



HAL
open science

Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée

Stéphanie Devemy

► **To cite this version:**

Stéphanie Devemy. Synthèse de céramiques PZT à microstructure contrôlée. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2008. Français. NNT : 2008VALE0014 . tel-03015729

HAL Id: tel-03015729

<https://uphf.hal.science/tel-03015729v1>

Submitted on 20 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2008 VALE0014

Université de Valenciennes et du Hainaut – Cambrésis
Laboratoire des Matériaux et Procédés

THÈSE DE DOCTORAT

N° d'ordre : 0826

Spécialité : Sciences des Matériaux

Stéphanie DEVEMY



SYNTHÈSE DE CÉRAMIQUES PZT À MICROSTRUCTURE CONTRÔLÉE

Soutenue publiquement le 19 juin 2008

Rapporteurs :

Frédéric BERNARD,

Professeur, Université de Bourgogne

Laurent LEBRUN,

Professeur, INSA, Lyon

Examineurs :

Christian COURTOIS,

Maître de conférences, Université de Valenciennes et du
Hainaut-Cambrésis

Philippe CHAMPAGNE,

Maître de conférences, Université de Valenciennes et du
Hainaut-Cambrésis

Anne LERICHE,

Professeur, Université de Valenciennes et du Hainaut-
Cambrésis

Bertrand MENAERT,

Ingénieur CNRS, Institut Néel, Grenoble

Daniel CHATEIGNER,

Professeur, Université de Caen-Basse Normandie

Marc POORTEMAN,

Docteur, CRIBC, Mons

Marc BRUSSIEUX,

Docteur, GESMA/DGA

Sophie GUILLEMET,

Chargée de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse.

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du laboratoire des Matériaux et Procédés (LMP) de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, et financés à 100% par une allocation de recherche de la Région Nord-Pas-de-Calais. Je remercie la Région de m'avoir aidée financièrement à réaliser mon doctorat.



Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Anne LERICHE, Professeur de l'Université de Valenciennes et Directrice du Laboratoire des Matériaux et Procédés, pour m'avoir permis de mener mes travaux de recherche au sein de son laboratoire, ainsi que pour son aide, son soutien et sa grande disponibilité.

Je remercie très sincèrement Christian COURTOIS, Professeur de l'Université de Valenciennes et Directeur de ma thèse, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe « Céramiques thermomécaniques et piézoélectriques », pour m'avoir aidée tout au long de ce travail fastidieux, pour m'avoir soutenue quelles qu'étaient les circonstances et les problèmes que j'ai pu rencontrer, et surtout pour m'avoir épaulée pendant la rédaction de ce mémoire. Je le remercie d'autant plus qu'il a accepté, malgré tout, de continuer à me supporter aujourd'hui...

Je remercie également Philippe CHAMPAGNE, Maître de conférences de l'Université de Valenciennes et co-encadrant de cette thèse, pour m'avoir transmis une partie son savoir « chimique » depuis maintenant dix ans, pour m'avoir aidée pendant toute la première partie de cette thèse, pour la rédaction de ce mémoire, et pour sa bonne humeur et sa gentillesse au quotidien.

Je tiens ensuite à remercier Frédéric BERNARD, Professeur à l'Université de Bourgogne, et Laurent LEBRUN, Professeur à l'INSA de Lyon, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse. Je les prie de bien vouloir ici l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Je remercie tout particulièrement Daniel CHATEIGNER, Professeur à l'Université de Caen-Basse Normandie, d'avoir réalisé de nombreuses analyses fines cristallographiques sur mes échantillons, d'avoir présidé mon jury de thèse et de m'avoir fait l'honneur et la joie de m'annoncer la réussite de l'aboutissement de ce travail.

Je remercie aussi Sophie GUILLEMET, Chargée de Recherche CNRS au CIRIMAT de Toulouse, pour la réalisation des essais de frittage SPS, et pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de cette thèse.

Merci également à Bertrand MENAERT, Ingénieur CNRS à l'Institut Néel de Grenoble, Marc POORTEMAN, Chercheur au CRIBC de Mons, et Marc BRUSSIEUX, Chercheur au GESMA/DGA, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer au jury. Qu'ils soient remerciés pour leurs conseils et leur aide dans la finalisation de ce manuscrit.

Je tiens vraiment à remercier les nombreuses personnes qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail de recherche :

Gérard MOREAU, Ingénieur de Recherche au laboratoire, pour les nombreuses heures passées à m'aider. Ses compétences en Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse ainsi que toute son expérience m'ont été d'un grand secours. Je le remercie aussi pour sa patience, sa gentillesse, sans parler de tous les mots pour rire...

Hugues JOIRE, Technicien au laboratoire, pour toute son assistance pendant mes recherches et surtout pour sa patience face à mes nombreuses bêtises... Merci aussi d'avoir mis de la bonne humeur dans mon travail au quotidien.

Marc LIPPERT, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Mécanique et Energétique, pour ses compétences sur les matériaux piézoélectriques et sa participation active à mon travail. Merci pour toutes les discussions et les boulettes de polystyrène. Tu nous manques.

Laurent BOILET, Ingénieur d'Etude au laboratoire, pour sa grande participation à la rédaction de ce mémoire et toutes ses corrections. Merci de m'avoir soutenue pendant cette période difficile, d'avoir été toujours présent, et d'avoir passé tant de temps à m'aider.

Pierre TRONC, Maître de Conférence à l'Université de Valenciennes, aujourd'hui à la retraite, pour tout son savoir sur les matériaux piézoélectriques apporté pendant mes études, et son aide à la réalisation de nombreux matériaux ainsi que pour les caractérisations électriques.

Fabrice PETIT, Chercheur au CRIBC de Mons, pour les essais de frittage sous charge et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur les problèmes de frittage.

Eric DUPRET, Informaticien du laboratoire, qui m'a énormément aidé pendant la rédaction de ce mémoire et Carole PETIT, Secrétaire du laboratoire, pour la résolution de tous mes petits problèmes administratifs, aussi nombreux étaient-ils.... Et oui, Carole, j'ai la poisse !

Je terminerai en remerciant toute l'équipe du laboratoire : Mimi, Patricia, Cédric, Xavier, Vincent, Philippe, Ahmed, Cathy, Aurélie, Benoît, Benjamin, Jean-Christophe, Michel, Francine, Jean-François, Edouard, Emmanuelle, Matthieu, Christelle, Thierry, Mohamed, Pascal, ainsi que Corinne et Mélanie, pour leur sympathie, leur gentillesse, et toute la bonne humeur qui règne au laboratoire tous les jours. C'était un plaisir de travailler à vos côtés.

Passons maintenant au côté un peu plus privé...

Quand je pense à remercier quelqu'un pour son aide à la réalisation de ce travail, les premières personnes qui me viennent à l'esprit sont évidemment mes parents...

Merci Papa, merci Maman, cette réussite, c'est la vôtre aussi. Sans vous, votre soutien, votre présence et vos efforts, qu'ils soient matériels ou psychologiques, et surtout sans tout cet amour avec lequel vous m'avez entourée, ce mémoire n'aurait pu voir le jour.

Merci Papa de m'avoir ouvert les yeux sur l'importance de continuer mes études, à des moments où j'en avais vraiment besoin. Tu as raison, 450 pièces à monter sur 450 voitures tous les jours, c'est dur...

Merci à mes amis, d'avoir pris de mes nouvelles pendant la rédaction de ce mémoire, de m'avoir soutenue alors que j'étais distante.

Merci Lilly de marcher à mes côtés, toujours, quelles que soient les décisions que j'ai pu prendre, de m'avoir acceptée telle que j'étais et de m'avoir soutenue dans tous les domaines. Si c'est ça l'amitié, j'espère que tu sais que tu es bien plus qu'une amie pour moi...

Merci Laurent pour ton aide, merci de t'être investi à ce point. Si tu n'avais pas été là, je crois que j'y serais encore... J'ai vraiment beaucoup de chance d'avoir un ami comme toi, j'en suis consciente. Et ton amitié te rend tellement aveugle que tu continues à travailler avec moi, quel courage...

Merci Julien

Et pas seulement pour la numérotation de toutes les figures de ce mémoire (d'ailleurs il n'y avait aucune erreur)... Merci d'avoir été là, au quotidien, d'avoir accepté de supporter tout ça alors que notre relation démarrait, d'avoir eu tant de patience et de m'avoir tant écoutée. A moi de te rendre la pareille maintenant.

Merci à toi, mon Théo, mon petit cœur.

Tu es la source de toute mon énergie, de ma force. Tu me remplis de bonheur tous les jours et tu es ma fierté. J'espère qu'un jour toi aussi tu seras fier de moi. Je t'aime...

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	1
---	---

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. 1. Généralités sur les PZT	5
<i>I. 1.1. Introduction</i>	5
<i>I. 1.2. Les matériaux piézoélectriques et leurs applications</i>	8
<i>I. 1.3. Structure cristalline du PZT</i>	10
<i>I. 1.4. Propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT</i>	13
<i>I. 1.5. Relation dopage des céramiques PZT – propriétés</i>	15
<i>I. 1.5.1. les accepteurs d'électrons</i>	15
<i>I. 1.5.2. les donneurs d'électrons</i>	16
I. 2. Intérêts et mise en place d'une texturation	18
I. 3. Synthèse de grains anisotropes	22
<i>I. 3.1. Introduction</i>	22
<i>I. 3.2. Synthèse hydrothermale</i>	23
<i>I. 3.3. Synthèse par flux</i>	30
I. 4. Conclusion sur les synthèses hydrothermales et par flux	42

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II. 1. Réalisation des céramiques PZT	44
II. 2. Caractérisation des poudres	47
<i>II. 2.1. Microscopie électronique à balayage et analyse X-EDS</i>	47
<i>II. 2.1.1. microscopie électronique à balayage</i>	47

II. 2.1.2. analyse X-EDS.....	48
II. 2.2. Diffraction des rayons X.....	49
II. 2.2.1. diffractogramme de poudres.....	49
II. 2.2.2. figures de pôles.....	49
II. 2.3. Granulométrie.....	51
II. 2.3.1. granulométrie laser.....	51
II. 2.3.2. granulométrie optique.....	51
II. 2.4. Masse volumique et surface spécifique.....	52
II. 2.5. Analyse ThermoGravimétrique.....	52
II. 2.6. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H).....	52
II. 3. Caractérisations des céramiques.....	53
II.3.1. Dilatométrie.....	53
II. 3.2. Masse volumique.....	53
II. 3.3. Microstructure.....	53
II. 4. Caractérisations électriques.....	54
II. 4.1. Préparation des échantillons.....	54
II. 4.1.1. Pastilles de PZT réalisées en flux pur de PbO.....	54
II. 4.1.2. Composites résine/grains de PZT réalisés en flux modifié de PbO.....	54
II. 4.2. Polarisation des échantillons.....	54
II. 4.3. Mesure de la constante piézoélectrique d_{33}	55
<u>CHAPITRE III : SYNTHÈSE HYDROTHERMALE</u>	

III. 1. Introduction.....	56
III. 2. Synthèse de PZT dendritique.....	57
III. 2.1. Influence de la structure du précurseur mixte préhydraté.....	57
III. 2.1.1. protocole général – démarches expérimentales.....	58
III. 2.1.2. analyse des précurseurs par Résonance Magnétique Nucléaire ^1H	59
III. 2.1.3. synthèse des poudres PZT à partir des précurseurs mixtes Zr/Ti.....	63
III. 2.2. Synthèse de dendrites de PZT.....	64
III. 2.2.1. influence de la température de synthèse.....	65

III. 2.2.2. <u>influence du temps de synthèse et de la vitesse d'agitation dans le réacteur</u> à la température limite d'utilisation de l'appareil.....	68
III. 2.2.3. <u>influence de la concentration des réactifs</u>	71
III. 2.2.4. <u>influence d'un ensemencement préalable</u>	72
III. 2.2.5. <u>utilisation des dendrites lors d'un coulage en bande</u>	73
III. 2.3. Conclusion	75
III. 3. Synthèse hydrothermale de PZT aciculaire	76
III. 3.1. <i>Mode opératoire</i>	77
III. 3.2. <i>Influence de la concentration en PVA</i>	77
III. 3.3. <i>Influence des temps et températures de synthèse</i>	81
III. 3.4. <i>Insertion des aiguilles de PZT dans une barbotine de coulage en bande</i>	85
III. 3.5. <i>Conclusion</i>	87
III. 4. Conclusion	88

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE PAR FLUX DE PbO

IV. 1. Introduction	90
IV. 2. Caractérisations des oxydes de départ	91
IV. 2.1. <i>PbO (MERCK)</i>	91
IV. 2.2. <i>TiO₂ (LABOSI, pur à 99%, lot n°0599015)</i>	93
IV. 2.3. <i>ZrO₂</i>	94
IV. 2.3.1. <i>ZrO₂ (HUELS, Dynazirkon F, lot n°91/326035)</i>	95
IV. 2.3.2. <i>ZrO₂ nanométrique (ALDRICH, pureté>99%, lot n°14611AE)</i>	96
IV. 2.4. <i>Modificateurs</i>	97
IV. 2.4.1. <i>B₂O₃ (FISHER, pureté>98%, lot n°043-0884)</i>	97
IV. 2.4.2. <i>PbCl₂ (FISHER, pureté>99,9%, lot n°0562625)</i>	98
IV. 2.4.3. <i>KF (ACROS Organics, pureté>99%, lot n°A0205922001)</i>	99
IV. 3. Synthèse par flux modifié de PbO	100
IV. 3.1. <i>Mode opératoire</i>	100
IV. 3.2. <i>Etude du rapport PZT/flux</i>	104

