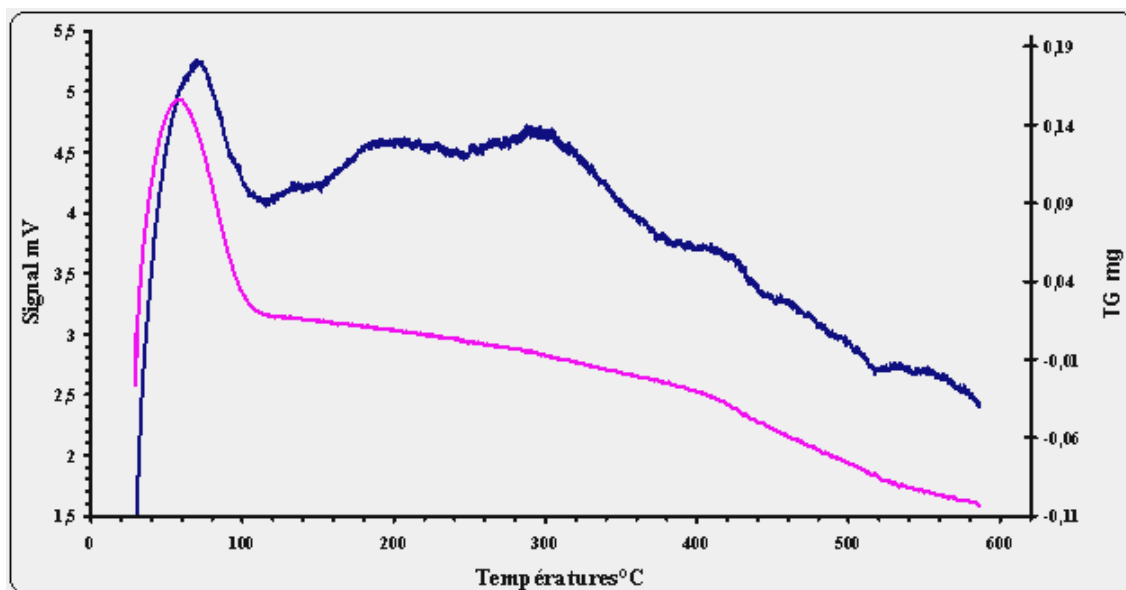
Les pertes en masses enregistrées pour les températures 700°C et 900°C avec des vieillissements de V=1S et V=4 S sont respectivement de l'ordre de (0.39%, 0.41%) et (0.24%, 0.26%). Ces résultats sont présentés dans les figures IV.14 et IV.15.

Les pertes de masse les moins élevées enregistrées pour V=1S sont surtout dues au nombre de défauts plus grands, permettant à l'eau de s'installer car la maturation ou cristallisation n'est pas complète. Pour des valeurs de taille équivalente plus grande correspond la perte de masse la plus faible. La température de calcination diminue la perte de masse par contre le vieillissement joue l'effet inverse.

Le vieillissement provoque la croissance des cristaux qui favorise la cristallisation complète pour des temps de repos plus grands. La structure et les cristaux deviennent plus stables, plus solides et plus purs. La poudre A50 présente une grande pureté dont la morphologie peut être contrôlée par la température de calcination.

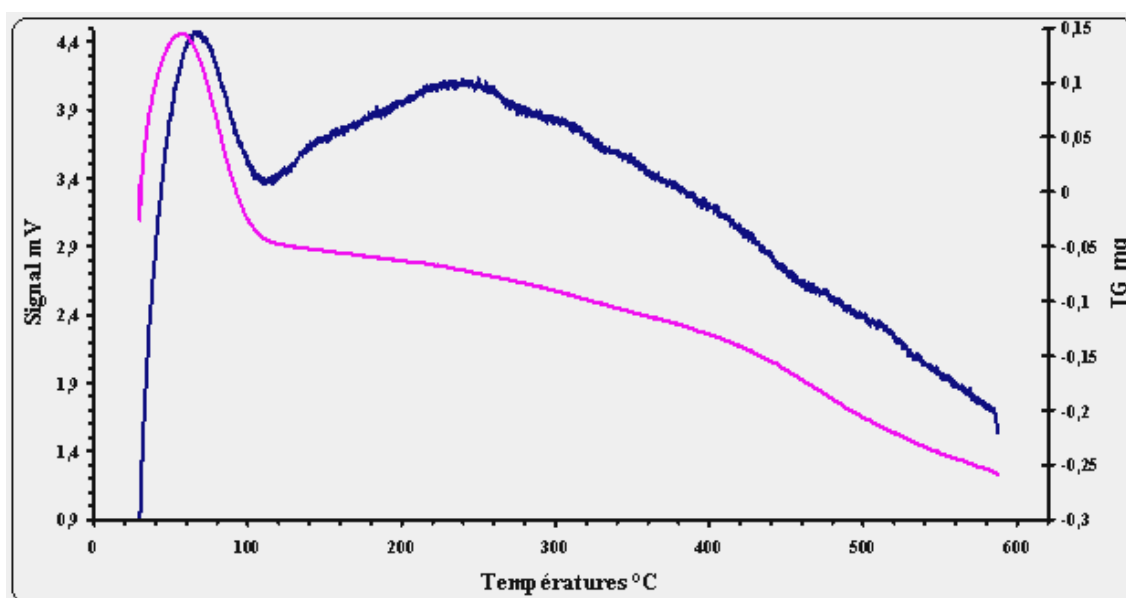


{a}

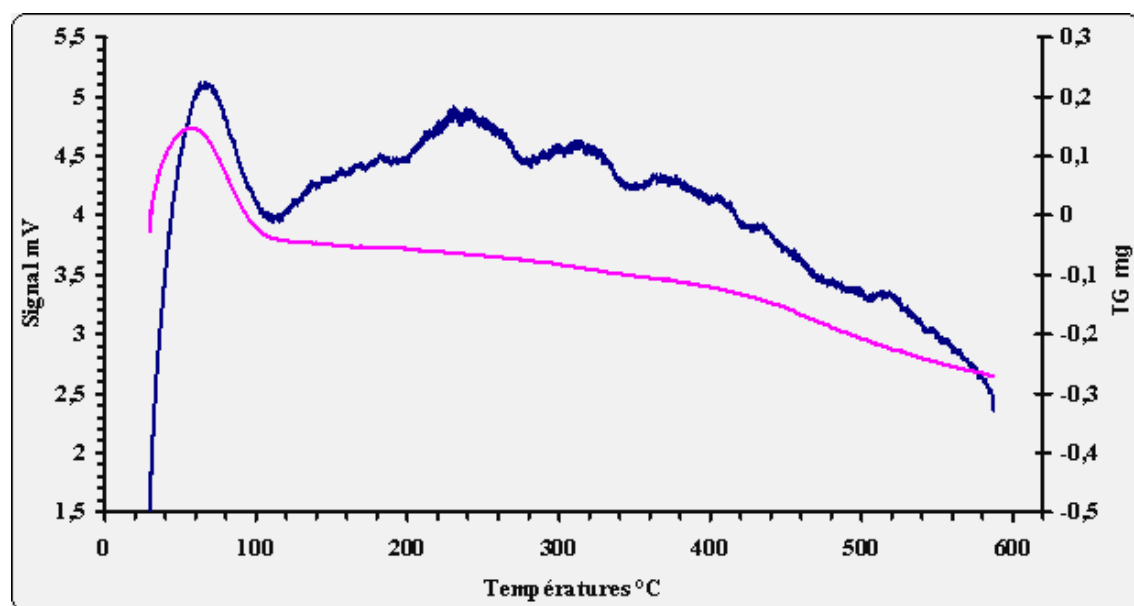


{b}

Fig.IV.14 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO₂ A50
Calcinées à 700 °C et vieilles {a} V=1S {b} V= 4S

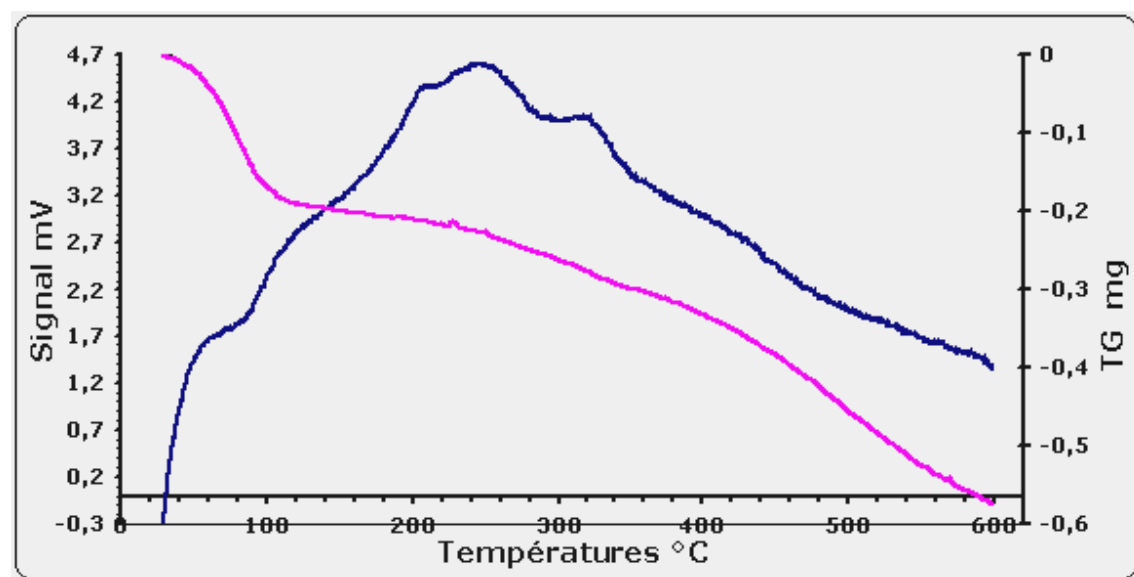


{c}

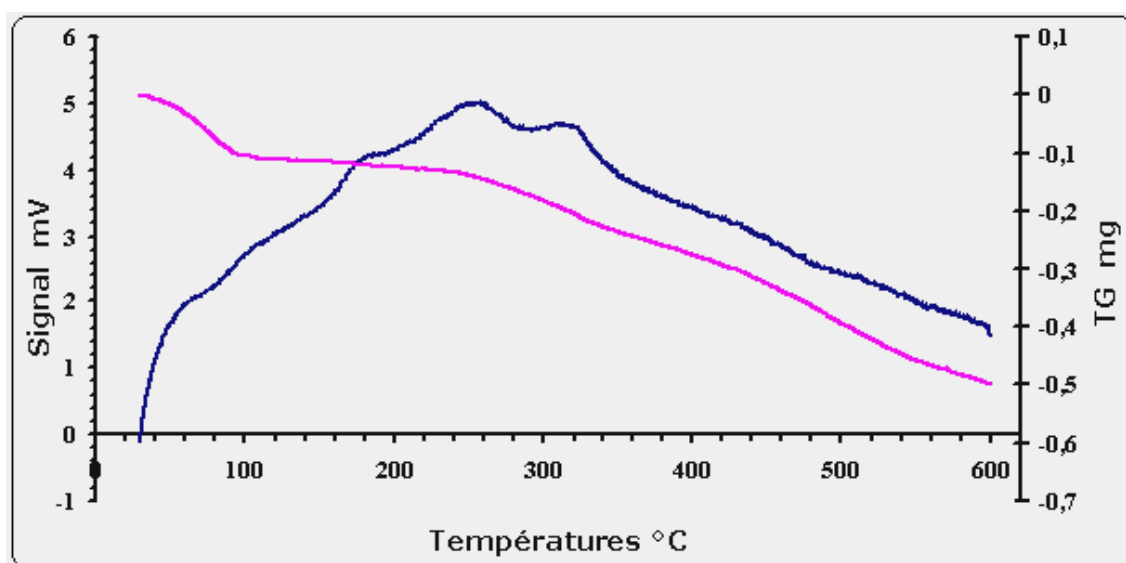


{d}

Fig.IV.15 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO_2 A50
Calcinées à 900 °C et vieilles {c} V=1S {d } V= 4S



{a}



{b}

Fig.IV.16 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO₂ A70
Calcinées à 900 °C et vieilles {a} V=1S {b} V= 4S

V. 3 Influence de la température de calcination sur la poudre A70

V.3.1 Analyse par diffraction R X

Les mesures de spectres de diffraction RX de la poudre A70 pour les températures de calcination 700 et 900°C sont représentés en figures IV.17 et IV.18 enregistrant la présence d'une seule phase qui est le SnO₂.

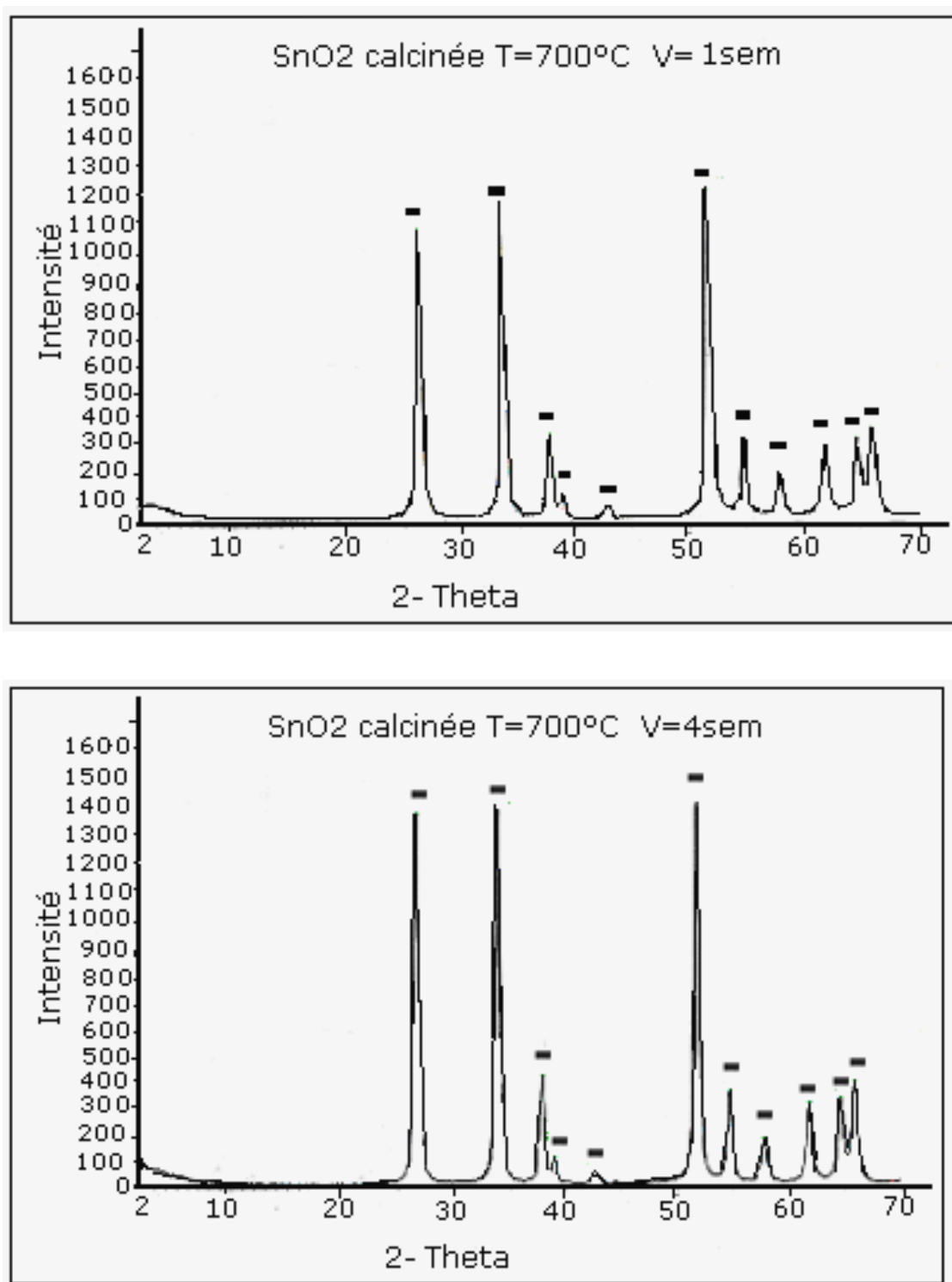


Fig.IV.17 : Spectres de diffraction Rx des poudres SnO₂ A70
Calcinées à 700 °C et vieillées à V= 1S et V=4S

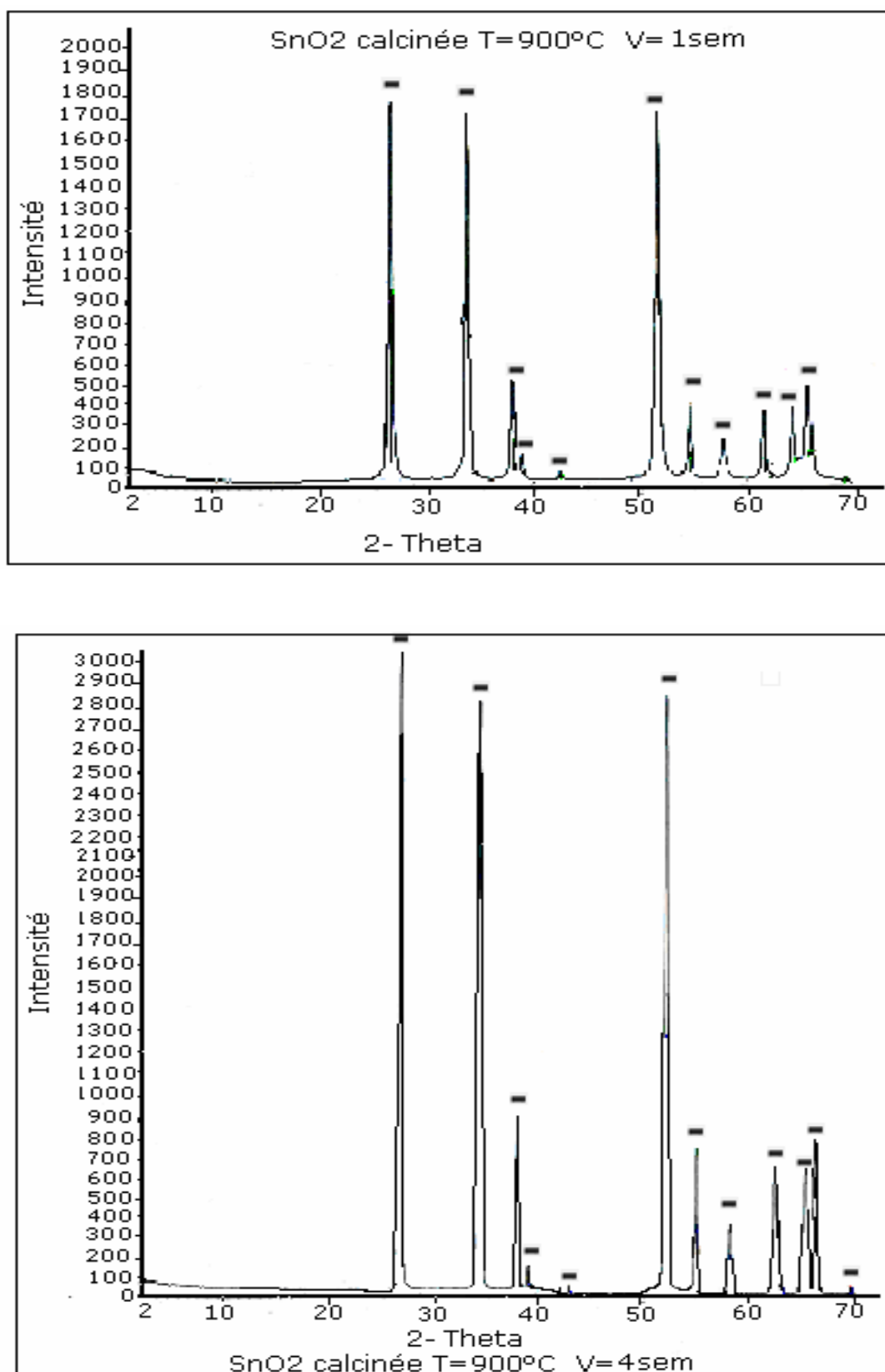


Fig.IV.18 : Spectres de diffraction Rx des poudres SnO₂ A70
calcinées à 900 °C et vieilles à V= 1S et V=4S

V.3.2 Détermination de la Taille des cristallites

Les valeurs de taille des cristallites enregistrées dans le tableau IV.9 nous font observer que la température de calcination fait augmenter les dimensions de ces dernières quant au vieillissement il agit de façon identique que la température de calcination .

Tab.IV.9 : Variation de la taille des cristallites des échantillons de poudre A70 en fonction de la température de calcination et du vieillissement

Temp. Calc. (°C)	Temps Veil. (Sem.)	d110 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 110 (nm)	d101 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)	d211 (nm)	Fwhm (rad)	D _{XRD} 101 (nm)
500	0	0,336	0,0155	8,95	0,265	0,0135	10,27	0,177	0,0163	8,51
500	1	0,336	0,0160	8,67	0,265	0,0137	10,12	0,177	0,0161	8,61
500	4	0,334	0,0175	7,92	0,265	0,0146	9,497	0,177	0,0181	7,66
700	0	0,336	0,0077	18,01	0,265	0,0074	18,74	0,176	0,0086	16,12
700	1	0,335	0,0095	14,59	0,265	0,0081	17,12	0,176	0,0096	14,44
700	4	0,335	0,0075	18,49	0,265	0,0071	19,53	0,177	0,0079	17,55
900	0	0,335	0,0041	33,82	0,265	0,0042	33,01	0,177	0,0048	28,89
900	1	0,335	0,0062	22,36	0,265	0,0060	23,11	0,177	0,0069	20,09
900	4	0,335	0,0043	32,25	0,265	0,0044	31,51	0,177	0,0051	27,19

V.3.3 Evolution de la densité

Les valeurs de densités des deux types de poudres A 70 et A 50 sont reportées dans le tableau IV.10. Les densités enregistrées au niveau de la poudre A70 sont nettement supérieures à celle de la densité théorique. Ceci est du au fait que le précipité β stannique obtenu sous haute température (240°C à 300°C), ne contient pas assez de molécules d'eau adsorbées. Après calcination cette eau est éliminée en totalité d'où une densité dépassant la valeur théorique de l'ordre de 6.95g/cm³ pour le SnO₂.

Tab.IV.10 : Variation de la densité des poudres SnO₂ A70 et A50 vieilles en fonction de la température de calcination

T cal (°C)	V=0		V=1S		V=4S	
	A70	A50	A70	A50	A70	A50
500	6,116	----	6,296	6,470	6,154	6,365
700	7,237	----	7,448	6,927	7,276	6,827
900	7,569	----	7,495	6,934	7,615	6,973

La diminution de densité apparente de SnO₂ est due à une croissance exagérée non isotropique de la particule tétragonale de SnO₂. Comme résultat la particule s'étend conduisant à une expansion du compact.

Généralement les poudres vieilles se densifient plus vite que les poudres non vieilles. Cette hypothèse est bien confirmée par les valeurs de la poudre A50 calcinée à 900°C et qui se corolle avec transformation de phase [19].

L'augmentation de densité est attribuée à un accroissement de force pour densification provoquée par un changement de la surface de courbure. Quant le pore prend contact avec un gros grain, le nombre de coordination du pore diminue et la courbure au contact change de négatif en positif lequel a une force motrice de densification.

V.3.4 Détermination de la surface spécifique, D_{BET}

La surface spécifique SA est sensible à la température de calcination et non au temps de calcination. Pour les températures 700°C et 900°C les valeurs de cette dernière diminuent presque de moitié, ce qui est dû à l'élimination de l'eau lié physiquement [20, 21] et sont inversement proportionnelles au vieillissement comme le montre la figure IV.19.

Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de S. NOVET et al. [22]

Pour une température de 800°C pendant 15 heures la valeur de la surface spécifique obtenue était de l'ordre de 3,3m²/ g⁻¹.

Dans le cas de notre étude, pour une température de calcination de 900°C durant 2 heures et un temps de vieillissement de 04 semaines (figure 30) on a obtenu une valeur de surface spécifique de l'ordre de 3,46m²/ g⁻¹. Ces deux valeurs de surface spécifique semblent bien être rapprochées les unes des autres. La seule différence qui reste, sans importance, réside dans la température de calcination et le temps.

Des valeurs de surfaces spécifiques (SA) faibles laissent supposer que la poudre est inaccessible par les gaz car il y a beaucoup de contact ente les grains d'où leur taille est élevée.

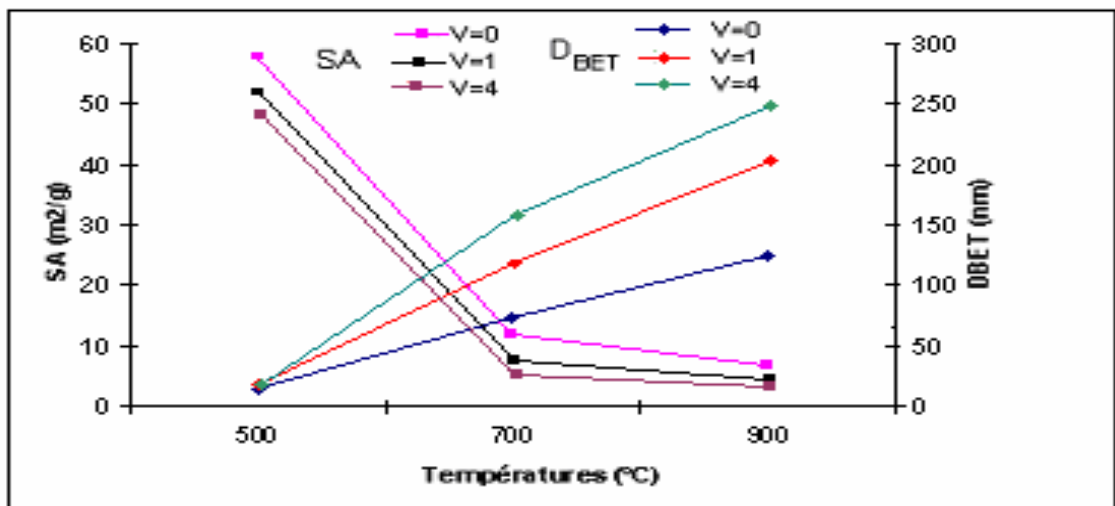


Fig.IV.19 : Influence de la température de calcination sur la surface spécifique et la taille des particules équivalentes D_{BET} de la poudre A70

V.4 Morphologie des poudres calcinées

L'étude de la morphologie des poudres SnO₂ basée sur la comparaison de valeurs obtenues par mesure BET et par analyse par diffraction des RX aux différentes températures de calcinations de la poudre SnO₂ conduit à une contradiction entre les deux types de résultats. En observant le tableau IV.11 ci dessous on constate que la taille des particules obtenues par BET de la poudre A70 est nettement plus grande que celles obtenues par diffraction RX. Cette différence est due au degré d'agglomération élevé qui se caractérise par des frontières assez fortes non accessibles à

l'adsorption de gaz. Jusqu'à la température 500°C la calcination a une conséquence légère sur la croissance de la taille des cristallites puis elle prend une certaine ampleur. On constate en même temps que les valeurs de taille des particules D_{BET} augmentent fortement, ce qui confirme le phénomène d'agglomération.

Tab.IV.11 : relation entre la taille D_{BET} et la taille des cristallites D_{XRD}

T (°C) calcination Vieillessement (S)		500		700		900	
		A70	A50	A70	A50	A70	A50
V=0S	SA (m ² /g)	57,87	---	11,87	---	6,87	---
	D_{BET} (nm)	14,9	---	72,7	---	125,6	---
	$D_{XRD\ 110}$ (nm)	8,95	---	18,01	---	33,82	---
V=1S	SA (m ² /g)	51,81	120,28	7,33	16,37	4,25	5,18
	D_{BET} (nm)	16,7	7,2	117,7	52,7	203,0	166,6
	$D_{XRD\ 110}$ (nm)	8,67	3,09	14,59	21,01	22,26	38,52
V=4S	SA (m ² /g)	48,58	124,81	5,42	17,07	3,46	5,63
	D_{BET} (nm)	17,8	6,9	159,2	50,5	249,4	153,2
	$D_{XRD\ 110}$ (nm)	8,92	---	18,49	17,78	32,25	40,78

Pour les poudres élaborées avec solutions concentrées en acide perchlorique la taille moyenne des grains augmente aussi bien avec la température de calcination qu'avec le temps de repos.

Les particules obtenues initialement n'adsorbent pas beaucoup d'eau, les molécules d'eau sont surtout fixées par les ions ClO₄ de l'acide perchlorique sous la forme ClO₄.nH₂O ainsi que les ion H⁺ sous la forme H₃O⁺.nH₂O. Pour cela on observe une diminution de l'eau libre. Cette eau libre après calcination des poudres s'évapore en laissant des vides en donnant une structure poreuse. Le système augmente de volume ainsi que la taille moyenne de grains.

Pour les poudres élaborées avec les solutions d'acide dilué et calcinées la taille de grains est inversement proportionnelle au vieillissement mais elle varie de façon proportionnelle à la température de calcination. Ceci est dû au fait qu'après le traitement thermique les grains perdent toute forme d'eau adsorbée ce qui se traduit par une diminution de la taille des grains. L'influence de la température de calcination sur l'agglomération est évaluée selon le rapport [1]

$$\frac{\text{« BET tailles des particules »}}{\text{« Taille des cristallites rayon X »}} = \frac{D_{\text{BET}}}{D_{\text{XRD}}} \quad \{15\}$$

Les valeurs sont rapportées dans le tableau IV.12 et nous permettent de déduire que la poudre A70 est plus agglomérée que la poudre A50. Le phénomène de vieillissement a en général une conséquence négative pour ce type de poudre. Les poudres vieilles sont par conséquent plus agglomérées que les poudres fraîches. Le cas contraire est observé pour la poudre A50

Tab.IV.12 : Taux d'agglomération des deux types de poudres SnO₂

Températures (°C) \ Vieillissement (S)	500	700	900	Poudres SnO ₂
0	1,66	4,04	3,71	A70
1	1,93	8,07	9,08	
4	2,25	8,61	7,73	
1	2,33	2,51	4,32	A50
4	2,08	1,82	3,76	

V.5 Microstructures développées dans les poudres SnO₂ A50 et A70

La figure IV.20 montre les micrographies obtenues par SEM. La taille des agglomérats D_{SEM} des poudres calcinées à 700 et 900°C et vieilles de 1 et 4 semaines sont respectivement (46.72µm, 63.36µm) et (30µm, 47.09µm). Ces dernières confirment et mettent en évidence les valeurs obtenues dans le tableau IV.12.

Pour la poudre A50 l'homogénéité de structure est atteinte lors du frittage. Pour les poudres calcinées à 500°C les particules ont un diamètre de 7 et 6 nm pour des vieillissements de V=1S et V= 4S respectivement. Les poudres A70 ont des particules fortement agrégées ensemble puis deviennent plus grossières avec l'augmentation de la température [23]. Les poudres obtenues par voie de précipitation sont généralement des poudres agglomérées

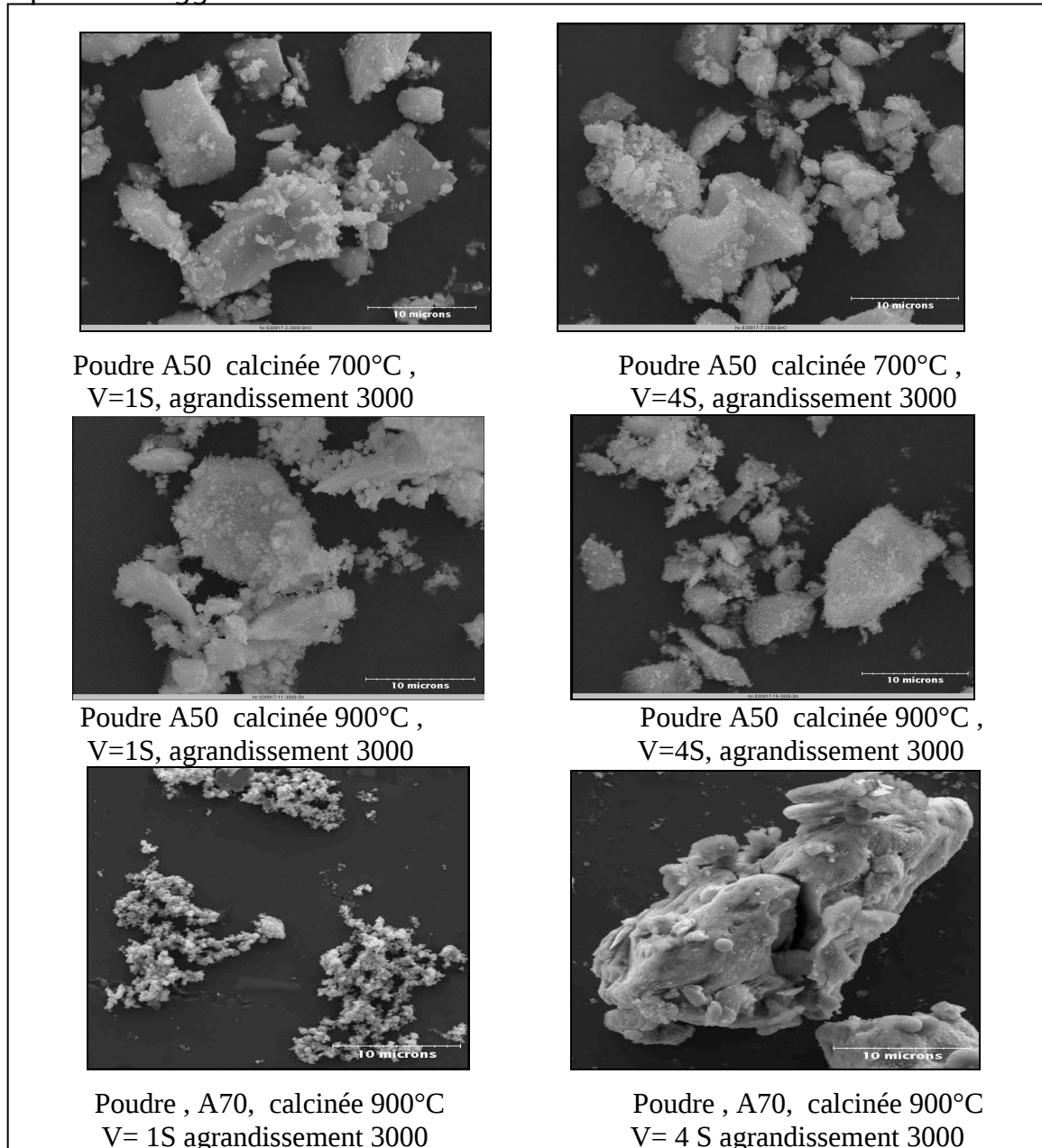


Fig.IV.20 : Scanning electron micrographes des poudres SnO₂ A50 et A70 calcinées à 700°C et 900°C et vieilles à V=1 S et V=4 S

V.6 Analyse des poudres par spectroscopie infrarouge

V.6.1 *Poudres non calcinées*

Les IR et les investigations cristallographiques dépendent du traitement thermique. Aux faibles températures de calcination les poudres sont plus amorphes. Les spectres présentant les poudres non calcinées (A50 et A70) ayant un vieillissement de V= 4S paraissent plus complexes comme le montre la figure IV.22 mais confirme la formation de la poudre SnO₂ en comparaison avec le spectre de référence (poudre commerciale SnO₂ à 99%) figure IV.21. Les bandes très larges enregistrées entre 481 cm⁻¹ et 896 cm⁻¹ sont attribuées la formation de phase amorphe ceci est bien démontré par l'étude RX.

Ce vieillissement de V=4 Semaines donne des bandes fréquences plus élevées que V=1 Semaine dues à la croissance de cristaux [24].

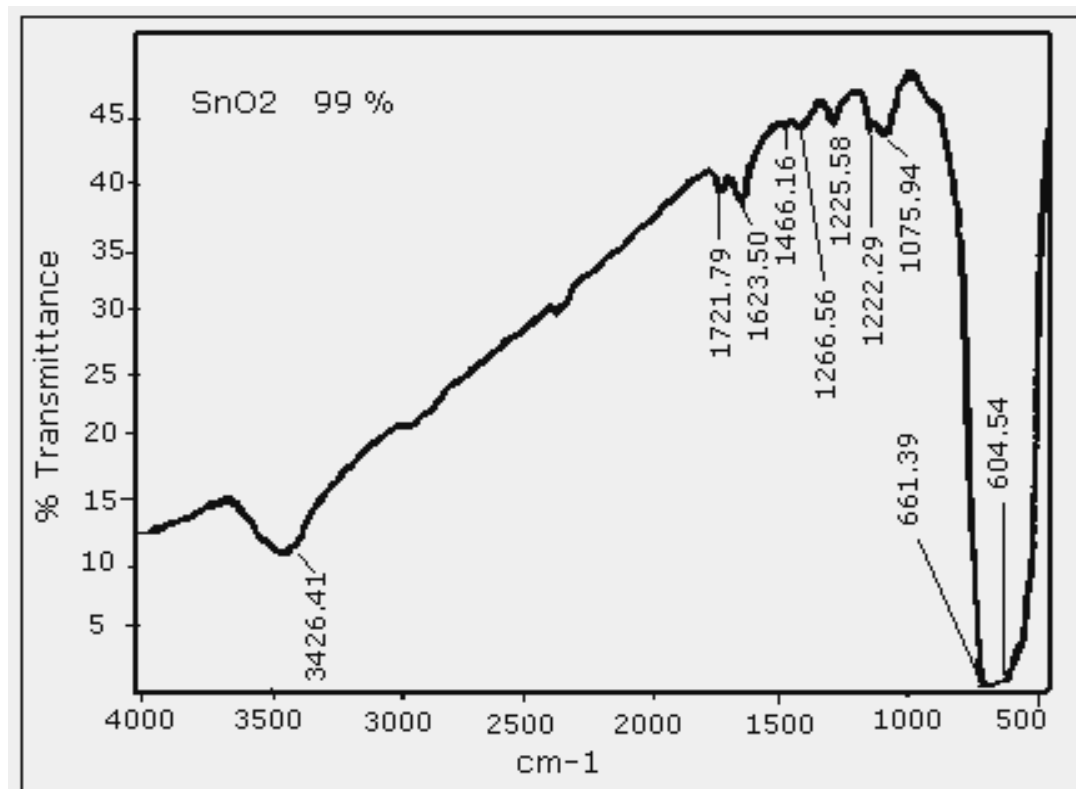
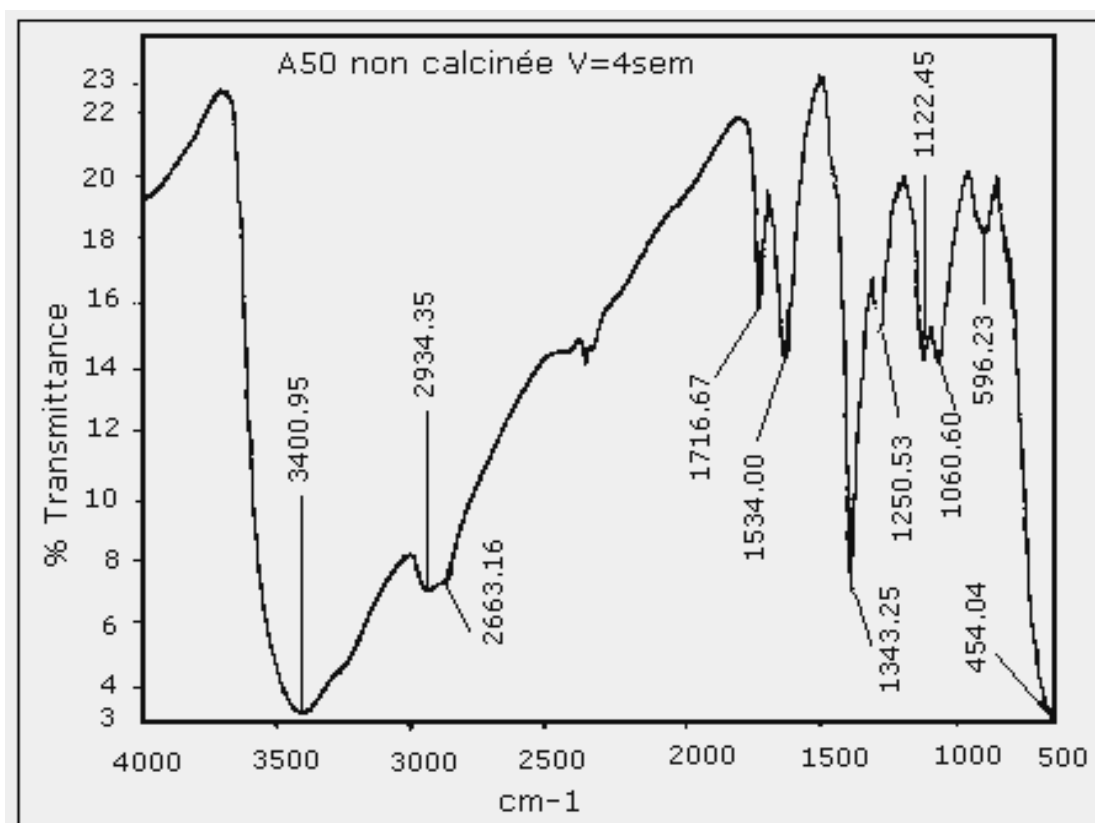
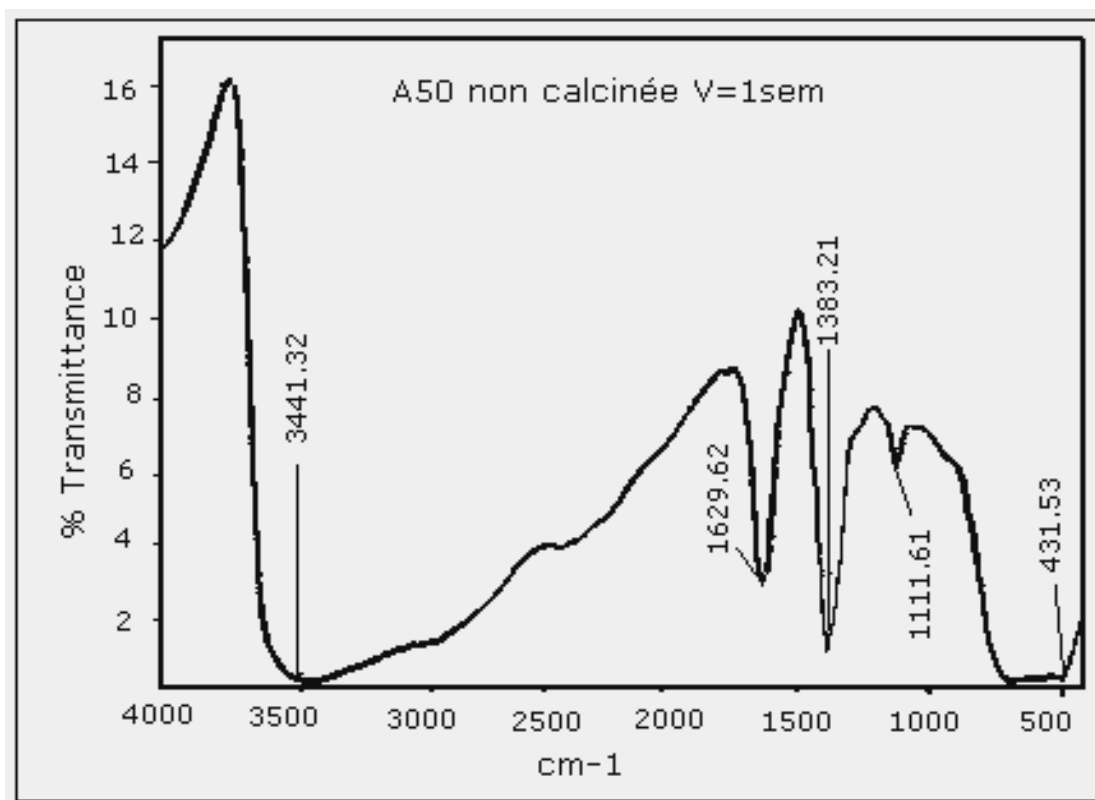


Fig.IV.21 : Spectre de référence de la Poudre commerciale à 99%



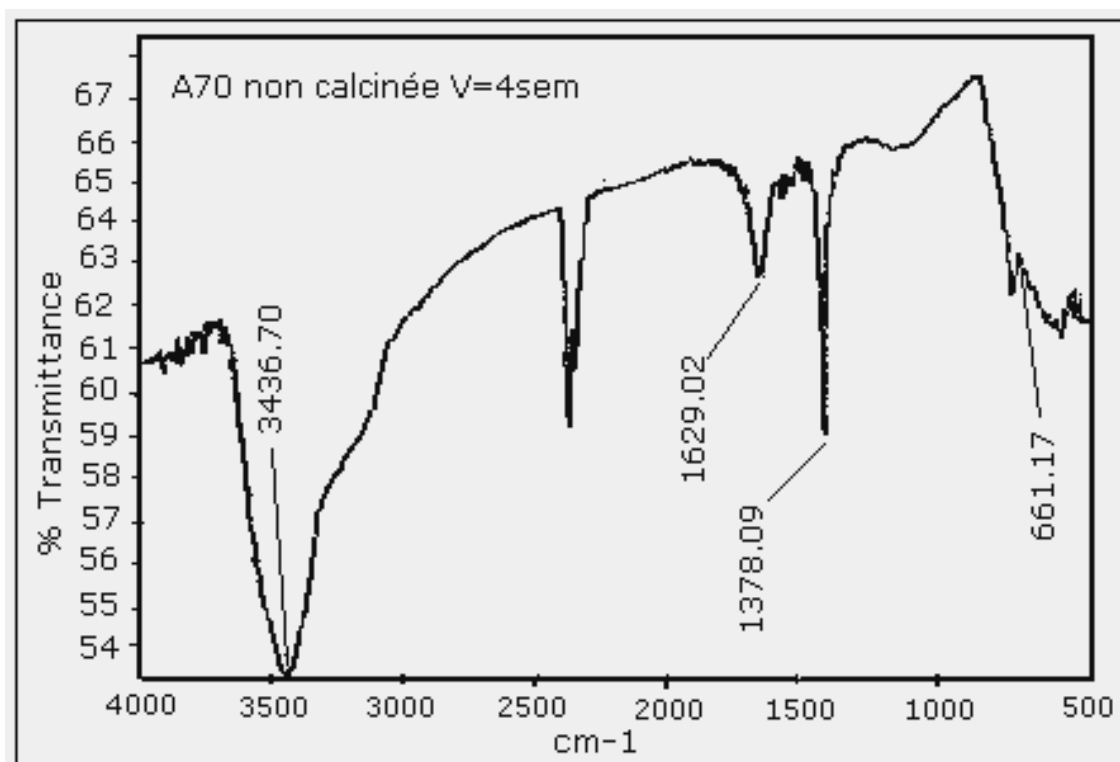
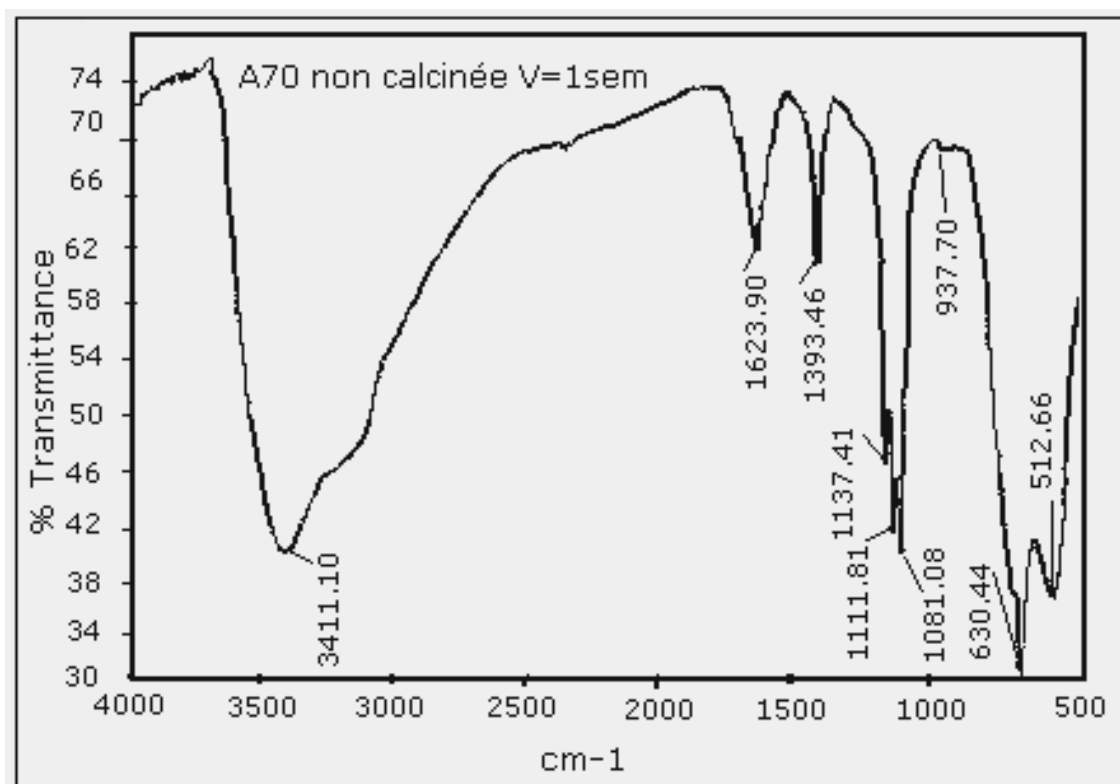


Fig.IV.22 : Spectre Infrarouge des poudres A50 et A70 non calcinées et vieilles à V= 1S , V=4S

V.6.2 - Poudres calcinées

L'Analyse des spectres obtenus par spectroscopie IR des échantillons A50 et A70 calcinés à 700°C (figure IV.23) , 500°C , 900°C (en annexes) pour des vieillissements V=1S et V=4S montre que la formation de SnO₂ est bien confirmée.

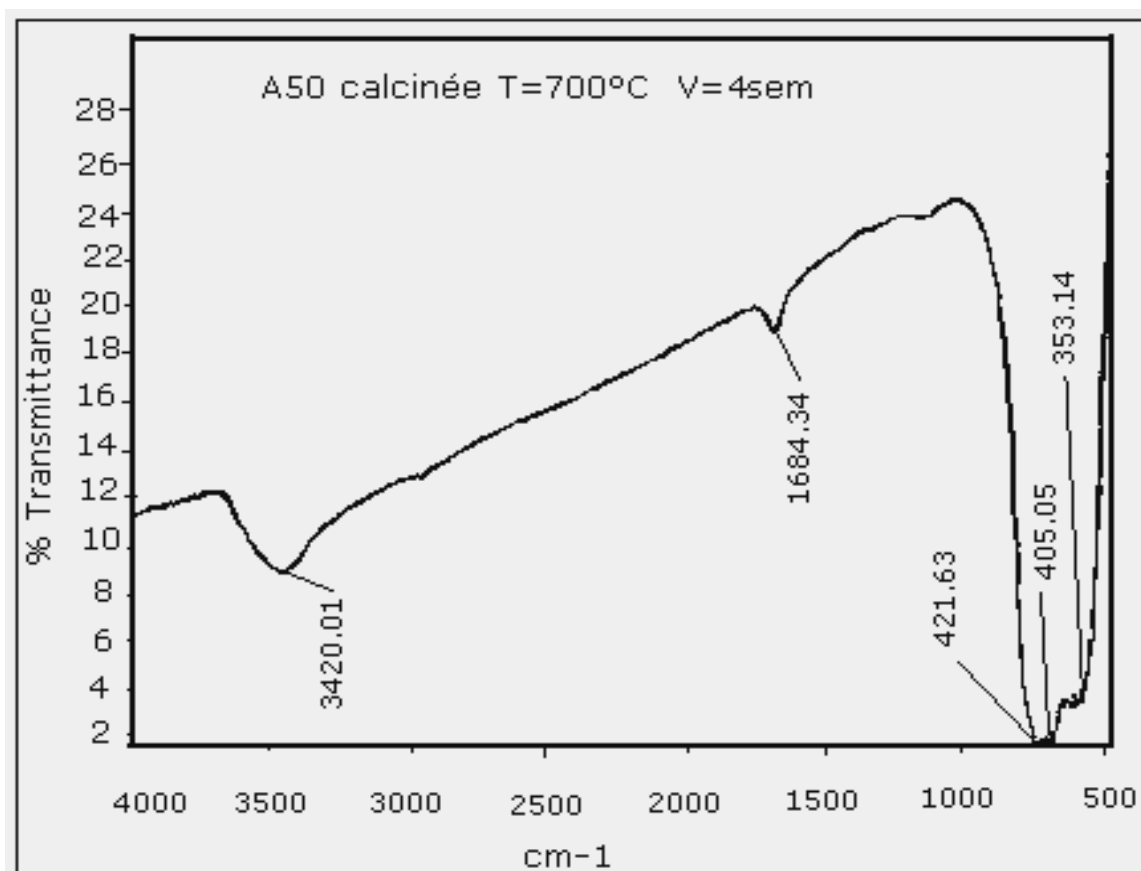
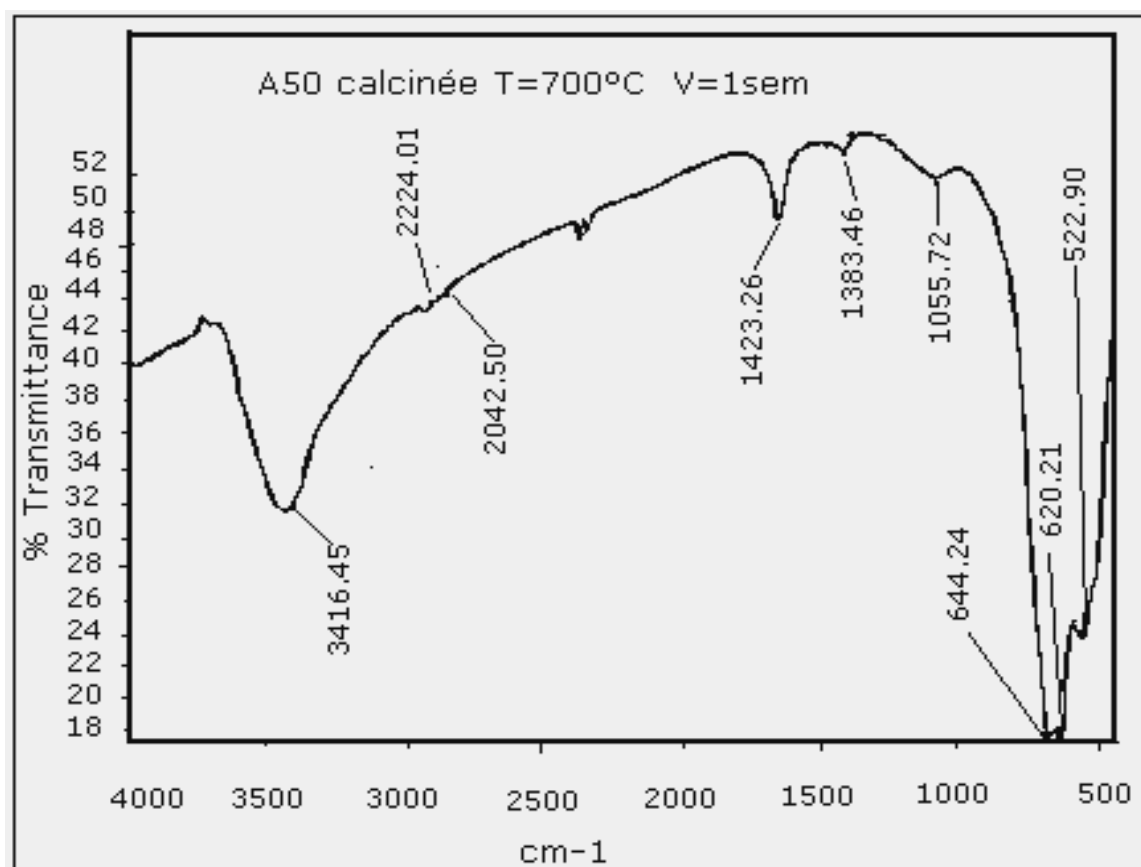
Les principales bandes observées dans l'ensemble des échantillons étudiés et calcinés à 500, 700, 900°C sont 487cm⁻¹ , 522 cm⁻¹, 533 cm⁻¹, 548 cm⁻¹, 615 cm⁻¹, 620 cm⁻¹, 625 cm⁻¹, 658 cm⁻¹, 671cm⁻¹, 681cm⁻¹.

Les bandes à 658 cm⁻¹ sont attribuée à la liaison Sn - O - Sn comme mentionné par (Xie) et all [25]. L'intensité relative pour les bandes dépend fortement de la cristallinité des espèces analysées. C'est ce qui est démontré par les bandes plus élevées correspondant à de hauts degrés de cristallinité. Les échantillons avec des vieillissements de V= 4 Semaines sont beaucoup plus cristallisés que ceux à V=1Ssemaine.

Les pics d'absorption de 620 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ sont attribués aux bandes Sn - O valence de vibration Sn - OH. [26]

Les bandes de 1620 cm⁻¹, 1618 cm⁻¹, 1639 cm⁻¹ sont dues au mode d'inclinaison (V2) de ligand - liaison moléculaire de l'eau. La bande à 1716 cm⁻¹ est attribuée à Sn - OH [3, 27]

Les bandes dans les régions 3446cm⁻¹ - 3426 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de valence de l'hydroxyde. La nature large de la bande suggère que l'eau est fixée à l'oxyde par plusieurs modes lesquels incluent probablement la liaison hydrogène à la surface des groupes hydroxyles et incorporation dans la structure du pore. La diminution dans l'intensité des étirements de bandes d'hydroxyle peu être attribuée en partie à la condensation de surface des groupes hydroxyles. La diminution élevée de la surface spécifique par calcination [28] donne très peu de groupement hydroxyles et un indice de réfraction élevé de l'oxyde d'étain (4) et reflète beaucoup de radiations incidentes ce qui rend les mesures de transmission plus difficiles particulièrement aux valeurs de longueurs d'ondes élevées.



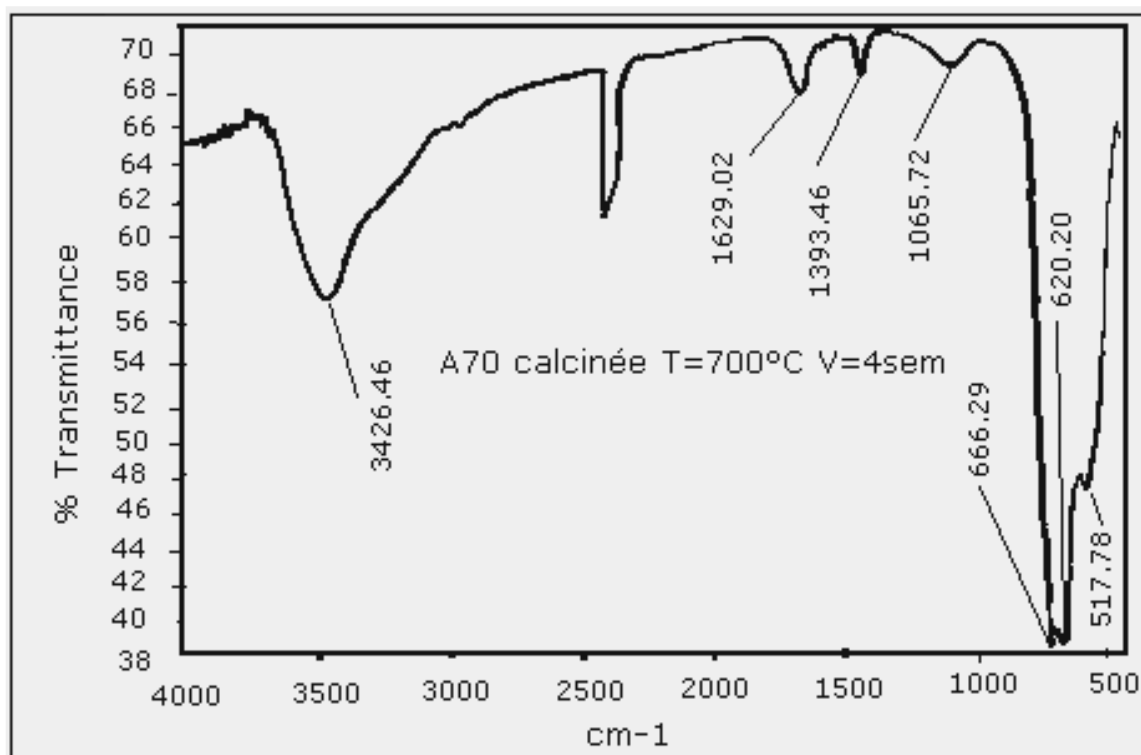
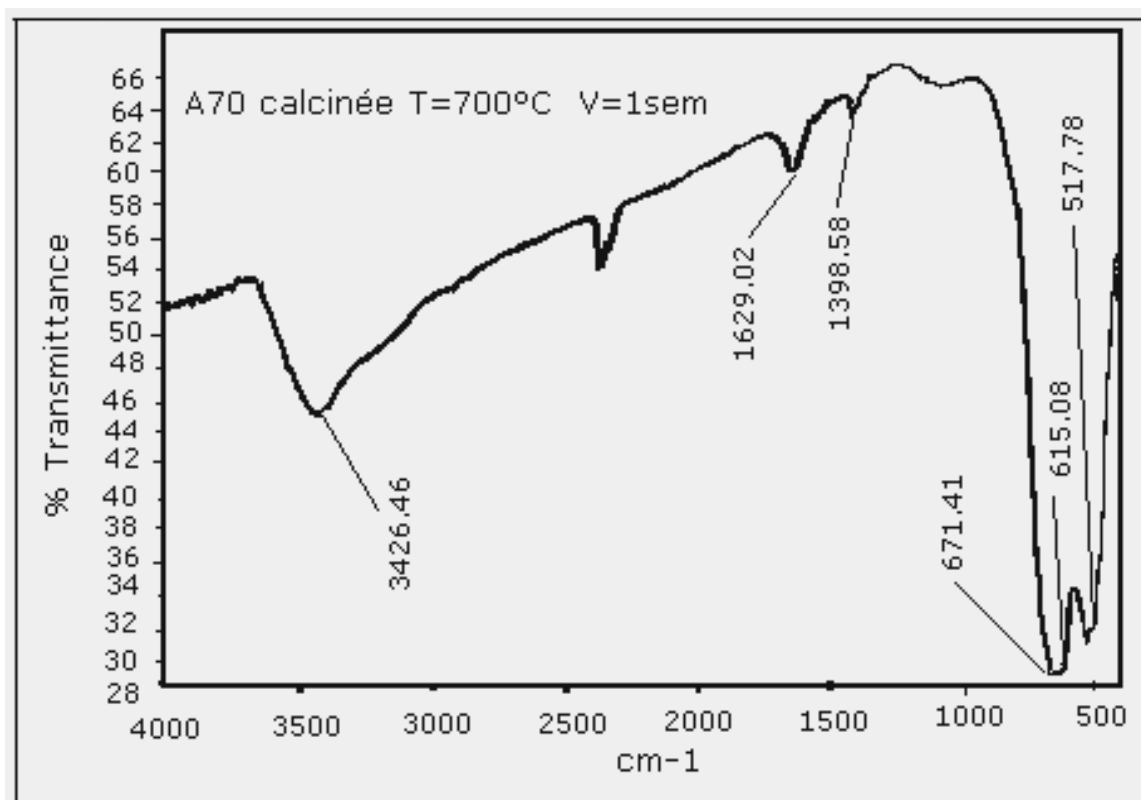


Fig.IV. 23 : Spectre Infrarouge des poudres A50 et A70
Calcénées à 700°C et vieilles à V=1S, V=4S

Dans tous les cas des poudres observées pour un vieillissement V=4 Semaines, les fréquences sont plus élevées car le produit devient plus cristallisé. Tel est le cas des faibles pertes de masses faibles enregistrées en analyse TG des poudres A50 qui sont parfaitement cristallisées comme le démontre la diffraction RX.

VI. Caractérisation de la poudre SnO₂ industrielle à 99 %

- **surface spécifique** $SA = 5.05 \text{ m}^2 / \text{g}$
- **Densité apparente** $\rho_{ap} = 8.09 \text{ g} / \text{cm}^3$
- **Densité relative** $\rho_r = 115.67\%$
- **Volume moyen** $V_m = 0.0970$
- **Perte de masse** 0.26%
- **Principales bandes enregistrées en analyse IR** : $600\text{cm}^{-1}, 1000 \text{ cm}^{-1}, 1100 \text{ cm}^{-1}, 1200 \text{ cm}^{-1}, 17000 \text{ cm}^{-1}, 34000 \text{ cm}^{-1}$
- **Analyse chimique** : principaux éléments Mg, Si, S, As, Sr, Bi, F, Cl.
- **Taille équivalente moyenne** $D_{BET} = 146.87 \text{ nm}$
- **Taille cristallites** $D_{XRD} (110) = 44.40 \text{ nm}$
- **Taille moyenne des agglomérats** $D_{SEM} = 0.6\mu\text{m}$
- **Rapport** $D_{BET} / D_{XRD} : 3.31$

VI. Conclusion

Outre les méthodes de préparation classiques des poudres SnO₂ par voie chimique qui consistent à précipiter une solution aqueuse de Sn⁴⁺ obtenue par dissolution de SnCl₄ avec ajout d'une solution d'ammoniaque ou par action de l'acide nitrique sur de l'étain métallique, une première étude d'élaboration et de caractérisation par cette voie nous a offert des poudres très agglomérées, mal cristallisées, des valeurs de densités s'éloignant de la valeur théorique plus un rendement et une pureté médiocre. A cet effet une nouvelle méthode originale de préparation de ce

type de poudre a été adaptée dans notre travail de recherche qui consiste à l'élaboration de deux types de poudre SnO₂ (A70 et A50) qui sont obtenues respectivement par action de solution aqueuse et concentrée d'acide perchlorique à 70% et 50% en masse sur de l'étain métallique. Le vieillissement de ces dernières à des temps qui varient de V= 0 Semaine, V= 1 Semaine et V= 4 Semaines a permis aux poudres d'atteindre un degré de maturité élevé qui se traduit par une meilleure cristallisation.

Une étude complémentaire portée sur les poudres pures et des poudres ayant subies des calcinations aux températures 500, 700, 900°C a permis à son tour de faire observer que les surfaces spécifiques étaient sensibles au traitement thermique et non au vieillissement. Ces effets sont bien mis en évidence par l'analyse par diffraction RX où l'on observe l'apparition d'une seule phase majoritaire qui est le SnO₂ à partir de 700°C pour un vieillissement V=1S et par conséquent les valeurs de taille de cristallites dans les deux types de poudres croient avec l'augmentation de la température de calcination et de façon inverse à celles des surface spécifiques SA.

L'étude comparative des deux poudres SnO₂ A50 et A70 entre elles permet d'en déduire que la meilleure est la poudre élaborée avec la solution diluée d'acide perchlorique à 50%. Ces poudres ont tendance à mieux se fritter, leur morphologie est homogène, la densité apparente est comparable à celle théorique pour V=1 semaine calcinée à 900°C et présente moins d'agglomérats. Avec une anisotropie moins prononcée concernant les dimensions des grains. Leur ambiance de préparation est moins polluante.

References bibliographiques

- [1] G.PFAFF, J.P.BONNET, ONILLON and P.HGENMULLER, influence of ageing and calcination temperature of precipitates on the characteristics of SnO₂ powders obtained from aqueous solution, Eur., J.Solid State Inorg. Chem., t27, 1990, p.367 - 380
- [2] M. OCANĂ and MATIJEVIC, Well – defined colloidal tin (IV) oxide particles, J. Mater.Res., 5 (5) 1990,p.1083
- [3] J.C. GIUNTINI, W.GARNIER, J.V.ZANCHETTA and A.TAHA, Sol – gel preparation and transport properties of a tin oxide, J.Mater. Sci. Lett., 9, 1990, p.1383 et 1388
- [4] M. OCANĂ and MATIJEVIC, Preparation of uniform colloid dispersions by chemical reactions in aerosols – V. Tin IV oxide, J.Aerosol Sci., 21 (6) ,1990,p.811
- [5] N.NITTA S. OTANI, M. HARADPOME, J.Mater.9 1980 p.727
- [6] K.C.SONG, J.H. KIM KOREAM, Inst. Chem. Eng.35 1997 p.457
- [7] P. LEMANCEAU, Nouveau traité chimie minéral Paul Pascal. Tome VIII 3^{ème} fascicule.p.338-347
- [8] LOUIS HACKS PILL JEAN . BESSON et ALBERT. Chimie minérale Tome I .Edition 1958.p. 825- 836
- [9] V.GALLAIS. Chimie minérale, théorique et expérimentale (chimie électronique) Masson et Cie Fernand .Edition 1957. , p.418- 421
- [10] V. ALEXIEV. Analyse quantitative. Edition Mir Moscou.1975. p.105 – 138.
- [11] H.P.KLUG and L.E.ALEXANDER, X – ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley & Sons, New York, 1974
- [12]G. PFAFF, J.P.BONNET, M. ONILLON and P. HAGENMULLER. Influence of ageing and of calcination temperature of the precipitates on the characteristics of SnO₂ powders obtained from aqueous solutions. Eur.J.Solid State Inorg. Chem. T.27, 1990, p. 367-380.
- [13] G.GIMBLET. A.RAHMAN. K.S.W.Sing. Chem. Tech. Biotechnol.30, 1980 p.51.

- [14] G .SOCRATES. in: Infrared Characteristic Group Frequencies. Wiley. New York.1980.p.145
- [15]. J.A VAREL, O.J. WHITTEMORE and M.J. BALL. Structure evolution during the sintering of SnO₂ and SnO₂ – 2 mole % CuO. Elsevier 1987 p.259.
- [16]V. ALEXIEV, Analyse quantitative. Edition Mir.Moscou.1975 p. 105-138
- [17] T.L, Webb, J.E .Krueger . Thermal analysis Academic Press, New York, 1979, p. 302
- [18]. Nam. Seok, Baik, Go. Sakai, Norio. Miura and Noboru. Yamazoe. Preparation of fine powders, J. Am. Ceram Society, Vol.83.N° 12. 2000 p.2983 – 2987
- [19] L. XUE and R.J .BROOKE, Promotion of densification by grain growth, J. Am. Ceram. Soc, 72, 1989, p.341 - 344
- [20] K.C SONG, J.H. KIM, J.S .SUNG, J. Korean Inst. Chem. Eng. 35, 1997, p.457
- [21] T. FURUZAKI, J. TAKAHASHI, H.TAKAHA, K. KODAIRA, J.Ceram.Soc.Jpn.101, 1993, p.451
- [22] S.NOVEL, C.PIJOLAT, R.LALAUZE et all. Ceramic Today – Tomorrow, ceramics Elsevier Science publishers B.V.1991page 987
- [23] ACHILLE. EEB RIVIELLO, JR. J. Poudre technologique, 78,1994, p.19 - 24
- [24] Oana Scarlat, Maria Susana – Mihain, Maria Zoharescu Subsolidus phase relation in the SnO₂ - Cu Sb₂ O₆ binary system .Journal of the European Ceramic Society .Vol 22 N° 11 2002.1839-1846.
- [25] Xie et all [18] journal of the European Ceramic Society Elsevier Vol 22 N° 11. 2002.
- [26] SHINICHI KATO, Shinichi, HIDERO UNUMA, TOSHITAKA OTA, and MINORU TAKAHASHI, Enzymatically induced gluconic acid as a precipitant J Am Ceram Soc 83, 4, 2000 p. 987
- [27] GABRIELLA. LEO, PIETO. SICILLIANO and LORENZO.VASALLENI. Sol – gel Processing and Characterization of pure and metal - Doped SnO₂ Thin films. J. Am Ceram. Soc .Vol 84, [1], 2001, p. 48 – 51
- [28] J. F. GOODMAN and S. J GREGG, J. Chem. Soc., 1970, p.1162.

Chapitre V

Comportement au frittage des poudres SnO_2 contenant le Fe_2O_3

I. Introduction

Le frittage naturel de la poudre pure du dioxyde d'étain est principalement caractérisé par l'absence de densification [1,2]. Les mécanismes de frittage proposés impliquent la diffusion extérieure à basse température [1] ($T \leq 900^\circ\text{C}$) et le phénomène d'évaporation-condensation au delà de 1000°C [3]. Des céramiques denses à base de SnO₂ ont déjà été obtenues par pressage isostatique [3] ou avec l'aide d'un additif tel que : MnO₂ [4,5], CuO [2,5,6,7], LiCO₃ [4], ZnO [4,5], Nb₂O₅ [8,9], Fe₂O₃ [5], dans diverses concentrations (typiquement entre 0.5 à 5.0 à mole %). Le rôle exact de l'additif pendant la densification est rarement établi. Sauf dans le cas de l'ajout de l'oxyde de cuivre (0.5 à 1 mole%) où le rôle de l'additif sur la densification SnO₂ à 1100°C est observé clairement; une phase liquide apparaît en air à température légèrement plus basse que 1100°C [7]. Pour les autres additifs, les auteurs supposent que la diffusion en phase solide est activée par la formation des défauts dus à la dissolution des espèces dérivées par additif dans le réseau de SnO₂ [6]. En fait, les données relatives à la solubilité des cations additifs dans le réseau du dioxyde d'étain ne sont pas fiables, cela est dû au manque d'information au sujet de la ségrégation de surface. Les cations étrangers étant principalement isolés sur la surface, leur solubilité apparente est commandée par la surface spécifique (chapitre V et VI). La limite de solubilité annoncée pour Fe₂O₃ dans SnO₂ est de 30% mole [10] et suggère que le rôle de la surface de grain doit également être pris en compte dans ce cas. L'existence d'une concentration critique de Fe₂O₃ en surface au delà de laquelle la densification commence mène à considérer que la contribution de l'interphase de solide - gaz à la densification ne doit pas être négligée. Par conséquent, dans ce chapitre nous décrirons la densification, la croissance de grain et la distribution de Fe₂O₃, dans les poudres SnO₂ contenant les différentes concentrations Fe₂O₃ ainsi que les structures de coagulation.

II. Préparation des céramiques

II.1- Types de poudres utilisées

Le choix et l'optimisation ont été portés sur les différentes poudres élaborées par précipitation en faisant réagir l'acide perchlorique sous forme de solution concentrée ou diluée qui sont respectivement de 70% et 50% et nommées A70 et A50 sur l'étain métallique. Le procédé d'obtention a été décrit dans le chapitre précédent [11].

Cette présente étape de travail est basée sur l'utilisation de la poudre SnO₂ (A50) ayant subi un vieillissement de V= 1Semaine et calcinée à 700°C.