IV. 3.2.1. rapport PZT/flux=47/53.....	104
IV. 3.2.2. rapport PZT/flux=37/63.....	111
IV. 3.3. Identification des étapes de synthèse.....	113
IV. 3.3.1. aspect du flux après trempe à 1200°C.....	113
IV. 3.3.2. aspect du flux après trempe à 900°C.....	115
IV. 3.4. Traitements thermiques d'homogénéisation chimique.....	118
IV. 3.5. Conclusion.....	121
IV. 4. Synthèse par flux pur de PbO.....	122
IV. 4.1.Introduction.....	122
IV. 4.2. Optimisation du cycle thermique.....	123
IV. 4.3. Optimisation du rapport molaire PZT/flux.....	125
IV. 4.4. Mises en évidence des phases formées à chaque étape du cycle thermique.....	128
IV. 4.4.1. trempe réalisée après la montée en température à 1200°C.....	130
IV. 4.4.2. trempe réalisée après le palier de 2 heures à 1200°C.....	131
IV. 4.4.3. trempe réalisée après la descente en température à 900°C.....	132
IV. 4.4.4. trempe réalisée après le palier de 10 heures à 900°C.....	133
IV. 4.5. Modification de la composition chimique vers un PZT morphotropique.....	133
IV. 4.6. Dopage de la poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO.....	136
IV. 4.6.1. dopage par La ³⁺	137
IV. 4.6.2. dopage par Nb ⁵⁺	139
IV. 4.7. Synthèse par flux pur : conclusion.....	142
IV. 5. Conclusion.....	144

CHAPITRE V : CÉRAMIQUES : DENSIFICATION, TEXTURATION ET CARACTÉRISATIONS PIÉZOÉLECTRIQUES

V. 1. Introduction.....	146
V. 2. Réalisation de matériaux à partir des grains PT enrichis en zirconium obtenus par synthèse en flux modifié de PbO.....	146
V. 2.1. Choix du matériau servant de matrice pour le composite.....	146
V. 2.2. Mise en forme.....	147

V. 2.3. Caractérisations piézoélectriques	148
V. 2.3.1. <u>composites grains de PZT – résine époxy</u>	148
V. 2.3.2. <u>composites grains de PZT – résine polyuréthane</u>	149
V. 2.4. Conclusion	150

V. 3. Réalisation de céramiques massives de PZT texturées

par coulage en bande	151
V. 3.1. Mise en barbotine et coulage des poudres PZT synthétisées en flux pur de PbO	151
V. 3.2. Réalisation de céramiques massives crues	153
V. 3.3. Frittage	156
V. 3.3.1. <u>frittage naturel</u>	156
V. 3.3.2. <u>frittage SPS</u>	165
V. 3.3.3. <u>frittage sous charge</u>	167
V. 3.4. Caractérisations piézoélectriques des céramiques texturées	169
V. 3.5. Conclusion	170

V. 4. Conclusion	171
-------------------------------	-----

<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	173
---	-----

<u>Références bibliographiques</u>	178
---	-----

<u>Annexe 1</u>	188
------------------------------	-----

<u>Annexe 2</u>	202
------------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux piézoélectriques céramiques ont été développés initialement dans les années 50 pour la génération d'ultrasons en milieu marin. Il a été très vite montré que des céramiques polycristallines de la solution solide de titanozirconate de plomb (PZT) présentaient des caractéristiques piézoélectriques nettement supérieures à celles des monocristaux de quartz jusqu'alors développés. Il apparaît, dans le diagramme de phase $\text{PbZrO}_3(\text{PZ})\text{-PbTiO}_3(\text{PT})$, une zone morphotropique dans laquelle les caractéristiques piézoélectriques sont exacerbées. C'est aussi une céramique dans laquelle de multiples dopants peuvent être intégrés, ce qui permet de faire varier les propriétés finales du matériau en fonction des applications souhaitées. Grâce à ces qualités, ces matériaux ont connu un grand essor et leurs applications se sont multipliées.

Dans ce contexte, dans le cadre de thèses au sein du Laboratoire des Matériaux et Procédés, TRAIANIDIS [TRA00] et TEXIER [TEX02] ont étudié la synthèse hydrothermale du PZT de façon à promouvoir l'homogénéité chimique de la solution chimique; elles ont aussi cherché à incorporer des dopants dans ces solutions.

Actuellement, un optimum a été atteint concernant les caractéristiques piézoélectriques de ces céramiques (dopage, microstructure). Raisonnablement, à l'état de céramique à microstructure aléatoire, il y a peu de potentialité d'amélioration significative de ces matériaux, que ce soit en jouant sur le dopage, sur la qualité d'homogénéisation de la solution solide de PZT ou sur l'optimisation de la microstructure (taille et qualité des joints de grains).

Dans ces céramiques, la répartition aléatoire des orientations cristallographiques conduit à un effet de moyenne sur les propriétés piézoélectriques. Un monocristal présente alors, dans des directions spécifiques, des propriétés très supérieures à celles de la céramique aléatoire de même composition.

Depuis quelques années, on assiste au développement de techniques de tirage de monocristaux de titanates de plomb, en particulier par la méthode de Bridgman-Stockbarger ([MAT02], [XU03], [SEB05], [XU05]). Cette technique permet le développement de monocristaux de grande taille possédant des propriétés électrostrictives importantes.

A ce jour, il n'a pas été possible de réaliser des monocristaux de PZT par cette technologie. On est donc dans une impasse technologique. Une solution intermédiaire consiste à se baser sur la

technologie céramique (frittage de poudre), mais en la modifiant de façon à ce qu'elle conduise au développement d'une microstructure orientée dans un sens privilégié de la pièce. Cet état texturé serait un état intermédiaire entre la céramique aléatoire et le monocristal idéal. Pour cela, chaque étape de la fabrication de la céramique doit être optimisée : compaction de poudre, mise en forme et probablement frittage, afin de produire une source de germes de taille suffisante, de forme non sphérique. Les natures du germe et de la matrice peuvent être différentes. Il suffit qu'elles soient suffisamment proches d'un point de vue physico-chimique et cristallographique pour provoquer l'épitaxie.

Il faut ensuite mettre en place une technologie qui puisse orienter ces germes lors de la mise en forme et, si possible, avoir des mécanismes de croissance granulaire au cours du frittage qui puissent être dirigés par ces germes (Templated Grain Growth). Si ce dernier point ne peut être obtenu, l'amplitude de la texturation ne dépendra que de la quantité de germes introduits et de leur qualité d'orientation. Si une croissance dirigée est possible, il n'est pas utile d'utiliser une grande quantité de germes (typiquement 5% en volume).

De nombreux développements sur ces systèmes orientés reposent ainsi sur les adéquations physico-chimiques et cristallographiques semences-matrice et sur la facilité à produire des semences avec des rapports d'aspect supérieurs à 1. Un des titanates pouvant être facilement obtenu en plaquettes est le PT et de nombreux matériaux sont basés sur la solution étendue de ce matériau (PMN-PT, PZN-PT...).

Il n'existe pas à ce jour de semences sur lesquelles on puisse faire croître du PZT. La seule solution est donc de synthétiser des grains de PZT non équiaxes, puis de les mettre en œuvre de façon à les réorienter dans le sens de la pièce et enfin de densifier le matériau.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la possibilité d'élaborer des céramiques texturées de PZT. Nous avons choisi volontairement de ne pas travailler avec des hétérosemences et d'utiliser comme méthode de texturation l'orientation granulaire par une étape de coulage en bande. Accessoirement, une étape de laminage supplémentaire pourra être apportée. Le préalable est dès lors la synthèse de grains non sphériques et de grande taille de PZT.

Nous sommes partis des savoirs-faire du laboratoire, en particulier la synthèse hydrothermale. Cette synthèse est bien connue pour la réalisation de poudres fines et nous tenterons d'en modifier les paramètres afin de l'adapter à notre problématique.

Une autre voie a été étudiée : la synthèse par flux de PZT. Nous espérons, par cette technique, obtenir des grains de PZT pouvant être orientés au cours de leur mise en forme par coulage en bande.

Introduction générale

Notre objectif est d'obtenir par ces techniques des céramiques PZT possédant des constantes piézoélectriques nettement supérieures à celles mesurées sur des céramiques aléatoires de même composition. A ce jour, de telles orientations préférentielles ont été développées pour des matériaux piézoélectriques sans plomb. A l'état de céramique aléatoire, ces piézoélectriques sont développés comme alternative aux PZT dans les cas où des normes environnementales plus strictes les imposeraient. Cependant, ces pérovskites présentent des caractéristiques piézoélectriques nettement inférieures à celle d'une céramique PZT aléatoire. Il est donc obligatoire d'améliorer ces caractéristiques par le développement d'une texturation.

En 2004 est paru un article dans Nature qui présentait le développement de céramiques texturées sur une composition morphotropique $(K,Na)NbO_3-LiTaO_3$ [SAI04]. Les meilleures céramiques aléatoires présentent des constantes piézoélectriques comprises entre 230 et 323 pC/N, selon les compositions. Des céramiques texturées selon une direction (001) leur permettent d'améliorer ces valeurs à 373 et 416 pC/N, ce qui représente des gains respectivement de 62 et 30%.

La synthèse de PZT texturés devrait conduire à des améliorations du même ordre de grandeur.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le chapitre I est une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur la synthèse et la texturation de céramiques oxydes à structure pérovskite. Une première partie présente de façon générale les matériaux PZT. Nous développons ensuite un état de l'art sur la texturation des céramiques oxydes. Enfin, nous présentons un bilan concernant la synthèse hydrothermale de PZT puis la synthèse par flux. Au début de cette thèse, aucune synthèse par flux de PZT n'existait dans la littérature. Nous nous sommes donc fortement inspirés des travaux réalisés sur PT (titanate de plomb) et avons tenté de les extrapoler au ternaire PZT.

Le chapitre II regroupe toutes les techniques et conditions expérimentales utilisées de façon récurrente dans ce travail.

Le chapitre III présente et analyse les travaux réalisés par synthèse hydrothermale. L'objet de ces travaux était de réaliser des grains de PZT anisotropes de grande taille. Une première étude a consisté à produire des poudres de morphologie dendritique grâce à la nucléation secondaire de petits grains cubiques. Puis, nous mettons en œuvre un protocole de synthèse de poudre aciculaire par ajout d'un polymère au milieu réactif.

Le chapitre IV traite de la synthèse par flux de PZT. Nous développons cette synthèse suivant deux axes : la synthèse en flux pur de PbO et la synthèse en flux modifié.

Introduction générale

Le chapitre V concerne la texturation à cru du PZT obtenu par synthèse par flux, puis sa densification et la mesure des propriétés piézoélectriques résultantes. Nous avons exploré différentes voies pour densifier ces matériaux : le frittage naturel en four sous air, le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) et le frittage sous charge.

Enfin, la dernière partie est une conclusion générale sur ces travaux. Il met en perspectives les avancées et réalisations de ceux-ci.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

I. 1. Généralités sur les PZT

I. 1.1. Introduction

La piézoélectricité est l'apparition, dans certains matériaux, de charges ou encore d'une polarisation électrique sous l'influence d'une contrainte. Ces charges proviennent d'un couplage entre les propriétés électriques et élastiques d'un matériau. Ce phénomène présente deux propriétés importantes : quand la contrainte appliquée est ramenée à zéro, les charges s'annulent et lorsque le sens de la contrainte est inversé, le signe des charges est inversé. Ces charges sont proportionnelles aux contraintes et aux déformations subies par le milieu suivant l'équation :

$$\mathbf{D} = \mathbf{d.T}$$

où D est l'induction électrique, c'est-à-dire la densité de charge par unité de surface apparaissant sur les faces du matériau, et T est la contrainte. Le coefficient de proportionnalité d (pC/N) est appelé constante piézoélectrique (ou constante de charge).

Le phénomène étant réversible, l'application d'un champ électrique induit une déformation proportionnelle au champ électrique :

$$\mathbf{S} = \mathbf{d.E}$$

où S est la déformation et E le champ électrique. Cette équation peut aussi être exprimée sous la forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{g.S}$$

où g représente la constante de tension (mV/N).

Les matériaux piézoélectriques possèdent donc une aptitude à convertir de façon réciproque l'énergie élastique en énergie électrique. C'est le coefficient de couplage k, exprimé en pourcentage, qui caractérise cette conversion.

Puisque ce phénomène est un couplage entre un champ électrique (généralement élevé) et une contrainte, la piézoélectricité ne peut se produire que dans les diélectriques [BRI07]. Au niveau cristallin, l'apparition d'un moment électrique dans la maille s'explique par la non coïncidence spatiale des barycentres cationique et anionique. La maille ne peut dès lors être centrosymétrique. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle : c'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet inverse consiste en une déformation du cristal piézoélectrique soumis à un champ électrique (fig. I.1) [JAF71] [MOU90].

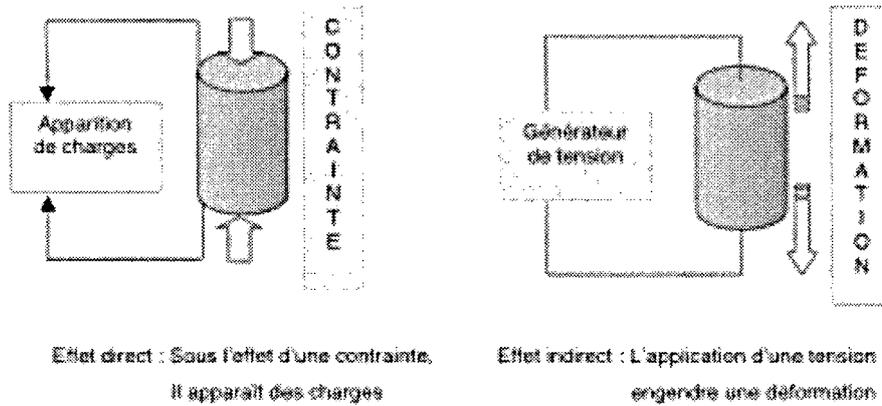


fig. I.1: effets piézoélectriques direct et indirect

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. Tout corps présentant un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique alors que les cristaux ne possédant pas de centre de symétrie peuvent l'être (fig. I.2) :

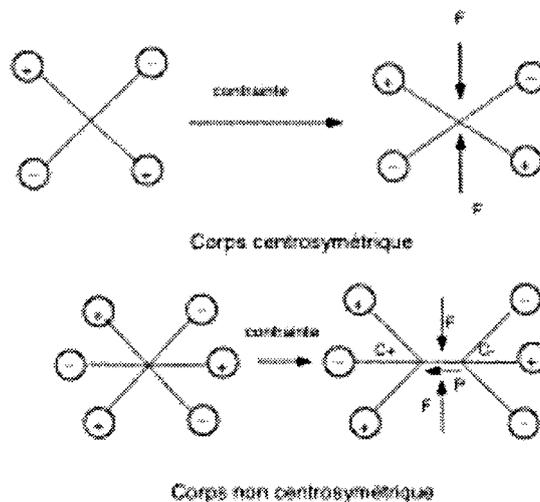


fig. I.2: représentation schématique de l'apparition de la piézoélectricité

Parmi les 32 classes cristallines, 11 possèdent un centre de symétrie et sont non polaires, c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de polarisation électrique en l'absence de champ électrique externe appliqué.