II.2- Elaboration des échantillons

Les échantillons ont été confectionnés sous forme de pastilles dans des matrices de diamètre 8 mm sans aucun ajout de liant et avec pression de façonnage de 40 MPa. Deux types de poudres pour la confection des échantillons ont été considérés.

Le premier type de pastilles a été confectionné à base de poudres SnO₂ à l'état naturel, quant au deuxième type de poudre on a introduit l'oxyde de fer comme additif de frittage avec les teneurs de 1%, 2%. Le frittage est effectué dans un four tubulaire (ascenseur) model Eurotherm 2408 de température maximum 1200°C et un cycle de frittage de 15°/ min.

Les échantillons ont subis des frittages de 1000°C, 1100°C et 1200°C. Les principaux paramètres physiques considérés à la fin du frittage sont le retrait volumique et le retrait linéaire. La surface et le volume de chaque pastille sont calculés selon les relations suivantes :

$$S = \pi r^2 \quad \text{et} \quad V = S e \quad \{1\}$$

où **r** - rayon de la pastille

e - épaisseur de la pastille

III. Caractérisation des échantillons

III.1- Densité

Le volume des échantillons est déterminé par mesure du diamètre Φ et de l'épaisseur e des pastilles. Trois différentes mesures correspondants à différentes positions sur les échantillons ont été prises pour chaque pastilles. Les valeurs de diamètre moyen et l'épaisseur ont été utilisées pour le calcul de la densité relative ρ en supposant une forme cylindrique :

$$\rho = \frac{4 m}{\pi \Phi^2 e} \quad \{2\}$$

où m - masse de l'échantillon

Φ - diamètre de l'échantillon

e - épaisseur de l'échantillon.

En tenant compte de la précision des mesures de masse et des dimensions, l'erreur relative $\Delta\rho$ peut être estimée inférieure à 1%.

III.2- Retrait linéaire et volumique

L'influence de la température sur le retrait relatif linéaire $\Delta l / l_0$ et $\Delta v / v_0$ des différents échantillons de SnO₂ sont déterminés en fin de frittage des pastilles dans le four tubulaire.

III.3 - Caractérisation de microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations micro structurales de la céramique dense et poreuse SnO₂ ont été faites avec un microscope électronique à balayage. L'échantillon était monté sur un support métallique et couvert d'une couche mince (50 nm) d'un mélange pulvérisé de Pt-Au . Des observations ont été effectuées sur la rupture de surface.

III.4 - Détermination de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des grains en céramique peut être mesurée par différentes techniques [12, 13, 14, 15]. La moyenne linéaire de longueur interceptée est la plus populaire pour des sections planes polies [14]. La caractérisation des surfaces polies n'est pas facile pour les céramiques ayant de faibles densités et de petites tailles de grains. Ce qui est le cas des échantillons étudiés. Par conséquent la méthode d'interception linéaire a été utilisée sur les échantillons fracturés. Ce qui a bien été démontré par Case et autre [15] que la dimension du grain moyen obtenue sur les surfaces polies et fracturées diffèrent légèrement. Pour chaque échantillon deux micrographies caractéristiques sur deux différentes localisations de surfaces ont été prises. La taille moyenne du grain, D_{SEM} est calculée selon la relation :

$$D_{SEM} = 1,65 \left(\frac{L - P}{N} \right) \quad \{3\}$$

Où L - la longueur totale de la ligne de l'épreuve

P - la longueur des pores de la traversée de la ligne de l'épreuve

N - le nombre d'intercepte.

La constante de proportionnalité 1,65 est le produit de deux facteurs de correction : un est dû à la forme du grain (1,50 pour sphères [14]) et le deuxième est en rapport avec la rugosité de la surface (égale à 1,1 d'après Case et al [15]).

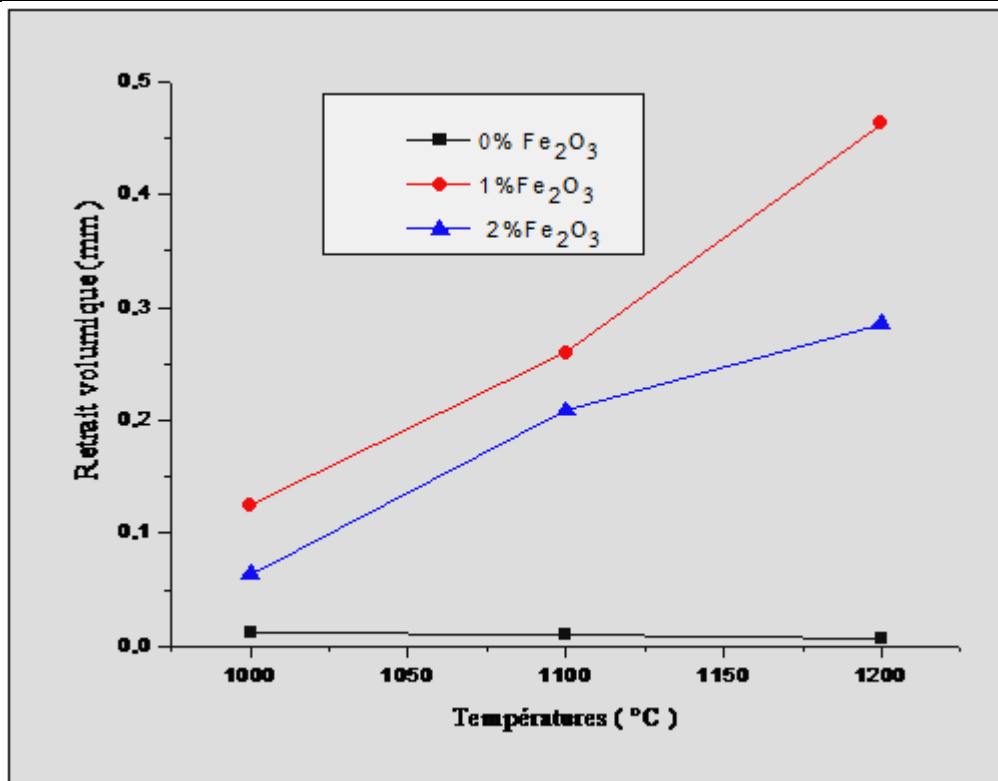
Pour chaque échantillon, la taille moyenne du grain est prise comme la valeur moyenne de D_{SEM} déterminée sur chaque photo de la céramique. En prenant en considérations les erreurs de mesure, l'influence de forme du grain et la préparation de l'échantillon, nous pourrions

estimer l'échantillon avec une précision mieux que 20% [15]. Il peut être remarqué que la contribution la plus importante aux erreurs vient de la forme du grain et de la préparation de l'échantillon. Ces erreurs systématiques affectent toutes les dimensions du grain de l'échantillon de la même façon. Par conséquent, Il est plus fiable pour comparer les valeurs D_{SEM} avec d'autres, en raisonnant avec les valeurs absolues de la taille moyenne du grain.

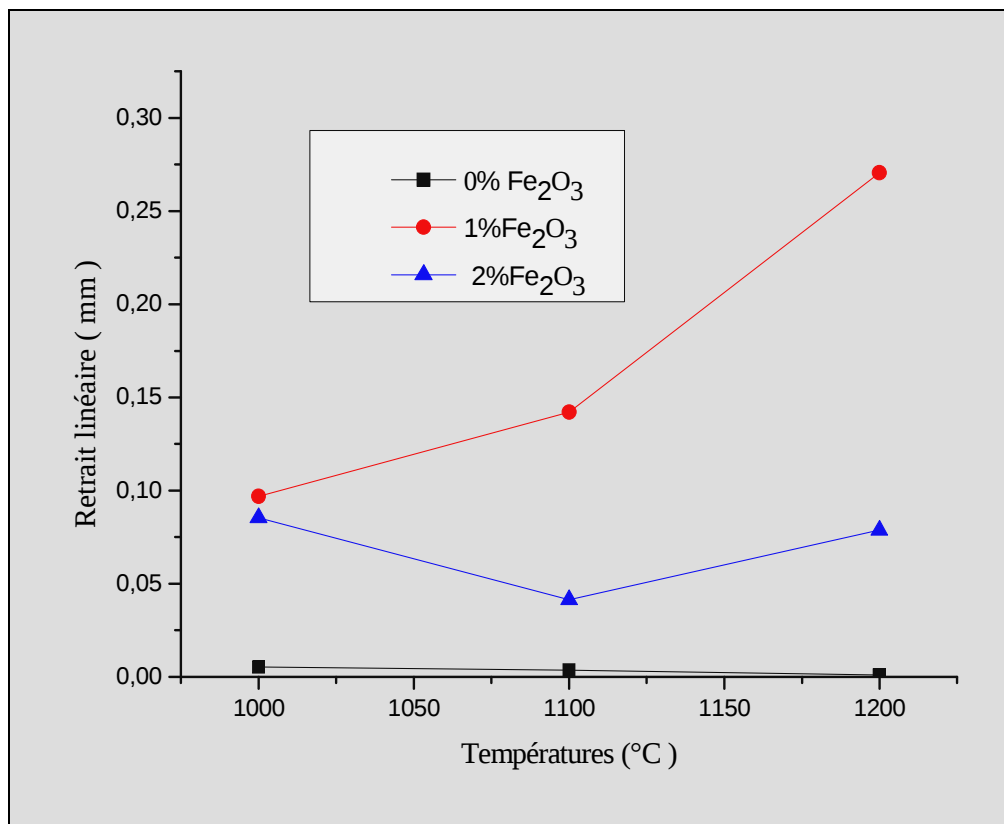
IV. Description du comportement au frittage de la poudre SnO₂

IV.1 Influence du fer sur le comportement au frittage de la poudre SnO₂

Le frittage de SnO₂ pure se produit principalement par le mécanisme évaporation - condensation. Le retrait est faible, le grain et la taille des pores augmentent pendant le frittage. A basses températures le retrait est relativement difficile à cause de la non densification. Pour rehausser ce dernier, il est recommandé d'utiliser des aides de frittage [16, 17]. Dans un premier temps l'étude du frittage de SnO₂ a été faite en considérant deux paramètres physiques qui sont représentés dans la figure V.1 {a} et {b} montrant la variation du retrait volumique et linéaire en fonction de la température de frittage et de la teneur en Fe₂O₃.



{a}



{b}

Fig.V.1 : Influence de la température et de la teneur en fer sur :
{a} retrait volumique, {b} retrait linéaire

- **Retrait volumique** : les valeurs de retrait volumique des échantillons de poudre SnO₂ pure (sans oxyde de fer) sont inversement proportionnelles aux températures de frittage. Ceci s'explique par un stade de frittage qui n'a pas encore atteint sa valeur limite. La phase liquide n'est pas assez suffisante pour activer le mécanisme de frittage. La tension superficielle est encore faible pour permettre le rapprochement des particules entre elles. Ceci est dû à un début de vitrification qui servira de ciment pour lier les particules entre elles et fournir le meilleur compactage.

Les valeurs de retrait volumique des échantillons avec ajout d'oxyde de fer croissent avec l'augmentation de la teneur de ce dernier. Lorsque la température de frittage augmente la croissance se fait de façon plus ralentie. Les échantillons dopés à 2% ont des retraits encore plus faibles ce qui est probablement dû au freinage du degré de frittage car cette teneur semble être une teneur dépassant le seuil critique.

- **Retrait linéaire** : les valeurs de retrait linéaire des échantillons de poudre SnO₂ pure (sans oxyde de fer) sont inversement proportionnelles aux températures de frittage et sont assez faibles. Les grains et les pores augmentent. Les pores sont ouverts durant le frittage et les pores non fermés se forment. La microstructure devient homogène. Ces caractéristiques sont observées dans le système où le mécanisme de frittage prédominant est l'évaporation – condensation. Quant aux échantillons avec ajout d'oxyde de fer le retrait augmente proportionnellement avec la température ceci est dû à la décomposition partielle de Fe₂O₃ sous une autre forme avec formation d'une autre phase entraînant en parallèle une diminution du volume des pores ouverts lorsque la température augmente. Ceci est en parfait accord avec les résultats des analyses de diffraction RX [16].

➤ **Densité apparente (masse volumique)**

Comme le décrit la figure V.2 les poudres de SnO_2 non activées par l'ajout de Fe_2O_3 sont très faiblement densifiées. La surface de diffusion ou l'évaporation condensation résulte de la croissance des particules. Quand un seul de ces mécanismes est prédominant la densification n'a pas lieu et une densité élevée est à peine atteinte, car habituellement la densification et la croissance de grain se produisent simultanément [4, 6].

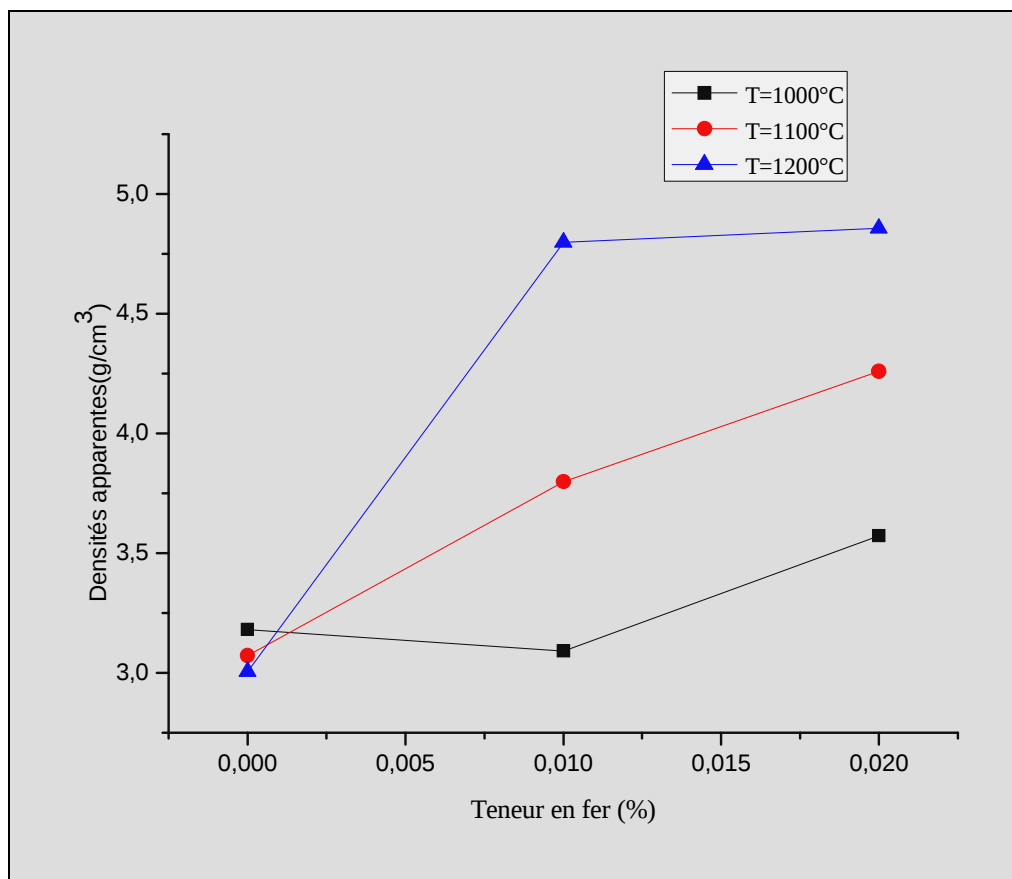


Fig.V.2 : Variation de la densité en fonction de la température et de la teneur en fer

La densité des produits frittés est fonction de la température et de la teneur en additif. Le Fe_2O_3 fourni une intensité de frittage moyenne

dans le rang 1100°C – 1200°C ce qui conduit à une augmentation faible de densité. Il est probable qu'aux températures élevées le Fe₂O₃ sublime et réagit avec la phase vapeur avec SnO₂. Après sublimation il y a formation de Sn₃O₄ avec augmentation de défaut de concentration dans le réseau du cristal en encourageant le frittage. Il est habituellement admis que les Fe³⁺ sont compensés par des vacances d'oxygène dans le réseau de SnO₂ [18]. Plus on ajoute le fer plus le frittage commence et fini tôt d'où l'obtention de poudres non densifiées et pas trop compactes. Les valeurs de densités les plus élevées sont obtenues avec une teneur de 2% d'additif correspondant à la température de 1200°C. Pour chaque température dans la gamme 1000°C à 1200°C il existe une valeur critique d'oxyde de fer permettant l'obtention des céramiques de SnO₂ hautement densifiées. La densification de SnO₂ en présence de fer ne peut être expliquée par un frittage en phase liquide et ce même à des températures aussi élevées que 1200°C car on ne constate en aucun cas des valeurs de retrait rapide accompagné de forte densification [19]. La croissance de grain et de retrait se déroule simultanément. Concernant les poudres étudiées, ces dernières semblent être polluées par quelques impuretés accélérant le grossissement des grains et inhibant la densification. Les produits obtenus présentent une valeur inférieure à celle de la densité théorique (de l'ordre de 6,95 g/cm³). Cette valeur ne pourrait être atteinte que par chauffage plus rapide.

IV.2- Influence du frittage sur la densité normalisée ρ / ρ_0

L'addition de l'oxyde de fer contribue à la densification des céramiques. Une très faible concentration est suffisante pour promouvoir le phénomène. La densification a lieu à une température qui dépend fortement du contenu de l'oxyde de fer. Pour la densification les ρ et ρ_0 sont les densités de l'échantillon cru et celui de la céramique

fritté respectivement. Pour chaque température dans la gamme 1000 à 1200°C il existe une valeur critique d'oxyde de fer permettant l'obtention des céramiques de SnO_2 hautement densifiées.

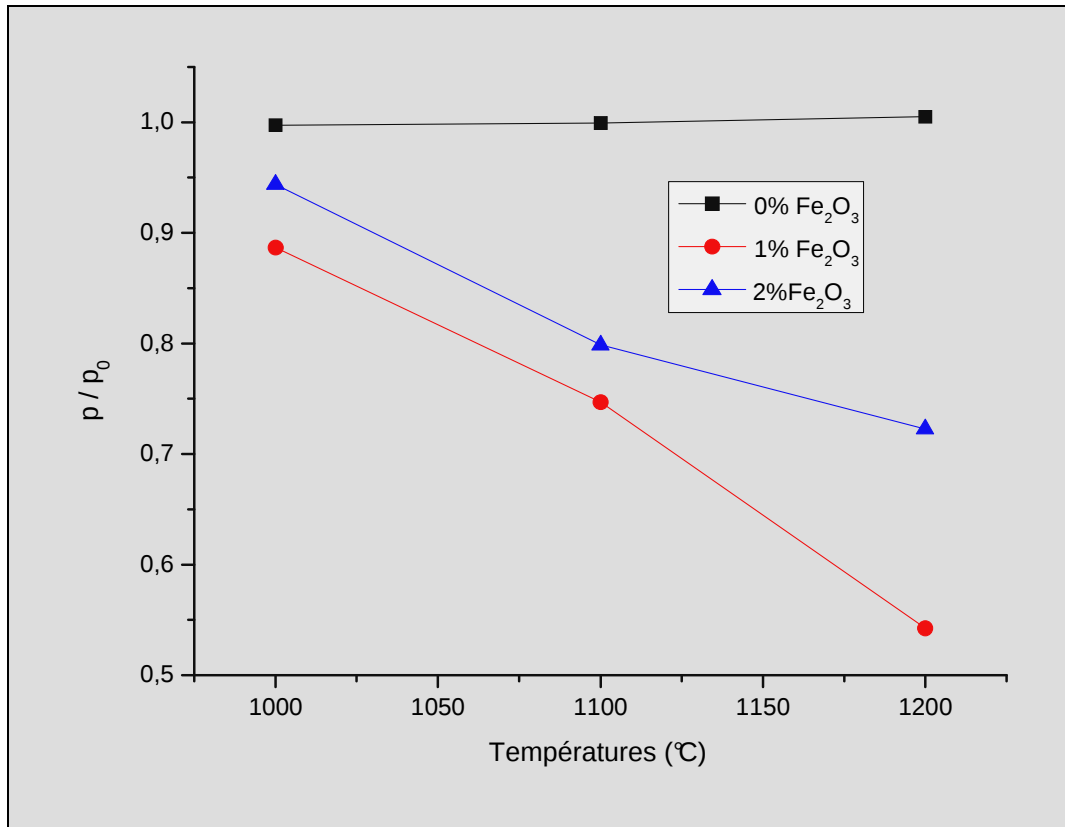


Fig.V.3 : Densité normalisée ρ / ρ_0 en fonction de la température pour poudres SnO_2 traitées à différentes températures de frittage

Le retrait rapide accompagné d'une forte densification observé lors de l'ajout en additif sont des comportements habituels correspondants à une phase liquide. L'échantillon fritté à 1200°C à base de céramique SnO_2 observé par Scanning Electron Microscopie (SEM) ne laisse détecter aucune phase inter granulaire résiduelle. Les frontières du grain paraissent nettes avec les grains SnO_2 qui sont en contact direct avec les autres. Ces observations sont en parfait accord avec le présent travail ainsi que les travaux de « Noguès, Poix » et Douvéea [20]. Ces derniers ont essayé de préparer Mn_2SnO_4 par réaction entre SnO_2 ou SnO et MnO_2 , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 et n'ont jamais détecté une formation liquide.

Pendant le traitement à la chaleur, même à températures aussi élevées que 1200°C aucune réaction n'a été observée entre SnO_2 et l'oxyde de fer. Par conséquent, la densification de SnO_2 en présence de fer ne peut pas être expliquée par un frittage en phase liquide.

En considérant les rapports entre densités initiales et densités finales des poudres SnO_2 et densités initiales avec densités théoriques respectivement désignées par : ρ / ρ_0 et ρ / ρ_t et les différentes températures de frittage, les résultats du tableau V.1 nous laisse supposer que la croissance des grains et le retrait ne semblent pas se produire simultanément.

Tab.V.1 Variation de la densité normalisée et relative en fonction de la teneur en fer (X_{Fe})

t (°C) / (%) Fe_2O_3	1000° C		1100° C		1200° C	
	ρ / ρ_0	$\rho / \rho_t \cdot 10^{-3}$	ρ / ρ_0	$\rho / \rho_t \cdot 10^{-3}$	ρ / ρ_0	$\rho / \rho_t \cdot 10^{-3}$
0	0,9974	0,4565	0,9993	0,4417	1,0049	0,4508
1	0,8867	0,3943	0,7468	0,4082	0,5425	0,3741
2	0,9438	0,4955	0,7987	0,4895	0,7226	0,5083

Il est par conséquent nécessaire de noter que les céramiques denses $\rho / \rho_t \geq 0,95$ où $\rho_t = 6,95 \text{ g/cm}^3$ (densité théorique de SnO_2) peuvent être obtenues pour un contenu plus grand que 0,02. Cette densification ne peut commencer que lorsque la concentration du fer en surface atteint une valeur critique. Les densités relatives des céramiques frittées à 1200°C et ayant des concentrations variant dans l'intervalle $0,00 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,01$ sont présentées dans la figure V.4. Dans ce rang la surface spécifique des poudres initiales dépend faiblement du taux de fer ($S_{\text{BET}} \cong 23 \text{ m}^2/\text{g}$).

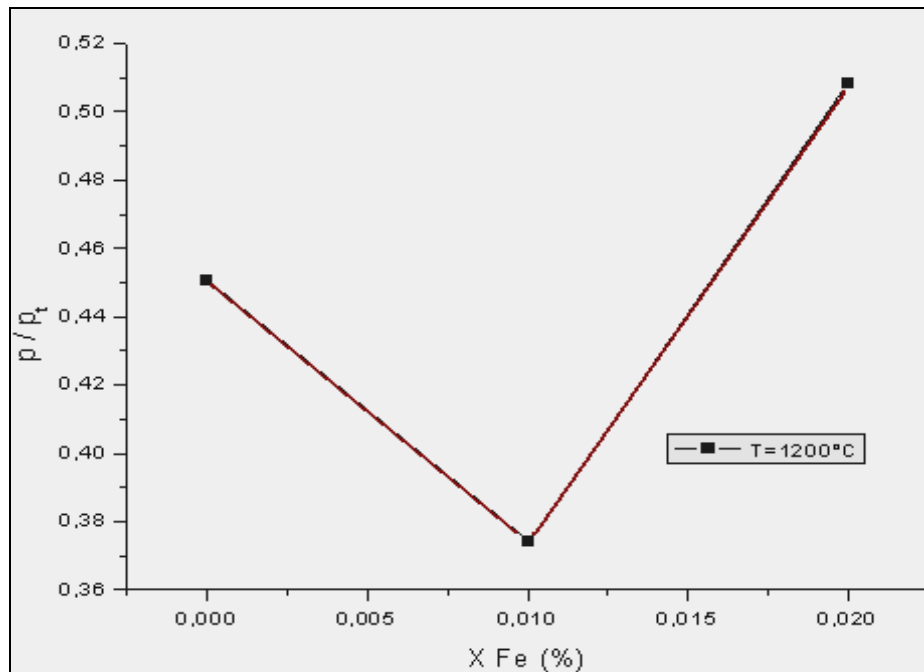


Fig.V.4 : Influence de X_{Fe} sur la densité relative ρ / ρ_t

IV.3- Evolution de la localisation du fer au cours du traitement thermique

Durant le traitement aux températures plus faibles, la formation de phase cristallisée est observée sur les surfaces fracturées de toutes les céramiques denses à base de SnO_2 . Dans la plus part des cas les cristallites croissent à la frontière du grain. L'analyse au scanning electron microscope indique une phase riche en Fe_2O_3 . Il est à noter que le même phénomène est observé durant le frittage. L'analyse par diffraction X montre la présence d'une autre phase secondaire considérable démontrant la présence du fer sous des formes assez diversifiées. Cette phase a tendance à augmenter avec les teneurs de 2% en Fe_2O_3 mais restent stable pour les teneurs de 1% Fe_2O_3 . Par ailleurs, il reste à signaler que pour des températures de frittages 1100°C et 1200°C on obtient une quantité de phase inconnue qui est légèrement plus faible que celle de la précédente.

La formation d'une phase riche en fer sur la surface céramique paraît résulter de la migration du fer le long des frontières du grain. Le fer est principalement présent dans les grains de SnO₂ dans une couche de ségrégation très mince. L'élimination de surfaces du grain durant la croissance conduit à une baisse dans la fraction du volume dans laquelle le fer est soluble, par conséquent, une séparation de phase se produit. La valeur optimale en ajout de fer semblerait bien être un taux de 2% pour une température de frittage de 1200°C ce qui est bien confirmé selon les images effectuées par microscopie.

La capacité d'additif de frittage d'émigrer vers la surface céramique peut être exploitée pour la préparation de céramiques de SnO₂ denses et translucides.

V- Développement de la microstructure de SnO₂

V.1- Mécanisme de frittage : Relation entre croissance de grain et élimination des pores

La capacité du fer de s'isoler aux interfaces du SnO₂ est bien démontrée dans le chapitre VI.

Les atomes de fer qui contribuent à la stabilisation de surface contrôlent aussi la quantité de vacances d'oxygène dans l'interface. Le frittage de SnO₂ pure est caractérisé par des croissances de grains et de pores sans densification. La présence d'une faible quantité de fer sur la surface de grain favorise l'élimination de pore et la température à laquelle une densification significative est observée diminue quand la concentration en fer augmente.

La migration rapide des cations additifs vers la surface du grain, observée après traitement thermique, mène à considérer que les phénomènes responsables pour la croissance de grain ou l'élimination de pores sont principalement situés à l'interface (ou plus proche) du grain. Par conséquent, nous considérerons dans les chapitres VI et V

une couche interphase près des interfaces du solide - gaz (surface de pore) et solide - solide (frontière de grain).

Pour prendre en compte l'emplacement spécifique du fer dans la microstructure et l'existence d'une relation expérimentale entre la taille de grain et la densité dans les céramiques à base de SnO_2 , nous supposons que le transfert de masse responsable pour la croissance de grain et l'élimination de pore se produit dans la même couche interphase. Par conséquent, les taux d'évolution des deux phénomènes devraient être liés.

La figure V.5 met en évidence la relation entre $1/\rho$ et de $1/D_{\text{SEM}}$.

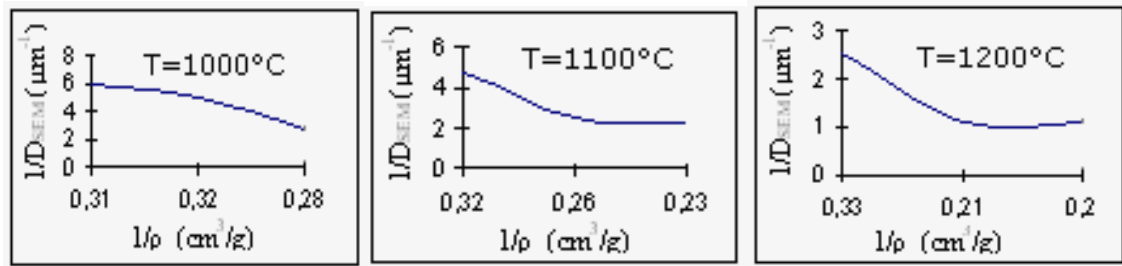


Fig.V.5 : Variation de $1/D_{\text{SEM}}$ en fonction de $1/\rho$ à différentes Températures

On remarque que pour toutes les températures les valeurs de $1/\rho$ et de $1/D_{\text{SEM}}$ varient linéairement quand $1/\rho < 0,21 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $\rho > 4,76 \text{ g}/\text{cm}^3$. Pour la céramique préparée à partir des échantillons crus identiques (même composition, même densité et même préparation de poudre) un comportement linéaire est observé. Ceci permet de supposer ou d'en déduire que la densité critique et la taille de grain critique correspondent aux valeurs respectives de $\rho = 4,76 \text{ g}/\text{cm}^3$ et de $D_{\text{SEM}} = 0,89 \mu\text{m}$.

Les résultats reportés en figure V.5 ci dessus montre que le rapport linéaire entre $1/\rho$ et de $1/D_{\text{SEM}}$, caractéristique du modèle, est vrai dans une gamme très étendue de densité ($0,37 \leq \rho/\rho_t \leq 0,51$). Ils soutiennent la prétention implicite faite dans le modèle proposé,

c'est que les interfaces gaz - solide (surface de pore) et solide - solide (de frontière de grain) sont censés jouer le même rôle. Une telle supposition peut seulement être justifiée si nous considérons que la ségrégation de fer sur des grains de SnO₂ est pratiquement indépendante de la phase opposée (notamment la phase gazeuse ou le SnO₂) et contrôle les propriétés d'interphase.

V.1.1- Observation de la microstructure sur surface de fracture

La caractérisation des surfaces fracturées et polies de nos échantillons n'est pas facile car ce sont des céramiques ayant de faibles densités et de petites tailles de grains.

Le traitement thermique et l'ajout d'oxyde de fer nous fait observer trois phénomènes : une nette croissance de grain, une diminution de pores au environ de 40% et une cristallisation de Fe₂O₃ comme il est observé sur les images de surfaces de fractures des figures V.6, 7,8.

Les produits obtenus sont chimiquement et morphologiquement homogènes dans le rang de concentration en Fe₂O₃ de 0% à 2%.

➤ Microstructure de SnO₂ développée sans ajout de frittage (SnO₂ pure)

La taille de grain augmente avec la température de frittage. Le volume des pores ouverts est pratiquement constant mais la taille des pores augmente avec l'augmentation de la température. La taille moyenne des grains D_{SEM} pour les températures 1000°C, 1100°C et 1200°C est reportée dans le tableau V.2

Sur les figures V.6, V.7 et V.8 on observe une microstructure homogène ce qui pourrait s'expliquer par une égalité entre le volume de pores ouverts et ceux des pores fermés, et une distribution nette en grains et pores. Ces caractéristiques peuvent être observées dans tous les systèmes dans lesquels le mécanisme évaporation – condensation prédomine dans le frittage [21, 22, 23].

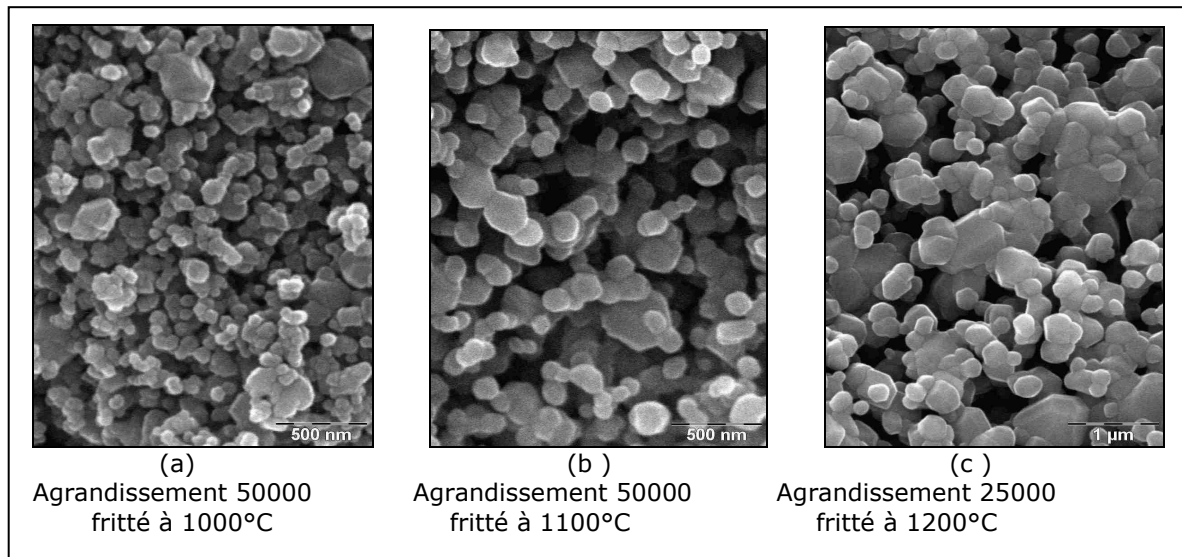


Fig.V.6 : Images observées sur surfaces de fractures de (SnO_2 pure : 0% de Fe_2O_3)

L'addition d'une teneur appropriée en additif conduit à une amélioration de la surface spécifique et la croissance de grains. Plus la concentration en fer est élevée plus grande est la surface du pore. L'absence de densification durant le traitement thermique s'admet avec un transfert de masse contrôlé par diffusion de surface aux faibles températures et par le phénomène de condensation – évaporation aux températures élevées.

En général la présence d'impureté (ajout de frittage) modifie la surface de structure d'un aspect lisse à un aspect rugueux et résulte en une accélération de taux de croissance de l'extrémité pendant que la surface du cristal reste inchangée. Ce type de modification peut être considéré comme la cinétique de la rugosité de surface. En observant l'effet du fer sur le SnO_2 , les surfaces de fractures des poudres frittées aux températures 1000° C, 1100° C et 1200° C ont des formes homogènes avec des grains non rugueux.

Comme le décrit M. K Paria et al. [4], la diffusion de frontière de grain reste bien le mécanisme prédominant dans le $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et est considérée comme le chemin par lequel le système atteint l'état énergétique le plus stable [24].

Nos résultats confirment bien ce qui a été décrit par ces auteurs. Quand le Fe_2O_3 est ajouté les particules deviennent grossières pendant l'étape initiale du frittage à 1000 – 1100 °C et rehausse le transport de la matière qui mène à la densification (bulk et /ou diffusion frontière – grain) mais ne supprime pas la condensation – évaporation. Durant l'étape finale apparaissent de gros pores sur les frontières de grain. Habituellement l'augmentation de la taille des pores résulte dans la diminution de la mobilité des pores et formation de pores inter grain [25].