Pour celles-ci, l'application d'une contrainte se traduit par un déplacement ionique symétrique et donc aucun changement du moment dipolaire. Les 21 autres classes sont non centro-symétriques, et 20 d'entre elles sont piézoélectriques. La classe 432, de symétrie cubique, bien que non centro-symétrique, présente des éléments de symétrie dont la combinaison exclut l'existence de caractéristiques polaires. Parmi ces 20 classes cristallines, 10 sont polaires. Ces 10 classes sont dites pyroélectriques car l'amplitude du moment dipolaire est fonction de la température. Enfin, un nombre limité de matériaux pyroélectriques ont la propriété supplémentaire d'avoir une polarisation spontanée dont la direction peut être inversée sous l'influence d'un champ électrique externe. Ce dernier groupe est appelé ferroélectrique. La classification et les propriétés des systèmes cristallins sont représentées figure I.3 [BRI07].

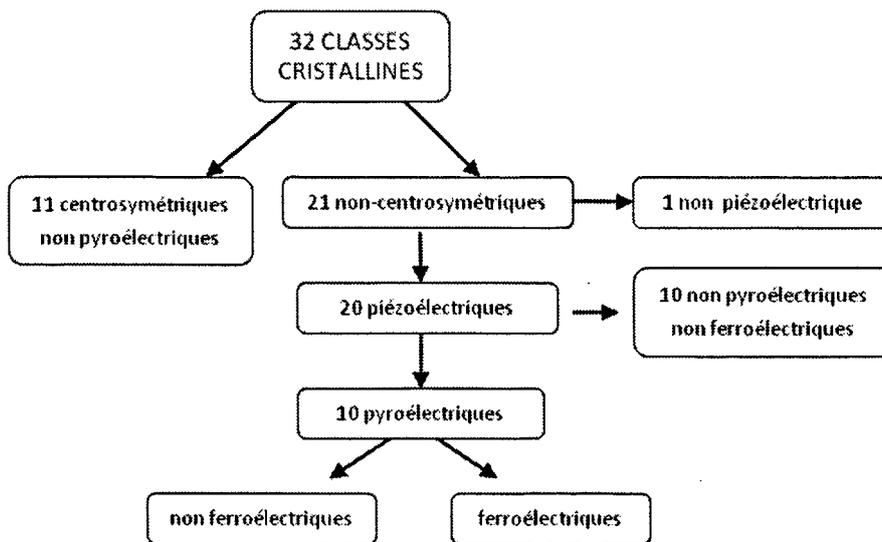


fig.I.3: classification des systèmes cristallins [BRI07]

Les applications piézoélectriques sont en grande partie réalisées à partir de céramiques polycristallines ferroélectriques. Ces matériaux céramiques densifiés au dessus de leur température de Curie (transition de phase non centrosymétrique-ferroélectrique, phase centrosymétrique-cubique et paraélectrique) se structurent en domaines ferroélectriques à la descente en température et au cours de cette transition.

Cette structuration en domaines ferroélectriques résulte d'une minimisation de l'énergie électromécanique dans le matériau à l'apparition de la ferroélectricité.

Ces domaines, leur mobilité, permettent d'expliquer les cycles d'hystérésis de polarisation macroscopique de ces céramiques. Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage, la céramique ne présente macroscopiquement aucune propriété ferroélectrique. Ces matériaux ne peuvent être utilisés pour des applications piézoélectriques qu'après avoir été soumis à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction les polarisations des domaines ferroélectriques.

I. 1.2. Les matériaux piézoélectriques et leurs applications

Parmi les différents types de matériaux piézoélectriques, on peut distinguer :

- Les céramiques : ce sont le plus souvent des solutions solides binaires ou ternaires possédant une structure pérovskite déformée. Les premiers matériaux piézoélectriques de synthèse à base de titanate de baryum sont apparus après 1945. Les titano-zirconates de plomb (PZT) ont été élaborés dès 1954 et se sont répandus très rapidement car leurs propriétés supplantent de loin celles de toutes les autres familles de composés.
- Les cristaux : nous citerons seulement le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques. Il est actuellement possible de fabriquer de nombreux monocristaux de même composition que les céramiques citées précédemment mais les techniques mises en jeu sont délicates et coûteuses.
- Les polymères : découverts en 1969, les films polymères semi-cristallins de type polyfluorure de vinyle PVDF présentent des propriétés piézoélectriques lorsqu'ils sont étirés sous un champ électrique. Les premières applications comme filtres à ondes de surface sont apparues au début des années 80.
- Les composites : ce sont des céramiques massives découpées et noyées dans des résines.

Le tableau I.1 donne quelques valeurs des caractéristiques piézoélectriques pour certains de ces matériaux.

	Quartz SiO ₂	LiNbO ₃	BaTiO ₃	PZT	PVDF
Densité g/cm ³	2,65	4,64	5,7	7,5	1,76
Constante diélectrique ϵ_r	4,5	29	1200	200-4000	12
Constante de charge $d_{33} \cdot 10^{-12}$ (C/N)	2	6	180	40-750	20
Constante de tension $g_{33} \cdot 10^{-3}$ (Vm/N)	50	20	17	15-40	190
Température de Curie (°C)	573	1210	130	<350	160
Coefficient de couplage k (%)	10	10	40	40-70	14

tab.I.1: caractéristiques piézoélectriques de quelques matériaux [TEX02]

Le PZT est apprécié pour ses excellentes propriétés piézoélectriques par rapport aux autres composés. Il constitue la majorité des matériaux utilisés pour l'élaboration des céramiques massives mais aussi des couches épaisses piézoélectriques. Ce matériau a en effet un facteur de couplage électromécanique k plus élevé (environ 65%), une température de Curie plus élevée permettant son utilisation à plus haute température (T_c compris entre 230 et 350°C). Enfin, du fait de la diversité de compositions existant dans le système $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$, le PZT permet une modulation plus grande des propriétés et donc des applications.

Les applications des matériaux piézoélectriques sont très diverses du fait de l'existence des effets direct et indirect [MOU90]. On peut distinguer 4 grands groupes d'applications des céramiques piézoélectriques [HAE99] :

- générateurs de puissance : utilisation de l'effet direct à partir de contraintes mécaniques.
- actionneur : utilisation de l'effet indirect, de légers mouvements sont provoqués sous l'application d'un champ.
- génération de vibrations acoustiques et ultrasoniques : utilisation de l'effet indirect, l'application d'un champ électrique alternatif permet d'engendrer des vibrations.
- contrôle de fréquence : l'utilisation du phénomène de basse impédance à la fréquence de résonance du matériau permet la sélection de bandes de fréquence.

Le tableau I.2 rassemble pour chaque domaine les applications les plus courantes.

Générateur (applications du millivolt au kilovolt)	Moteur (applications du micron au millimètre)
Hydrophone Microphone Accéléromètre Allumage de gaz Capteur de choc (air bag) Bouton poussoir	Haut parleur Buzzer Imprimante à jet d'encre Micropositionnement (actionneur) Moteurs ultrasonores Autofocus Pompe Nébulisateur Transducteur sonar
Moteur/générateur (effet combiné)	Applications en résonance (kHz ou MHz)
Transducteur d'ultrasons pour applications médicales (échographie) Détecteur de présence Transformateur piézoélectrique Mesures de distances et de débits	Nettoyage ultrasons Filtres fréquentiels (SAWs) Lignes à retard

tab. 1.2: applications des matériaux piézoélectriques [HAE99]

I. 1.3. Structure cristalline du PZT

La solution solide de titanozirconate de plomb existe dans tout le domaine de composition chimique du système $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$. Les oxydes PbTiO_3 , PbZrO_3 et $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ appartiennent à la famille des composés du type pérovskite.

La structure cristalline de ces composés est généralement représentée par une maille cubique de formule chimique ABO_3 (figure I.4). Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique de cations A de grand rayon, bivalents et de coordinence douze (ions Pb^{2+}). Le cation B, de rayon plus petit, tétravalent et de coordinence six, se positionne au centre de la maille (ions Ti^{4+} ou Zr^{4+}). Les anions O^{2-} occupent le centre des faces du cube [JAF71].

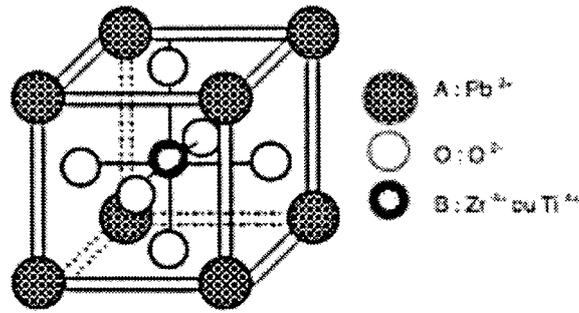


fig. I.4: représentation de la maille pérovskite du PZT

La composition chimique du PZT est définie par les paramètres X et R.

X correspond au taux d'ions Zr^{4+} occupant le site B du réseau pérovskite, et peut être représenté par le rapport molaire :

$$X = \frac{n(Zr)}{n(Zr) + n(Ti)}$$

Le second paramètre R caractérise le taux d'occupation des sites A par rapport aux sites B. Il est représenté par le rapport molaire :

$$R = \frac{n(Pb)}{n(Zr) + n(Ti)}$$

La formule chimique du PZT peut alors s'écrire : $Pb_R(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

La structure cubique pour les espèces $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ et $Pb(Zr,Ti)O_3$ n'est stable qu'à haute température. Le matériau présente alors un comportement diélectrique caractérisé par une polarisation électrique nulle, c'est l'état paraélectrique. En dessous d'une température dite température de Curie (T_c), le réseau cristallin se déforme spontanément provoquant la dissociation des barycentres cationique et anionique. Ce phénomène engendre, à l'échelle de la maille, l'apparition d'un dipôle électrique et à l'échelle macroscopique la formation de domaines ferroélectriques. Le diagramme de phase $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ est présenté à la figure I.5.

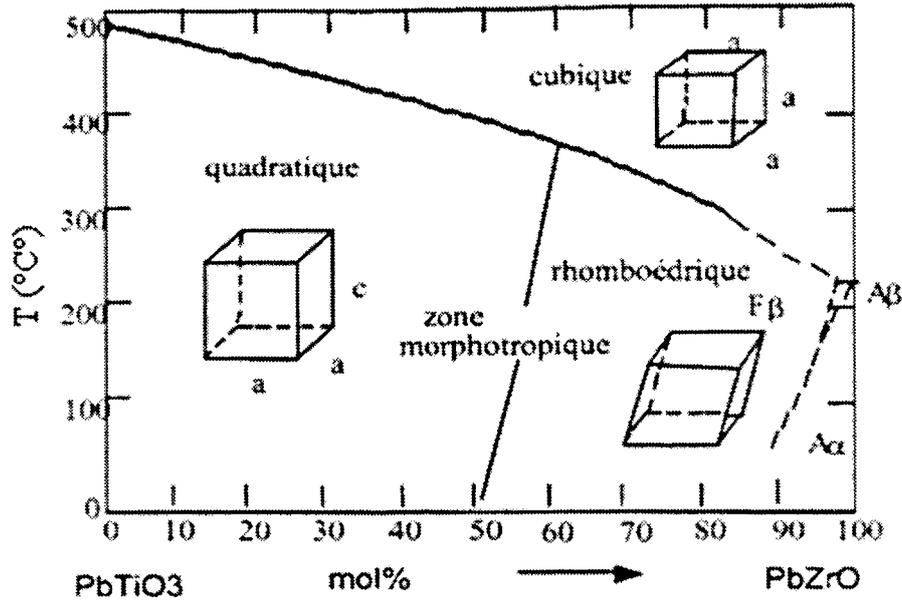


fig.1.5: diagramme de phase des solutions solides de PZT [JAF71]

Le titanate de plomb adopte une structure quadratique en dessous de $T_c=490^\circ\text{C}$ où il présente un comportement ferroélectrique. A l'autre extrémité du diagramme, le zirconate de plomb adopte une structure orthorhombique en dessous de $T_c=230^\circ\text{C}$ où il présente un comportement antiferroélectrique. Dans la solution solide, la substitution des ions Ti^{4+} par des ions Zr^{4+} provoque une diminution de la température de Curie. En dessous de cette température T_c , la structure cristalline ainsi que les caractéristiques ferroélectriques du PZT évoluent avec sa composition chimique.

Ainsi, pour des compositions très riches en zirconium, la structure orthorhombique et le comportement antiferroélectrique du matériau PZT n'existent que jusqu'à la composition $X=0,94$. En dessous de cette limite, le PZT adopte un comportement antiferroélectrique mais présente deux structures cristallines différentes [SHI52a] [SHI52b]. Pour les compositions enrichies en titane, le PZT cristallise dans le système quadratique et pour un PZT intermédiaire enrichi en zirconium la structure est rhomboédrique. Le fait remarquable de cette solution solide PZT est le changement de système cristallin pour la composition $X=0,53$. On admet qu'il y a, à cet endroit, coexistence à parts égales des deux phases quadratique et rhomboédrique pour la même composition chimique. Cette transition est appelée domaine morphotropique.