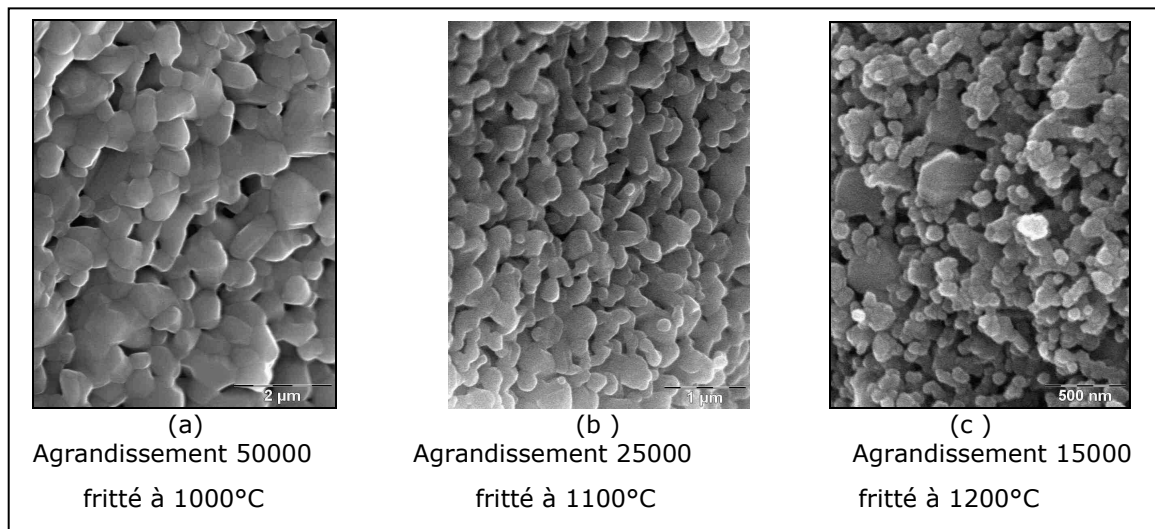


Fig.V.7 : Images observées sur surfaces de fractures de (SnO_2 avec ajout : 1% de Fe_2O_3)

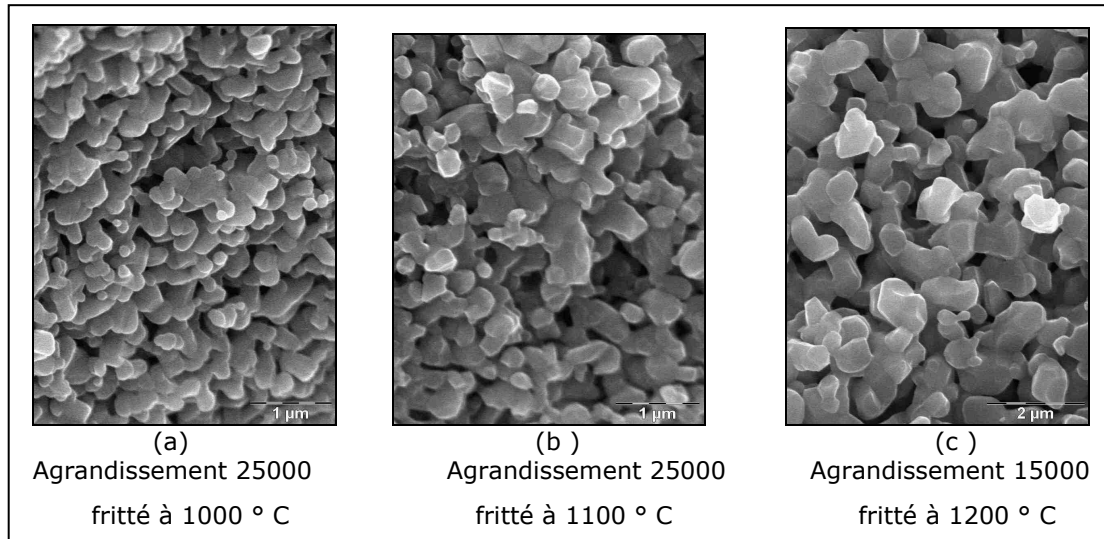


Fig.V.8 : Images observées sur surfaces de fractures de (SnO₂ avec ajout : 2% de Fe₂O₃)

V.1.2 – Détermination de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des grains est déterminée selon la relation {3} et les valeurs sont rapportées dans le tableau V.2.

Tab.V.2 Variation diamètre moyen des grains D_{SEM} en fonction de l'ajout de fer et de la température

Températures (°C)	Teneur en additif de frittage (Fe ₂ O ₃) en (%)			
	D _{SEM} (μm)	0	1	2
1000		0,17	0,20	0,36
1100		0,21	0,40	0,45
1200		0,39	0,90	0,93

Le passage d'une teneur en fer de 0% à 1% pour les échantillons frittés à 1200°C, fait observer une augmentation de diamètre moyen des grains de plus de deux fois de sa valeur initiale (0,39 à 0,90 μm). Par contre lors du passage d'une teneur de 1% à 2% on observe une légère augmentation de la taille de grain pour le traitement à 1100°C et

1200°C. Le traitement thermique et l'ajout d'oxyde de fer nous font observer trois phénomènes dont une nette croissance de grain, une diminution de pores au environ de 40% et une cristallisation de Fe_2O_3 . Les céramiques présentant moins de pores sont celles dopées avec 2% d'oxyde de fer et traitées à 1200°C avec une taille moyenne de pores de 0,93 μm . Pour chaque échantillon, la taille moyenne du grain est prise comme la valeur moyenne de D_{SEM} déterminée sur chaque photo de la céramique. En prenant en considération les erreurs de mesure, l'influence de forme du grain et la préparation de l'échantillon, nous pourrions estimer la taille des grains de l'échantillon avec une précision de 20%(Figure V.9)

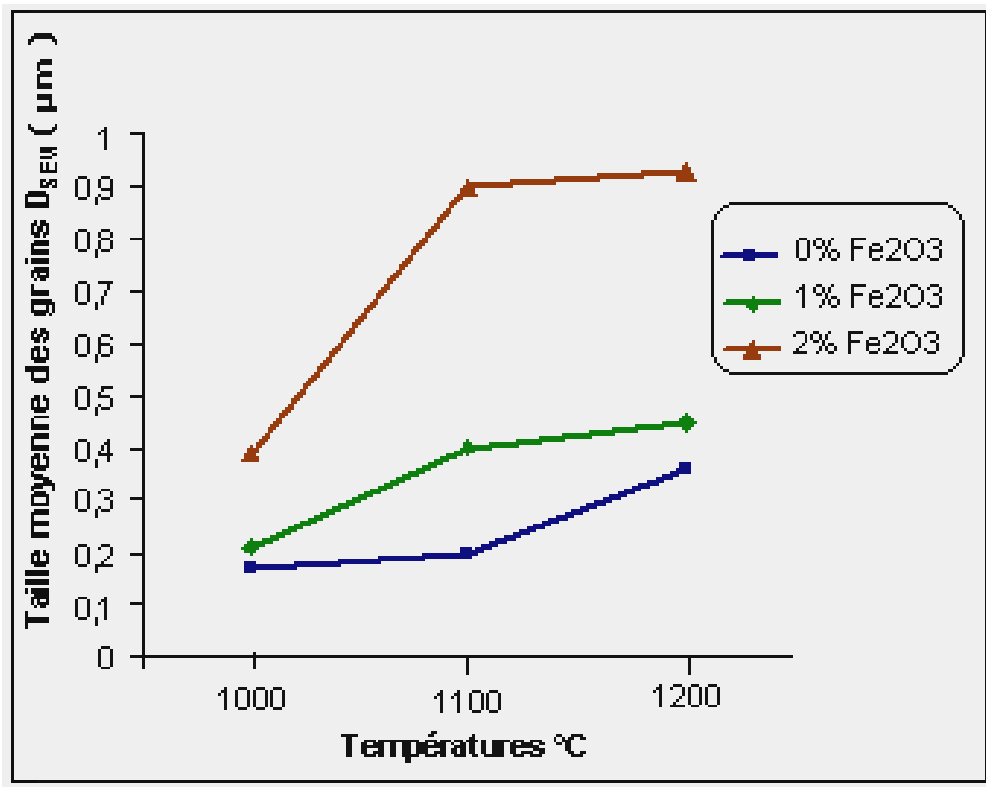


Fig.V.9 : Variation de la taille moyenne des grains déterminée sur surface de fracture en fonction de l'ajout du fer et de la température

La taille des pores déterminée sur les surfaces de fractures des différentes microstructures obtenues avec /ou sans ajouts est illustrée sur la figure V.10.

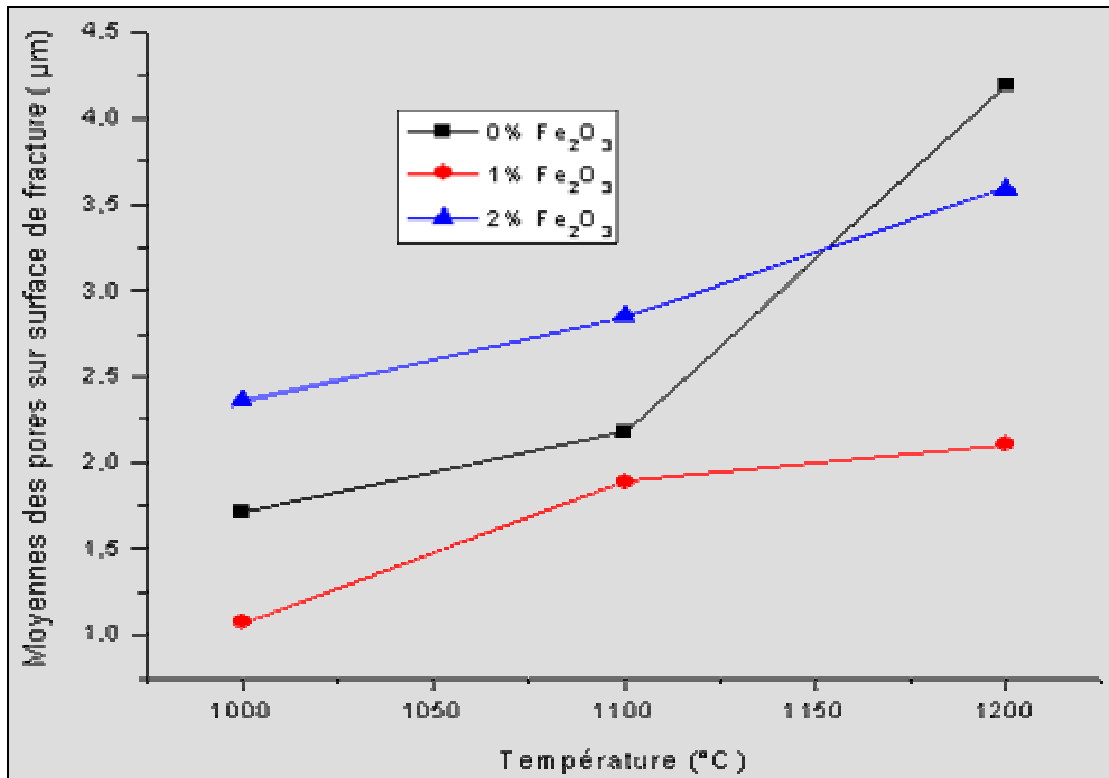
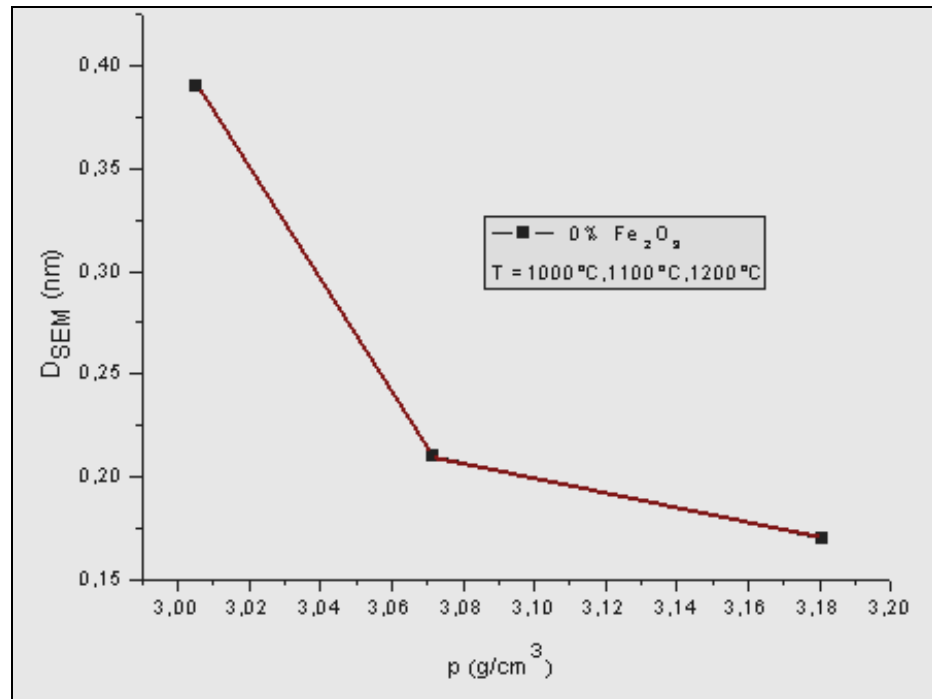


Fig.V.10 : Variation de la taille des pores déterminée sur surface de fracture en fonction de l'ajout de fer et de la température

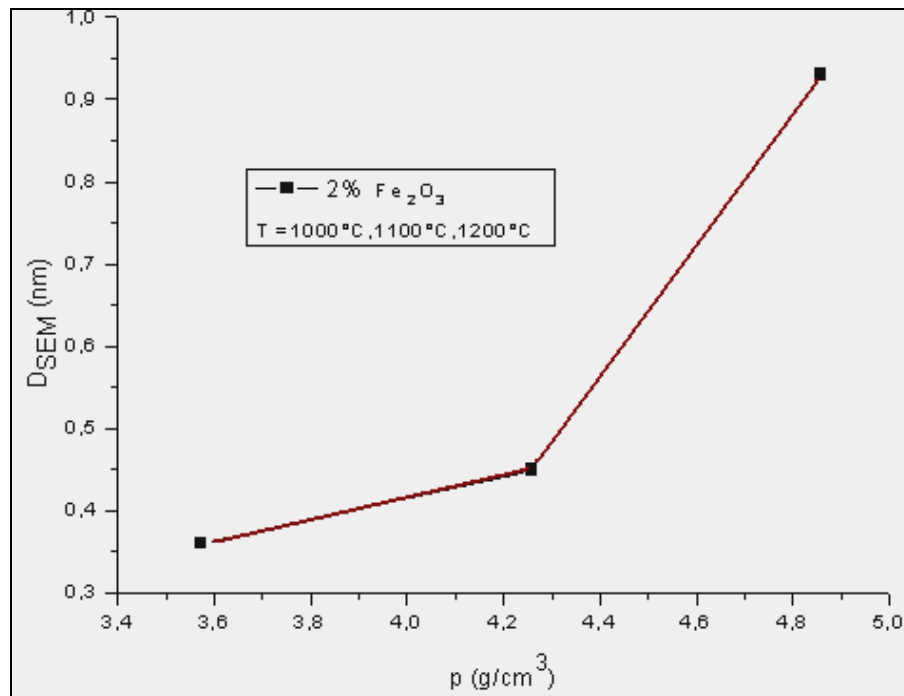
V.1.3 - Comparaison entre taille des grains (D_{SEM}) et densité des échantillons dopés avec le fer et traités aux températures 1000 $^{\circ}\text{C}$, 1100 $^{\circ}\text{C}$ et 1200 $^{\circ}\text{C}$

Dans la figure V.11 {a} et {b} ci dessous Gupta [26] a observé une relation similaire entre D_{SEM} et ρ durant le frittage de différents matériaux tel que Cu, ZnO, BeO et Al_2O_3 . Il suppose que si les énergies d'activations pour la densification et la croissance du grain sont similaires, les deux processus devraient progresser simultanément. En effet cette déclaration doit être considérée avec soin, essentiellement pour les petites et /ou les plus faibles densités relatives. Dans les cas des céramiques à base de SnO_2 , les densités ont tendance à augmenter en fonction de la teneur en Fe_2O_3 à savoir 1% et 2% et de la

température de traitement. Pour les céramiques frittées sans Fe_2O_3 on observe une diminution de la densité lorsque la température augmente.



{a}



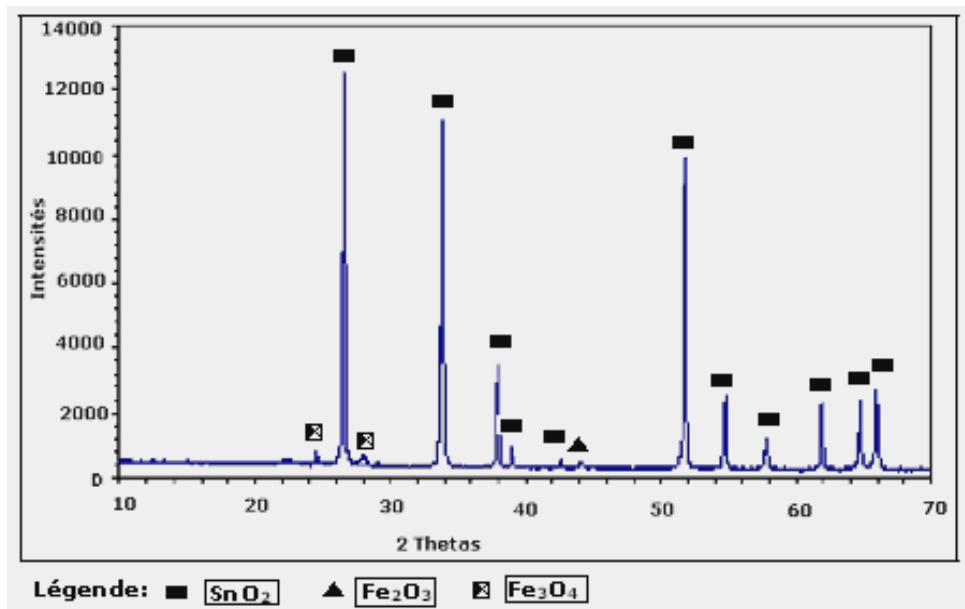
{b}

Fig.V.11 : Corrélation entre diamètre moyen D_{SEM} et densité p .
pour les poudres frittées à 1000°C, 1100°C, 1200°C
{a} poudre sans ajout de Fe_2O_3 {b} poudre avec ajout de 2% Fe_2O_3

VI - Evolution de la nature de phase pendant le traitement à la chaleur.

VI.1- Analyse par diffraction RX

Les résultats d'analyses de phases par diffraction RX des échantillons contenant l'additif ont permis d'identifier les principales phases par utilisation de fiches 21-1250 pour le SnO_2 et 00- 39-1346, 00-033-0664 pour le Fe_2O_3 . D'après les figures V.12 et V.13 on remarque que quelque soit la teneur en additif, les pics démontrent la présence de très petites quantités du fer hématite (Fe_2O_3) et quelques pics étrangers peuvent être attribués à la magnétite dans les plans (220) et (311) avec des angles légèrement décalés aux valeurs plus élevées. Ces pics pourraient également être liés aux spinelles comme le $\text{Fe}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_4$ [27] qui sont plus présents aux températures inférieures à 1200°C à savoir 1000°C et 1100°C . Leurs intensités sont très faibles, les phases majoritaires sont le SnO_2 .



{a}

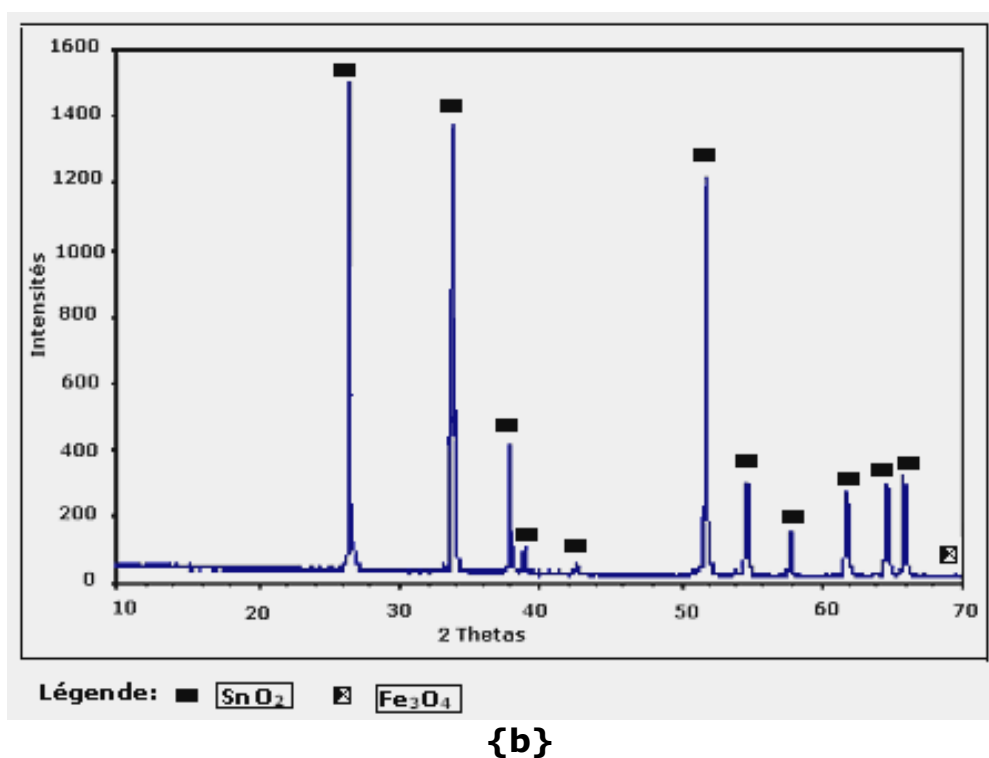
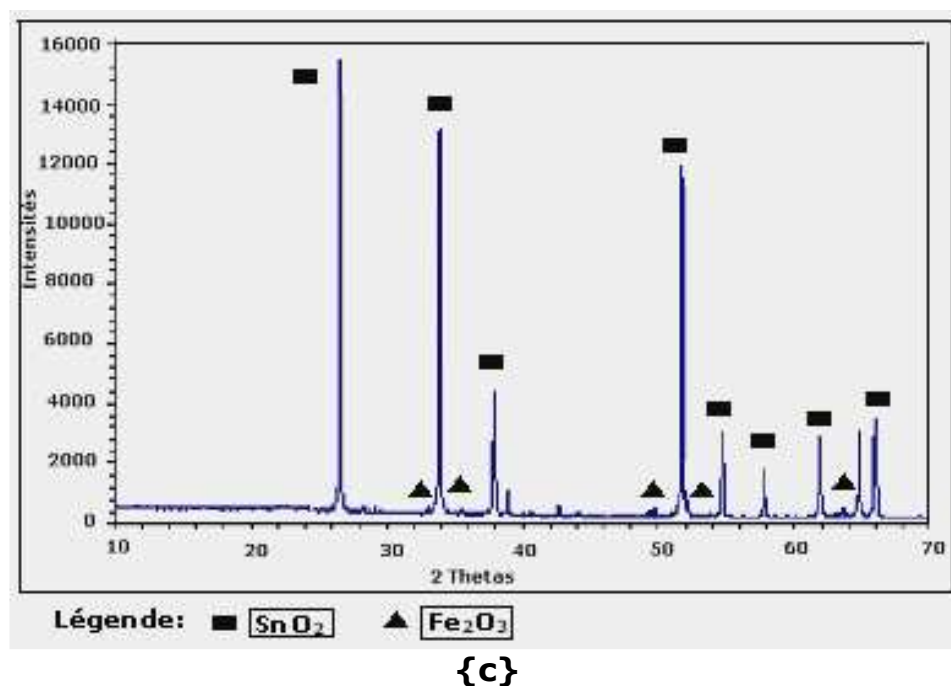


Fig.V.12 : Spectres de diffraction des échantillons de poudre SnO_2 dopés à 1% en Fe_2O_3 , {a} frittés à 1000°C .
{b} frittés à 1200°C



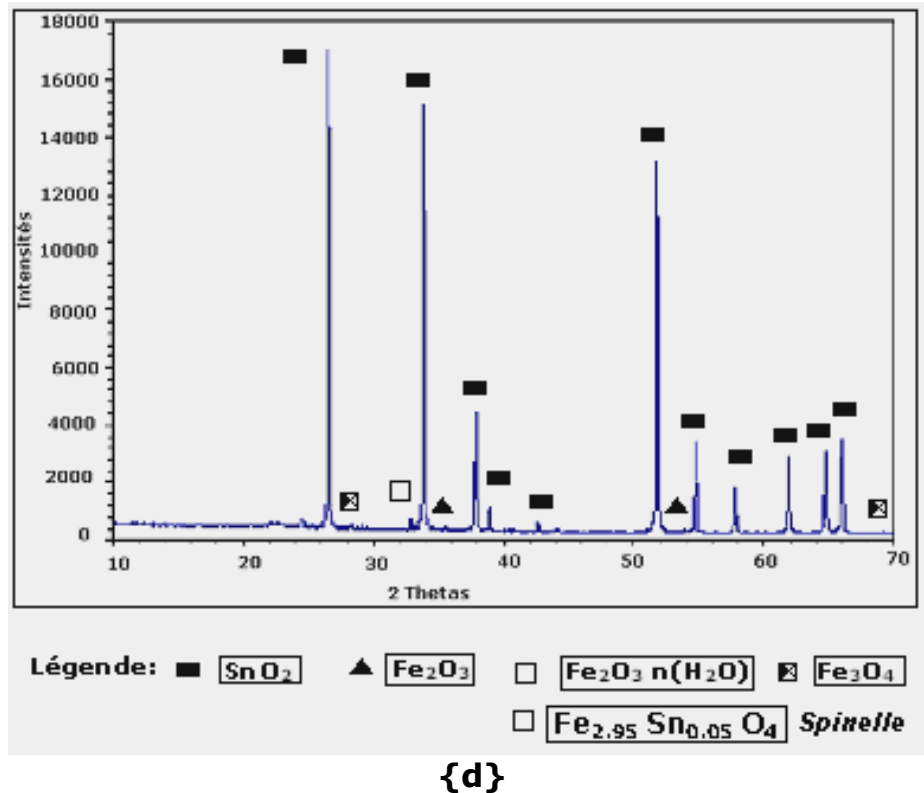


Fig.V.13 : Spectres de diffraction des échantillons de poudre SnO_2 dopés à 2% en Fe_2O_3 , {c} frittés à 1000°C. {d} frittés à 1200°C

Ces ions de fer doivent être localisés à l'intérieur des grains de SnO_2 ou sur les surfaces de grains [28 ,29]. Il est à noter que les largeurs de pics pour les principales raies appartenant à SnO_2 et ayant une concentration de 2% de fer diminuent avec l'élévation de la température. Certains auteurs suggèrent que le fer métallique disparaît après traitement des échantillons à l'air, suite à sa redispersion dans le milieu [30]. Pour les échantillons contenant 1% de fer les largeurs de pics diminuent à la température 1100°C puis augmentent de nouveau à 1200°C, ceci est en parfait accord avec les valeurs de tailles des cristallites.

VI.2 – Détermination de la taille des cristallites

Les tailles de cristallites calculées par la relation Debbye à partir du plan (110) (101) et (211) sont représentées sur les tableaux V.3, V.4 et V.6. On observe selon ces résultats que les tailles des cristallites sont inversement proportionnelles aux largeurs de pics. Plus le produit se cristallise plus les raies deviennent effilées plus la taille est grande figure V.13 .

Tab.V.3: Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (0% de Fe_2O_3)

t°C de frittage	d110 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d101 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d211 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)
1000	0,335	0,00271	51,06	0,264	0,00294	47,08	0,176	0,00314	44,13
1100	0,335	0,00238	58,35	0,264	0,00246	56,22	0,176	0,00264	52,52
1200	0,335	0,00213	65,03	0,264	0,00219	63,12	0,176	0,00229	60,29

Tab.V.4 : Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (1% de Fe_2O_3)

t°C de frittage	d110 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d101 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d211 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)
1000	0,335	0,00257	53 ,84	0,264	0,00270	51,27	0,176	0,00291	47,58
1100	0,335	0,00203	68,22	0,264	0,00208	66,69	0,176	0,00228	60,69
1200	0,335	0,00206	67,41	0,264	0,00214	64,87	0,176	0,00235	58,92

Tab.V.5 : Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (2% de Fe_2O_3)

t°C de frittage	d110 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d101 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)	d211 (nm)	FWhm (rad)	D _{XRD} (nm)
1000	0,335	0,00255	54,35	0,264	0,00259	53,36	0,176	0,00282	49,23
1100	0,335	0,00222	62,47	0,264	0,00233	59,47	0,176	0,00249	55,57
1200	0,335	0,00196	70,65	0,264	0,00208	66,55	0,176	0,00224	61,81

Ces résultats confirment que les ions de fer doivent migrer à la surface de la poudre et juste un élargissement, après addition de l'additif, est notable en indiquant une diminution légère de la taille des cristallites [31].

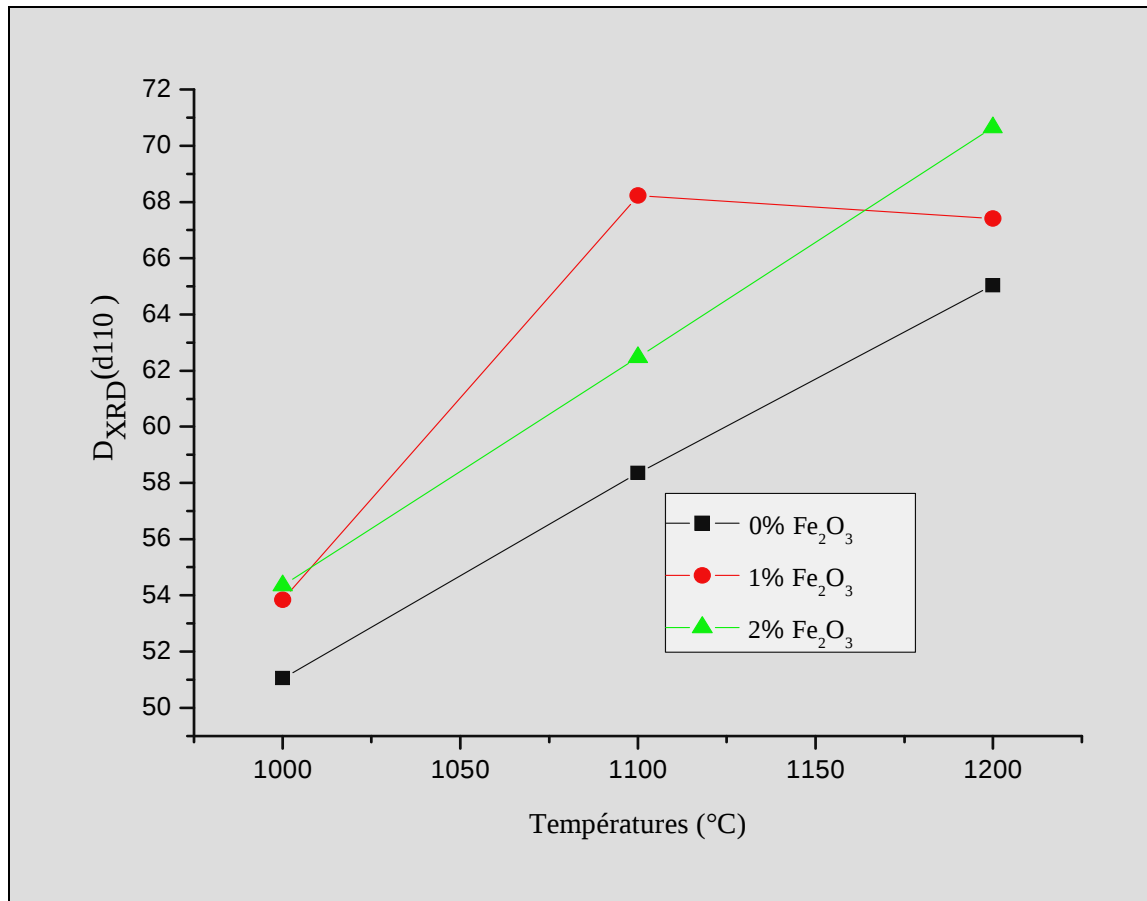


Fig.V.14 : Variation de la taille des cristallites D_{XRD} en fonction de la température

VI.3 – Analyse des poudres de compactes céramiques par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un certains compactes frittés et contenant différentes concentrations d'ajout de fer. Il a été constaté d'après les spectres obtenus figure V.15 que les vibrations de fer n'ont pas pu toutes être mises en évidence car le type d'appareillage utilisé n'est pas adapté aux faibles énergies. D'après les données de littérature et les travaux de certains auteurs, le fer est visible dans les régions 533 cm⁻¹, 433 cm⁻¹, 295 cm⁻¹ [32].

De l'analyse de phase par DRX et IR, les spectres obtenus par ces deux techniques indiquent que les échantillons initiaux sont plus ou moins amorphes. Ces derniers se cristallisent lorsque la température augmente dans le rang 1000°C – 1200°C. Des différences intéressantes dans la structure cristalline sont observées entre les échantillons SnO₂ et les échantillons Fe / SnO₂ dues au contenu de fer. La cristallisation de ces poudres est parfois observée par IR.

Il a été démontré que les bandes de faibles fréquences dans les régions 580 cm⁻¹ et 420 cm⁻¹ sont attribuées à la déformation de Fe – O [33]. Comme il a été démontré dans le chapitre IV les bandes 530 cm⁻¹, 540 cm⁻¹ sont attribuées à la formation de la phase amorphe, les bandes 620 cm⁻¹ et 671 cm⁻¹ sont attribuées à la bande de Sn – O vibration de valence de Sn – OH [34] et à la liaison Sn – O – Sn respectivement.

Par ailleurs on constate que les pics dans les régions 530 cm⁻¹, 540 cm⁻¹ se confondent avec ceux du fer et se superposent. Ces résultats sont en accord parfait avec les travaux de F. Gracia [32] et où les bandes de fer se superposent avec celles de TiO₂. La seule petite différence réside dans un faible décalage de bande lors de l'ajout de fer et l'augmentation de la température figure V.15

On observe entre autre que les bandes appartenant aux groupements OH (régions 3400 cm⁻¹) montrent leur présence quelque soit la

température de frittage et le taux de fer sauf que leurs fréquences devient moins marquées aux températures élevées.

Pour les échantillons sans ajout de fer on remarque que les bandes à 500 cm^{-1} sont moins marquées pour toutes les températures et se présentent sous forme d'épaulement car à ce stade le frittage n'a pas encore atteint son degré d'activation. La matière est encore amorphe ou à son début de cristallisation. Ce cas d'épaulement peut être provoqué par la diffusion de l'oxygène dans la matrice qui élargie la maille cristalline et favorise l'obtention d'une phase au détriment de l'autre phase [35].

Les Spectres Infrarouges des compacts céramiques des

Echantillon à 0% Fe_2O_3 fritté à 1100°C

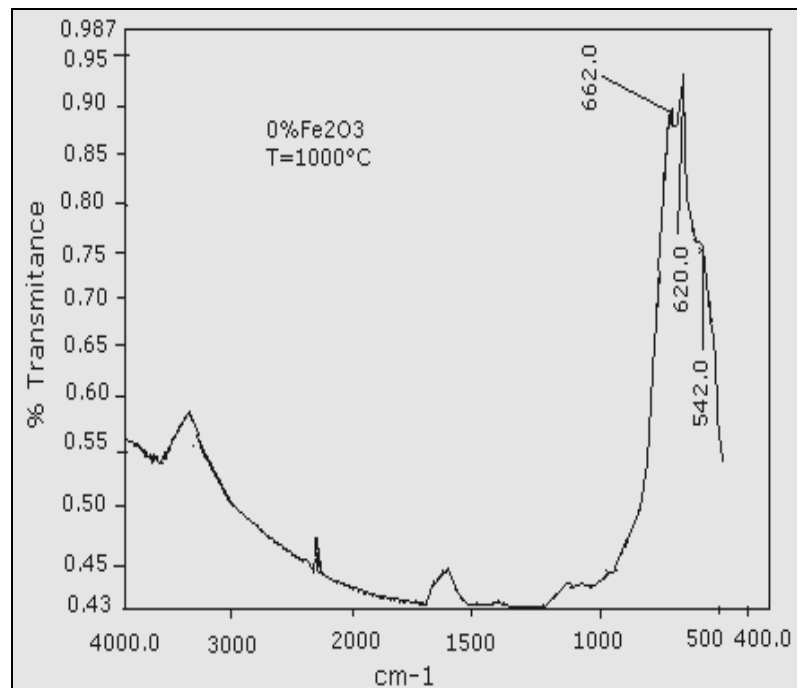
Echantillon à 1% Fe_2O_3 fritté à 1000°C

Echantillon à 1% Fe_2O_3 fritté à 1100°C

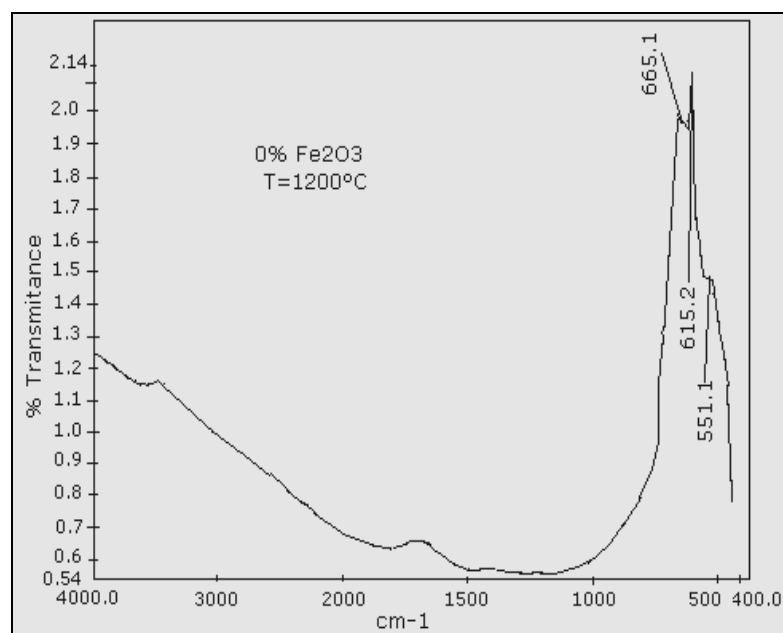
Echantillon à 1% Fe_2O_3 fritté à 1200°C

Echantillon à 2% Fe_2O_3 fritté à 1100°C

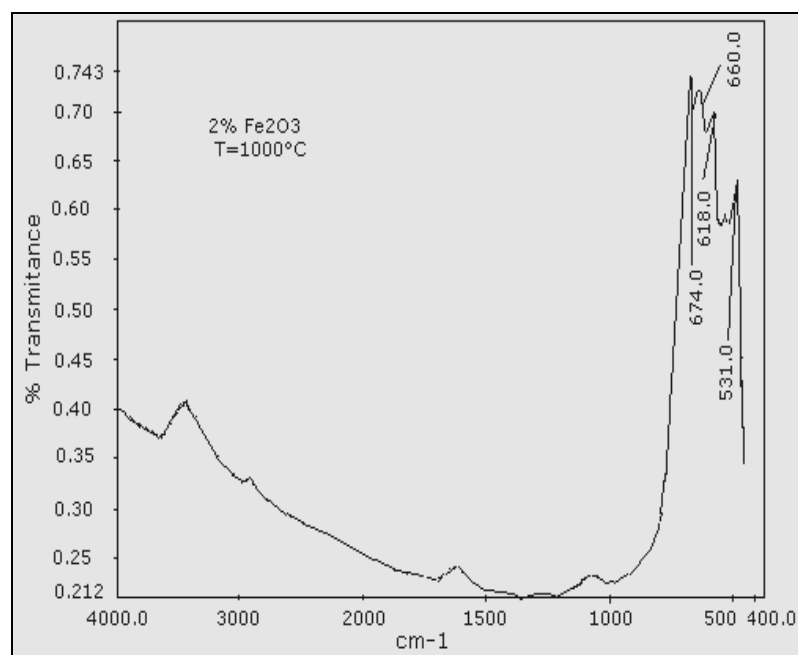
sont donnés en annexes



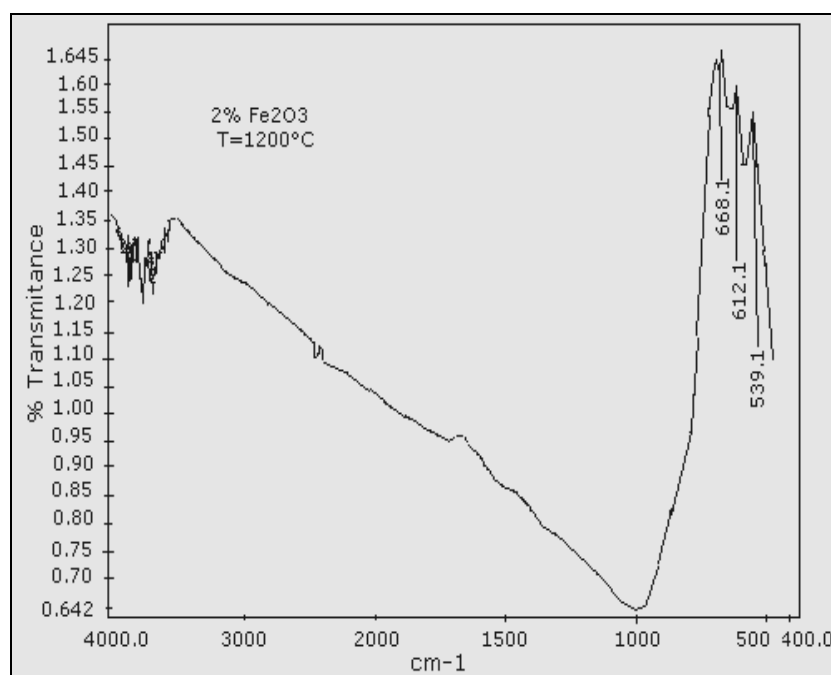
{a}



{b}



{c}



{d}

Fig . V.15 *Spectre Infrarouge des compacts céramiques*

{a} Echantillon à 0% Fe_2O_3 fritté à 1000°C

{b} Echantillon à 0% Fe_2O_3 fritté à 1200°C

{c} Echantillon à 2% Fe_2O_3 fritté à 1000°C

{d} Echantillon à 2% Fe_2O_3 fritté à 1200°C

VII - Evolution structurale de la poudre SnO_2 frittée et fracturée

VII.1- Structure de coagulation des cristallites de SnO_2

Il semblerait intéressant de comparer la taille des cristallites D_{XRD} avec celle de la surface spécifique SA quantitativement pour l'ensemble des échantillons traités aux températures 1000°C, 1100°C et 1200°C. Cependant lorsque toutes les particules sont libres D_{XRD} et SA sont exprimés par la relation suivante :

$$SA = K / \rho D$$

{4}

Où : ρ - densité spécifique des particules de poudre SnO_2

$$(\rho = 6,95 \text{ g/ cm}^3)$$

K - facteur forme [36]

D_{XRD} - taille des cristallites

La variation de la surface spécifique en fonction de taille de grain D_{XRD} observée sur fracture est représentée dans la figure V.17 ci dessous :

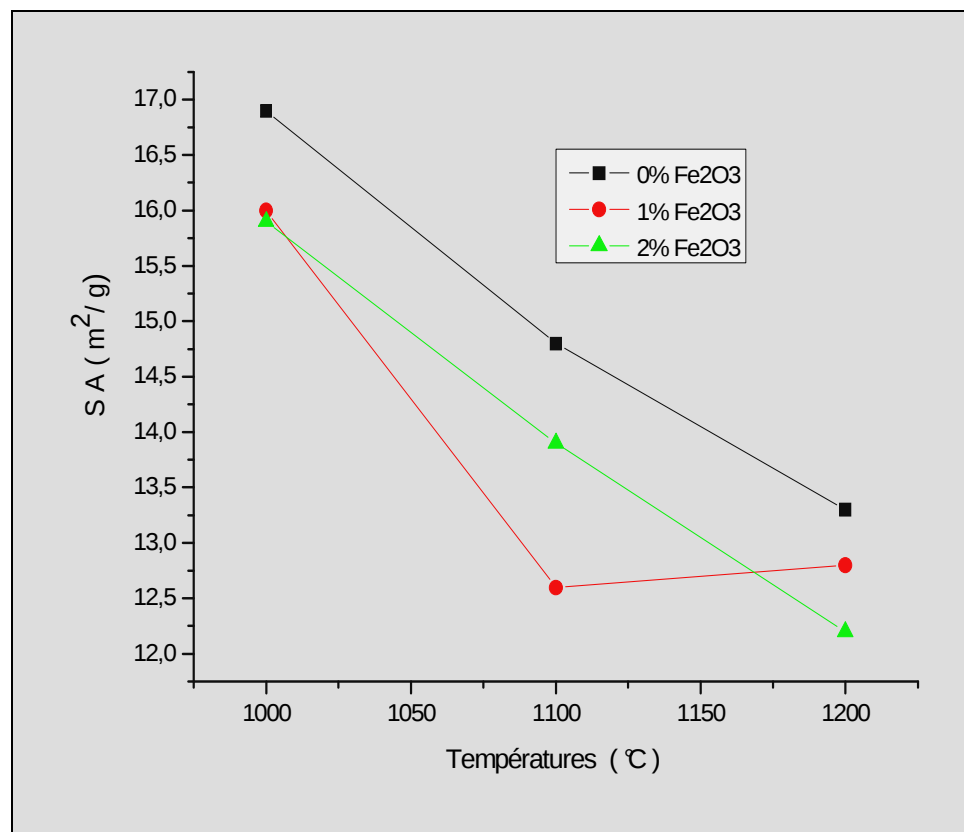


Fig.V16 : Variation de la surface spécifique en fonction de la température des surfaces fracturées (cas de particules libres)

Pour les échantillons de SnO_2 pure, on constate que la surface spécifique diminue de façon progressive de 1000°C à 1200°C . Il en est de même

pour les échantillons à 2% en Fe₂O₃. Cette diminution de SA pour le deuxième type d'échantillon est due à la coalescence qui est liée à la croissance de grains. Pour les échantillons à 1% de Fe₂O₃ et à des températures 1000°C et 1200°C, on observe que la surface spécifique SA diminue puis prend une très légère hausse. Ceci peut s'expliquer par le bons modèles de paires de « Sipe » [37] expliquant la croissance de grains par le frittage de deux particules privilégiées par la diffusion de liaison de grains. Bien que ce dernier n'a pas pu expliquer pourquoi les paires de particules ont une coalescence privilégiée, une possible explication est l'orientation des particules. Quand deux particules identiques avec beaucoup de faces de tension de surface élevée elles tendent à la coalescence plus solide que deux particules égales avec faces de faible tension de surface [1].

Dans notre cas la valeur de D_{XRD} est inversement proportionnel à SA. Lorsque l'ajout de frittage est dispersé et immobilisé à la surface des cristallites de SnO₂, il retarde la diffusion de surface qui conduit à la croissance de grain de SnO₂.

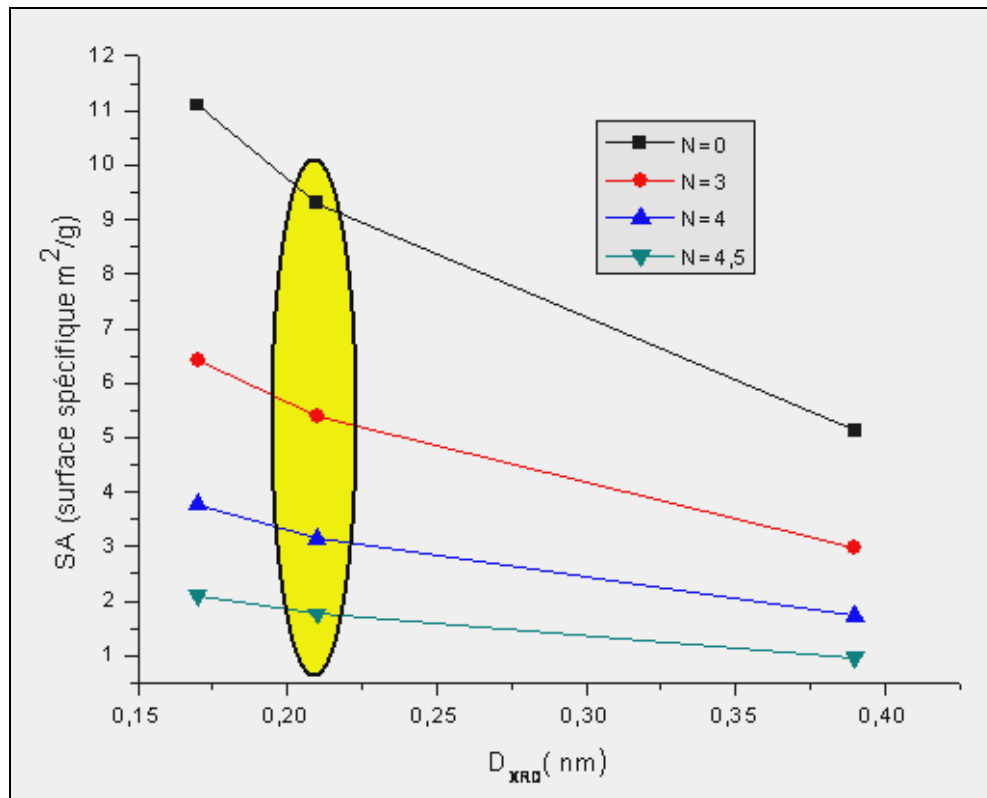
VII.2- Déviation géométrique

En considérant chaque échantillon avec une dimension plutôt constante D qui est connecté à son voisinage par des cous d'une dimension X proportionnel à D. Sur de telles origines, il est raisonnable de considérer cette déviation de SA observée du modèle de la sphère libre et qui peut être attribuée à la perte de surface libre de chaque cristallite due à formation du cou. En supposant que les poudres étudiées ont des cristallites uniformes et que chacune d'elles est une particule sphérique excepté ses parties effacées pour formation du cou. Comme chaque cristallite est coordonnée avec N (nombre de coordination), la déviation géométrique conduit à exprimer la surface spécifique SA par rapport au facteur microstructure F (k, N). Si $N = 0$ ou $k = 1$ $F(k, N) = 1$ alors ce modèle est réduit à de modèles de sphères libres.

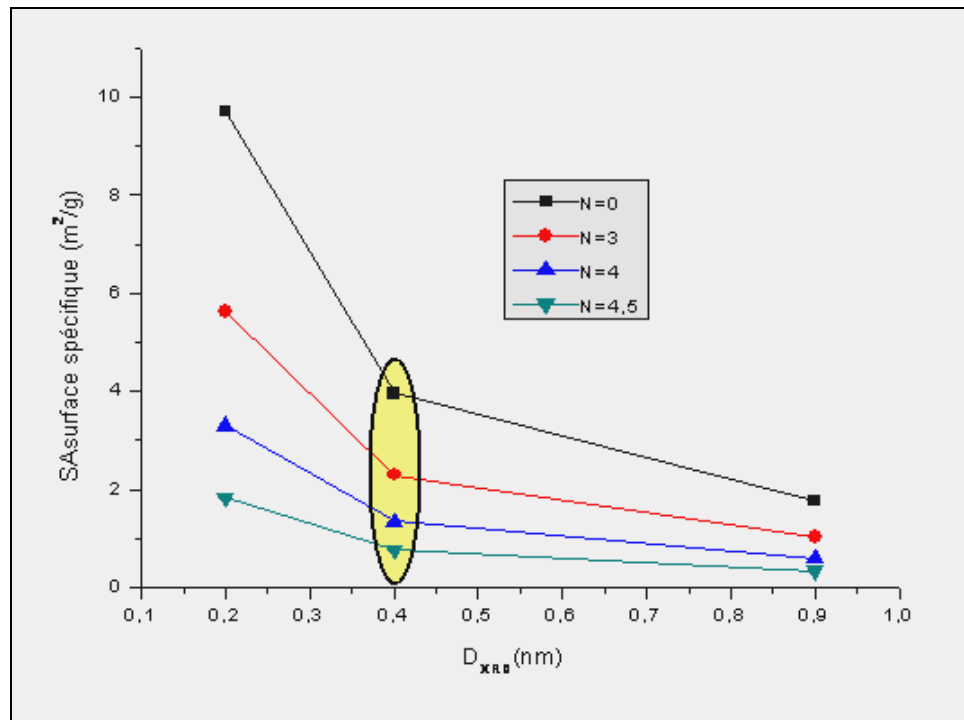
Considérant les valeurs de $N = 0, 3, 4, 5$ et $k = 1$. On constate que les valeurs de $F(k, N)$ qui leur correspondent sont égales à l'unité et fournissent la même valeur de SA ceci reste aussi valable lorsque k prend d'autres valeurs et que les cristallites ne sont pas coordonnées ($N = 0, k = 0,8 \rightarrow F(k, N) = 1$).

L'étude des microstructures observées sur échantillons frittés aux températures 1000°C , 1100°C et 1200°C avec les différentes teneurs en additifs sont représentées dans la figure V.17.

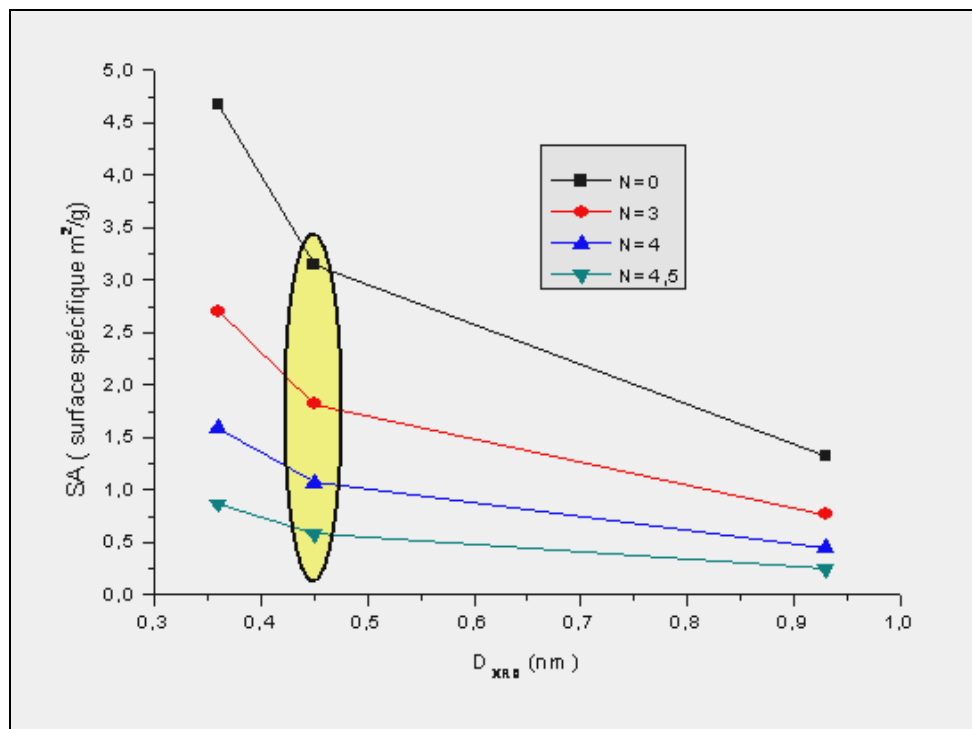
Soit $N = 0, 3, 4$ et $4,5 \rightarrow k = 0,8$



{a}



{b}



{c}

Fig.V.17 : Variation de la taille des cristallite en fonction de la surface spécifique des poudres SnO_2 traitées à 1000°C, 1100°C, 1200°C.
{a} 0% Fe_2O_3 , {b} 1% Fe_2O_3 , {c} 2% Fe_2O_3

Les valeurs de SA varie de façon inversement proportionnel à la taille des cristallites. Les échantillons de poudre frittés à 1200°C avec N= 0, 3,4, et 4,5 avec un taux de Fe₂O₃ de 1% et 2% présentent des valeurs de SA qui sont presque identiques entre elles , ceci reste aussi valable pour les échantillons frittés à 1100°C pour un nombre N = 4,5.

Entre autre on constate également que les plus petites surfaces spécifiques sont obtenues avec la température 1200°C et sont de l'ordre de 2,53 et 2,45 m²/g pour 1% et 2% de Fe₂O₃ respectivement, avec N = 4,5. Ces données de SA suggèrent plutôt que chaque grain de cristallite de SnO₂ a une portion considérable de surface libre qui peut être exposée à l'entourage voisin. Comme il a été reporté dans l'analyse des images de fractures que les échantillons frittés à 1200°C ont des pores non fermés et uniformes. Ces résultats sont en parfait agrément avec les travaux de KIMURA et FULLER [16, 38]

Une teneur de 1% d'additif semblerait aussi efficace pour former suffisamment de cou et de liaison, diminuer la porosité du produit à condition de faire des traitements au dessus de 1200°C. De ce fait on aura des particules parfaitement coagulées entre elles par formation de cou et liaison de grains (k peut également prendre les valeurs 0,8 - 0,10)

Les données d'analyse de SA et D basées sur les modèles de sphère mono taille suggèrent que pour une telle structure de coagulation chaque cristallite de SnO₂ est coordonné avec 3 à 4,5 avec son voisinage à travers des cous d'une dimension X.

VIII. Conclusion

L'ajout du fer dans des poudres SnO₂ contribue à la densification des céramiques. Une faible concentration est suffisante pour promouvoir le phénomène. Par conséquent, il fourni une intensité de frittage moyenne dans le rang 1100°C – 1200°C ce qui conduit à une faible augmentation de densité. Il est probable qu'à des températures

élevées le Fe₂O₃ réagit avec la phase vapeur avec SnO₂ avec formation de nouvelle phase encourageant le frittage. La densification de SnO₂ en présence de fer ne peut être expliquée par un frittage en phase liquide et ce même à des températures aussi élevées que 1200°C car on ne constate en aucun cas des valeurs de retrait rapide accompagné de forte densification dans le rang 1100°C – 1200°C. Ceci peut être du soit à une pollution de la poudre par quelques impuretés accélérant le grossissement des grains et inhibant la densification, ou à un ajout rapide en fer. Cependant le frittage commence tôt et fini tôt. Habituellement la densification et la croissance des particules se produisent simultanément. Lorsque l'un des mécanismes prédomine, une densité élevée ne pourrait pas être atteinte.

Les poudres pures présentent un faible retrait ayant tendance à diminuer avec l'augmentation de la température qui s'accompagne d'une croissance de grain et taille des pores.

La migration rapide des cations additifs vers la surface du grain, observée après traitement thermique, mène à considérer que les phénomènes responsables pour la croissance de grain ou l'élimination de pore sont principalement situés à l'interface (ou plus proche) du grain.

Le cas contraire est observé avec les poudres avec ajout de fer. Les valeurs des ρ / ρ_0 et ρ / ρ_t avec différentes températures de frittage démontrent que la croissance des grains et le retrait ne semble pas se produire simultanément. Les céramiques denses où $\rho / \rho_t \geq 0,95 \text{ cm}^3$ ne peuvent être obtenues qu'avec un contenu en fer $> 0,02$.

Les surfaces de fractures présentent des morphologies homogènes dans le rang de concentration en Fe₂O de 0% à 2% avec des grains non rugueux. Plus la concentration en fer est élevée plus grande est la surface du pore.

Le passage de 0% à 1% en fer pour les échantillons frittés à 1200°C fait augmenter le diamètre des grains de plus de deux fois de leur valeur initiale (0,39 μm à 0,9 μm) respectivement.

Par ailleurs on remarque une nette diminution dans la porosité des produits obtenus en fonction de l'élévation de la température. Par conséquent la taille des pores enregistrée pour les teneurs en fer de 1% et 2% et aux températures 1100°C et 1200°C augmente de une fois et demi de la valeur initiale et est respectivement de l'ordre :

(1,89 – 2,85) ; (2,1 – 3,59) μm

La diffraction RX montre une seule phase majoritaire qui est le SnO₂, des traces de fer montrent leur présence aux faibles températures. Le fer devient presque indétectable à 1200°C suite à sa redispersion dans le milieu.

Les images observées sur fractures des céramiques traitées à 1200°C ont des particules parfaitement coagulées et coordonnées à leurs voisins de 3 à 4,5.

Références bibliographiques

- [1] J.A VAREL, O.J. WHITTEMORE and M.J. BALL. Structure evolution during the sintering of SnO₂ and SnO₂ – 2 mole % CuO. Elsevier 1987 p.259.
- [2] J.A VARELA E. LONGO, N. BARELI, A.S .TANAKA and W. A.MARIANO, Sinterizaço do oxide de estanho em varies atmospheres
- [3] S.J.PARK, K.HIROTA and H. YAMAMURA, Densification of noadditive SnO₂ by hot isostatic pressage .Ceram.Inter., 10 (3), 1984, p.116
- [4] M.K. PARIA, S.BASU and A.PAUL, Ennhanced sintering of tin dioxide with additives under isothermal conditions .Trans.Indian, Ceram.Soc., 42 , 1983 , p.90
- [5] L.PENNISI, The effect of certain oxides on sintering and semiconducting nature of Sb₂O₃ doped SnO₂ .Master thesis, Alfred University, 1978

- [6] P.H.DUVIGNAUD and D. REINHARD active sintering of the tin dioxide Science of ceramic of ceramics, 12, Ceramurgica s,r,l Faenza, 1984, p.287
- [7] N.DOLET, J.M. HEINTZ, L. RABERDEL, M.ONILLON and J.P.BONNET, Sintering Mechanism 0, 99 SnO₂ - 0, 01 CuO mixtures , J .Mater. Sc., 30, 1995, p.365
- [8] J.TAKAHASHI, I.YAMAI and H.AITO, Effect of N₂ O₅ additives on the sintering of SnO₂ . J.Ceram.Soc. Japon, 83, 1975, p.362
- [9] D. GOUVEA, J.A VARELA, C.V. SANTILLI and E . LONGO, Effect of niobia on the sintering of SnO₂, Science of sintering, New Directions of Materials Processing and Microstructural control. Ed. by D.P. Uskokovic et al., Plenum Press, New York, 1989, p.529
- [10] M.TAKANO, Y.BANDO, N. NAKANISHI, M. SAKAI and H. OKINAKA, Characterization of fine particles on a Fe₂O₃ – SnO₂ system with residual SO₄⁻² ions on the surf
- [11] H.CHEMANI. Elaboration et caractérisation de poudres SnO₂ formées à partir de solution concentrée et diluée d'acide perchlorique, Sil. Ind., Vol 71 , 11- 12 , 2006 , p.197 – 203
- [12] J.C. WURST and J.A.NELSON, Linear intercept technique for measuring grain size in two – phase polycrystalline ceramics. J.Am .Ceram. Soc.,2 , 1972, p.109
- [13] M.I.MENDELSEN, Average grain size in polycrystalline ceramics, J.Am .Ceram. Soc., 8, (52) , 1969, p.443
- [14] E.D.CASE, J.R.SMITH and V. MONTHEI, Grain – size determinations J. Am .Ceram. Soc., 2, 1981, p. C- 24
- [15] L.J.M.G.DORTMANS, R.MORRELL and G. WITH, Round robin on grain size measurements for advanced technical ceramics, J. Eur. Ceram .Soc. 12, 1993, and p.205
- [16] TOSHIO .KIMURA, SHUSUKE, INADA, TAKASHI YAMAGUCHI, Development of the microstructure in SnO₂ with and without addition, Journal of Materials Sciences,24, 1989,p.220 -229

- [17] K.P KUMAR Journal of Materials Sciences Letters, 8, 1989, p.1425 - 1426
- [18] L.T GRIGORYAN. DZH. GEDAKYAN Inorganic Matériaux. p. 313
- [19] M. NOGUES and P.POIX.Contribution à l'étude de l'orthostannate de manganèse. Ann.Chim., t.3, 1968, p.335
- [20] GILBERTO J. PEREIRA, RICARDO H.R. CASTRO, PILAR HIDALGO, DOUGLAS GOUVÊAS Surface segregation of additives on SnO₂ based powders and their relationship with macroscopic properties, Elsevier, Appl Surface Science 195 , 2002 , p.277 - 283
- [21] T.QUADIR, K.HIROTA and H YAMAMURA.cerm.INTERNAT. 10, 1984, p.116
- [22] D .W. READY, J. LEE and T. QUADIR. Mater sci. Res. 16, 1984, p. 115
- [23] J. LEE and D. W. READY. Mater Sci. Res .16, 1984, p. 145.
- [24] RICARDO H.R. CASTRO* PILAR HIDALGO^a , R. MUCCILLO^b , DOUGLAS GOUVÊAS^a Microstructure and structure of NiO – SnO₂ and Fe₂O₃ systems, Elsevier, Applied Surface Science, 214, 2003, p. 172 –177.
- [25] R.J. BROOK. Treatise Mater Sci.Technol. 9, 1976, p.331
- [26] T.K.GUPTA, Possible correlation between density and grain size during sintering. J. Am. Ceram. Soc., 55, (6) 1972, p. 277
- [27] V.A. BOKOV, G.V. NOVIKOV, Yu. G. SAKSONOV, V.A. TRUKHTANOV, S.I. YUSHCHUK, Sov. Phys. Solid State 16, 12, 1975, p.2364
- [28] J.CASSEDANNE, Diagramme α Fe₂O₃ - SnO₂. An. Acad.Bras.Cien.,38 ,1966,p. 265
- [29] V.G.BHIDE and S.K.DATE, Mössbauer effect for Fe in SnO₂. J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1969, p.2397
- [30] .S. MUSIC, S.POPOVIC, M.METIKOS- HUKOVIC, V. G.VOZDIC, X - ray diffraction and Mössbauer spectra of the system Fe₂O₃ – SnO₂.Journal of Materials Science Letters, 10, 1991,p. 197 – 200.

- [31] D. SZEZUKO , J. WER , S. OSWALD , G.BEHR , k.WERZIG ,Appl. Surf..Sc. 179, 2001, p.301
- [32] F.GRACIA, J. P. HOLGADO, F. YUBERO, A. R. GONZALEZ- ELIPE* . Phase mixing in Fe/ TiO₂ thin films prepared by ion beam – induced chemical vapour deposition: optical and structural properties. Surface and Coating Technology, 158 – 159, 2002, p. 552 – 559
- [33] W.B. WHITE and B.A DeANGELIS, Influence of grain size, Oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on Fe₂O₃ vacancies ordering and lattice parameters, Spectrochim , Acta 23, 1967 , p. 985 – 995
- [34] SHINICHI KATO, Shinichi, HIDERO UNUMA, TOSHITAKA OTA, and MINORO TAKAHASHI , Enzymatically induced gluconic acid as a precipitant , J. Am. Ceram. Soc 83, 4, 2000, p.987.
- [35] THIBAUT Haure, Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique, Thèse de doctorat, 14 novembre 2003, Université Limoges
- [36].K .S. W SING. In « characterization of powder surface » edited by G. D.Parffit and K. S.W Sing (Academic Press, London 1976 p. 1
- [37] J. J. SIPE, pore growth during the initial stages of sintering, PHD thesis, university of Washington, 1971.
- [38] M.J. FULLER J. AppliChem. Biotechnol. 28, 1978, p. 539.

CHAPITRE VI

Rôle du fer sur la stabilité de surface de SnO₂

I- Introduction

L'importance portée sur ce chapitre est l'étude de la ségrégation des ions additifs de fer sur la surface des poudres SnO_2 élaborées à partir d'acide perchlorique dilué [1] et de leur relation avec la morphologie de la poudre.

La présence du fer a déjà été détectée dans quelques échantillons analysés par diffraction RX.

Par conséquent, les ions de fer ou atomes doivent être localisés à l'intérieur des grains de SnO_2 ou sur les surfaces de grains. Les résultats de surface spécifiques montrent une dépendance assez forte liée au contenu de fer menant à considérer que la plupart des cations de fer sont situés sur la surface du matériau. Une telle ségrégation cationique a déjà été proposée pour décrire les comportements de nombreuses poudres à savoir les poudres SnO_2 contenant l'oxyde de fer [2, 3, 4, 5].

Par conséquent, il a été remarqué que l'effet de stabilisation du fer est faible à 1200°C ce qui peut être lié à sa disparition de la surface de la taille des cristallites car aux températures élevées, il est sujet à la sublimation où fusion.

Nous souhaitons discuter dans ce chapitre l'influence de ségrégation du fer sur la morphologie entraînant la modification de composition de la surface.

II- Nature de la cassitérite

La cassitérite est un minéral qui clive bien le long de (110) et de (100), bien que ni l'un ni l'autre n'est de très haute qualité. La croissance naturelle des faces est principalement (110) et (101).

Bien que SnO_2 a la même structure du rutile comme TiO_2 les différences en structure électronique résultent d'une plus faible liaison des ions O à la surface. Cela devient manifeste dans la différence de structures qui peut exister sur la surface de SnO_2 (110).

Sur surface TiO_2 (110) les lignes qui lient des ions O sont liées solidement et le déplacement de liaison des ions O résulte de changements violents dans la surface de structure électronique figure VI.1. D'un autre côté sur la

surface SnO_2 (110) la liaison des ions O peut être facilement déplacée et remplacée, en dépendant du traitement de surface [6]. Concernant la structure, les atomes d'étain sont aux nœuds d'un réseau quadratique centré (figure VI.2) où les oxygènes sont deux à deux sur les diagonales alternes du carré de base. Chaque ion Sn^{4+} est entouré de 6 oxygènes et chaque oxygène de 3 Sn^{4+} [7,8].

Les applications de capteurs de céramiques poreuses à base de SnO_2 sont principalement dues à la haute sensibilité de conductivité électrique de la surface pour l'adsorption de gaz. Les Sites d'adsorption impliqués dans les phénomènes de sorption sont des défauts de surface qui persistent principalement aux sites inoccupés de l'oxygène (absence de l'oxygène) et/ou cations réduits [9, 10, 11, 12,13].

Le dioxyde d'étain cristallise en système tétragonale semblable à la structure du rutile (TiO_2). Jones et Hockey [14] ont fait des calculs théoriques pour identifier les surfaces stables de TiO_2 et ont conclu que les faces stables du cristal correspondent à (110), (101) et (100) plans dans les proportions 60, 30, et 20%, respectivement. La croissance des cristaux du dioxyde d'étain seul confirme la stabilité des faces (110) et (101) qui doivent contribuer à baisser l'excès d'énergie des surfaces [15]. Le plan (110) résulte de la cassure des surfaces de liaison du plus petit nombre de cation - anion et sera considéré dans ce qui suit comme le plus vraisemblable (figure VI.1)

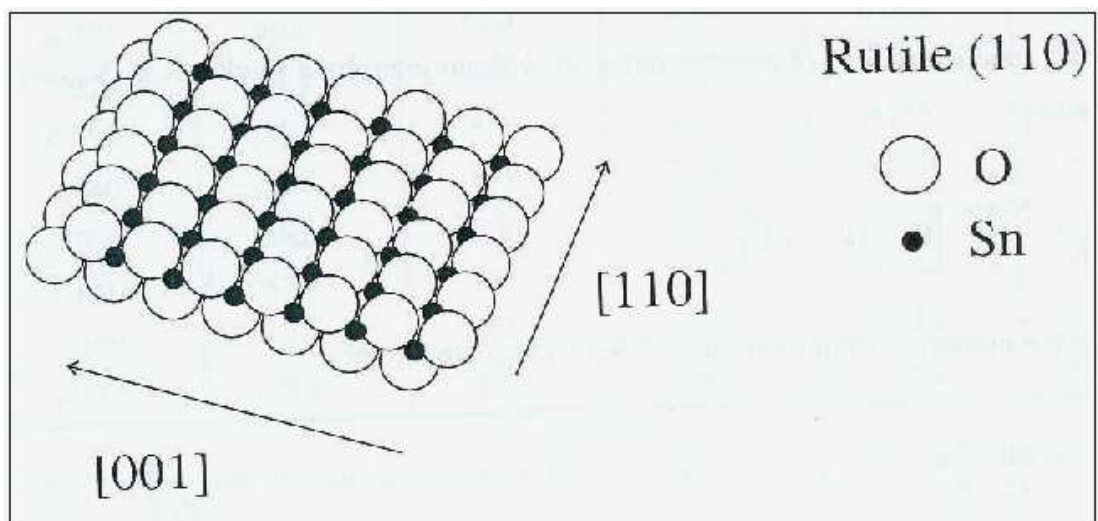


Fig.VI.1 : Modèle de type de surface (plan 110)

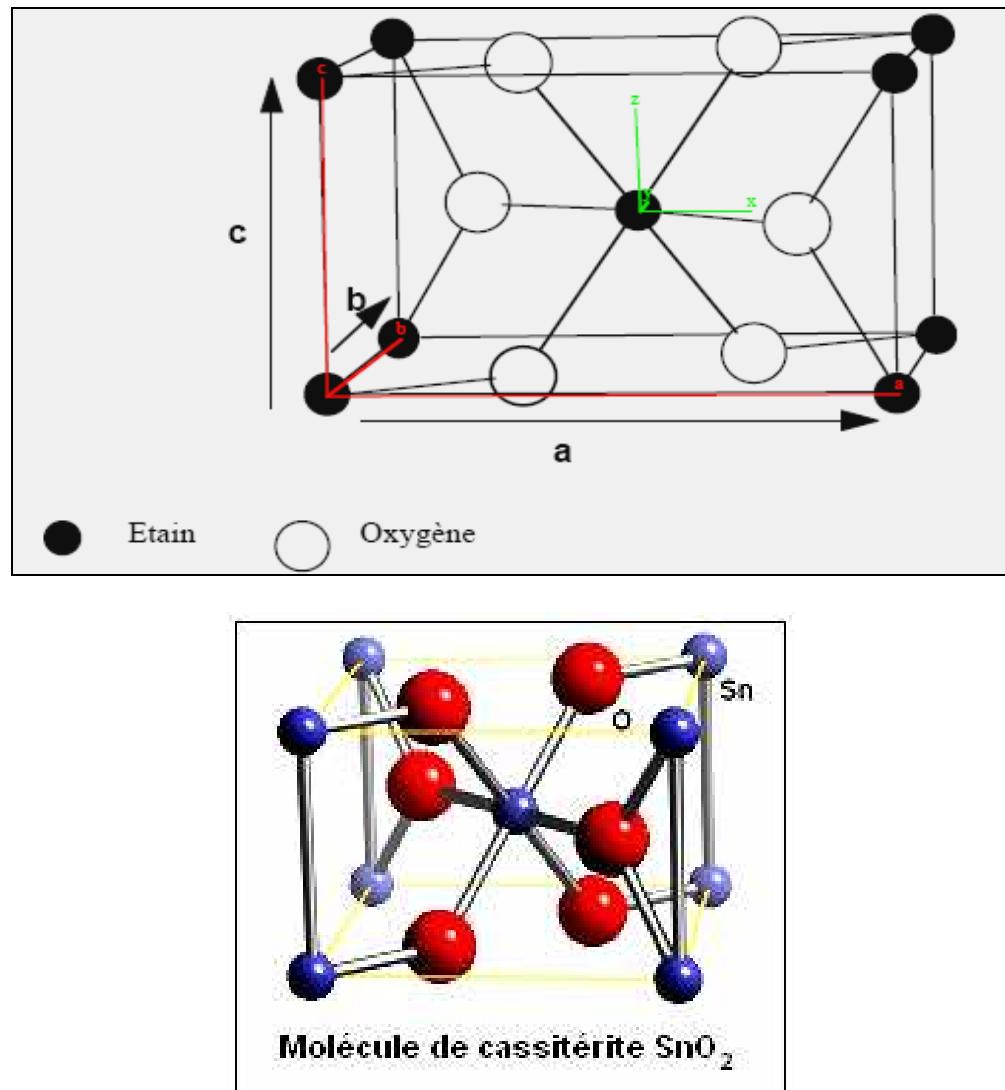


Fig.VI.2: Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [16]

III- Fraction de sites cationique occupé par le fer dans la couche de ségrégation

Une discussion antérieure a montré que l'emplacement le plus vraisemblable pour ce type de cation est dans une couche mince de ségrégation sur la surface SnO_2 . Par conséquent, nous supposons que ces atomes de fer ne sont pas seulement sur la surface du grain en deux rangs dimensionnels mais occupent certaines positions dans une couche dont l'épaisseur δ correspond au moins à une distance inter - atomique (ex: $d_{110} = 0,335$).

Pour cela même à une telle petite échelle, δ ne peut pas être négligé pour les très petits grains.