Le mot domaine traduit bien toute l'ambiguïté expérimentale à élaborer des PZT d'une seule composition mais hésitant parfaitement entre deux structures cristallines.

L'énergie libre du système est alors maximale. Comme les deux phases sont piézoélectriques, un terme d'échange apparaît et les propriétés résultantes (diélectriques, piézoélectriques) sont alors exacerbées.

De nombreux auteurs se sont attachés à définir au plus près cette zone morphotropique. Il est très difficile d'obtenir l'homogénéité chimique parfaite en zirconium et titane. Toute hétérogénéité se traduit par le basculement de la zone enrichie en zirconium dans la structure rhomboédrique (R), et de la zone appauvrie dans la structure quadratique (Q).

Très récemment, il a été montré, pour des PZT très bien synthétisés, que dans cette zone morphotropique, le matériau présentait une autre phase stable. Un léger domaine monoclinique apparaît, entre la zone quadratique et la zone rhomboédrique [GUA07].

Toutes ces hésitations, sur la définition de ce morphotropisme chimique, résultent de deux contraintes expérimentales :

- une très grande difficulté pour réaliser un matériau parfaitement homogène
- des difficultés pour analyser finement le diffractogramme des rayons X des matériaux dans cette zone.

L'intérêt de la zone morphotropique a été mis en évidence par JAFFE [JAF71] dans le cadre de l'étude des propriétés piézoélectriques, en fonction de la composition chimique X, du PZT. C'est dans cette zone que l'activité piézoélectrique maximale est observée. La permittivité relative, les coefficients de couplage électromécaniques, la constante piézoélectrique présentent leur valeur maximale pour la composition $X=0,53$.

1.1.4. Propriétés diélectriques et piézoélectriques du PZT

A haute température, les PZT cristallisent avec une structure cubique. Une polarisation ne peut donc pas exister dans ce domaine de température. A l'approche de la température de transition T_c , appelée température de Curie, une elongation de la maille cubique selon l'axe 3 est observée, la symétrie devient alors quadratique ou rhomboédrique et les PZT polarisables.

La température de Curie des PZT varie entre 230°C et 350°C suivant la composition, cependant les titanozirconates de plomb ont des propriétés électromécaniques plus élevées et plus stables en température que le titanate de baryum dont la température de Curie est de 130°C.

JAFFE et al [JAF54] [JAF71] ont montré que dans le diagramme $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$, certaines compositions présentent de fortes propriétés piézoélectriques. En particulier, la constante diélectrique ϵ et le coefficient de couplage k atteignent leurs maxima respectifs pour la composition morphotropique (figure I.6).

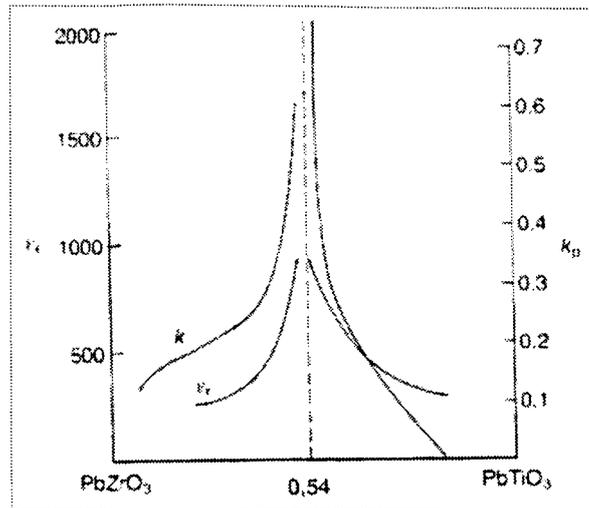


fig.I.6: évolution du coefficient de couplage k et de la permittivité des solutions solides de PZT en fonction de leur composition [JAF71]

Les compositions riches en PbTiO_3 sont peu polarisables, par contre pour les compositions rhomboédriques, les propriétés piézoélectriques ne sont pas négligeables. Les céramiques PZT ont une polarisation plus élevée que le titanate de baryum, le maximum de polarisation est obtenu pour des compositions contenant 56% molaire de PbZrO_3 (figure I.7).

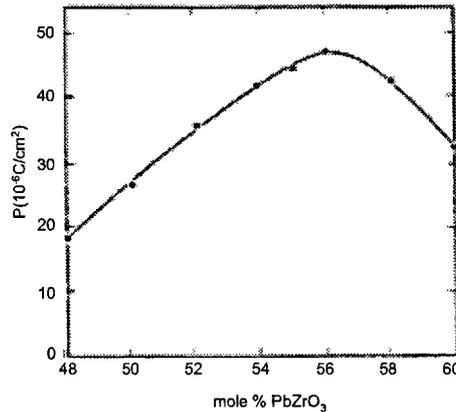


fig.I.7: évolution de la polarisabilité des céramiques PZT en fonction de leur composition [JAF71]

Les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT sont susceptibles d'être modifiées par de nombreux facteurs [GON98a] :

- la composition et la structure
- des facteurs externes tels que des contraintes mécaniques, un champ électrique, la température...
- le manque d'homogénéité et la fiabilité de fabrication : problème de volatilisation du plomb, existence de phases secondaires parasites
- le vieillissement des propriétés après polarisation

- la porosité : des céramiques ayant une trop faible densité ne sont pas polarisables, il y a généralement claquage (destruction du matériau) lors de l'application du champ électrique.

La maîtrise des procédés céramiques est donc nécessaire à l'obtention d'échantillons présentant de bonnes propriétés électriques.

1.1.5. Relation dopage des céramiques PZT- propriétés

Les propriétés des solutions solides de titanate et zirconate de plomb peuvent être modifiées par ajout en faible quantité (1 à 2% en masse) d'éléments appelés dopants.

Ces ions viennent en substitution des ions Pb^{2+} (dopage en site A) ou Zr^{4+} et Ti^{4+} (dopage en site B). Leur valence peut être identique ou différente à celle de l'ion substitué. Différents types de dopage sont alors possibles [JAF71] :

- **les substitutions isovalentes** : ions de même valence que celui substitué et de taille sensiblement identique.

- **les accepteurs d'électrons** : ions de valence inférieure à celle du substitué



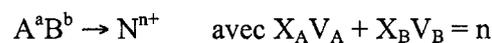
M^{m+} : cation substituant

N^{n+} : cation substitué

- **les donneurs d'électrons** : ions de valence plus élevée que celui substitué



- **les substitutions avec compensation de valence** : cas d'ajout de solutions solides



X : concentration

V : valence

A^a et B^b : cations substituants

N^{n+} cation substitué

- les additions qui existent sous plusieurs valences dans le réseau du PZT.

Ces dopages ont des effets différents sur les propriétés piézoélectriques des céramiques PZT. Les dopages les plus employés dans la littérature sont des multidopés donneurs-accepteurs. Nous nous intéresserons donc dans la suite de ce paragraphe aux avantages et inconvénients de ces deux types de dopants.

I. 1.5.1. les accepteurs d'électrons

Le tableau suivant rassemble les dopants accepteurs d'électrons les plus communs pour les sites A et B.

Site A	Site B
K^+	$Sc^{3+} - Mg^{2+} - Fe^{3+} - Co^{3+} - Cu^{2+}$

tab. I.3: exemples de dopants accepteurs d'électrons pour le PZT

L'insertion de ces dopants entraîne la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau PZT et la contraction de la maille cristalline [JAF71]. Les ions oxygène forment un réseau continu dans la maille PZT de telle sorte que les déplacements ions-lacunes sont facilités [MOU90]. Ce dipôle accepteur-lacune d'oxygène est moins stable que le dipôle donneur-lacune cationique, et du fait de la proximité ion oxygène-lacune anionique dans la maille pérovskite, sa réorientation, thermiquement activée, est possible en présence d'un champ local ou externe. Ces dipôles une fois orientés vont former un réseau stabilisant la structure des domaines. Du fait de l'inhibition des mouvements des parois de domaines, l'évolution des propriétés électriques dans la céramique est la suivante :

- une faible constante diélectrique ϵ
- des pertes diélectriques $\tan\delta$ faibles
- un coefficient électromécanique Q_m élevé
- un champ coercitif élevé
- augmentation du vieillissement des propriétés
- des matériaux plus difficiles à polariser/dépolariser : **céramiques dures.**

Peu d'exemples de dopages accepteurs seuls existent dans la littérature.

I. 1.5.2. les donneurs d'électrons

Le tableau I.4 rassemble les donneurs d'électrons les plus usités pour le dopage des céramiques PZT.

Site A	Site B	O ²⁻
Bi ³⁺ - La ³⁺ - Th ⁴⁺ - Nd ³⁺	Nb ⁵⁺ - Ta ⁵⁺ - Sb ⁵⁺ - W ⁶⁺	F ⁻

tab. I.4: dopants donneurs d'électrons pour le PZT

L'ajout de dopants donneurs entraîne la formation de lacunes cationiques. Contrairement aux lacunes d'oxygène, les lacunes cationiques sont peu mobiles. Ceci s'explique par l'organisation anionique dans la structure pérovskite. Les cations et les lacunes cationiques sont séparés par un ion oxygène représentant une barrière d'énergie considérable à franchir pour permettre l'échange cation – lacune cationique. Du fait de cette faible mobilité, le dipôle donneur – lacune cationique a une orientation stable et son état initial n'est pas affecté par la polarisation spontanée ou le champ électrique appliqué [MOU90]. Il ne participe donc pas à la réponse électrique du matériau.

D'autre part, le dopage va entraîner une diminution de la concentration en lacunes d'oxygène résultant en une diminution de l'épinglage des parois de domaines [GER60]. Celles-ci vont être plus mobiles, ce qui provoque :

- une constante diélectrique ϵ élevée
- de fortes pertes diélectriques $\tan\delta$
- un coefficient électromécanique Q_m faible
- un champ coercitif faible
- peu de vieillissement des propriétés
- facilement polarisables.

Ces céramiques sont appelées **céramiques douces** [JAF71].

La plupart des propriétés de cette famille s'explique par le mouvement aisé des parois de domaines, même de faibles champs ou contraintes peuvent les déplacer :

- les complaisances élastique et diélectrique sont augmentées, ce qui provoque une augmentation du facteur de perte
- le mouvement aisé des parois de domaines permet le relâchement des contraintes initiales, les vitesses de vieillissement en sont diminuées.

I. 2. Intérêts et mise en place d'une texturation

Il a été prouvé, sur de nombreux composés, qu'une orientation de la céramique induit une amélioration d'un grand nombre de ses propriétés physiques. Le principe est d'orienter des grains anisotropes de grande taille servant de semences dans une matrice de poudre fine. Les semences et la matrice peuvent être de même composition [SUV05], ou de compositions différentes [MUR05]. Au cours du frittage, une texturation macroscopique est obtenue par croissance granulaire de la matrice topotaxiquement aux germes.

L'orientation de ces germes peut être réalisée par un cisaillement mécanique [HIR95], l'application d'un champ électrique ou magnétique [HOL93] ou un gradient de température [HAL83]. Les procédés mécaniques généralement utilisés sont le forgeage à chaud [TAK80], le pressage à chaud [TRO02], le coulage en bande [HIR95] et l'extrusion [TAK00].

L'exemple le plus connu est la texturation de l'alumine α en frittage en présence d'une phase liquide [SEA97], [SEA00]. La réalisation de la céramique est basée sur la technique du « Templated Grain Growth » (TGG). Cette méthode consiste à disperser une petite quantité de semences (particules de grande taille anisotropes) dans une matrice de grains fins et équiaxes. Pendant le frittage, les semences grossissent préférentiellement par rapport à la matrice. Le matériau final possède alors la même orientation cristallographique que les semences.

Certains critères doivent être satisfaits pour l'obtention d'un matériau texturé par le procédé TGG [SUV00]. Le grossissement des semences dépend :

- de leurs propriétés thermiques et cristallographiques. Elles doivent être similaires à celles de la matrice
- des conditions thermodynamiques qui doivent être favorables au grossissement
- de la cinétique chimique.

Le taux de grossissement et donc le degré de texture dépend du nombre, de la nature, de la taille et de la distribution des semences. La qualité de la texturation dépend de l'orientation initiale des semences. Au cours du frittage, on cherchera à favoriser des mécanismes de mûrissement de façon à privilégier la croissance des gros grains, au détriment des petits.

La méthode TGG peut permettre d'obtenir 90% de texturation au sein d'un matériau [SEA97].

Un des points clés de cette technique est la capacité à produire des germes adaptés en nature, en structure cristallographique, en taille avec le matériau à texturer et avec la technique de mise en œuvre choisie.

Dans le cas de l'alumine [SEA00], une barbotine contenant 5% massique de plaquettes d'alumine α d'une longueur d'environ 20 μ m est coulée par la technique du coulage en bande. Lors du frittage, ici en phase liquide, la microstructure développe une texturation de l'alumine nettement observable par diffraction des rayons X.

Dans le cas des composés piézoélectriques, de nombreux articles ont traité de la mise en œuvre d'une orientation cristallographique. Il a été montré que la texturation dans un tel type de composés engendrait une augmentation des propriétés piézoélectriques (K_p , d...).

T. TANI [TAN98] a pu constater qu'une texturation de plaquettes de titanate de bismuth (BIT) par coulage en bande augmentait le coefficient de couplage K_p de 40% et la constante piézoélectrique d_{31} de 60%. Pour cela, des plaquettes de BIT sont mélangées à une poudre fine de BNT ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$) pour la réalisation d'une barbotine de coulage. Celle-ci est alors coulée sur un banc de type « Doctor-Blade » à une épaisseur de 100 μ m. La bande est découpée et des empilements d'une épaisseur comprise entre 1 et 2mm sont réalisés. Après un déliantage entre 600 et 800°C servant à éliminer les composés organiques, les échantillons sont frittés à une température de 1150°C pendant 2 heures dans une atmosphère d'oxygène et sous charge. L'analyse par diffraction des rayons X présente une céramique fortement orientée selon les plans (100). Les caractérisations électriques réalisées sur ces échantillons montrent la nette augmentation des propriétés piézoélectriques énoncées précédemment.

La littérature présente d'autres composés texturés à base de bismuth. Un exemple concerne des couches texturées à partir de titanate de bismuth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT), titanate de strontium bismuth $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBT) et titanate de baryum bismuth $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) [KIM05]. Les semences ont une composition différente de la matrice (Hétéro-TGG). Les couches sont réalisées par coulage en bande en milieu organique. Durant le frittage, une texture selon les plans (001) se développe.

D'autres auteurs ont synthétisé des céramiques BNKT-PZT ($\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,85}\text{K}_{0,15})_{0,5}\text{TiO}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) par la méthode « Reactive TGG » [ABE02]. Pour cela, des plaquettes de BIT sont synthétisées par la technique des sels fondus (mélange de Bi_2O_3 et TiO_2 dans un milieu NaCl-KCl à haute température), et mélangées à une poudre fine PZT préragée. Le mélange ainsi constitué est additionné des oxydes Na_2CO_3 , K_2CO_3 et TiO_2 puis mis en barbotine. Des empilements de bandes coulées sont déliantés puis densifiés à 1200°C pendant 1 heure. La méthode « Reactive TGG » permet la diffusion, au cours du frittage, du sodium et du potassium au sein des plaquettes de titanate de bismuth, engendrant ainsi la formation de plaquettes de BNKT. On obtient alors une céramique texturée par des plaquettes de BNKT dans une matrice PZT.

Des céramiques PZT texturées ont aussi été réalisées par le procédé TGG [MUR05]. Pour cela, ce sont des plaquettes de titanate de baryum (40% en volume) qui sont insérées dans une barbotine réalisée

avec une PZT fine pour différents rapports X ($X = \frac{Zr}{Ti}$). Après coulage, empilement et déliantage à 500°C, les échantillons sont densifiés entre 900 et 1200°C pendant 5 heures, sous une pression isostatique de 98MPa. Les céramiques ainsi synthétisées sont orientées selon les plans (111).

Enfin, de nombreux travaux ont été réalisés sur les composés piézoélectriques relaxeurs (PMN-PT, PZN-PT, PIT-PT, etc). Les travaux d'HEMERY sur les céramiques orientées de PMN-PT ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$) [HEM03] ont permis d'obtenir des céramiques possédant une texture de fibre suivant la direction [001] avec des propriétés piézoélectriques accrues (coefficients de couplage augmentés de 10 à 15% par rapport à une céramique aléatoire). Des grains cubiques de PMN-PT sont synthétisés par la méthode de grossissement par flux (technique détaillée dans le paragraphe suivant). Les germes obtenus ont une taille de 50µm de côté. Une barbotine en milieu organique est réalisée à partir de 5% des germes synthétisés en flux et une matrice fine de PMN-PT. Après coulage à une hauteur de 400µm, des disques sont découpés, empilés et pressés. Le frittage des échantillons est réalisé à 1150°C. L'élaboration de ce type de céramique fait intervenir le procédé de Templated Grain Growth, ici avec l'utilisation de semences et d'une matrice de même nature. Cette technique de coulage de grains cubiques permet l'obtention d'une céramique orientée selon une direction, phénomène pouvant être observé par diffraction des rayons X.

Le tableau suivant résume les différentes méthodes de réalisation de céramiques piézoélectriques texturées et l'influence de cette orientation cristalline sur leurs propriétés (tab. I.5).

	Synthèse des semences	Matrice employée	Céramisation	Propriétés piézoélectriques
[MUR05]	Plaquettes de $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (entre 20 et 50µm) synthétisées à partir de $BaTiO_3$ et TiO_2 par sels fondus (NaCl) à 1150°C pendant 1h	PZT préragée (chamottage de PbO , ZrO_2 , TiO_2 à 800°C pendant 5h)	Coulage en bande avec 40% de semences. Déliantage à 500°C et frittage entre 900 et 1200°C pendant 5h	Non mesurées
[TAN98]	Plaquettes de BIT (entre 5 et 20µm) synthétisées par sels fondus (NaCl-KCl)	Oxydes précurseurs de BNT (Bi_2O_3 , Na_2CO_3 et TiO_2)	Coulage en bande avec 20% de semences $e_{bande}=100\mu m$ pressage et empilement	ϵ_{33} (à 1kHz): gain de 9% $\tan \delta$ (à 1kHz)=gain de 50%

			d'échantillons de 1 à 2mm. Déliantage et frittage sous charge à 1100°C pendant 2h sous oxygène	K_p =gain de 46% d_{31} =gain de 72%
[KIM05]	Plaquettes de BIT, SBT et BBT (entre 10 et 50 μ m) synthétisées par sels fondus	BIT, SBT et BBT préparées par chamottage des différents mélanges d'oxydes et carbonates simples	Coulage en bande de différentes compositions semences-matrice (BIT-BBT, SBT-BIT,...) avec 20% de semences. Réalisation d'empilements d'épaisseur 1mm. Déliantage à 500°C et frittage à 1150°C entre 2 et 10h (TGG)	Non mesurées
[ABE02]	Plaquettes de BIT (10*0,5 μ m) réalisées à partir de Bi ₂ O ₃ et TiO ₂ en sel fondu (NaCl, KCl) à 1130°C pendant 1h	PZT préélagie (chamottage de PbO, ZrO ₂ , TiO ₂ à 900°C pendant 4h) +Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , TiO ₂	Coulage en bande $e_{\text{bande}}=70\mu\text{m}$. Pressage d'empilements à 80°C et 50MPa. Déliantage à 650°C pendant 4h et frittage à 1200°C pendant 1h →grains orientés de BNKT dans une matrice de PZT (« Reactive TGG »)	Non mesurées
[HEM03]	Cubes de PMN-25PT (50 μ m de côté) synthétisés en flux pur de PbO à 1200°C	Poudre de PMN-34,5PT commerciale rebroyée	Coulage en bande avec 5% de semences $e_{\text{bande}}=140\mu\text{m}$. Frittage à 1150°C	K_p =gain de 9%

	suivi d'un refroidissement très lent		pendant 10h (TGG)	
--	--	--	----------------------	--

tab. I.5: techniques de fabrication de céramiques piézoélectriques texturées extraites de la littérature

I. 3. Synthèse de grains anisotropes

I. 3.1. Introduction

En ce qui concerne la production de poudres PZT, la synthèse en voie solide (chamottage) est la technique la plus ancienne mais également la plus économique. De fait, c'est celle qui est utilisée industriellement. Elle est basée sur le mélange de précurseurs solides d'oxyde de plomb, titane et zirconium. Ce mélange est soumis à un traitement thermique destiné à former la solution solide PZT. La figure I.8 présente les différentes étapes du chamottage des poudres PZT.

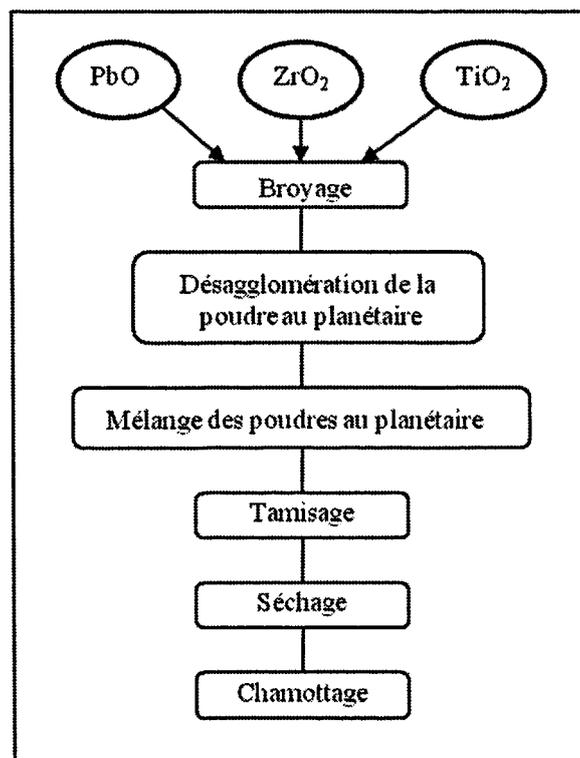


fig. I.8: mode opératoire pour la synthèse de PZT en voie solide

Le traitement thermique a pour but de mettre en œuvre des mécanismes diffusionnels nécessaires pour synthétiser la solution solide PZT. En partant de poudres oxydes, même fines, les distances de diffusion sont longues. Il faut donc :

- atteindre une température élevée qui correspond à l'agitation thermique suffisante pour activer les mécanismes diffusionnels en milieux solides et oxydes. Cette température est proche de la température de frittage. Il y a donc simultanément synthèse de l'oxyde ternaire et formation d'agglomérats durs.
- attendre suffisamment longtemps pour que l'homogénéité chimique soit atteinte. Le temps de traitement sera d'autant plus long que les poudres initiales seront grossières et cela contribuera à renforcer la cohésion et la taille des agglomérats durs.

Cette voie de synthèse, par nature, nécessite donc une étape supplémentaire de désagglomération de la poudre après chamottage.

Cette technique est une méthode simple et économique pour la fabrication de poudres PZT mais il ne faut pas négliger les opérations mises en œuvre après cette calcination afin d'obtenir des poudres désagglomérées. Ces techniques se révèlent non seulement coûteuses mais également sources de pollution, celles-ci pouvant s'avérer désastreuses pour les propriétés électriques du matériau fini.

Par ailleurs, cette méthode de synthèse permet l'obtention de poudres fines (microniques) selon la qualité de l'étape de désagglomération-broyage. Evidemment, la morphologie est imposée par ce traitement. Il n'est donc pas possible d'obtenir des morphologies très éloignées de la sphéricité.

Afin d'accéder à la mise en forme de céramiques texturées, nous avons montré au cours du paragraphe précédent qu'il était nécessaire de produire des semences, c'est-à-dire des grains de forme particulière et de grande taille, qui seront à l'origine de l'orientation cristallographique de la pièce massive finale. Pour cela, nous avons dû avoir recours à des techniques de synthèse autres que la synthèse de poudres PZT par voie solide. En l'occurrence, nous nous sommes penchés sur l'étude de la synthèse de poudres anisotropes de grande taille par synthèse hydrothermale, technique maîtrisée au laboratoire [PIN97] [TRA00a] [TEX02], et la synthèse par grossissement par flux, réputée dans la littérature pour l'obtention de ce type de germes [HEM03].

I. 3.2. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale utilisée dans ce travail consiste en une thermolyse en milieu aqueux à des températures comprises entre 100 et 300°C d'une solution plus ou moins claire, de pH variable, de différents cations. Selon les conditions, cette thermolyse conduit à l'obtention d'oxydes mixtes plus ou

moins cristallisés et très souvent, après une étape de séchage, complètement déshydroxylés. Les basses températures de synthèse et l'agitation thermique maintenues pendant la synthèse permettent l'obtention de poudres fines, pures, anhydres et désagglomérées. Cet ensemble de propriétés est spécifique à la synthèse hydrothermale. Cette solution est obtenue, soit par dissolution de précurseurs solubles dans l'eau, soit par hydrolyse contrôlée d'organométalliques (alcoolates). Le milieu aqueux est maintenu liquide par la mise sous pression, généralement autogénérée dans l'autoclave fermée. On distingue deux mécanismes principaux de précipitation de l'oxyde : un mécanisme de cristallisation in situ qui résulte d'un effondrement sur lui-même du précurseur oxo-hydroxylé résultant de l'hydrolyse et de la modification du pH, et un mécanisme de dissolution-précipitation résultant d'une dissolution des cations puis de leur précipitation sous forme d'oxyde. A ce mécanisme de dissolution-précipitation peut s'ajouter un mécanisme de mûrissement d'Oswald. Par exemple, dans le cas de BaTiO_3 , il a été montré que celui-ci était légèrement soluble dans le milieu basique hydrothermal [PIN97]. Cette solubilité partielle provoque donc le mûrissement des premières populations. Evidemment, le mécanisme réel résulte souvent d'une combinaison de tous ces mécanismes.

Les faibles températures de cette synthèse ainsi que les concentrations des espèces réactives ($<1 \text{ mol/l}$) ne permettent pas des mécanismes de transport sur de grandes distances. On obtient donc des poudres fines (microniques) mais il devient très difficile d'obtenir des poudres très grossières.

Plusieurs protocoles de synthèses hydrothermales de poudres PZT sont décrits dans la littérature [LEN95], [TRA00a], [TRA00b], [CHO01]. Ils diffèrent essentiellement par le choix des précurseurs, la basicité du milieu et les concentrations en réactifs. Selon les auteurs, la température de palier hydrothermal et la durée de maintien de ce palier sont également modifiées.

Les travaux de LENCKA et RIMAN [LEN95] s'attachent à démontrer le lien existant entre la basicité du milieu, la température de palier du traitement hydrothermal et la concentration du milieu en réactifs. A titre d'exemple, le diagramme théorique établi pour $T=160^\circ\text{C}$ est représenté à la figure I.9. L'axe des abscisses correspond au pH du milieu réactionnel déterminé à 160°C . L'axe des ordonnées correspond au logarithme de la concentration en plomb du mélange réactionnel, celle-ci s'exprime en molarité. Les précurseurs étant introduits en quantité stoechiométrique, cette concentration caractérise la quantité de PZT produite théoriquement par litre de mélange.