En supposant que les atomes du fer occupent des sites étain dans une couche qui constitue une interphase entre la masse SnO₂ et la phase de gaz, la fraction de sites cationiques dans l'interphase $X_{\text{Sn sites}}^{\delta}$, qui correspond au nombre de moles de sites d'étain dans l'interphase par moles de dioxyde d'étain est donné par

$$X_{\text{Sn sites}}^{\delta} = \frac{P_t \cdot V_{\delta}}{M} = \frac{V_{\delta}}{V_m} \quad \{1\}$$

Où P_t est la densité de SnO₂ ($P_t = 6,95 \text{ g / cm}^3$)

M la masse molaire de SnO₂ ($M = 150,69 \text{ g / moles}$)

V_{δ} le volume total de couche de l'interphase par mole de SnO₂

Le rapport M / P_t correspond au volume molaire, $V_m = 21,67 \text{ g / cm}^3$.

Considérant les grains sphériques de rayon moyen R avec une épaisseur d'interphase δ , V_{δ} peut être représenté par :

$$V_{\delta} = \frac{N \cdot 4 \pi}{3} [R^3 - (R - \delta)^3] \quad \{2\}$$

Où N - nombre de grains par mole de SnO₂ déterminé par :

$$N = \frac{3 V_m}{4 \pi R^3} \quad \{3\}$$

Après combinaison des équations {2} et {3}, l'équation {1} devient :

$$X_{\text{Sn sites}}^{\delta} = \frac{V_{\delta}}{V_m} = 1 - [1 - \delta / R]^3 \quad \{4\}$$

Supposant que tous les atomes de fer sont dans la couche de ségrégation ils conduisent à trouver l'expression pour la fraction X_{Fe}^{δ} des sites cationiques occupés par le fer dans l'interphase.

$$X_{Fe}^{\delta} = \frac{X_{Fe}}{X_{Fe \text{ sites}}^{\delta}} = \frac{X_{Fe}}{1 - [1 - \delta / R]^3} \quad \{5\}$$

Le nombre de sites de mole d'étain dans l'interphase par mole de SnO₂, $X_{Sn \text{ sites}}^{\delta}$, et la fraction de ces sites occupée par le fer peut être calculée pour un δ de X_{Fe} (quantité moyenne de fer) et R_x (rayon moyen des grains calculé des mesures BET).

Les résultats rapportés dans les tableaux VI.1, VI.2, VI.3 correspondent aux poudres préparées par voie de précipitation. Les calculs sont établis en utilisant $\delta = d(110) = 0,335 \text{ nm}$.

Tab.VI.1 : Fraction de sites cationiques dans l'interface $X_{Sn \text{ sites}}^{\delta}$ et fraction de ces sites occupés par X_{Fe}^{δ} pour les poudres frittées à 1000°C avec différentes teneurs de X_{Fe}

X_{Fe}	SA(m ² /g)	R_x	V_{δ}	$N.10^{-4}$	$X_{Sn \text{ sites}}^{\delta}$	X_{Fe}^{δ}
0,00	36,95	25,53	0,82	3,109	0,038	0,000
0,01	36,06	26,92	0,80	2,653	0,037	0,270
0,02	30,92	27,17	0,78	2,579	0,036	0,555

Tab.VI.2 : Fraction de sites cationiques dans l'interface $X_{Sn \text{ sites}}^{\delta}$ et fraction de ces sites occupés par X_{Fe}^{δ} pour les poudres frittées à 1100°C avec différentes teneurs de X_{Fe}

X_{Fe}	SA(m ² /g)	R_x	V_{δ}	$N.10^{-4}$	$X_{Sn \text{ sites}}^{\delta}$	X_{Fe}^{δ}
0,00	33,46	29,17	0,74	2,085	0,034	0,000
0,01	23,16	34,11	0,63	1,304	0,029	0,345
0,02	22,6	31,23	0,69	1,698	0,032	0,625

Tab.VI.3 : Fraction de sites cationiques dans l'interface $X_{\text{Sn sites}}^{\delta}$ et fraction de ces sites occupés par X_{Fe}^{δ} pour les poudres frittées à 1200°C avec différentes teneurs de X_{Fe}

X_{Fe}	SA(m ² /g)	R_x	V_{δ}	$N.10^{-4}$	$X_{\text{Sn sites}}^{\delta}$	X_{Fe}^{δ}
0,00	30,70	32,51	0,65	1,506	0,031	0,000
0 01	23,43	33,70	0,63	1,352	0,027	0,370
0,02	17,51	35,32	0,61	1,174	0,028	0,715

Il convient noter que la supposition d'un emplacement de tous les atomes de fer dans une couche très fine ($\delta = 0,335 \text{ nm}$) à la surface des grains n'implique pas une substitution totale du **Sn** par **Fe** dans l'interphase même pour $X_{\text{Fe}}^{\delta} = 0,02$

IV - Couverture de mono couche (interphase)

Il semble que la plupart des additifs se dispersent bien sur la surface des particules ultra-fines de SnO₂ à savoir ceux du groupe A (P- Ba , Sm, Ba, P, Mo., W ,Ca, Sr ,.In. et groupe B (Nb ,Ce, Pr, Nd, Gd, B-Ba , La, Zn,P- V, Bi, Mg. tel qu'il a été décrit par C. Xu et autres [17].

Il a été démontré que lorsque les valeurs de surfaces spécifiques sont de 200, 100, 50 et 25 m². g⁻¹, une mono- couche exige une couverture de 37% , 19 % , 10% et 5% respectivement .

Dans ce travail pour des poudres SnO₂ dopées à 2% de fer et frittées à 1200°C, on estime une couverture de monocouche de 3,50% correspondant à une surface spécifique de 17,51 m². g⁻¹.

Il est suggéré qu'une bonne dispersion d'additif fournit une barrière pour la diffusion extérieure supprimant de ce fait la croissance du grain (cristal) ou la coagulation des particules de SnO₂ pendant le traitement thermique.

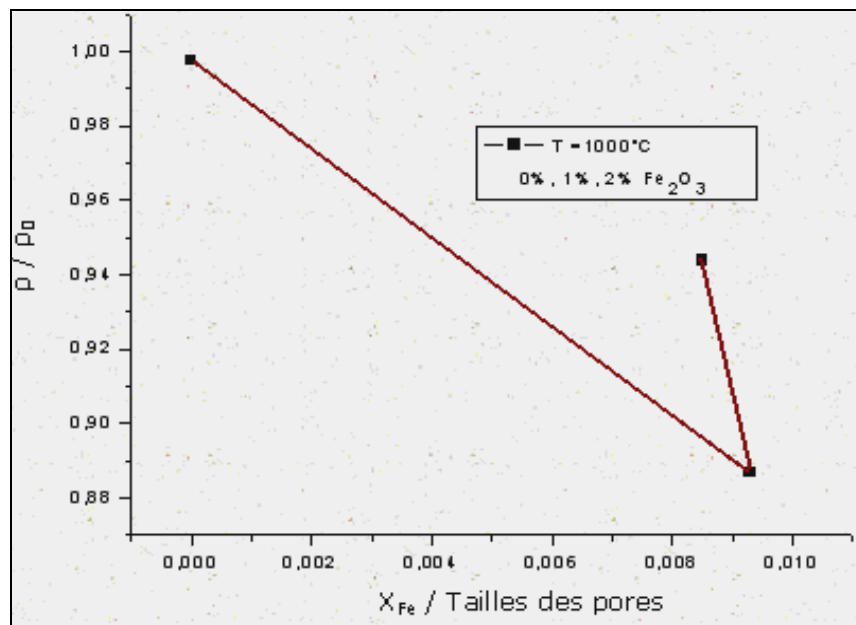
Il semble que plus les additifs sur la surface de SnO₂ sont plus stables, plus les particules ultrafines de ce dernier pourraient être stabilisées plus efficacement.

Les données de surfaces spécifiques SA, comme la taille D_{XRD} cristallites de SnO₂ évaluées par diffraction RX prouvent que le rôle du fer pourrait être classifié dans le groupe D dont les éléments additifs ont un faible effet sur la stabilisation de surface.

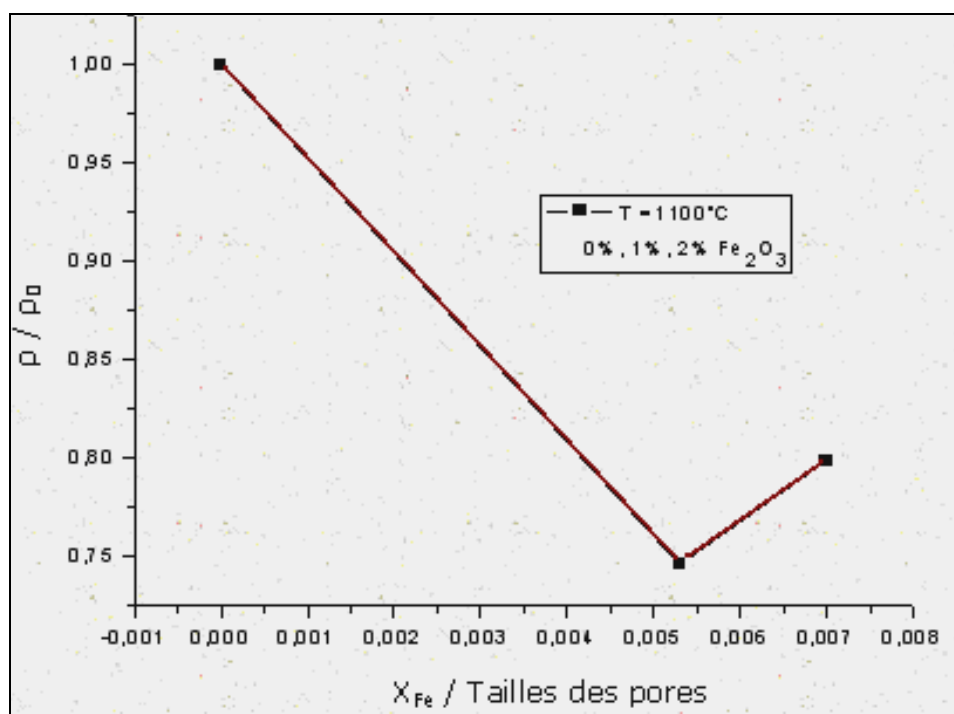
V- Influence de la ségrégation du fer sur le phénomène densification

La variation de la densité normalisée ρ / ρ_0 en fonction du rapport de X_{Fe} sur la taille des pores, observée durant le traitement thermique des compacts de poudres à différentes températures, est présentée en figure VI.3.

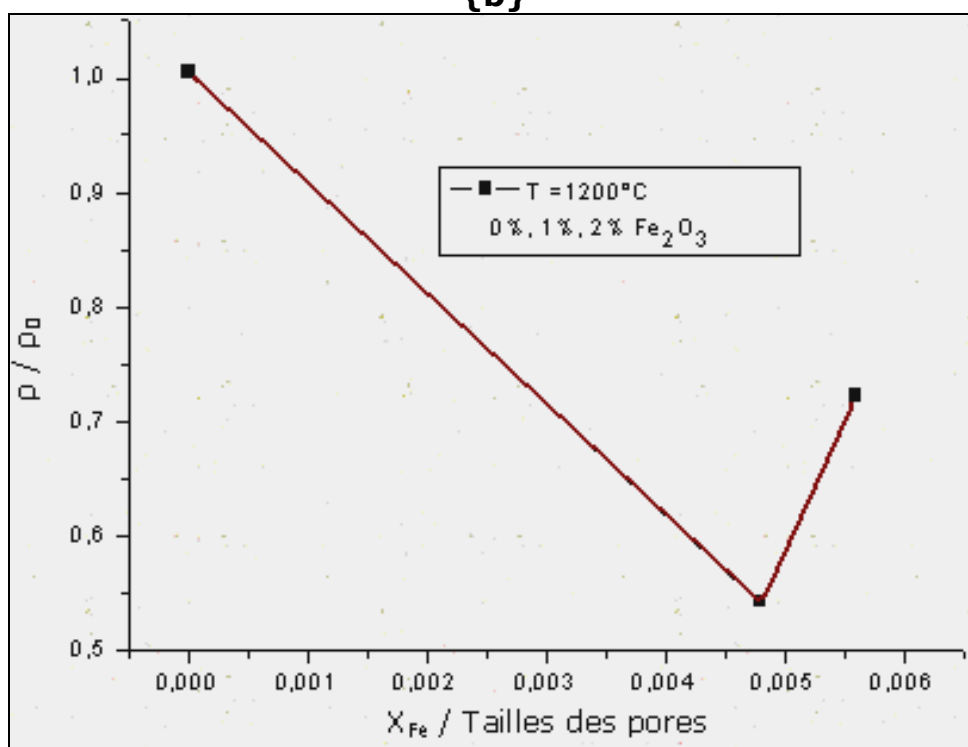
ρ et ρ_0 sont les densités relatives avant et après traitement thermique, respectivement. Il est clair que la densification commence quand le rapport de X_{Fe} sur la taille des pores atteint une valeur critique.



{a}



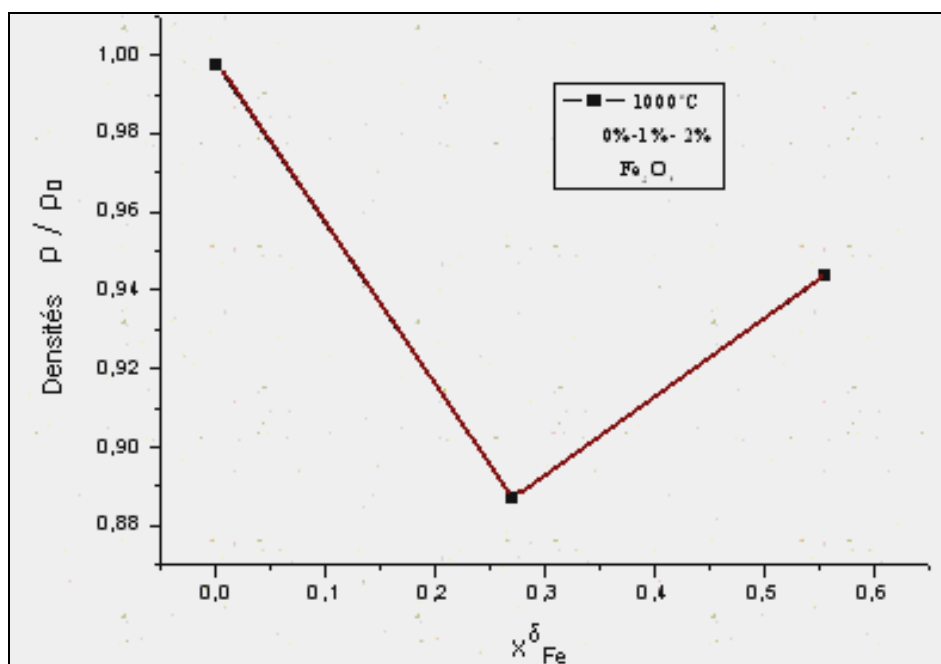
{b}



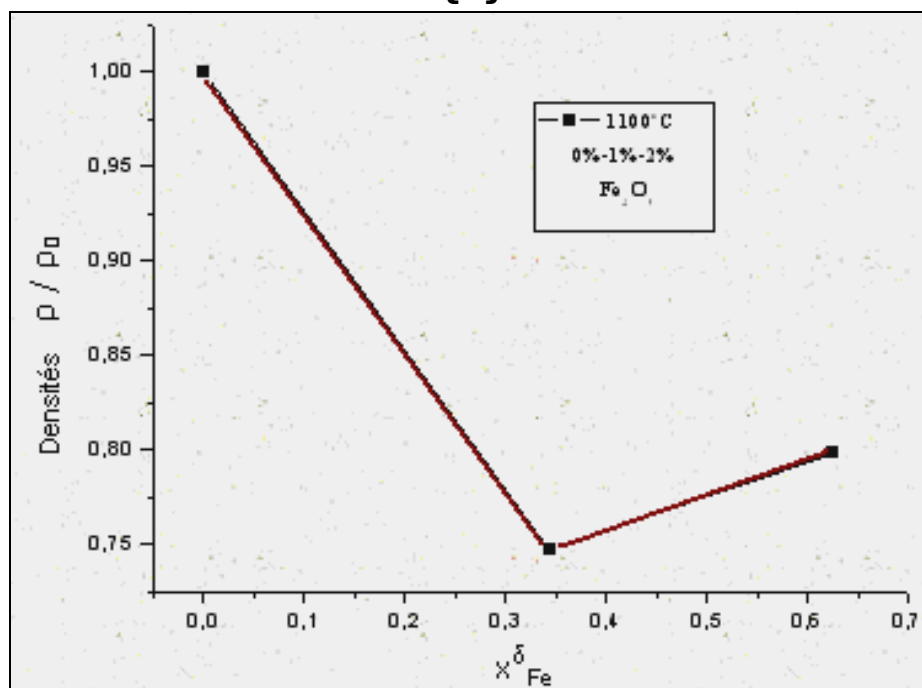
{c}

Fig. VI.3 : La variation de ρ / ρ_0 en fonction du rapport de X_{Fe} sur la taille des pores à différentes températures {a}1000°C, {b}1100°C, {c}1200°C.

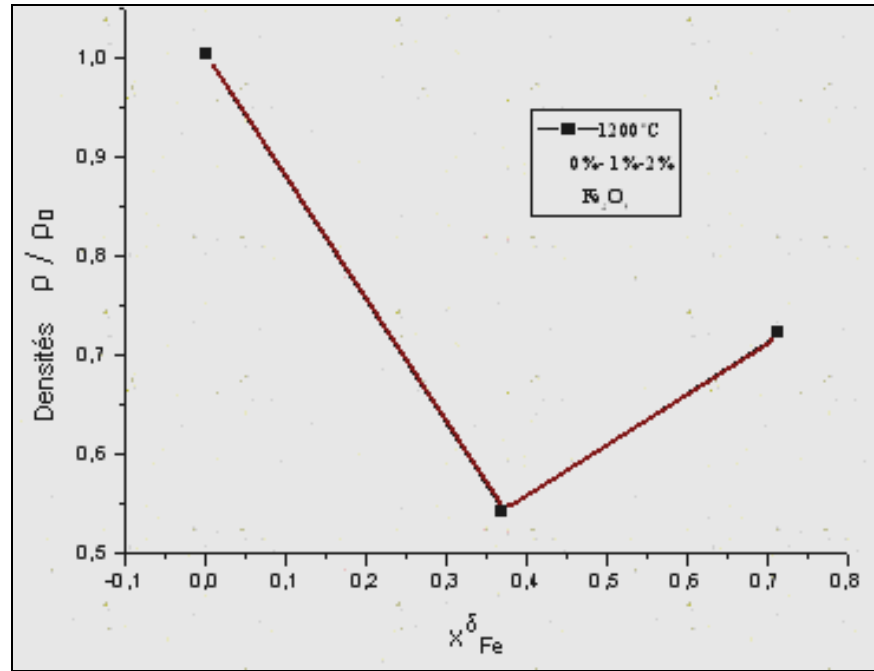
X_{Fe}^δ déterminée à partir de l'équation {5} pour chaque fraction critique de fer est environ de 0,35 indépendamment de la température de traitement. L'évolution de ρ/ρ_0 en fonction de X_{Fe}^δ , à différentes températures, reporté en figures VI.4 confirme l'existence d'une fraction cationique de fer dans l'interphase au delà de laquelle la densification commence.



{a}



{b}



{c}

Fig.VI.4 : Evolution de densité normalisée en fonction de X_{Fe}^{δ} à différentes températures {a} 1000°C {b} 1100°C {c} 1200°C

Par conséquent il a été constaté que l'effet de stabilisation du fer à 1200°C est faible car à cette température il est sujet à la sublimation ou fusion provoquant sa disparition de la taille des cristallites.[17]

VI. Conclusion

L'oxyde d'étain contenant différentes teneurs en fer a été préparé par voie chimique puis porté à différentes températures. La surface spécifique des poudres SnO₂ obtenues, dans les mêmes conditions (Temps et températures) diminue avec l'augmentation de la concentration en fer. Par conséquent toutes les concentrations de fer restent toujours plus faibles que la concentration critique X_{Fe}^c , au-delà de laquelle il y a atteinte de densification. La surface spécifique diminue linéairement avec la teneur en additif. La fraction molaire des vacances d'oxygènes présente dans l'interphase solide – gaz est contrôlée par la P_{O_2} : (0,21 atm) et la température. Un tel comportement laisse observer plusieurs cas. Lorsque

la taille moyenne du grain augmente on constate une diminution du volume de couche de l'interphase. Il est évident que le nombre de grain par mole de SnO₂ diminue lorsque la taille de grain R augmente. Par ailleurs en augmentant la concentration du fer à 2%, la fraction de sites cationique X_{Fe}^{δ} occupée par le fer ainsi que le nombre de mole de sites d'étain **Sn sites** dans l'interphase d'étain δ augmentent simultanément. La couverture de l'interphase pour 2% de fer traité à 1200°C est de l'ordre de 3,50% pour une surface spécifique de 17.51 gr/cm³.

La densification du produit ne peut être atteinte qu'au delà d'une certaine concentration critique. Le début de densification et le comportement observé pourraient être liés à la formation des frontières de grain, la surface spécifique étant représentative de la surface totale de l'interphase.

Références bibliographiques

- [1] H. CHEMANI, J.P. BONNET, M. NABIEV, Elaboration et caractérisation de poudres SnO₂ formées à partir de solution concentrée et diluée d'acide perchlorique, Sil. Ind., Vol .71, (11 – 12), p. 197 – 203, 2006
- [2] M.TAKANO, Y. BANDO, N.NKANISHI, M. SAKAI and H.OKINAKA, Characterization of fines particles on the Fe₂O₃ – SnO₂ system with residual SO₄⁻² ions on the surface. J. Solid State Chem., 68, 1987, p. 153
- [3] CASSEDANNE, Diagramme α Fe₂O₃ – SnO₂ , An. Acad. Bras. Cien.,38, 1966, p.265
- [4] D.A.HRAMOV and V.S.URUSOV, Izv.Akad. Nauk, SSSR, Neorg.Mater., 11 1983, p.1880
- [5] V.G.BHIDE and S.K. DATE, Mössbauer effect for 57 Fe in SnO₂. J.Inorg.Nucl. Chem., 31, 1969, p.2397
- [6] V. E.HENRICH and P.A.COX V. VICTOR The surface Sciences Métal Oxides. Par Cambridge university Press 1996, p.45 – 48
- [7] Alain Baronnet, Minéralogie, Géosciences, Dunod, Bordas Paris 1988, p.133 – 134
- [8] P. Bariand, F.Cesbron, J. Geffroy. Les Minéraux, leurs Gisements, leurs

Associations, Edition complète 1978, p.362 – 365

- [9] J.NOWOTNY and L.C.DEFFOUR, Surface and near – surface chemistry of oxide material, Material Sciences Monographs, 47, Elsevier, Amsterdam, 1988, p.194
- [10] N.YAMAZOE, T.FUCHIGAMI, N.KISHIKAWA and T.SEIYAMA , Interactions of tin oxide surface with O₂ , H₂O and H₂ , Surface Sci., 86, 1979, p..335
- [11] M.EGASHIRA, N.NAKASHIMA and S.KAWASUMI, Influence of coadsorbed water reactivity of oxygen adsorbates on noble metal doped tin (IV) oxides , Proc. Int Meeting on Chemical , sensorrs , Kodansha , Tokyo , 1983, p.41
- [12] R. S.KATIIYAR, P.DAWSON, M.M. HARGREAVE and G.R. WILKISON, Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics infrared and Rahman spectra of SnO₂, J.Phys. C: Solid, St. Phys., 4, 1971, p.2421
- [13] E.W.THORNTON and P.G. HARRISON, Tin oxide surfaces. J. Chem.Soc.Trans. I, 71, 1975, p.461
- [14] P. JONES and J. HOCKEY. Infrred studies of rutile surface .Trans Farady Soc .67. 1971, 2679
- [15] J.A MARLEY and T.C.MacAVOY, Growth of stannic oxide crystals from the vapour phase, J. Appl. Phys ., 32 (12) , 1961, p..2504
- [16] Cassitérite, Mine de Viloco, district minier de La Paz, Bolivie. 1965 – ref.Inv. 0560-323
- [17] C. XU, J.TAMAKI, N.MIURA, N. YAMAZOE. Stabilization of SnO₂ ultrafines particles by additives. Journal of Materials Sciences, 27, 1997 p. 963 -971

Chapitre VII

Préparation des couches minces de SnO₂

I. Introduction

L'intégration de dispositif dans le domaine des fours actuels à base de briques réfractaires exige une mise en place de matériaux sous forme de couches minces qui doivent être élaborer à partir de techniques de dépôts les plus sophistiquées

L'objectif de ce dernier chapitre est l'étude qui consiste à qualifier les effets d'adhérence des poudres SnO₂ par application en couches minces sur des supports de verres avec un complément d'informations sur quelques propriétés physiques et optiques de nos matériaux. Ces données d'informations nous permettront de définir leur futur domaine d'utilisation qui est l'atteinte de l'atmosphère polluante des fours verriers par l'oxyde de chrome provenant des parois de briques réfractaires. Réagit avec le verre en fusion en donnant des chromates sous forme de vapeurs assez corrosives De nombreux outils d'application et de diagnostic des couches minces seront utilisés et nous tenterons de définir les meilleures les caractéristiques.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au mécanisme de croissance des films. Des microscopes à balayage et à transmission (MEB MET) couplés à des analyses d'images seront utilisés afin d'observer la morphologie des couches et dont déduire leurs mécanismes de croissances

Dans un second temps, nous qualifierons certaines propriétés physiques des couches par des mesures de spectroscopie UV – proche infrarouge

II. Préparation couches minces par le procédé PECVD

Les méthodes les plus fréquemment utilisées sont :

* Les procédés chimiques : Dépôts chimiques en phase vapeur CVD, pulvérisation chimique réactive.

* Procédés physiques : évaporation, pulvérisation cathodiques, dépôt ionique ou « ion plating »

En ce qui concerne l'élaboration de nos couches minces le procédé adopté est la pulvérisation chimique réactive.

La pulvérisation chimique est un processus dans lequel le matériau solide est déposé sur un substrat grâce à la déposition d'un gaz sur ou plus près de la surface du substrat. Cette décomposition chimique peut être activée thermiquement par un plasma (PECVD). Cette technique de dépôt a permis l'élaboration de plusieurs sortes de films [1]

- ✓ films métalliques d'Al
- ✓ films isolants (oxydes et nitrures de silicium, Al_2O_3 etc. ...)
- ✓ films monocristallins de grande pureté
- ✓ films poly cristallins.

I I.1 Dispositif et paramètres expérimentaux

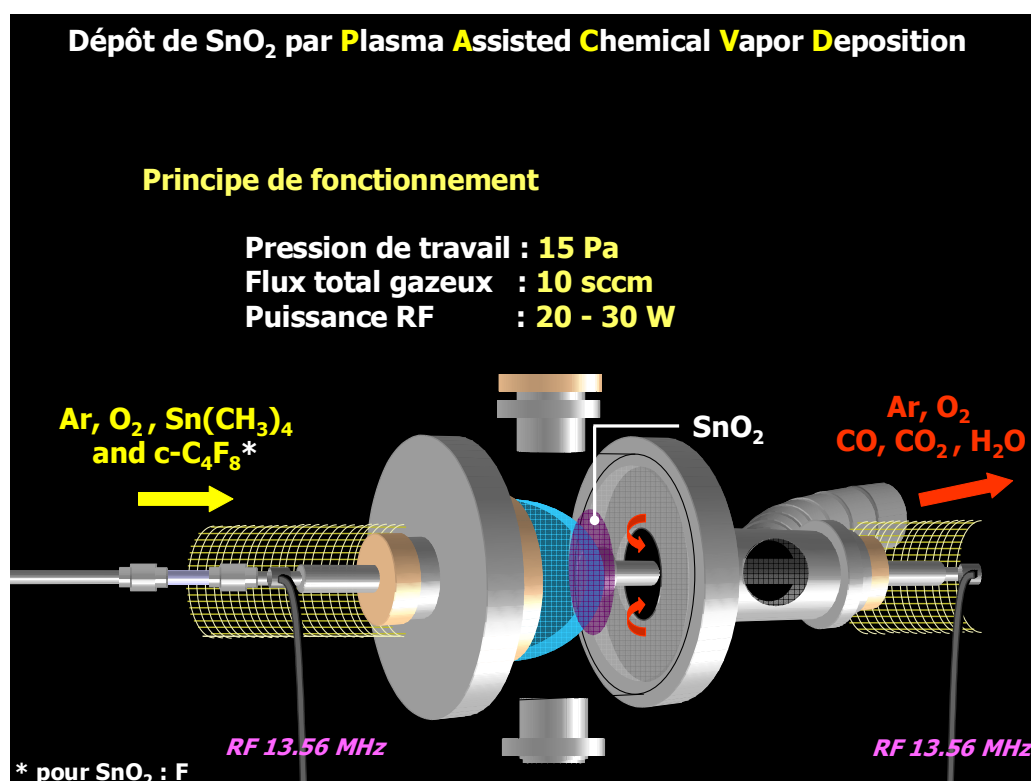


Fig.VII.1 Dispositif de dépôt de SnO_2 par PECVD

La chambre de réaction est constituée d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable, de diamètre intérieur de 160 mm. L'énergie électrique est fournie par deux électrodes circulaires : une électrode douche en dural (120mm de diamètre) pour l'introduction des réactifs, une autre en acier inoxydable (30 mm diamètre) pour servir de porte échantillon. Ces deux électrodes sont situées à l'intérieur du réacteur avec une distance inter électrode de 3 cm. Chaque électrode est reliée à un générateur RF 13,50 MHz par l'intermédiaire d'un capteur d'impédance.

La pression de travail dans le réacteur est établie par un système de pompage composé d'une pompe primaire, d'une pompe turbo moléculaire et d'une jauge de mesure couplée à un manomètre à cathode froide. Ce système permet d'atteindre un vide de base de l'ordre de 10^{-4} Pa dans l'enceinte. La pompe chimique utilisée est régulée par une électrovanne papillon contrôlée par un régulateur PID (proportionnelle intégrale dérivée), reliée à un manomètre capacitif qui mesure la pression dans le réacteur.

Le flux gazeux d'alimentation comprend un mélange argon - oxygène - tétra méthyle étain Sn(CH₃)₄ ou TMT . Les flux d'argon et d'oxygène sont contrôlés par des débitmètres massiques. Le tétraméthyle étain est un liquide à température ambiante, et le débit de sa vapeur est contrôlé par un débit mètre spécifique MKS 1150C

Tab.VII.1 Conditions standard pour les dépôts de SnO₂

Débit d'argon - oxygène - tétraméthyle étain TMT	3 -13 -0,15sccm (centimètres Cubes standard par minute)
Pression de travail	15Pa
Tension de l'électrode douche	400V
Tension de l'électrode pour porte échantillon	300V
Temps de traitement	20min

II.2 Expérimentation

Par le tube en inox on envoie à la fois les gaz d'argon, l'oxygène et le précurseur organométallique (tétra méthyle étain). Les trois composants sont reliés en coude et sont convergés à l'intérieur de la chambre commune (réacteur plasma). Suite à cela on aura une réaction d'oxydo – réduction. Les proportions sont respectivement les suivantes : 14%, 85%, et 1%. Cependant les deux composants (plasma – échantillon) se mettent en contact avec formation de dépôt après élimination des éléments volatils. (Ar , O_2 , CO , CO_2 , H_2O)

Les films obtenus sont généralement amorphes, poly cristallins, ou monocristallins dont les propriétés dépendent en particulier :

- de la composition, de la pression et du flux du gaz utilisé pour le dépôt,
- de la nature du substrat, de la préparation de la surface et de sa structure
- de la température de dépôt (température du substrat)

Un dépôt CVD classique se produit lorsque la température du substrat permet l'évaporation du solvant et la diffusion de vapeurs de précurseur vers le substrat pour produire à son contact une réaction en phase hétérogène

II.3 Influence de la température de dépôt sur la microstructure

La structure d'un dépôt en couches minces dépend fortement de la température de dépôt et du type d'élaboration. Pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), Pierson [2] propose un modèle structural dans lequel on distingue trois structures principales selon la température de dépôts figure VII.2.

Pour une bonne épitaxie des films et une mono orientation des films des températures plus faibles sont conseillés [3]

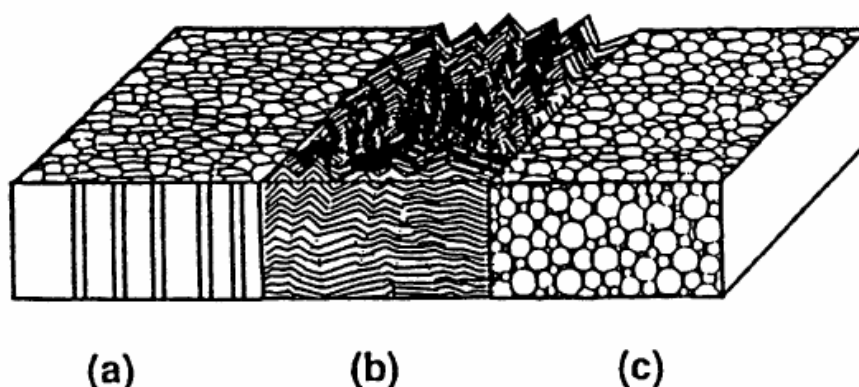


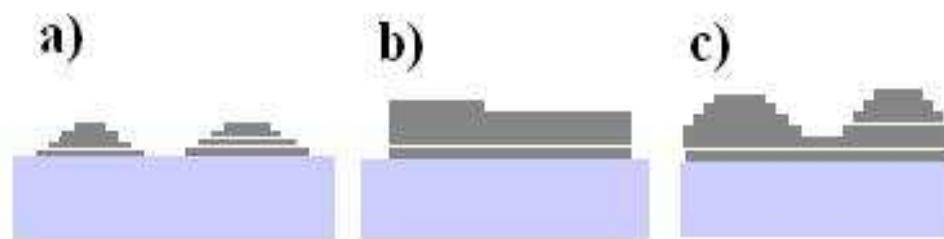
Fig.VII.2 Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD

A basse température, on remarque une structure morphologique de type (a) constituée de grains de forme colonnaire, dont le sommet est recouvert d'une sorte de dôme aplati. Lorsque la température de dépôt augmente, une structure de type (b) en feuillets avec des grains plus facettés apparaît. Enfin, la structure à haute température est constituée de petits grains de forme sphérique.

III. Mécanismes de croissance des films de couches minces

Ces derniers sont observés à l'aide de microscope électronique pour suivre l'évolution de la morphologie des couches et en déduire le mécanisme de croissance le plus probable à partir des données bibliographiques.

Représentation des trois modes de croissances de films



- a) Coissance ne permettant pas en général, de bonnes hétéro épitaxies des films .Les particules vont se condenser sous forme d'îlots 3D.**
- b) Cas idéal permettant une excellente croissance de films. Les monomères vont se condenser pour former une superposition de mono-couches uniformes.**
- c) Combinaison des deux modes précédents, ou mode de croissance mixte.**

III.1 Observation de la morphologie des films et extrapolation aux mécanismes de croissance

L'observation des couches étudiées par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission montre que ces dernières sont constituées de nanoparticules agglomérées. La porosité des couches est évaluée par analyse d'image et utilisation de logiciel « Visilog 5.3 ». Nous observons que ces couches sont amorphes et contiennent des domaines nanocristallins de faibles tailles. Cette structure particulière résulte probablement d'une contribution dominante de clusters (nuléi) qui sont des espèces qui ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat. Ces clusters constituent « les briques élémentaires » servant à la croissance de nos films.

III.2- Vitesse de croissance des couches

L'évolution de la vitesse de croissance dépend plus particulièrement de la teneur en TMT ayant une certaine analogie avec la densité électronique. Nous pouvons supposer que la diminution de cette vitesse de croissance est probablement due à la formation des poudres qui limitent la formation des films.

- faible teneur (< 1%) en TMT $\sim 4 \text{ \AA} / \text{s}$
- forte teneur (> 1,5%) en TMT $\sim 2 \text{ \AA} / \text{s}$

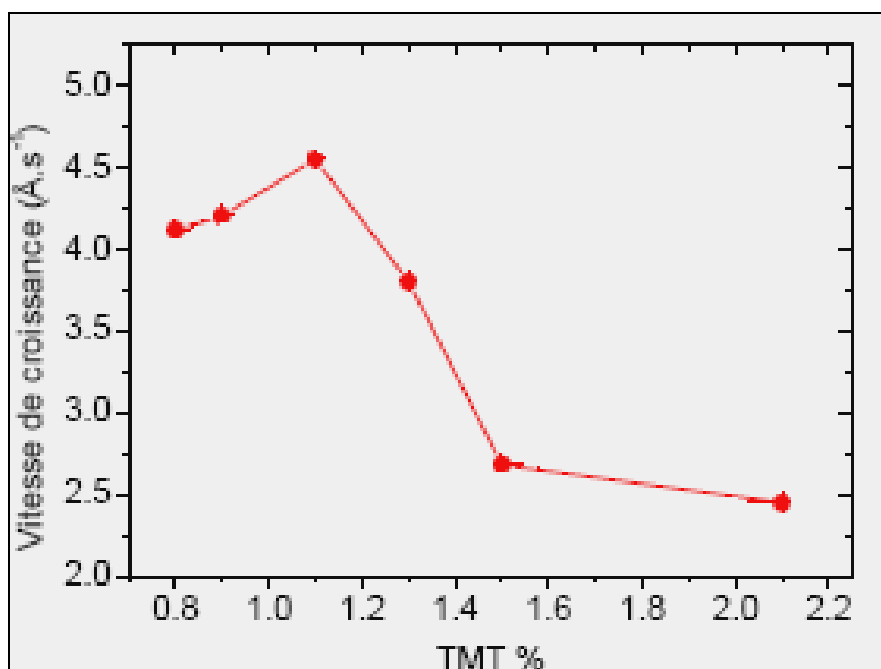


Fig.VII.3 Evolution de la vitesse de croissance de films de SnO_2 en fonction de la concentration du tétraméthyl d'étain (TMT)

IV. Observation des films à grandes échelles : microscope électronique à balayage

Par ailleurs on constate que lorsque nous augmentant progressivement la tension RF appliquée à l'électrode haute tension de $300 \text{ à } 440 \pm 15 \text{ V}$ / 15 Pa en gardant une teneur constante en précurseur la morphologie de nos couches diffèrent.