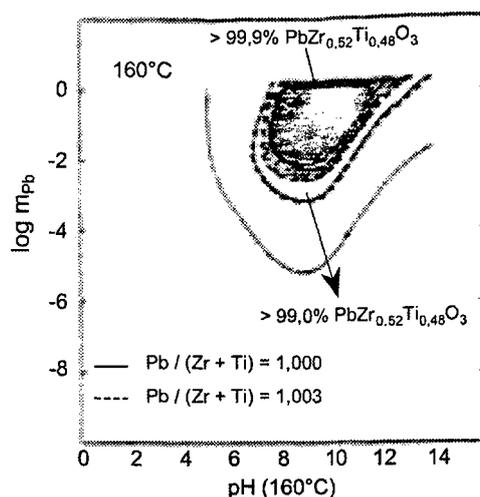


fig. I.9: stabilité du PZT précipité lors d'une synthèse à 160°C, en fonction de la basicité du milieu réactionnel et de sa concentration en réactifs [LEN95]

Ces résultats théoriques sont comparés par ces auteurs aux résultats expérimentaux. Le mélange réactionnel est préparé en deux étapes. Dans un premier temps, un coprécipité homogène à base de titane et de zirconium est obtenu par hydrolyse d'un mélange intime de tétraisopropylate de titane $Ti(PrO)_4$, et de tétrapropylate de zirconium $Zr(PrO)_4$. La poudre amorphe, mise en suspension dans l'eau, est ensuite mélangée avec une solution aqueuse de nitrate ou d'acétate de plomb. La basicité du milieu est ajustée par ajout de KOH. Le mélange final contient, au plus, l'équivalent de 0,1 mole de PZT à produire par litre de mélange. La synthèse des poudres est réalisée dans un autoclave de faible volume (110 ml) et pour une gamme de températures allant de 100 à 220°C.

L'évolution du produit de synthèse en fonction du pH et de la température du milieu réactionnel est représentée à la figure I.10.

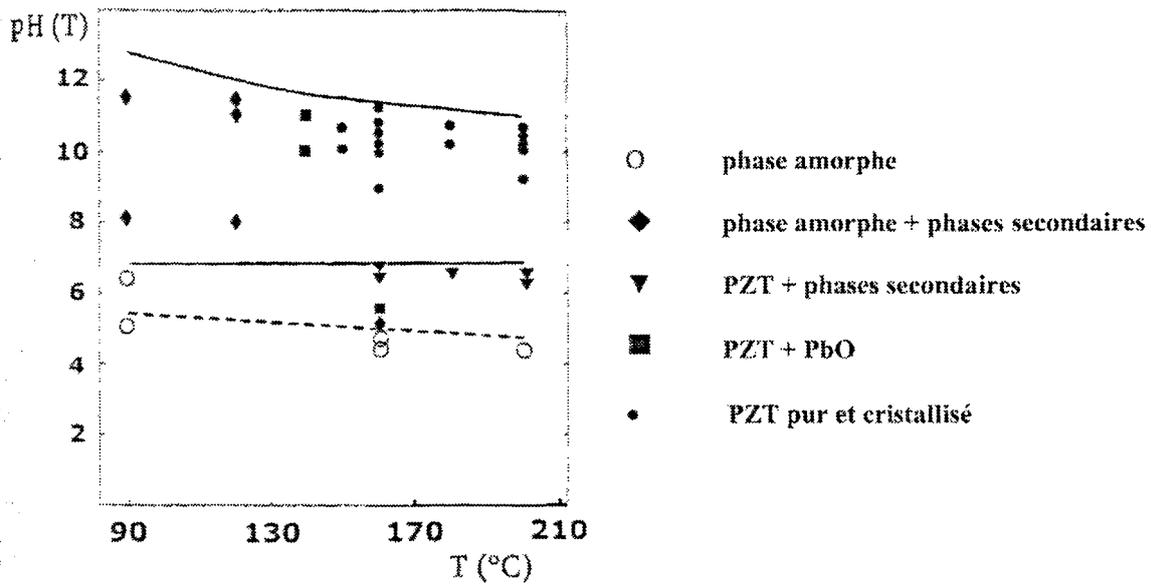


fig. I.10: évolution de la nature chimique des phases précipitées en fonction des conditions hydrothermales (pH du milieu et température de synthèse) [LEN95].

Les poudres ont été synthétisées à partir d'un mélange stoechiométrique de précurseurs tel que $mPb = 0,1 \text{ mol/kg}$ de solvant.

Sur cette figure, l'axe des ordonnées correspond au pH du milieu calculé pour chacune des températures de synthèse reportées sur l'axe des abscisses. La zone délimitée par les lignes pleines correspond au domaine théorique de précipitation hydrothermale du PZT avec un rendement chimique supérieur à 99%.

En augmentant la concentration en réactifs, la précipitation hydrothermale du PZT intervient dans un domaine plus large de basicité.

Dans ses travaux de thèse, M. TRAIANIDIS [TRA00a] a étudié le mécanisme de cristallisation du PZT pour un mélange stoechiométrique en plomb et pour une concentration en KOH de 1 mol.l^{-1} . Dans le cas de la synthèse hydrothermale de poudres PZT, seuls les ions Zr^{4+} et Ti^{4+} participent à la construction du réseau amorphe. Le plomb, qui n'est pas formateur de réseau, se trouve emprisonné et réparti aléatoirement au sein du précipité [SEN95]. La préparation du mélange peut être scindée en deux étapes. Dans un premier temps, il s'agit de coprecipiter une solution claire et homogène à base de titane et de zirconium, puis de redisperser la poudre amorphe dans l'eau. La seconde étape consiste à introduire une solution contenant le précurseur de plomb. La basicité du milieu est ensuite ajustée par ajout d'une base alcaline (généralement KOH ou NaOH).

La suspension aqueuse est introduite en autoclave pour le traitement hydrothermal. La température du milieu est portée à une valeur comprise entre 150 et 374°C et maintenue pendant un certain temps. La pression interne, autogénérée sous l'effet de la température, correspond aux valeurs de l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, soit $0,4 \text{ MPa} \leq P(T) \leq 14 \text{ MPa}$. La formation de la solution solide de PZT et la cristallisation des particules interviennent durant cette étape. Après refroidissement, la poudre est récupérée par filtration, lavée et séchée. La figure I.11 présente le protocole suivi par M. TRAIANIDIS [TRA00a].

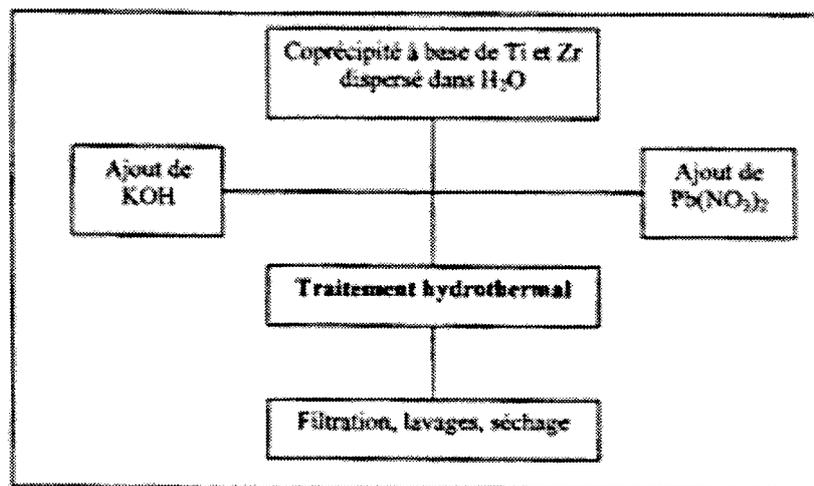


fig. I.11: protocole de synthèse hydrothermale selon M. TRAIANIDIS [TRA00a]

Selon M. TRAIANIDIS [TRA00b], la précipitation des cristaux de PZT se fait en trois étapes :

- 1- le plomb diffuse au sein des particules du coprécipité où il se lie chimiquement
- 2- il y a réarrangement interne du réseau amorphe qui conduit à la germination in situ puis à la croissance des cristallites PZT
- 3- la maturation de la poudre modifie l'aspect des particules par redissolution et reprécipitation locale. La poudre constituée initialement d'agglomérats larges et irréguliers se transforme progressivement en un ensemble de particules cubiques et tabulaires dont certaines sont bien dispersées et d'autres faiblement agglomérées.

Les paramètres de synthèse ont ensuite été optimisés en vue d'obtenir des poudres pures, cristallisées et denses qui soient stoechiométriques en plomb et qui densifient à basse température. La concentration en potasse du mélange de départ et l'excès initial de plomb ont plus particulièrement été étudiés. Selon TRAIANIDIS, l'évolution morphologique des poudres est sensible au paramètre [KOH]

et leur réactivité au frittage dépend principalement de l'excès initial de plomb. Les valeurs optimales de ces paramètres ont été définies comme $[\text{KOH}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ et un excès de plomb initial de 30% molaire.

Dans ces conditions de travail, la synthèse hydrothermale a permis d'obtenir des poudres fines (submicroniques à microniques), parfaitement cristallisées et exemptes de phases secondaires pour des températures nettement inférieures aux autres procédés. L'agitation vigoureuse appliquée au mélange réactionnel ainsi que les faibles températures de traitement conduisent à un état plus faible d'agglomération des poudres. Il n'est ainsi plus nécessaire de désagglomérer les poudres par un traitement au broyeur planétaire.

L'ensemble des travaux réalisés sur PZT montrent que, systématiquement, les poudres sont de morphologie cubique. Dans ces travaux, la composition visée est toujours voisine de la composition morphotrope. On est donc dans des structures pseudo-cubiques, très éloignées des structures des composés extrêmes du diagramme binaire PT ou PZ qui elles présentent de fortes anisotropies cristallographiques. La morphologie cubique observée sur la synthèse de grains de PZT morphotropes résulte donc de la très grande similarité des plans denses de cette composition.

Sur les composés PbTiO_3 (PT), PETERSON [PET99] a montré qu'il était possible de synthétiser des plaquettes par la voie hydrothermale. Une poudre nanométrique d'oxyde de titane est mise en suspension dans une solution de potasse et d'acétate de plomb aqueux. La synthèse hydrothermale est réalisée à des températures comprises entre 120 et 200°C. La poudre PT résultant de ces synthèses est sous la forme de plaquettes, orientées selon les plans (001). L'auteur montre que la variation des différents paramètres de synthèse (pH, temps, température, rapport $[\text{Pb}] / [\text{Ti}]$) influe fortement sur la taille et la morphologie des grains de PT.

Différentes concentrations en KOH allant jusqu'à un rapport X10 ont été testées. Il a été montré que la taille des plaquettes augmentait avec la concentration en potasse. C'est le temps de réaction ainsi que la température qui influent, à la fois sur la taille et sur la morphologie des grains qui passent de plaquettes pour un temps de réaction de 2 heures à 200°C à une morphologie cubique (15 heures à la même température) et à des formes polygonales pour une synthèse de 72 heures. Ceci s'explique par une dissolution-précipitation des plaquettes formées pour des temps de synthèse très longs (à basse température et pour des temps très longs la croissance du PT est très sensible à l'anisotropie de la structure cristalline, la poudre est tabulaire. A haute température et pour des temps plus longs, cette anisotropie n'est plus suffisante pour créer une différence de croissance significative, les grains deviennent cubiques puis polygonaux). Afin de limiter ce phénomène tout en conservant une taille de grains importante, la sursaturation en plomb est augmentée.

La synthèse hydrothermale permet aussi l'obtention de grains aciculaires. Ce phénomène a pu tout d'abord être observé sur la synthèse de PT [CHE92]. Des aiguilles de PT de taille inférieure au micron ont été réalisées grâce à l'ajout de polymères dans la solution de départ. Une solution aqueuse de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) et une solution de butanoate de titane en milieu éthylique sont ajoutées à une solution de potasse dans le réacteur hydrothermal. Les additifs polymériques choisis sont le polyacrylamide (PAA) et l'alcool polyvinylique (PVA). L'étude montre, comme précédemment, que les paramètres pH, rapport Pb/Ti, temps et températures ont une influence prédominante sur la formation et le grossissement des aiguilles au sein du réacteur.

Dans cette étude, l'ajout de PVA, ou de PAA, ou encore d'un mélange des deux organiques est à l'origine de l'apparition d'une phase aciculaire de PT. L'auteur montre qu'en fait, dans le cas d'un des polymères employé seul, seul le PVA peut être à l'origine de la production d'aiguilles. Ce travail met en évidence que la synthèse hydrothermale est un phénomène complexe. La présence de longues chaînes de polymères dans la solution plus ou moins claire peut orienter la cristallisation de la phase oxyde. Cette interaction fine n'est pas expliquée. La phase PT synthétisée est une nouvelle phase (symétrie I4 de paramètres de maille $a=12,358 \text{ \AA}$, $b=14,541 \text{ \AA}$). Elle est métastable et se transforme, aux environs de 605°C en la phase stable. Cette transformation permet de conserver la morphologie en aiguilles. Ces aiguilles sont de l'ordre de quelques microns. Ce phénomène est observable après optimisation des autres paramètres. Une phase aciculaire pure est obtenue pour un milieu avec un pH compris entre 13 et 14 et un rapport Pb/Ti supérieur à 1,3. En ce qui concerne les paramètres temps et température de synthèse, les aiguilles commencent à apparaître à une température de 130°C et la phase aciculaire est totalement précipitée après une heure de synthèse à 170°C . Un temps prolongé de réaction favorise la croissance de ces aiguilles.

Il existe une autre technique de synthèse de PZT, aciculaire cette fois, par synthèse hydrothermale grâce à l'ajout d'un additif organique. En effet, CHO et al [CHO01] ont constaté que le remplacement de KOH par un autre minéralisateur pouvait avoir un impact sur la morphologie de la poudre PZT synthétisée. Pour ce travail, c'est l'hydroxyde de tetramethylammonium pentahydraté (TMAH) qui est utilisé. Cet hydroxyde a été choisi car il ne s'insère pas dans le réseau PZT. C'est une base forte, stable dans les conditions hydrothermales. Une quantité de TMAH est insérée dans le mélange contenant les précurseurs du PZT (acétate de plomb trihydraté, propanoate de zirconium et isopropanoate de titane), au sein du réacteur hydrothermal. Pour une concentration en TMAH de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, la poudre obtenue est uniquement composée de fibres quand la synthèse est réalisée à 150°C pendant 12 heures. Cette méthode permet l'obtention d'aiguilles de taille pouvant atteindre $5 \mu\text{m}$. Une légère modification de ces paramètres entraîne la perte de cette morphologie aciculaire.