IV.1 - Observation de l'aspect morphologique des films

Pour de faibles tensions nous observons un aspect lisse de surface Figure VII .4 . D'après la littérature [4] ce genre de film est assimilé à une croissance en îlots qui confère au matériau une croissance en 3D dont le plan est perpendiculaire au plan du substrat.

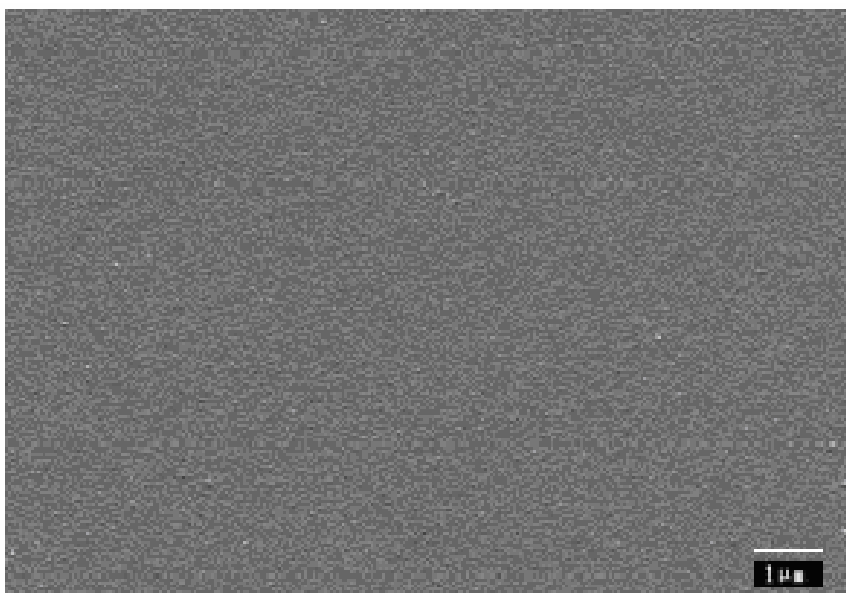


Fig. VII. 4 Scanning electron micrograph MEB de film de SnO_2 obtenu à partir d'un plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle étain (14% , 85% , et 1%) $300 \pm 15\text{V}$ / 15Pa

Pour des tensions élevées on constate un dépôt de poudre sur les films ayant tendance à grossir à cause du flux de matière arrivant sur la surface Figure VII.5

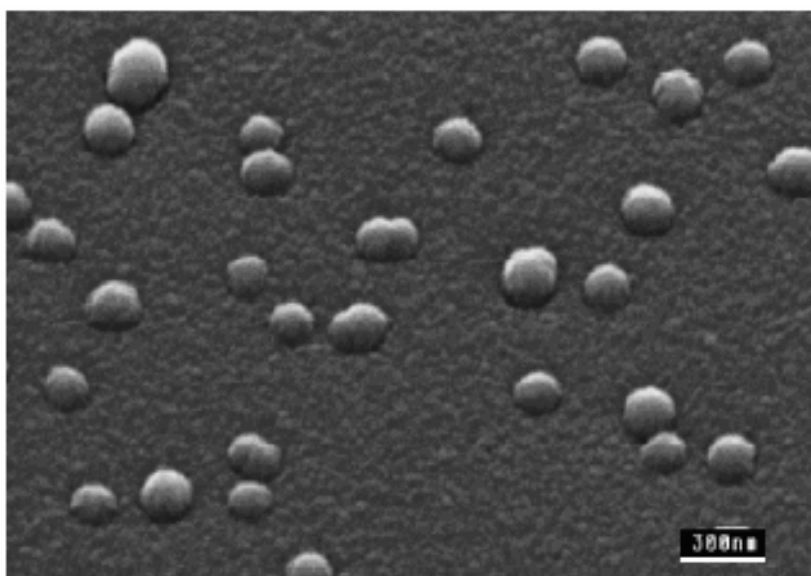


Fig.VII .5 Scanning electron micrograph MEB de film de SnO_2 obtenu à partir d'un Plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle étain (14% , 85% , et 1%) $440 \pm 15\text{V}$ / 15Pa

IV.2 Variation du diamètre moyen des particules de poudres déposées.

Le diamètre moyen des poudres incluses dans les films augmente quasi linéairement avec la tension RF Figure VII.6. L'étude statistique étant faite en considérant 100 particules. Le diamètre moyen de ces particules est de l'ordre de 300nm pour une tension de $440 \pm 15\text{V}$

Quant à La densité des particules de poussière a été évaluée à partir d'une étude statistique sur 5 images

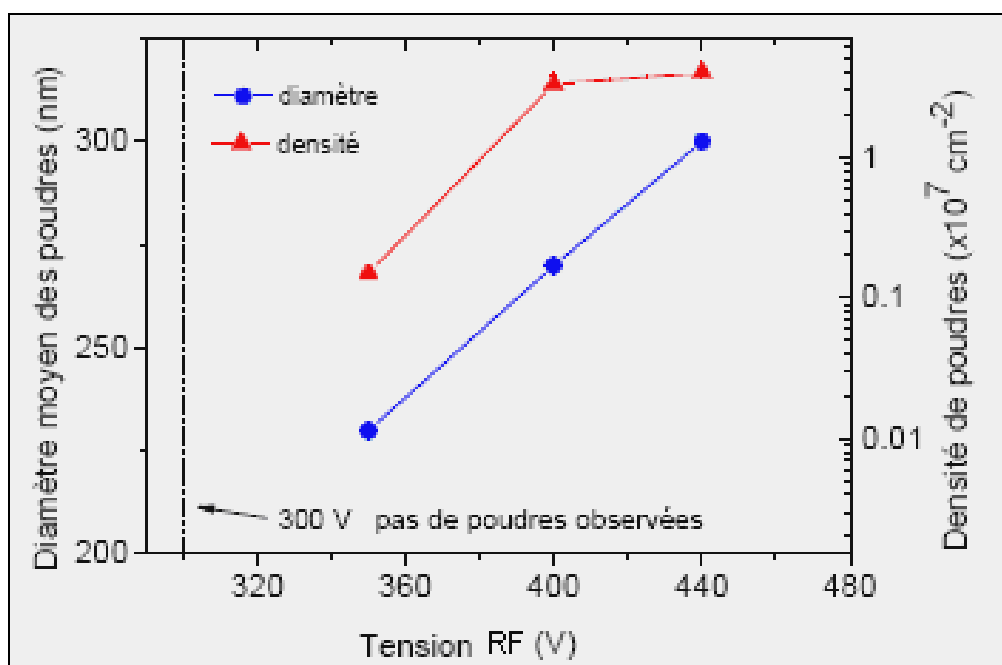


Fig VII.6 Variation du diamètre moyen et de la densité des poudres incorporées dans les films de SnO_2 obtenu à partir d'un plasma d'argon-oxygène – tétraméthyle étain (14%, 85%, et 1%) $440 \pm 15\text{V}$ / 15Pa en fonction de la tension RF

V. Observation des films à échelles réduites : microscope électronique à transmission

Le processus de caractérisation des couches par TEM (microscopie électronique à transmission) se déroule comme suit :

- Polissage mécanique sur papier abrasif en finissant par un papier à grain très fin (papier 1200 à 2500). L'épaisseur de l'échantillon est ramenée à 50µm environ
- Carottage à ultrasons pour obtenir un disque de 3mm de diamètre
- Consolidation par collage d'un anneau en cuivre afin de pouvoir manipuler l'échantillon sans le casser.
- Amincissement ionique à l'aide d'ions Ar⁺ jusqu'à l'obtention d'un petit trou (~ 100 µm de diamètre) au centre de l'échantillon

V.1- Observation de la nanostructure des films.

La figure VII.7 est une photographie typique de la nanostructure de nos couches d'oxydes d'étain. Elle nous fait observer une structure granulaire constituée de particules pratiquement sphériques et de taille similaires formant des agglomérats de cristaux visibles qui résultent probablement d'un début de croissance en 3D [3]. Ces films sont essentiellement amorphes mais contiennent vraisemblablement de nanocristallites de petites tailles. Ces résultats confirment bien les images obtenues par le MEB pour une 300± 15V / 15Pa

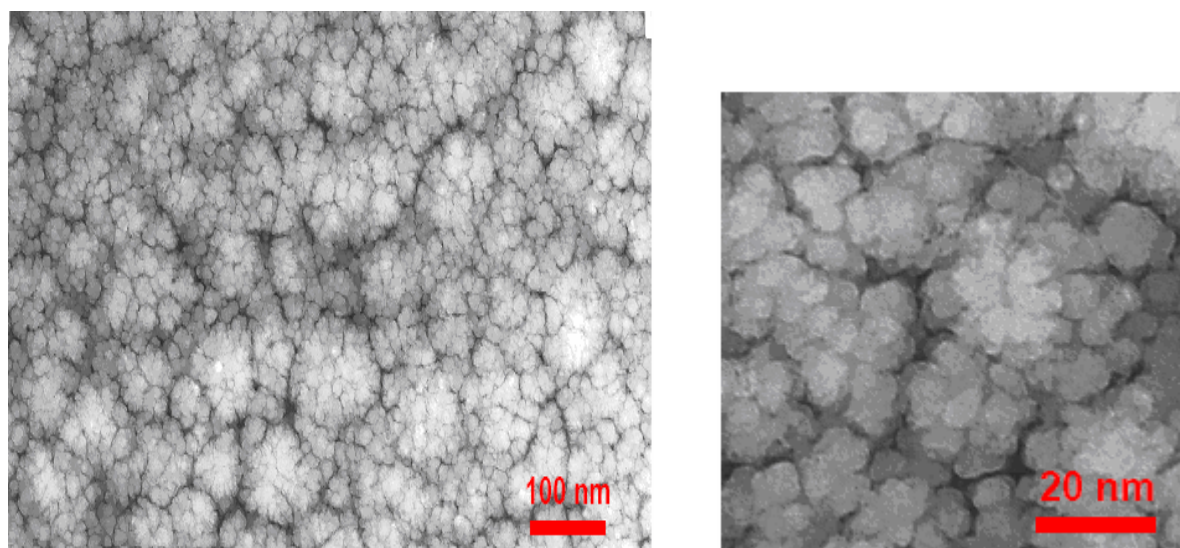


Fig VII.7 Transmission electron micrograph MET de film de SnO₂ obtenu à partir de plasma d'argon- oxygène – tétraméthyl (14%, 85%, et 1%) 350± 15V / 15Pa

V.1.1 - Variation du diamètre moyen des nano particules constituant le film

Selon la figure VII 8, on constate que le diamètre moyen des particules en fonction de la tension RF marque une baisse assez sensible à partir de 350V. Ce dernier est de l'ordre de 9,5 nm formant un assemblage de particules suffisamment coalescées entre elles impliquant l'obtention de films presque dépourvus de porosité et conducteurs. On peut penser que la formation de poudres laisse moins de matière disponible pour la croissance de clusters, car nous récupérons des quantités importantes de poudres sur les parois du réacteur.

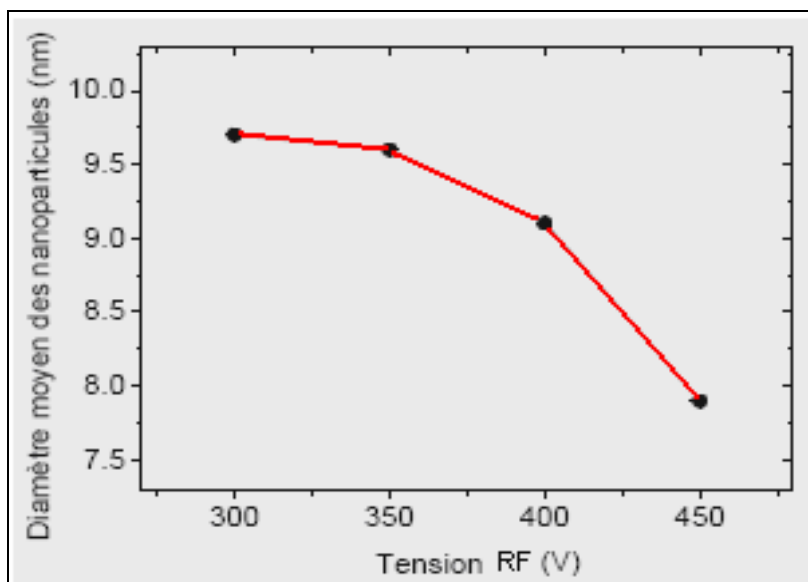


Fig.VII. 8 Variation du diamètre moyen des nanoparticules constituant le film d'oxyde obtenu à partir d'un plasma d'argon - oxygène - tétraméthyle étain (14%, 85% , 1%) à $350 \pm 15\text{V}$ / 15 Pa en fonction de la tension RF

V.1.2 - Estimation de la porosité

A l'aide du logiciel VISILOG 5.3 nous avons tenté de quantifier la porosité des couches observées sur les différents clichés, figure VII.7, permettant de mesurer l'aire de chaque phase présente dans une vue en coupe du matériau.

Une fois l'aire de chaque phase mesurée, nous avons appliqué le théorème de Delesse comme hypothèse que la porosité est homogène dans nos échantillons [5].

« La proportion en surface des différentes composantes d'un corps dans une section quelconque est analogue à la proportion en volume si l'échantillon est homogène »

Les valeurs de porosité ou fraction de vide de nos échantillons illustrées en figure VII. 9 indiquent que plus la teneur en TMT est élevée plus la densité est importante et la fraction de vide est comprise entre 5 et 10% du volume total.

Il faut souligner que dans le cas des céramiques oxydes, le défaut majeur des revêtements obtenus par projection plasma est la présence de porosité [6]. La présence de la porosité peut être critique pour certains types d'applications mais favorable pour d'autres. Dans le cas de revêtements destinés à la protection contre la corrosion, ce qui est le cas de notre application. La porosité interconnectée va être totalement rédhibitoire [7,8] car elle induit une mise en contact du substrat avec l'environnement extérieur.

Les valeurs de porosités obtenues concernant les couches minces étudiées ne semblent pas affecter le produit car elles restent dans le domaine non critique.

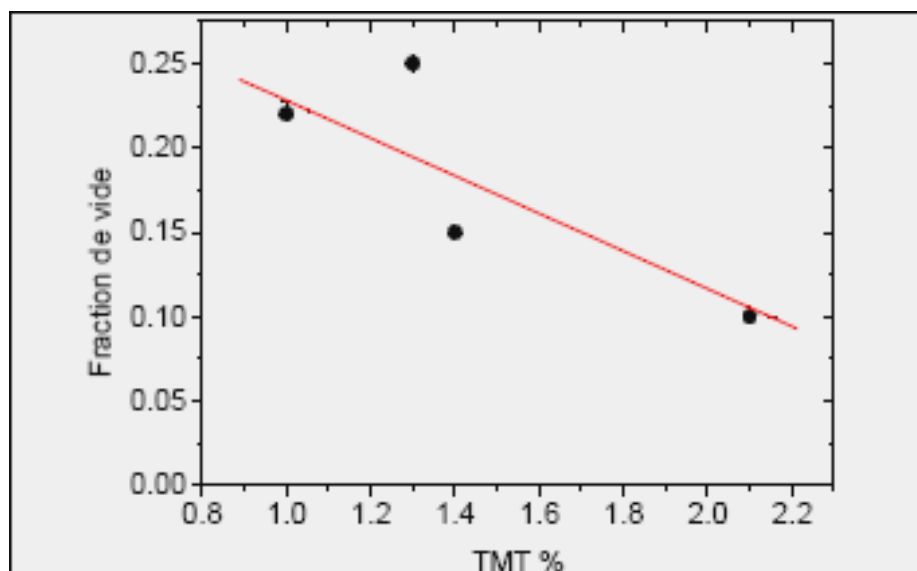


Fig. VII.9 Variation de la porosité obtenue par analyse d'image en fonction de la teneur du tétraméthyle d'étain (TMT)

V.1.3 corrélation entre valeur de porosité et propriétés optiques des films SnO₂

La valeur de la partie réelle de l'indice de réfraction **n**, est appelée abusivement « indice de réfraction ». L'indice de réfraction de l'oxyde d'étain polycristallin est sensiblement proche de 1,95 dans le domaine du visible [9]. D'après Jousse, Bellingham et al. l'indice de réfraction d'un matériau amorphe est sensiblement égal à sa variété polycristalline [10,11].

Ainsi l'indice de réfraction de l'oxyde d'étain amorphe doit être égal à 1,95 et cette valeur est obtenue pour une concentration en TMT supérieur ou égale à 1,4%. Par contre pour des valeurs de l'ordre de 1% l'indice de réfraction est proche de 1,89 valeur légèrement inférieur à celle théorique c'est ce qui explique la porosité de nos produits qui est de l'ordre de 5 et 10%.

Notons que l'indice $n = 1,95$ correspond vraisemblablement à des films non poreux [9].

Que la porosité estimée par le MET ne concerne qu'une épaisseur de couche de 20nm. Celle estimée en utilisant la théorie du milieu effectif qui utilise la mesure de l'indice de réfraction prend en compte l'ensemble du matériau. Nous pouvons dire que grâce aux mesures optiques la porosité est présentée aussi en profondeur.

Dans le cas des céramiques oxydes, le défaut majeur des revêtements obtenus par projection plasma est la présence de porosité [6]

IV.- Conclusion

L'élaboration des couches minces de SnO₂ a été effectuée en adoptant le procédé PECVD en utilisant l'argon, l'oxygène et le tétraméthyle d'étain comme principaux constituants nécessaires pour le dépôt de films. Comme paramètres expérimentaux la pression RF appliquée à l'électrode haute tension et la concentration en précurseur sont d'autant d'éléments importants. La caractérisation des couches appliquées sur des supports de verre est portée sur la morphologie des films par analyse d'images à grandes échelles (MEB). Ces dernières font observer deux types de structures : aspect de surface lisse pour les faibles tensions, dépôt de poudre sur le film pour les tensions élevées. L'analyse d'images à échelles réduites (MET) donnent une structure granulaire constituée de particules sphériques formant un assemblage suffisamment coalescées avec une porosité de l'ordre de 5 à 10% évaluée sur une épaisseur de 20 nm. Le calcul de cette dernière sur toute la profondeur de couche est déterminé en considérant l'indice de réfraction de SnO₂ comme principale propriété optique. L'utilisation de la théorie du milieu effectif donne une valeur de n (indice de réfraction) légèrement inférieur à celle de la valeur réelle ($n = 1,95$) pour une teneur en TMT de 1% laissant espérer que les films sont légèrement poreux.

En effet de telles valeurs de porosité fournissent au produit une alternative prometteuse. Son utilisation en tant que revêtement de surface permet de lui conférer des propriétés d'usage intéressantes (résistance aux agressions chimiques) tel est le cas de la corrosion qui est le but de cette recherche et permet d'envisager de bonnes propriétés d'adhérence.

Références bibliographiques

- [1] K.SAMINADAYAR, cours de physiques des couches minces, Formation doctorale microélectronique 1997.
- [2] H. O PIERSON, NOYES, Publications New – Jersey, 1991, USA
- [3] THIERRY. DELAGE, Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyper fréquences accordables, Thèse Doctorat, 14 Novembre 2003, Univ. Limoges
- [4] M. Kim, S. Y. Lee, Thin Sol. Film 355-356, (1999) 461-464
- [5] S. SOUCHIER, P1 – Analyse Chimique et Caractérisation, Les Techniques de l'Ingénieur, p. 855 ,1992
- [6] S. TOBE, 'A review on protection from corrosion, oxidation and hot corrosion by thermal spray coatings,' in Thermal Spray: Meeting the challenge of the 21th century, ed. C. Coddet (pub.) ASM International, Materials Park. OH, Nice (FRANCE), (1998): p.3- 11.
- [7] K. ISHIKAWA, T. SUZUKI, Y. KITARUMA and S. TOBE, 'Corrosion of thermal sprayed titanium coatings in chloride solution,' J. Therm. Spray. Technol. 8/2 (1998), p. 273-278.
- [8] T. VAENTE and F. P. GALLIANO, 'Corrosion resistance properties of reactive plasma- sprayed titanium composite coatings,' Surf. Coat. Tech 127 (2000), p. 86-92.
- [9] K. VON ROTTKAY, M. RUBIN, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 1996 p.426, 449.

- [10] D. JOUSSE, C. CONSTANTINO, I. CHAMBOULAYRON, J. Appl. Phys. 54, 1, 1983 p. 431.
- [11] J. R. BELLINGHAM, W. A. PHYLLIPS, C. J ADKINS, J. Mater. Sci. Lett. 11, 1992 p. 263.

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce document avaient pour objectif une élaboration de poudre SnO_2 qui devait conférer après frittage des microstructures homogènes, stables dotées de propriétés anti – corrosives.

L'étude a été réalisée en plusieurs étapes.

Dans un premier temps une synthèse chimique a été conduite en utilisant une voie de précipitation de type traditionnel pour élaborer une série de poudres classiques qui ont servi de poudres de références.

Une deuxième étape a pour objectif l'application d'une méthode récente et originale mise au point par ce travail de thèse qui nous a permis d'obtenir des poudres SnO_2 à partir d'un précipité de forme β stannique. Le vieillissement de ce précipité à différents temps participe à une croissance de grain et permettait aux poudres à mieux se cristalliser et d'atteindre un degré de maturation et de pureté élevée.

Le précipité formé à partir de solution concentrée d'acide perchlorique fourni des poudres plus agglomérées par rapport à celui obtenu à partir de solution diluée. Par conséquent la densité enregistrée aux températures de calcination 900°C pour les poudres vieilles d'une semaine était équivalente à la densité théorique de SnO_2 pour ce qui concerne le deuxième type de poudre.

Par ailleurs les poudres obtenues à partir de solutions diluées étaient de meilleure pureté et grand rendement. De ce fait la suite de notre travail se rapportait uniquement sur ce type de matériau

Il est connu que le frittage de SnO_2 pure se produit principalement par le mécanisme évaporation – condensation et n'atteint jamais des densités élevées. Cependant des ajouts de frittage sont nécessaires pour une meilleure stabilité de surface de grain et l'obtention de microstructures homogènes

Les caractéristiques de la poudre et le cycle de frittage sont des paramètres essentiels à maîtriser pour obtenir des matériaux de hautes densités.

Les effets de stabilisation des additifs de frittage sur la croissance de grain de SnO_2 apparaît être reporté à la capacité de supprimer le mécanisme de diffusion de surface

Le frittage a été étudié en détail en comparant les différentes poudres entre elles. Les poudres pures et dopées ont des comportements différents. L'observation de croissance de grain sans densification notable est un comportement connu comme étant celui d'un frittage régi par la diffusion de surface

La microscopie des images analytiques nous a permis d'obtenir des informations assez précises sur la structure, et la morphologie des grains, des joints et des interfaces dans les céramiques obtenues à partir des poudres SnO_2

.

Les valeurs de retrait linéaire et volumique des poudres pures et frittées à 1000°C , 1100°C et 1200°C sont inversement proportionnels à la température ce qui s'explique par un frittage qui n'a pas atteint sa valeur limite. La phase liquide n'est pas suffisante pour activer le frittage. La tension superficielle est encore faible pour permettre le rapprochement des particules entre elles. Quant aux poudres dopées, les retraits sont proportionnels à la température ce qui est dû à la décomposition partielle de Fe_2O_3 sous une autre forme et la formation d'une autre phase.

La densification de SnO_2 en présence de fer ne peut être expliquée par un frittage en phase liquide car on ne constate en aucun cas des valeurs de retrait rapide accompagné de forte densification.

Les valeurs de densités enregistrées pour tous les types d'échantillons restent inférieures à celle de la densité théorique. Ceci peut être dû : soit à des pores fermés restant piégés dans les gros

grains, soit à la prédominance de l'un des mécanisme diffusion ou évaporation - condensation, soit à une croissance accélérée de grain. Plus on ajoute le fer plus le frittage commence tôt et fini tôt en inhibant la densité.

On constate par ailleurs que la taille de grains et la densité n'évoluent pas rapidement, ni de manière simultanée, c'est ce qui porte atteinte à la compacité de nos céramiques. Par contre il serait nécessaire de faire subir au matériau des traitements thermiques assez rapides.

L'effet du fer sur la stabilisation des cristallites de SnO_2 semble être meilleur pour la température de 1000°C , car aux températures les plus basses l'additif est fortement lié à la surface de SnO_2 en tant que groupe d'anion polyoxy provoquant un effet plus marqué. Cet effet disparaît pour les températures 1100°C et 1200°C et est du à la ségrégation, la fusion ou la sublimation.

La disparition du fer de la surface des cristallites de SnO_2 semble être la principale cause de la diminution de l'effet de stabilisation.

L'influence de l'augmentation de la teneur en additif ne se manifeste, après frittage, que par une diminution de la surface spécifique sans conduire à une quelconque précipitation de phase riche en fer.

Il est possible de rendre compte des morphologies en considérant que le fer et les lacunes d'oxygènes qui lui sont associées restent principalement localisés à la périphérie des grains quelque soient les conditions du traitement thermique .

Il est aussi apparu qu'il existe une concentration limite de fer dans cette interphase d'épaisseur réduite au dessus de laquelle un début de densification est observé.

La morphologie d'une poudre de dioxyde d'étain en présence de fer est donc essentiellement contrôlée par la ségrégation de l'additif à la périphérie des grains.

L'analyse des images de surfaces de fracture fait observer une diminution de la porosité en fonction de l'augmentation de la température et du taux d'ajout. Par contre on observe en parallèle une augmentation de la taille des pores qui est dû au fait que les particules deviennent grossières lors du premier stade de frittage et durant l'étape finale apparaissent de gros pores. Cette augmentation est due à une diminution de la mobilité et la formation de pores inter granulaires.

La dispersion et l'immobilisation du fer sur la surface de SnO_2 retardent la diffusion de surface qui conduit à une croissance de grain. Ce mécanisme a lieu sans atteinte à la modification de la surface de structure et le contour des grains observé sur surface de fracture présente un aspect lisse.

Par ailleurs on observe dans tous les cas des microstructures homogènes et stables se traduisant par une égalité entre volume de pores ouverts et fermés avec distribution nette entre pores et grains.

L'analyse par diffraction RX démontre que le fer stabilise les cristallites D_{XRD} à des valeurs ≥ 18 nm ce qui classe le fer dans le groupe D Type II jouant en général un rôle assez faible.

Par conséquent on remarque que le fer montre sa présence sous forme de petites traces attribuées à des raies de très faibles intensités pour de faibles températures de frittage. Ces raies en tendance à disparaître à la température 1200°C ce qui est dû à la dissolution du fer dans le milieu. Pour un taux de 2% en fer, les raies ont une allure très effilées correspondant à un produit bien cristallisé qu'est le SnO_2 sous forme de phase majoritaire.

L'obtention de D_{XRD} élevée est plutôt favorisée par la croissance de grain de SnO_2 . En considérant les valeurs de tailles D_{XRD} déterminées par diffraction RX et celles de D_{SEM} déterminées sur surface de fracture, ces valeurs semblent n'avoir aucune coïncidence ce qui peut être dû à la formation possible d'une phase solide considérée

comme inclusion de phase amorphe de teneur insignifiante. Ceci est bien mis en évidence par l'analyse spectrale par DRX.

L'analyse géométrique et la coordination des grains avec leurs voisinages désignés comme structure de coagulation, facilitent considérablement l'étude et la compréhension des propriétés interfaciales.

L'analyse des valeurs la surface spécifique SA et de la taille moyenne des grains D_{SEM} , basée sur le model de sphère de mono taille, suggèrent une structure de coagulation pour laquelle chaque cristallite a une portion considérable de surface libre qui est coordonnée avec 3 à 4,5 voisins par des cous de taille X .

On suggère que le fer n'est pas bien dispersé à la surface de SnO_2 fournissant ainsi une barrière assez faible pour la diffusion extérieure et qui ne permet pas de supprimer la croissance des grains ni la coagulation des particules.

L'étude de la variation de la surface spécifique SA en fonction du facteur microstructure ou déviation géométrique fait observer une diminution de SA dû à la coalescence qui est liée à la croissance des grains ou orientation des particules. Cette diminution se traduit par une perte de surface libre de chaque cristallite due à la formation de cou.

L'étude de variation du nombre de sites cationiques occupés par le fer, démontre la diffusion de ce dernier sur la couche de ségrégation à la surface des grains de SnO_2 entraînant ainsi une diminution de la fraction de sites cationique dans l'interface, une diminution des grains de SnO_2 , de la surface spécifique SA et par conséquent de la porosité

Pour concevoir des microstructures devant conférer à une céramique un ensemble de propriétés adaptées à une application particulière, il est important de définir une technique de fabrication, c'est à dire de contrôler le comportement pendant le frittage, de façon

à ce que les composants ayant la microstructure requise puissent être produits de façon fiable et économique.

L'ensemble de ces propriétés prévoient l'utilisations de ce type de produit dans des matériaux qui doivent subir des contraintes thermiques assez sévères à savoir leur application comme couche à l'interface entre le verre et le réfractaire argileux traditionnel.

Les meilleures céramiques sont celles dopées à 2% de Fer et frittées à 1200°C . Celles dopées à 1% frittées à 1200°C offre par ailleurs des résultats non négligeables

Le SnO_2 est un des oxydes qui a moins d'affinité chimique avec les éléments du verre en fusion. Possède des propriétés anti-corrosives empêche la formation de produits toxiques (chromates volatiles) qui feront l'objet de réglementation sévères sous peu

Suite à l'obtention de caractéristiques remarquables, la dernière étape de ce travail nous a incité à l'élaboration des couches minces par le procédé PECVD. Après caractérisation de ces dernières : l'aspect morphologique, structural, nature des phases observées, propriétés physiques, optiques et adhérence démontrent bien la destination qu'est l'orientation de ces céramiques vers une nouvelle conception des parois des fours à verre.

Entre autre la capacité de l'additif de migrer vers la surface céramique peut être exploiter également pour la préparation de céramiques denses, translucides.

Numérotation figures

CHAPITRE I

Fig.I.1 : Illustration de deux dimensions montrant les concepts de l'intra et inter porosité et les types de frictions inter particules **P.9**

Fig. I.2 : Effet typique de Surface spécifique **P.14**

CHAPITRE II

Fig.II.1 : Diagramme pour préparation de précipité pur **P.22**

Fig.II.2 : Evolution schématique **P.24**
{a} du nombre et de la taille de particules formées en solution,
{b} de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide (diagramme de La Mer^[11]) au cours de la précipitation.

Fig.II.3 : Vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution. **P.27**

Fig.II.4 : Diagramme d'équilibre pour un système à un composant **P.28**

Fig.II.5 : Variation de l'enthalpie libre de formation de germes en fonction du nombre de précurseurs n associés dans le germe. {a} solution non saturée $S < 1$. {b} et {c} solutions sursaturées avec $S_c > S_b > 1$ **P.28**

Fig.II.6 : {a} Nucléation de surface avec croissance bidimensionnelle des germes. Zone hachurée représente la surface créée par la formation du germe {b} croissance spirale autour d'un défaut **P.30**

CHAPITRE III

Fig.III.1 : Frittage en phase liquide **P.42**

Fig.III.2 : Frittage en phase solide **P.42**

Fig.III.3 : Développement d'une microstructure pour céramique durant le frittage : {a} Particules de poudres libres, {b} stade initial, {c} stade intermédiaire, {d} stade final. **P.43**

Fig.III.4 : <i>Etapas de frittage à l'échelle des particules</i>	P.44
Fig. III.5 : <i>Différentes étapes pour transport de masse durant le frittage</i>	P.45
Fig.III.6 : <i>Influence du mécanisme de croissance des ponts sur les dimensions de la céramique {a} frittage sans retrait {b} frittage avec retrait</i>	P.47
Fig.III.7 : <i>Schéma de croissance de grain {a} croissance normale {b} croissance anormale</i>	P.49
Fig.III.8 : <i>Schéma de microstructure indiquant les chemins de migration de grains.</i>	P.49
Fig.III.9 : <i>Type de pores isolés dû à une croissance de grain anormale (exagérée)</i>	P.54
Fig.III.10 : <i>Divers types de microstructures inter granulaires</i>	P.57

CHAPITRE IV

Fig.IV.1 : <i>Diagramme de diffraction des rayons X des poudres SnO₂ élaborées à base de SnCl₂ et calcinées à : {a} 150°C – {b} 450°C – {c} 800°C</i>	P.67
Fig.IV.2 <i>Scanning electron micrographes de poudre SnO₂ Images MEB: {a} pure, {b} calcinée à 150 °C, {c} calcinée à 450 °C, {d} à 800 °C</i>	P.73
Fig.IV.3 : <i>Spectre infrarouge de poudre SnO₂ pure élaborée à base de SnCl₂</i>	P.75
Fig.IV.4 : <i>Analyses ATD- ATG de poudre SnO₂ pure élaborée à base de SnCl₂</i>	P.76
Fig.IV.5 : <i>Spectres de diffraction Rx de poudre SnO₂ pure élaborée à partir d'acide nitrique et vieilles à : {a} V=0 S, {b} V=1 S et {c} V=4 S</i>	P.78
Fig.IV.6 : <i>Scanning electron micrographes de poudre SnO₂ pure à partir d'acide nitrique et vieilles à : {a} V=1 S et {b} V=4 S</i>	P.79
Fig.IV.7: <i>Spectres de diffraction Rx des poudres A70</i>	P.82

non calcinées et vieilles {a} V= 1S {b} V= 4S

Fig.IV.8 : Spectres de diffraction Rx des poudres A50 **P.83**
non calcinées et vieilles {a} V= 1S {b} V= 4S

Fig.IV.9 : Variation des propriétés physiques (Poudre A50 et A70) **P.85**

Fig.IV.10 : Scanning electron micrographes de poudre SnO₂ A50 **P.87**
et A70 non calcinées et vieilles à V=1 S et V=4 S

Fig.IV.11 : Courbes ATD et ATG des Poudres A70 et A50 **P.89**
non calcinée et vieilles Poudre A50 {a}V=1S, {b} V=4S Poudre A70 {c} V=0S, {d} V=1S, {e} V=4S

Fig.IV.12 : Spectres de diffraction Rx des poudres A50 **P.92**
calcinées à 700 °C et 900°C et vieilles à V= 1S et V=4S

Fig.IV.13 : Influence de la température de calcination sur la **P.94**
surface spécifique et la taille des particules équivalentes D_{BET} de la poudre A50.

Fig.IV.14 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO₂ A50 **P.95**
Calcinées à 700 °C et vieilles {a} V=1S {b} V= 4S

Fig.IV.15 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO₂ A50 **P.96**
Calcinées à 900 °C et vieilles {c} V=1S {d} V= 4S

Fig.IV.16 : Courbes ATD et ATG des poudres SnO₂ A70 **P.97**
Calcinées à 900 °C et vieilles {a} V=1 {b} V= 4

Fig.IV.17 : Spectres de diffraction Rx des poudres SnO₂ A70 **P.99**
Calcinées à 700 °C et vieilles à V= 1S et V=4S

Fig.IV.18 : Spectres de diffraction Rx des poudres SnO₂ A70 **P.100**
calcinées à 900 °C et vieilles à V= 1S et V=4S

Fig.IV.19 : Influence de la température de calcination sur **P.103**
la surface spécifique et la taille des particules équivalentes D_{BET} de la poudre A70

Fig.IV.20 : Scanning electron micrographes des poudres **P.106**
SnO₂ A50 et A70 calcinées à 700°C et 900°C et vieilles à V=1 S et V=4 S

Fig.IV.21 : Spectre de référence de la Poudre commerciale à 99% **P.107**

Fig.IV.22 : Spectre Infrarouge des poudres A50 et A70 **P.109**

non calcinées et vieilles à V= 1semaines et V=4 semaines

Fig.IV. 23 : *Spectre Infrarouge des poudres A50 et A70
Calcinées à 700°C et vieilles à V=1S, V=4S* **P.112**

CHAPITRE V

Fig.V.1 : *Influence de la température et de la teneur en fer
sur : {a} retrait volumique, {b} retrait linéaire.* **P.123**

Fig.V.2 : *Variation de la densité en fonction de la température
et de la teneur en fer.* **P.125**

Fig.V.3 : *Densité normalisée ρ / ρ_0 en fonction de la température
pour poudres SnO_2 traitées à différentes températures de
frittage.* **P.127**

Fig.V.4 : *Influence de X_{Fe} sur la densité relative ρ / ρ_t* **P.129**

Fig.V.5 : *Variation de $1 / D_{\text{SEM}}$ en fonction de $1 / \rho$ à différentes
Températures.* **P.131**

Fig.V.6 : *Images observées sur surfaces de fractures de
(SnO_2 pure : 0% de Fe_2O_3)* **P.133**

Fig.V.7 : *Images observées sur surfaces de fractures de
(SnO_2 avec ajout : 1% de Fe_2O_3)* **P.134**

Fig.V.8 : *Images observées sur surfaces de fractures de
(SnO_2 avec ajout : 2% de Fe_2O_3)* **P.135**

Fig.V.9 : *Variation de la taille moyenne des grains
déterminée sur surface de fracture en fonction
de l'ajout du fer et de la température* **P.136**

Fig.V.10 : *Variation de la taille des pores déterminée sur
surface de fracture en fonction de l'ajout de fer et de la
température* **P.137**

Fig.V.11 : *Corrélation entre diamètre moyen D_{SEM} et densité ρ
pour les poudres frittées à 1000°C, 1100°C, 1200°C
{a} poudre sans ajout de Fe_2O_3 , {b} poudre avec ajout de Fe_2O_3* **P.138**

Fig.V.12 : *Spectres de diffraction des échantillons de poudre
 SnO_2 dopés à 1% en Fe_2O_3 , {a} frittés à 1000°C.* **P.140**

{b } frittés à 1200°C

- Fig.V.13 : *Spectres de diffraction des échantillons de poudre SnO₂ dopés à 2% en Fe₂O₃, {c} frittés à 1000°C. {d}} frittés à 1200°C* **P.141**
- Fig.V.14 : *Variation de la taille des cristallites D_{XRD} en fonction de la température* **P.143**
- Fig. V.15 : *Spectre Infrarouge des compactes céramiques {a} Echantillon à 0% Fe₂O₃ fritté à 1000°C , {b} Echantillon à 0% Fe₂O₃ fritté à 1200°C, {c} Echantillon à 2% Fe₂O₃ fritté à 1000°C {d} Echantillon à 2% Fe₂O₃ fritté à 1200°C* **P.147**
- Fig.V.16 : *Variation de la surface spécifique en fonction de la température des surfaces fracturées (cas de particules libres)* **P.148**
- Fig.V.17 : *Variation de la taille des cristallites en fonction de la surface spécifique des poudres SnO₂ traitées à 1000°C , 1100°C , 1200°C. {a} 0% Fe₂O₃ , 1%{b} Fe₂O₃ , {c} 2% Fe₂O₃* **P.151**

CHAPITRE VI

- Fig.VI.1 : *Modèle de type de surface (plan 110)* **P.160**
- Fig.VI.2 : *Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain [16]* **P.161**
- Fig.VI.3 : *La variation de ρ / ρ_0 en fonction du rapport de X_{Fe} sur taille des pores à différentes températures {a}1000°C, {b}1100°C,{c}1200°C.* **P.166**
- Fig.VI.4 : *Evolution de densité normalisée en fonction de X_{Fe}^δ à différentes températures {a} 1000°C {b} 1100°C {c} 1200°C* **P.168**

CHAPITRE VII

- Fig.VII.1 : *Dispositif de dépôt de SnO₂ par PECVD* **P173**
- Fig.VII.2 : *Effet de la température sur la texture d'un dépôt par CVD* **P176**
- Fig.VII.3 : *Evolution de la vitesse de croissance de films* **P178**

*de SnO₂ en fonction de la concentration du
tétraméthyle d'étain (TMT)*

- Fig. VII.4 : *Scanning electron micrograph MEB de film de SnO₂ obtenu à partir d'un plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle étain (14%, 85% , et 1%) 300± 15V / 15Pa* **P179**
- Fig.VII.5 : *Scanning electron micrograph MEB de film de SnO₂ obtenu à partir d'un Plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle étain (14% , 85% , et 1%) 440± 15V /15Pa* **P179**
- Fig VII.6 : *Variation du diamètre moyen et de la densité des poudres incorporées dans les films de SnO₂ obtenu à partir d'un plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle étain (14%, 85%, et 1%) 440± 15V / 15Pa en fonction de la tension RF.* **P180**
- Fig VII.7: *Transmission electron micrograph MET de film de SnO₂obtenu à partir de plasma d'argon- oxygène – tétraméthyle (14%, 85%, et 1%) 350± 15V / 15Pa.* **P182**
- Fig.VII.8 : *Variation du diamètre moyen des nanoparticules constituant le film d'oxyde obtenu à partir d'un plasma d'argon – oxygène - tétraméthyle étain (14%, 85% , 1%) à 350± 15V / 15 Pa en fonction de la tension RF.* **P183**
- Fig. VII.9 : *Variation de la porosité obtenue par analyse d'image en fonction de la teneur du tétraméthyle d'étain (TMT)* **P184**

Numérotation tableaux

CHAPITRE I

Tab.I.1: Arrangement de taille de particules dans le procédé **P.11**
céramique

Tab.I.2 : Caractéristiques désirables des poudres de céramiques **P.12**
avancées

CHAPITRE II

Tab. II.1 : Méthodes communes de préparation des poudres **P.19**
céramiques

Tab. II.2 : Pouvoir adsorbant des deux formes d'acides **P.36**

CHAPITRE III

Tab.III.1 : Mécanismes de transport de masse **P.46**

CHAPITRE IV

Tab.IV.1 : Distances Bragg $d_{(hkl)}$ et taille des cristallites **P.69**
 D_{XRD} pour poudres non calcinées et calcinées

Tab.IV.2: Influence de la température de calcination **P.71**
sur la surface spécifique SA et de la taille moyenne
équivalentes D_{BET}

Tab.IV.3 : Influence de la température de calcination sur **P.71**
la densité des poudres non calcinées et calcinées

Tab.IV.4 : Variation de la taille des cristallites en fonction **P.79**
du vieillissement

Tab.IV.5 : Variation de la densité apparente, relative **P.79**
et du volume moyen en fonction du vieillissement

Tab.IV.6 : Variation de la Taille des cristallites des poudres **P.84**
A70 et A50 non calcinée en fonction du temps de vieillissement

Tab.IV.7 : Principaux éléments identifiés dans la poudre **P.90**

Tab.IV.8 : Variation de la taille des cristallites des échantillons de poudre A50 en fonction de la température de calcination et du vieillissement	P.93
Tab.IV.9 : Variation de la taille des cristallites des échantillons de poudre A70 en fonction de la température de calcination et du vieillissement	P.101
Tab.IV.10 : Variation de la densité des poudres SnO ₂ A70 et A50 vieilles en fonction de la température de calcination	P.101
Tab.IV.11 : relation entre la taille D _{BET} et la taille des cristallites D _{XRD}	P.104
Tab.IV.12 : Taux d'agglomération des deux types de poudres SnO ₂	P.105

CHAPITRE V

Tab.V.1 : Variation de la densité normalisée et relative en fonction de la teneur en fer (X _{Fe})	P.128
Tab.V.2 : Variation diamètre moyen des grains D _{SEM} en fonction de l'ajout de fer et de la Température	P.135
Tab.V.3: Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (0% de Fe ₂ O ₃)	P.142
Tab.V.4 : Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (1% de Fe ₂ O ₃)	P.142
Tab.V.5 : Variation de la taille des cristallites en fonction de l'ajout (2% de Fe ₂ O ₃)	P.142

CHAPITRE VI

Tab.VI.1 : Fraction de sites cationiques dans l'interface X ^δ _{Sn sites} et fraction de ces sites occupés par X ^δ _{Fe} pour les poudres fritté à 1000°C avec différentes teneurs de X _{Fe}	P.163
Tab.VI.2 : Fraction de sites cationiques dans l'interface X ^δ _{Sn sites} et fraction de ces sites occupés par X ^δ _{Fe} pour les poudres frittées à 1100°C avec différentes	P.163

teneurs de X_{Fe}

Tab.VI.3: Fraction de sites cationiques dans l'interface **P.144**
 $X_{\text{Sn sites}}^{\delta}$ et fraction de ces sites occupés
par X_{Fe}^{δ} pour les poudres frittées à 1200°C avec différentes
teneurs de X_{Fe}

CHAPITRE VII

Tab.VII.1 Conditions standard pour les dépôts de SnO_2 **P.174**

Symboles

A : Surface de la particule

Å : Angstrom

A : Aire de la surface du solide

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermo- gravimétrique

C : Concentration du précurseur soluble dans la phase solide

C^m : Concentration du nombre de précurseur contenu dans les germes de surface

C_L : Concentration du précurseur en solution

C_s : Solubilité de la phase solide

C_{min} : Concentration minimale du précurseur

C_{max} : Concentration maximale du précurseur

D_{BET} : Taille de grain équivalente déterminée par BET (de la surface spécifique)

D_{SEM} : Taille moyenne de grain déterminée par scanning microscopie électron SEM (MEB)

D_{XRD} : Taille des cristallites

D : Coefficient de diffusion du soluté

dr / dt: Variation de la taille de la particule au cours du temps (vitesse de croissance des particules pour mécanisme mono nucléaire)

d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

E_r : Quantité d'énergie minimisée

F_{whm} : Largeur de la gamme d'onde du faisceau de sortie caractérisée par la mi hauteur de la Gaussienne notée (full width at half maximum)

F (k, N) : Facteur microstructure

FV : Volume du facteur forme

FA : Surface du facteur forme

G_v : Energie de volume

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

K : Facteur forme

K_m : Constante de vitesse

M : Masse molaire

m : Nombre précurseur contenu dans les germes de surface

N : Nombre de coordination

nm : Nanomètre

n : Nombres précurseurs associés aux germes

n^{*} : Nombre précurseurs contenus dans les germes « critiques »

r₀ : Taille des germes

r : Rayon du germe supposé sphérique

r^{*} : Rayon optimal

S : Sursaturation de la solution

SA : Surface spécifique

V_m : Volume molaire

V_δ : Volume total de couche de l'interphase par mole de SnO₂

V : Volume

**δ
X_{Sn sites}** : Nombre ou fraction de sites cationiques d'étain par mole de SnO₂ dans l'interphase

**δ
X_{Fe}** : Fraction de sites cationiques occupés par le fer dans l'interphase.

μm : Micromètre

γ : Tension ou énergie inter faciale

$\mu_s - \mu_L$: Différence du potentiel chimique

ΔG : Energie d'activation nécessaire pour formation du germe (enthalpie libre de nucléation)

ΔG^* : Variation de l'enthalpie libre correspondant aux germes critiques

Δr : Distribution de taille de particules

$\Delta r / r$: Largeur de distribution relative de la taille des particules

Δr_0 : Largeur de distribution de la taille des germes

$\Delta r_0 / r_0$:Elargissement de distribution relative de la taille des germes

θ : Angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plans)

λ : Longueur d'onde

$\Delta l / l_0$: Retrait linéaire

$\Delta v / v_0$: Retrait volumique

ρ : Densité du cru (masse volumique)

ρ_0 : Densité produit final (cuit)

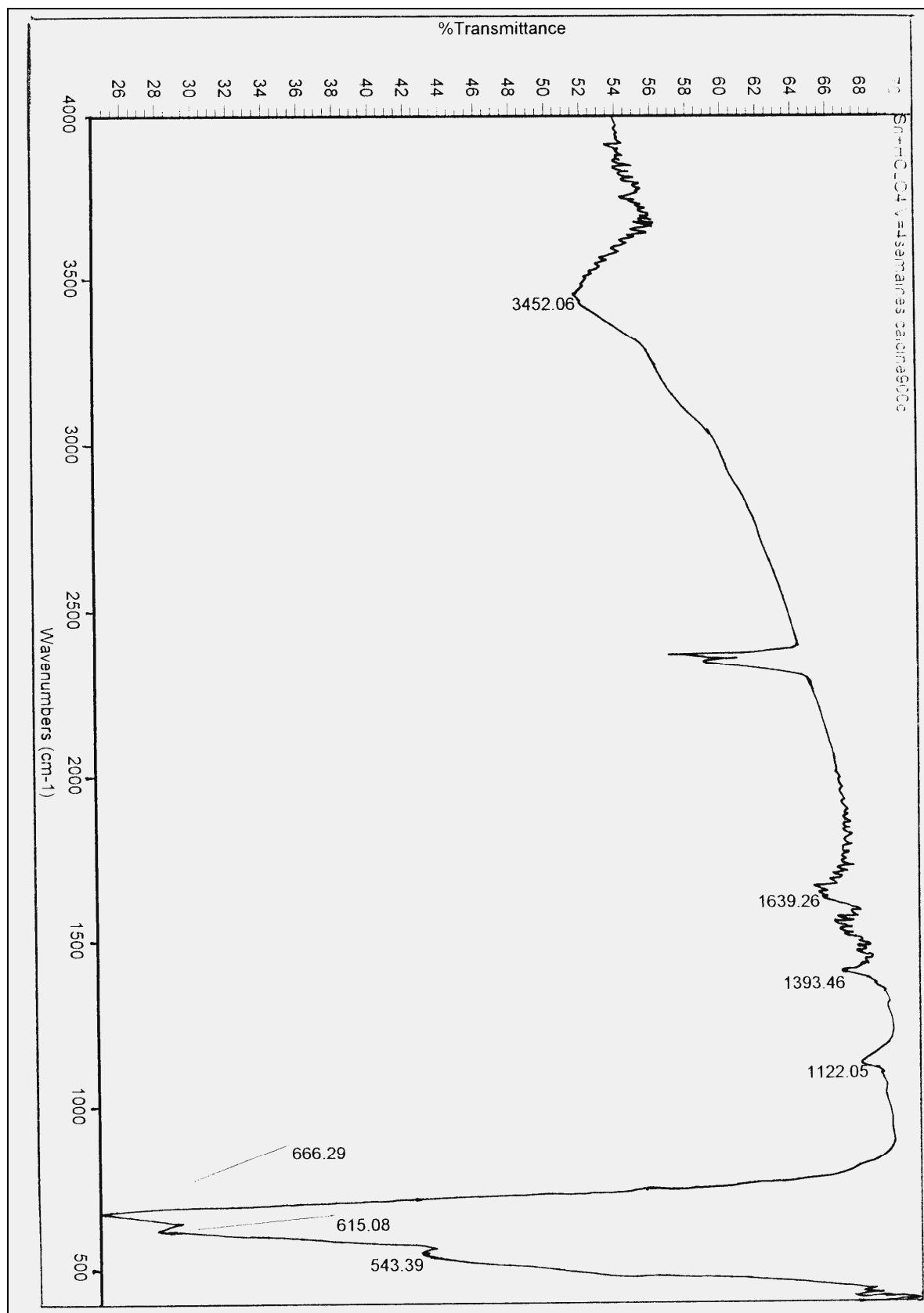
ρ_t : Densité théorique de SnO_2

ρ / ρ_0 : Densité normalisée

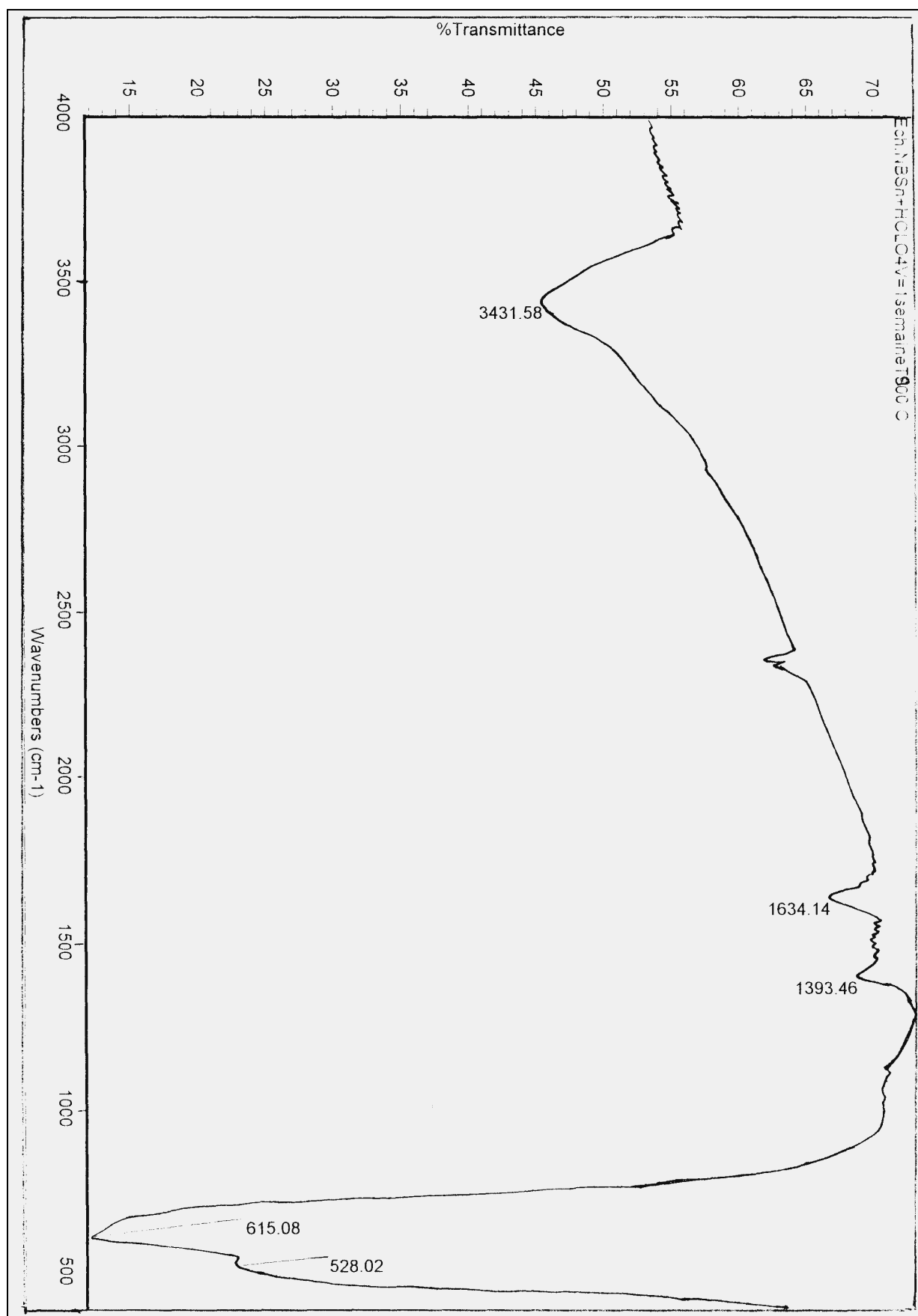
ρ / ρ_t : Densité normalisée pour produits céramiques densifiés

δ : Epaisseur de couche

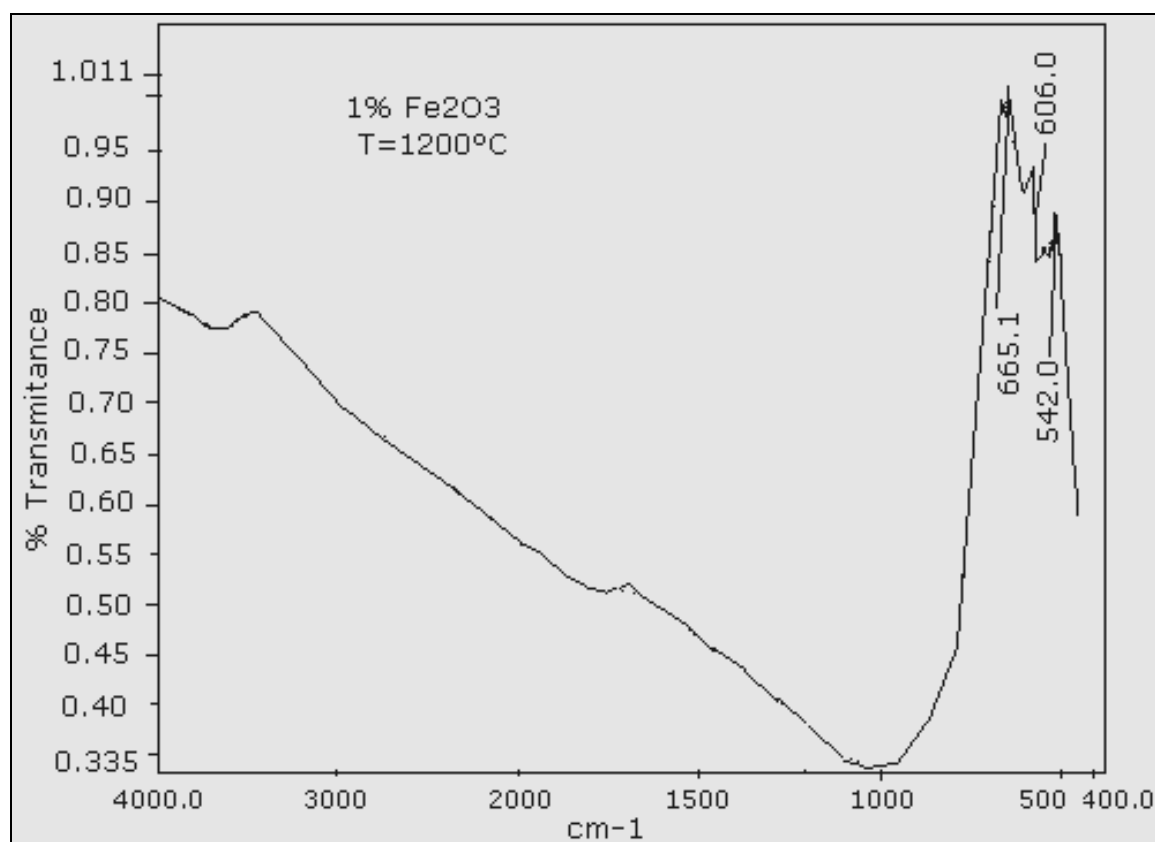
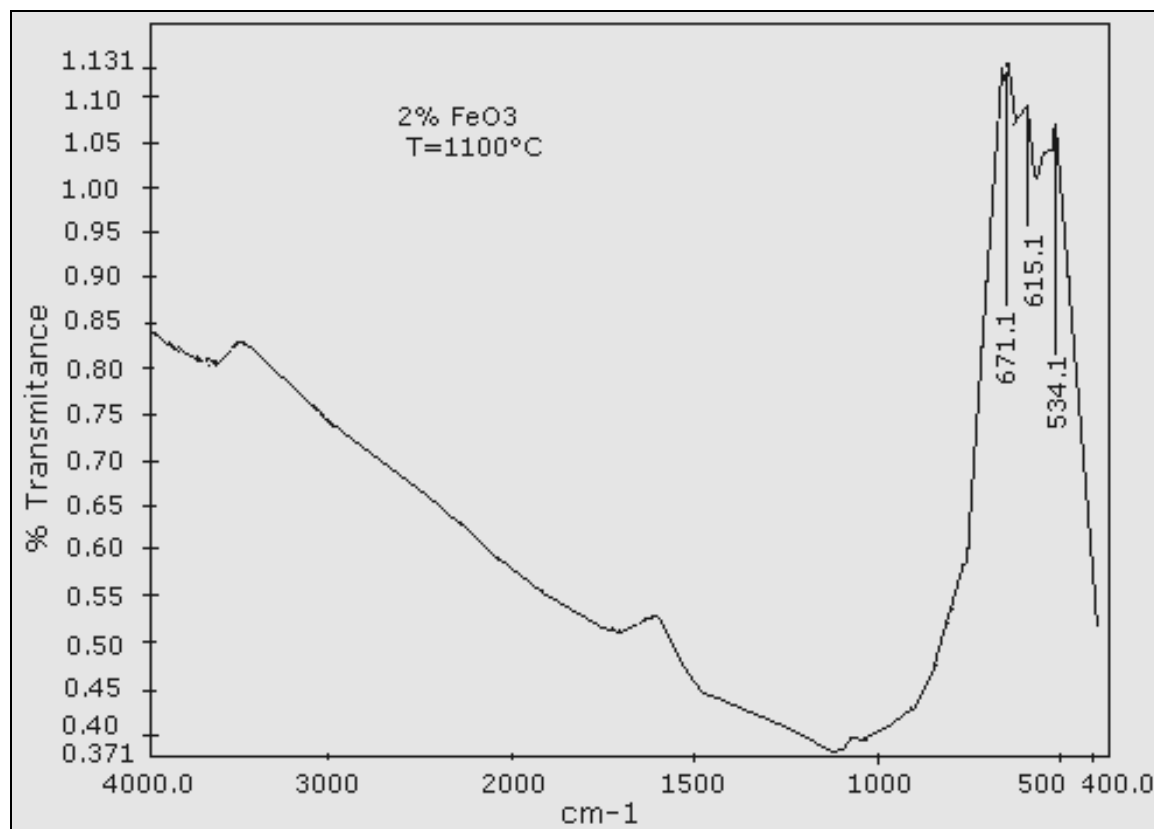
ANNEXES



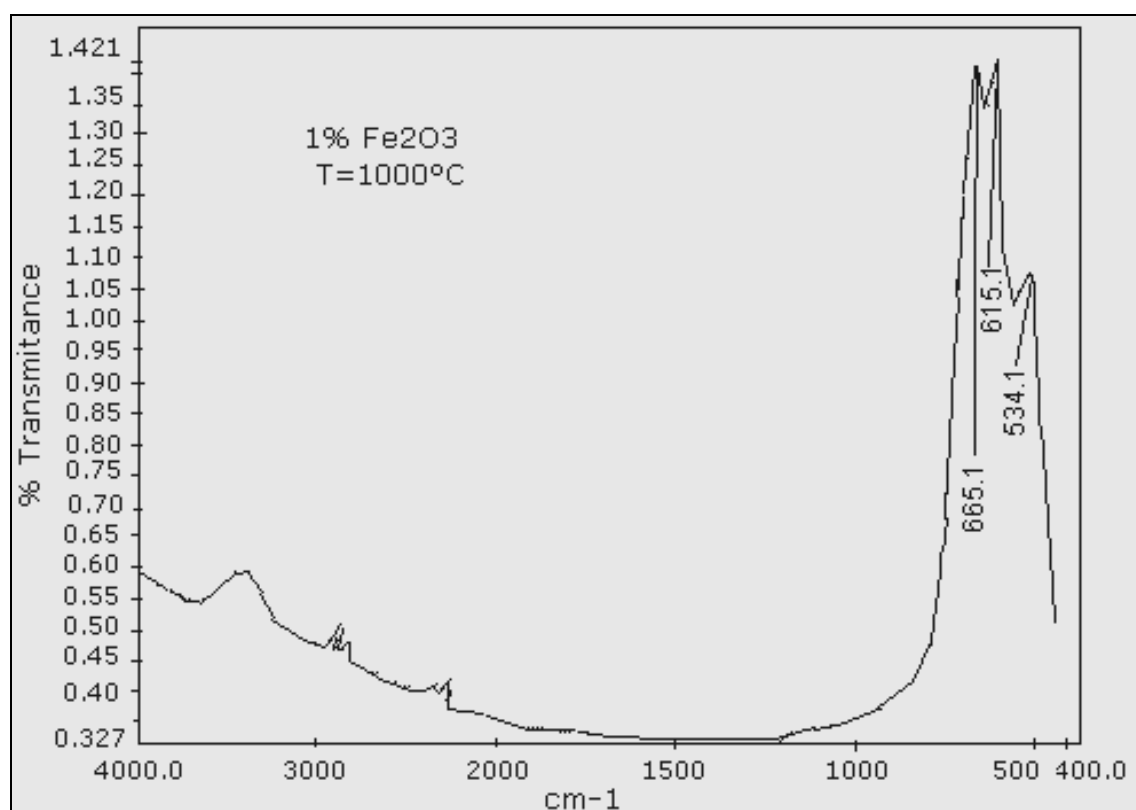
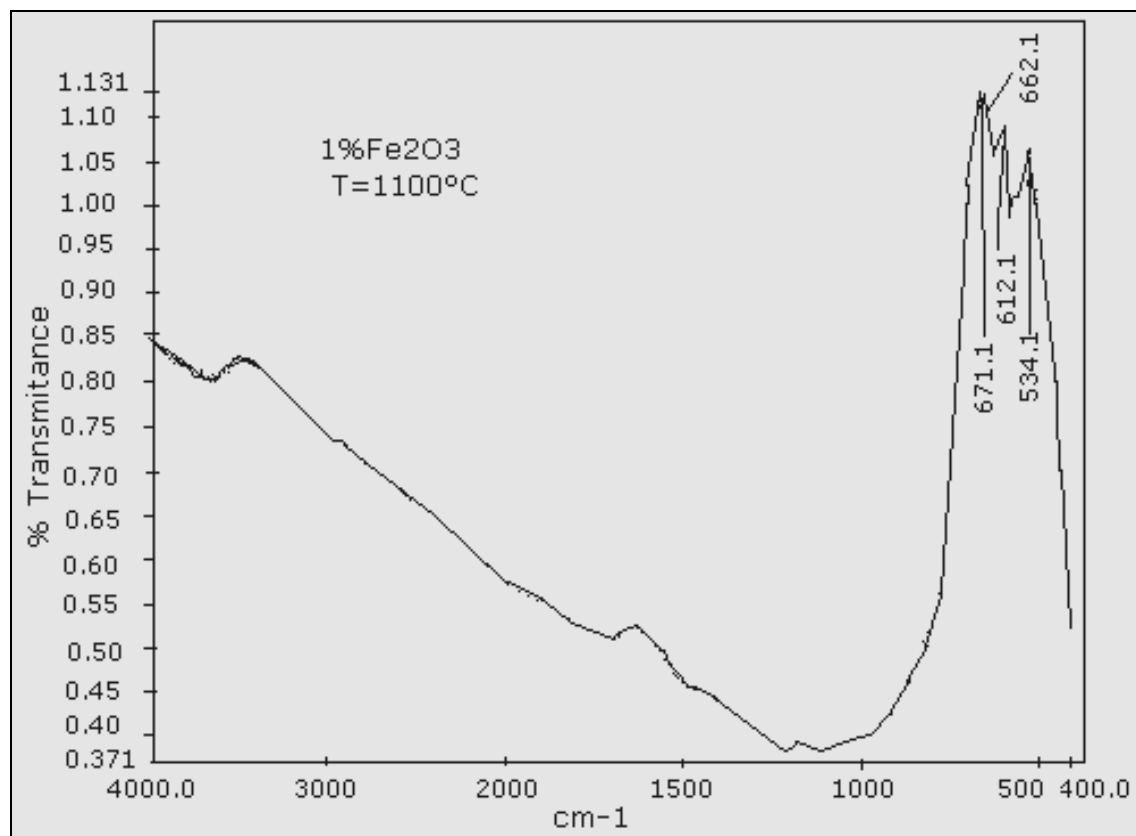
Spectre obtenu par spectroscopie IR des échantillons A70 calcinés à 900°C , Vieillessement v=4 semaines



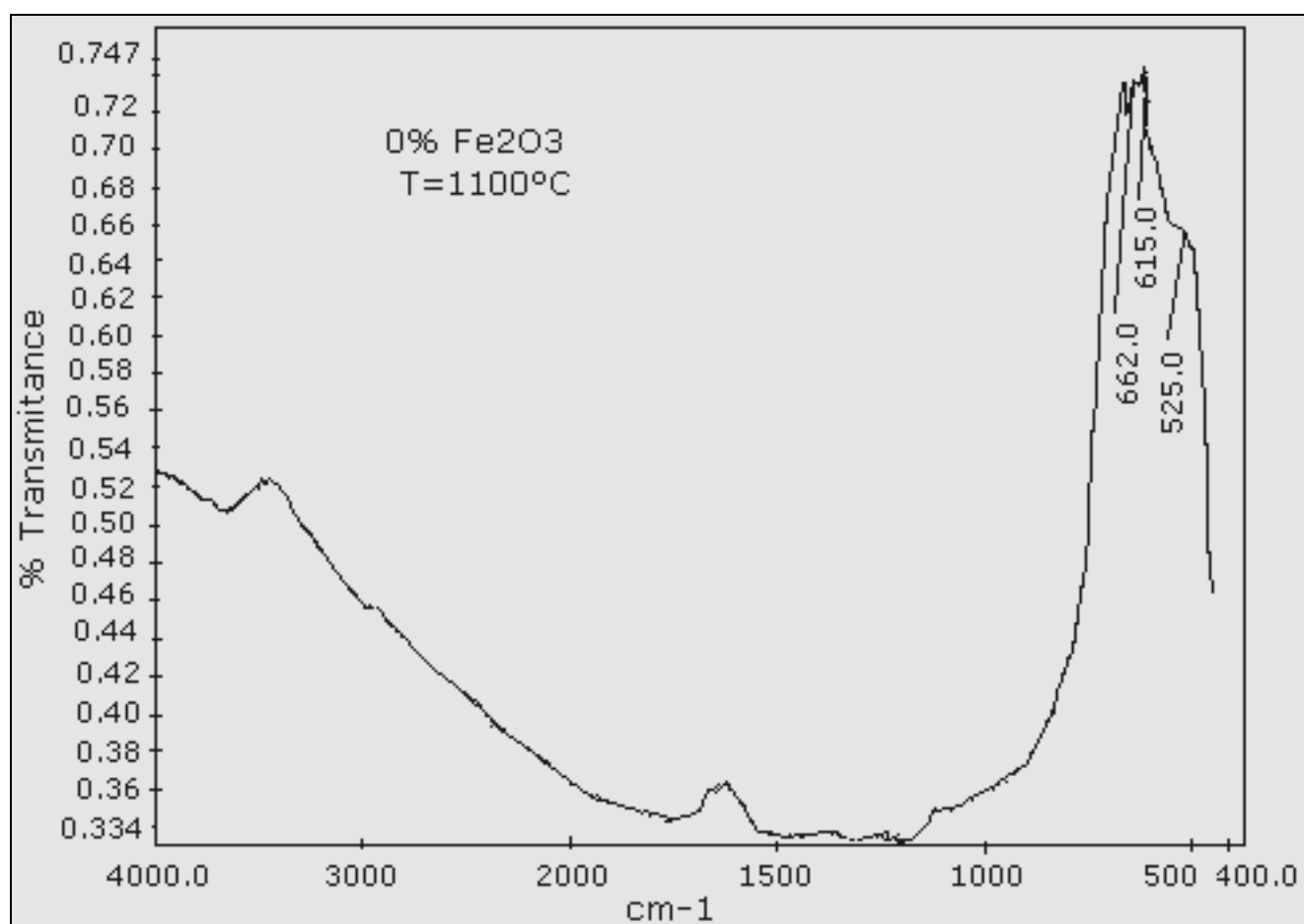
Spectre obtenu par spectroscopie IR des échantillons A70 calcinés à 900°C , Vieillessement v=1 semaine



Spectres Infrarouges des compacts céramiques
{1} Echantillon à 2% Fe₂O₃ fritté à 1100°C
{2} Echantillon à 1% Fe₂O₃ fritté à 1200°C



Spectres Infrarouges des compacts céramiques
{3} Echantillon à 1% Fe₂O₃ fritté à 1100°C
{4} Echantillon à 1% Fe₂O₃ fritté à 1000°C



***Spectre Infrarouge des compactes céramiques
{5} Echantillon à 1% Fe₂O₃ fritté à 1000°C***

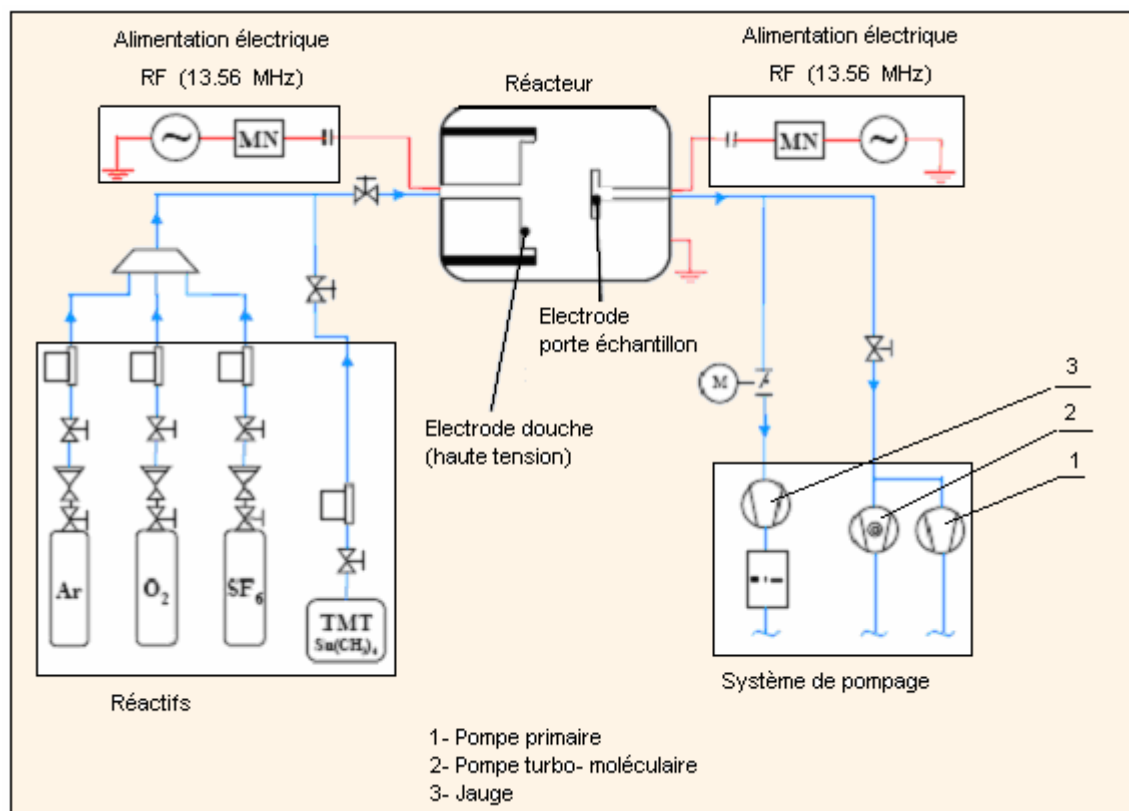


Schéma de l'installation pour dépôt de SnO₂ par PECVD