I. 3.3. Synthèse par flux

La synthèse par flux permet d'augmenter significativement la température et les concentrations des espèces réactives dans le solvant. On est donc dans les conditions optimales pour favoriser les mécanismes de grossissement et obtenir des grains de plus grande taille.

Le grossissement des poudres pérovskites ABO_3 avec $A=Pb$ par cette méthode s'effectue dans un flux de PbO . Le cation B de ces structures pérovskites peut être du titane, du niobium, du zirconium.

Les oxydes constitutifs du matériau à synthétiser sont mélangés à un large excès en PbO . Ce mélange est porté à une température permettant la fusion du flux, en l'occurrence une température nettement supérieure à la température de fusion de PbO ($\approx 850^\circ C$).

PbO peut alors, pour ce type de synthèse, être considéré comme solvant. Il est à la fois solvant et réactif.

Un refroidissement très lent (de l'ordre de 3 à $10^\circ C$ /heure) comprenant différentes étapes de maintien en température (selon les cas) permet un fort grossissement des germes synthétisés.

Un lavage acide (acide acétique ou nitrique) permet l'extraction des grains hors du flux grâce à la formation d'acétate de plomb soluble dans l'eau. La poudre est alors séparée de l'acétate de plomb en solution par filtration.

Le flux peut être composé uniquement de PbO ou celui-ci peut être additionné de modificateurs de réseaux tels que KF , B_2O_3 , $PbCl_2$, PbF_2 , etc. Ces additifs permettent la diminution des températures de fusion du solvant. Dans le cas du PZT, CLARKE [CLA76] explique qu'un flux choisi dans le système PbO - PbF_2 favorise la précipitation de $PbZrO_3$ alors qu'un flux composé de PbO , KF et PbF_2 favorise l'apparition de $PbTiO_3$.

De nombreux auteurs ont utilisé cette technique afin de produire des semences pérovskites au sein d'un flux de PbO , modifié ou non [CLA76], [SUC90], [LI92], [HAT95], [KAK95], [CHO96], [MUL96], [PAR97], [DON00], [KUM00], [CHE01a], [CHE01b], [PRI01], [FAN02], [ZHA02], [HEM03], [PER06].

Le protocole général de synthèse en flux de PbO est présenté sur la figure I.12:

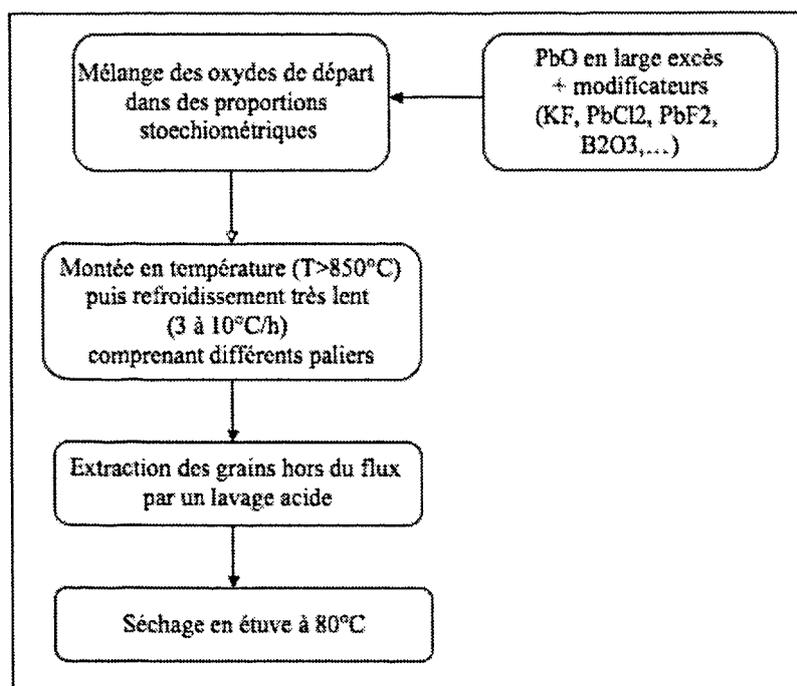


fig. 1.12: protocole de synthèse par la technique du grossissement en flux de PbO

La synthèse par flux de PbO est employée pour la fabrication de grains de PT de grande taille.

SUCHICITAL [SUC90] décrit une procédure de synthèse de plaquettes de PT dans un flux de Pb_3O_4 modifié, composé de Pb_3O_4 , PbF_2 , KF , TiO_2 et KBF_4 . Ce flux possède une bonne solubilité à $900^\circ C$ et l'ajout de KBF_4 permet l'augmentation de la solubilité de TiO_2 à cette température. Le mélange flux- TiO_2 , inséré dans un creuset en platine, est porté à une température de $900^\circ C$ dans un four vertical, sous air. Le flux ainsi fondu et homogénéisé est refroidi jusque $475^\circ C$ ($17^\circ C/h$) et maintenu à cette température pendant 125 heures. Cette étape permet un grossissement optimal des grains de PT formés. La température est ensuite diminuée jusque $300^\circ C$ ($7^\circ C/h$) puis le four est éteint afin de permettre le refroidissement naturel du creuset. La poudre de PT est extraite du flux par lavage à l'acide acétique à chaud. Les plaquettes ont une taille de $4*3*2mm^3$.

D'autres auteurs ([LI92], [KAK95]) ont synthétisé des monocristaux de PT par flux. Le premier travail a été publié en 1992. Un mélange des oxydes PbO (entre 60 et 70% mol) et TiO_2 (entre 30 et 40% mol) est inséré dans un flux modifié de PbO. La nature du flux n'est pas spécifiée. Le flux est chauffé à $1100^\circ C$ pendant 5 heures et refroidi lentement (3 à $5^\circ C/h$) jusque $750^\circ C$. Les cristaux synthétisés sont des plaquettes d'environ $3,5*3,5*2mm^3$ [LI92].

Ces mêmes monocristaux de PT peuvent être synthétisés dans un flux composé de PbO et B_2O_3 [KAK95] par le même protocole. Ce dernier auteur montre que l'ajout d'oxyde de bore dans le flux favorise l'obtention de plaquettes de plus grande taille.

La synthèse de PT en flux pur de PbO ne conduit qu'à une poudre de morphologie cubique [CHO96]. Le mélange contenant la poudre TiO₂ de départ ainsi qu'un excès de PbO est porté à une température de 1150°C pendant 2 heures dans un creuset en platine et sous air, et refroidi lentement jusque 900°C (0,5 à 10°C/h). Le creuset est alors refroidi naturellement. Il semble que les monocristaux sont au moins surmicroniques. Cet article s'attache surtout à une analyse de la structuration en domaine des monocristaux réalisés.

Cette même synthèse par flux est couramment utilisée pour la réalisation de grains de PMN-PT (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃). Le grossissement de ce type de grains s'effectue, soit dans un flux pur de PbO [DON00], [FAN02], [HEM03], soit dans un flux composé de PbO et de B₂O₃ [DON00]. L'ajout d'oxyde de bore dans le flux permet d'obtenir une viscosité favorable au grossissement des espèces et d'augmenter les propriétés de PbO en tant que solvant en favorisant le taux de complexation [DON00]. L'inconvénient de l'insertion d'un tel composé dans le flux est le risque de la diffusion de celui-ci dans la maille de l'oxyde synthétisé. Cependant, aucune preuve expérimentale de cette diffusion n'a été démontrée.

Ces synthèses engendrent des grains de PMN-PT sous forme de plaquettes, avec des tailles allant jusque 8*8*5mm³, selon le rapport PbO/ B₂O₃ (50/0 jusque 49/1 en poids) utilisé, et selon la stoechiométrie de PMN-PT recherchée [DON00].

D'autres oxydes de maille pérovskite du même type tels que PZN-PT (Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃) [MUL96], [PAR97], [KUM00], [CHE01a], [CHE01b], [PRI01], PYN-PT (Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃) [ZHA02] peuvent être fabriqués grâce à cette technique de grossissement en flux de PbO.

Les composés PZN-PT sont synthétisés dans un flux pur de PbO, à des températures comprises entre 1150°C et 1250°C, suivi par un refroidissement lent (1 à 10°C/h) afin de permettre leur grossissement. Pour les composés PYN-PT, ZHANG [ZHA02] préconise un flux composé de Pb₃O₄ avec un léger ajout de baryum. Cet additif présente la propriété de stabiliser la phase pérovskite durant l'étape de grossissement des grains. Le mélange des oxydes de départ et du flux est chauffé à 1200°C et maintenu à cette température pendant 7 heures. Le refroidissement qui suit est opéré à une vitesse comprise entre 1 et 5°C/h jusque 900°C, température de solidification du flux. Le creuset contenant les grains de PYN-PT est alors refroidi librement.

Les grains obtenus après synthèses des composés PZN-PT et PYN-PT sont de grande taille (jusque 3 cm pour le plus grand côté) mais de morphologie irrégulière avec des formes aléatoires.

La synthèse de PZT par la méthode du grossissement par flux de PbO s'avère être beaucoup plus difficile à mettre en œuvre.

Les travaux de CLARKE [CLA76] ont montré que la croissance de cristaux dans un flux de PbO pour le système ternaire PbO-ZrO₂-TiO₂ ne pouvait être observée que pour certaines compositions. Au

cours de cette étude, il a été montré que le grossissement par flux de PbO était parfaitement adapté à la synthèse de pérovskite dans les systèmes binaires PbO-TiO₂ et PbO-ZrO₂, et ce pour toutes les compositions. La figure I.13 présente le diagramme de phase PbO-TiO₂.

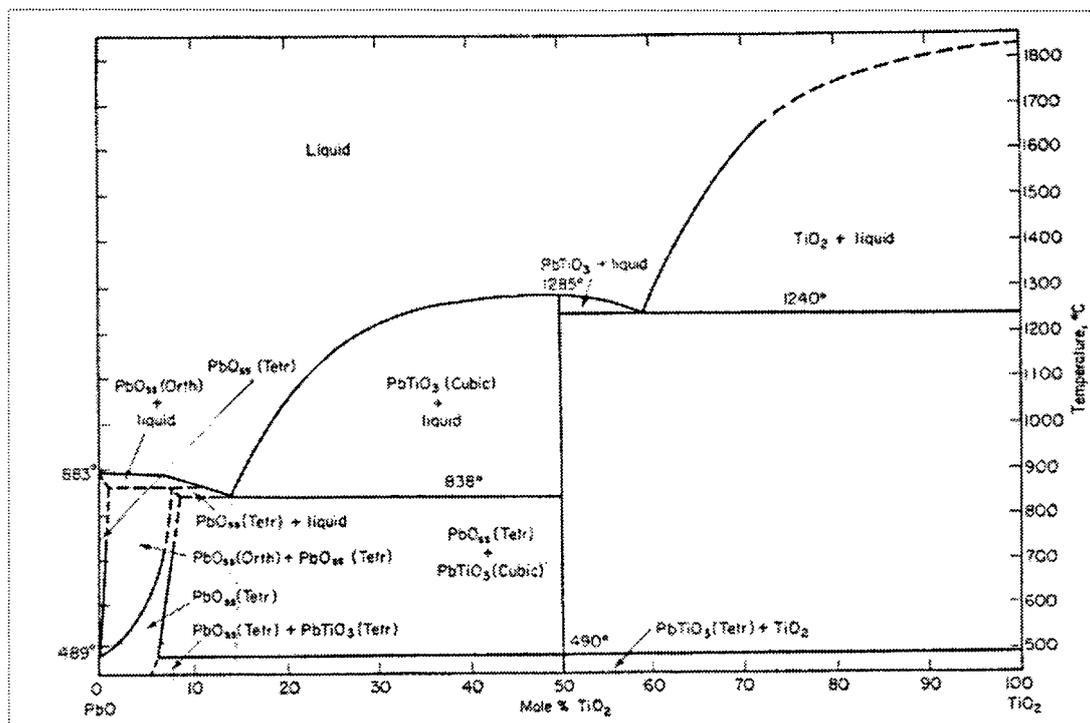


fig. I.13: diagramme de phase du système binaire PbO-TiO₂ [CLA76]

PT est un composé défini. A 1200°C, température de solubilisation des oxydes dans le flux de PbO, la composition du liquide est de 30% mol de TiO₂ et donc 70% mol de PbO. Au cours du refroidissement, le liquide va s'appauvrir en TiO₂ pour produire PT jusqu'à 838°C, température de l'eutectique pour lequel le liquide eutectique résultant, contenant approximativement 15% mol de TiO₂, cristallise sous la forme de PT et d'une solution solide PbO-TiO₂ tétragonale. La quantité de TiO₂ dans cette solution solide est d'environ 8%.

La figure I.14 présente le diagramme de phase PbO-ZrO₂.

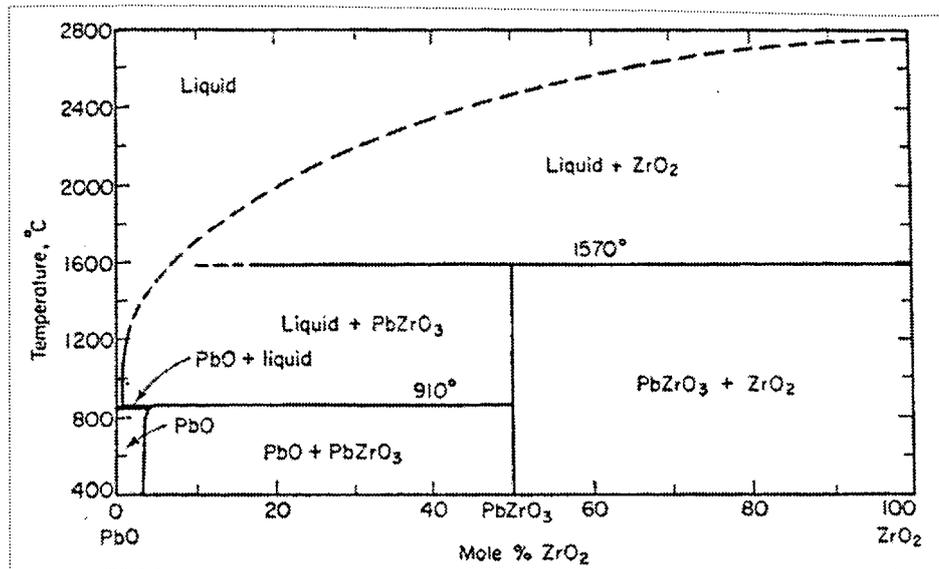


fig. I.14: diagramme de phase du système binaire $PbO-ZrO_2$ [CLA76]

PZ est un composé défini. A $1200^{\circ}C$, en présence de PbO , il est en équilibre avec un liquide qui contient au mieux 2 à 3% mol de ZrO_2 . Le refroidissement provoque la précipitation de PZ et l'appauvrissement très léger du liquide en PbO jusque $850^{\circ}C$, température de cristallisation de PbO .

Ainsi, dès que l'on veut travailler dans le système ternaire, les solubilités différentes du titane et du zirconium ne permettent pas d'obtenir la précipitation seule de PZT avec des rapports Zr/Ti proches de la composition morphotropique. A $1200^{\circ}C$, les phases en équilibre sont donc PZ, PT et un liquide contenant au mieux 30% de TiO_2 et 3 à 4% de ZrO_2 . Il y a donc possibilité de formation d'une première population de germes PZT stoechiométriques. En refroidissant ce liquide, la faible quantité de TiO_2 disponible ne pourra conduire qu'à une précipitation limitée de la phase PZT. Le zirconium en excès précipite sous forme de zircone. Au mieux, CLARKE montre que l'on peut obtenir des composés PZT aux limites du diagramme PT-PZ, soit des phases PT légèrement enrichies en zirconium, soit des phases PZ légèrement enrichies en titane. Pour les compositions intermédiaires, il est obtenu une coprécipitation TiO_2 ou une coprécipitation ZrO_2 . Cette technique ne permet donc pas a priori la précipitation de germes contenant du titane et du zirconium dans les proportions que nous souhaitons.

Cette analyse des deux binaires peut donner une information sur l'allure du diagramme ternaire qui à ce jour n'est pas clairement défini.

CLARKE a travaillé dans ce ternaire. Des essais de grossissement de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ dans un flux pur de PbO ont été réalisés en faisant varier x entre 0 et 1.

La figure I.15 donne la composition des cristaux de PZT obtenus après synthèse en fonction de la composition du mélange initial.

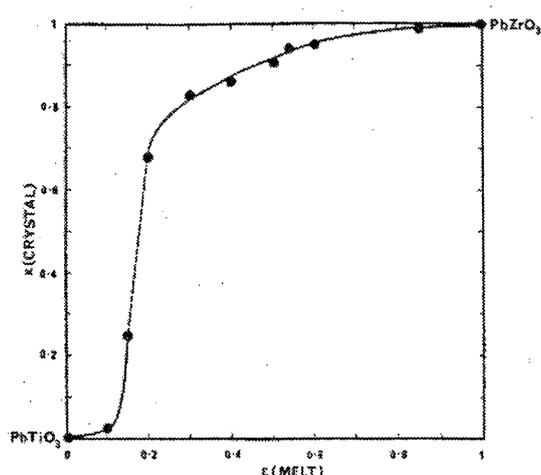


fig. I.15: composition des cristaux de PZT synthétisés en flux pur de PbO pour un mélange des oxydes simples donné [CLA76]

Les points sont l'ensemble des compositions qu'il a pu réaliser sans précipitation de phases secondaires. La composition morphotropique se situe dans la zone en pointillés pour laquelle il n'a pas réussi à synthétiser des compositions de PZT pures.

Des composés PZT de stoechiométrie respectée par rapport aux quantités introduites ont ainsi pu être synthétisés pour des valeurs de x compris entre 0 et 0,25, c'est-à-dire des composés très riches en titane, et entre 0,68 et 1, pour des composés très riches en zirconium.

Il ne lui a pas été possible de synthétiser des poudres PZT proches de la composition morphotropique. Il n'existe donc pas, à ce jour, de protocole expérimental aboutissant à la réalisation de grains de PZT morphotropique par grossissement en flux pur de PbO.

Des essais de synthèse de ces mêmes grains par flux modifié ont été réalisés.

Tout d'abord, HATANAKA [HAT95] a mis en place une procédure de synthèse de monocristaux de PZT par flux modifié. Pour cela, il réalise une étape préliminaire de chamottage des oxydes précurseurs du PZT. Ces matières premières sont mélangées, avec un rapport $X=0,50$, et portées à 900°C pendant 3 heures. La poudre ainsi préélagie est insérée dans un flux contenant PbO, KF et PbCl₂ (2 :1 :2 mol). Une certaine quantité d'oxyde de bore (4% par rapport à PbO) est ajoutée au mélange. Le flux est chauffé à une température de 900°C pendant 1 heure, puis refroidi très lentement (3 à 10°/h).

Les grains de PZT piégés dans le flux solidifié sont extraits par un bain d'acide nitrique. Ils sont opaques, cubiques, avec une taille de 3 mm de côté.

Une analyse par diffraction des rayons X a montré le caractère quadratique des poudres synthétisées. Les grains ont en fait une maille cristalline très proche de celle de PbTiO₃, et le diffractogramme présente une deuxième phase, correctement indexée par les pics de la zircone monoclinique. Cette

présence est confirmée par l'observation microscopique au MEB des surfaces de ces grains qui présentent des inclusions de zircon.

Ces conditions ne permettent donc pas la précipitation et le grossissement de grains de PZT riches en zirconium. Par contre, l'effet des modificateurs est probant : les grains obtenus sont de grande taille et très bien facettés.

Très récemment, une autre étude de synthèse de grains de PZT par grossissement en flux modifié de PbO a été effectuée [PER06]. Pour cela, un mélange des oxydes TiO_2 et ZrO_2 ainsi que $PbCO_3$ dans les conditions morphotropiques est calciné à $900^\circ C$ pendant 2 heures. Le PZT prééagi ainsi obtenu est ajouté à un flux $PbO-KF-PbCl_2$ (2 :1 :2 mol), dans des proportions flux/PZT=60/40 en masse, et à une quantité d'oxyde de bore. Le mélange est chauffé à $1150^\circ C$ ou $1200^\circ C$ pendant 5 ou 10 heures, dans un four vertical sous air. Un refroidissement lent ($10^\circ/h$) est alors opéré jusque $950^\circ C$, suivi par un refroidissement à une vitesse plus rapide ($120^\circ/h$) à l'ambiante.

L'étude montre que l'abaissement de la température de $1200^\circ C$ à $1150^\circ C$ ainsi qu'un maintien plus long de 10 heures provoque la cristallisation de grains de PZT morphotropiques ne contenant pas d'inclusions de zircon.

La composition des phases PZT a été obtenue à partir des diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur ces gros grains. Donc, compte tenu de l'absorption des rayons X, cette analyse est une mesure en surface des grains. Cette étude ne donne pas de certitude sur la composition à cœur.

Pour résumer cette étude bibliographique, dans le tableau I.6 sont présentées par ordre chronologique les principales caractéristiques des synthèses réalisées par flux pur ou modifié de composés oxydes à structure pérovskite.

Référence	Flux	Matériau synthétisé	Remarques
[CLA76]	($PbO+ZrO_2+TiO_2$) + excès de PbO (flux pur)	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ avec $0 \leq x \leq 0,25$ et $0,84 \leq x \leq 1$	Seule la descente lente juque $950^\circ C$ assure le grossissement

[SUC90]	$(\text{Pb}_3\text{O}_4+\text{TiO}_2)$ $+(\text{Pb}_3\text{O}_4+\text{PbF}_2+\text{KF}+\text{KBF}_4)$ (flux modifié)	Plaquettes de PbTiO_3 ($4*3*2\text{mm}^3$)	Palier de grossissement à 475°C , température supérieure à la celle de fusion du flux modifié (125 heures !)
[LI92]	Flux modifié non connu	Plaquettes de PbTiO_3 ($3,5*3,5*2\text{mm}^3$)	Pas de palier mais une descente lente qui permet d'obtenir des grains de taille comparable
[HAT95]	PZT préragie (chamottage de PbO , TiO_2 , ZrO_2) $+\text{PbO}+\text{KF}+\text{PbCl}_2$ $+\text{B}_2\text{O}_3$ (flux modifié)	Cubes de PZT contenant des inclusions de zircon (3mm de côté)	Pas de palier, la vitesse lente permet le grossissement Un des rares auteurs à essayer de faire du PZT Température de diffusion des oxydes de 900°C seulement : d'où

			viennent les inclusions de zircon ?
[KAK95]	(PbO+TiO ₂) + (PbO+B ₂ O ₃) (flux modifié)	Plaquettes de PbTiO ₃ (3*4*6mm ³)	Le changement de vitesse de refroidissement est-il significatif ?
[CHO96]	(PbO+TiO ₂) + PbO (flux pur)	Cubes de PbTiO ₃	Pas de palier de grossissement à 900°C, la réaction est-elle terminée ?
[MUL96]	40% mol (PbO+TiO ₂ +ZnO+Nb ₂ O ₅) +60% mol (PbO ou Pb ₃ O ₄) (flux pur)	Grains de PZN-PT de morphologie irrégulière (jusque 6 mm)	Même remarque que [CHO96]
[PAR97]	40% mol (Pb ₃ O ₄ +ZnO+Nb ₂ O ₅) +60% mol Pb ₃ O ₄ (flux pur)	Cristaux de PZN (jusque 1 cm)	Même remarque que [CHO96]

[DON00]	<p>(PbO+MgO+Nb₂O₅+TiO₂) + (PbO ou Pb₂O₃+B₂O₃) (flux pur)</p>	<p>Plaquettes de PMN-PT (jusque 8*8*5 mm³)</p>	<p>Les nombreux changements de vitesse sont-ils vraiment utiles ?</p>
[KUM00]	<p>45% mol (PbO+ZnO+ Nb₂O₅+TiO₂) + 55% mol PbO (flux pur)</p>	<p>Cristaux de morphologie irrégulière de PZN-PT (3*2,5*2 cm³ en moyenne)</p>	<p>Pourquoi augmenter encore la température de dissolution ([MUL96]) ?</p>
[CHE01b]	<p>50% masse (PbO+ZnO+ Nb₂O₅+TiO₂) + 50% masse PbO (flux pur)</p>	<p>Cristaux de PZN-PT (morphologie non précisée) (2*1,5*1 cm³)</p>	<p>Pas de palier à 950°C Un cycle plus</p>

			rapide, avec une température de dissolution plus faible, qui conduit à des grains de plus grande taille ?
[PRI01]	60% mol (PbO+ZnO+Nb ₂ O ₅ +MnO ₂) + 40% mol PbO (flux pur)	Cristaux de PZN dopés au Mn (morphologie non précisée) (1,5*1*1 cm ³)	Pas de palier à 900°C
[FAN02]	60% mol (PbO+MgO+Nb ₂ O ₅ +TiO ₂) + 40% mol PbO (flux pur)	Cubes de PMN-PT (≈ 40 μm de côté)	Un cycle très compliqué, difficilement justifiable
[ZHA02]	(Pb ₃ O ₄ +Yb ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +TiO ₂) + (PbO + baryum) (flux modifié)	Cristaux de PYN-PT de morphologie irrégulière (taille de 2 à 6 mm)	Pas de palier à 900°C

[HEM03]	<p>45% mol ($\text{PbO}+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Mg}(\text{OH})_2$ +TiO_2) 55% mol PbO (flux pur)</p>	<p>Cubes de PMN-PT (50 μm)</p>	<p>Pas d'information sur le cycle</p>
[PER06]	<p>40% masse PZT préréagi (chamottage de $\text{PbCO}_3+\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ à 900°C pendant 2 heures) + 60% masse ($\text{PbO}+\text{KF}+\text{PbCl}_2+\text{B}_2\text{O}_3$) (flux modifié)</p>	<p>Plaquettes de PZT (1*0,5*1 mm³)</p>	<p>Pourquoi s'arrêter à 950°C avec un flux modifié ?</p>

tab. I.6: synthèses de poudres pérovskites par la méthode du grossissement en flux de PbO extraites de la littérature

I. 4. Conclusion sur les synthèses par voie hydrothermale et par flux

La synthèse hydrothermale permet la mise en place de conditions correctes pour produire des poudres fines, désagglomérées et cristallisées.

L'étude bibliographique nous a montré qu'il était possible de définir des conditions permettant l'obtention de poudres pures stoechiométriques, en particulier dans la phase morphotropique.

Dans ces conditions hydrothermales, PZT est parfaitement insoluble, il n'y a donc pas de grossissement supplémentaire par dissolution-précipitation de PZT lors de la synthèse.

Pour les compositions morphotropiques, dans ces conditions hydrothermales, il n'y a pas de différences de croissance entre les faces de la maille. Les grains développent une morphologie cubique. Des températures plus hautes ainsi que des concentrations plus importantes en réactifs ne suffisent pas pour permettre l'obtention de grains très gros qui constituent l'objectif de cette thèse.

Il existe cependant des moyens de détourner cette limitation pour produire des grains de plus grande taille (au maximum 20 μ m), à morphologie contrôlée, par synthèse hydrothermale. Pour cela, deux voies s'offrent à nous:

- le développement de dendrites grâce à une nucléation secondaire provoquée par l'exagération des paramètres de synthèse
- la croissance d'aiguilles grâce à l'ajout d'un polymère dans le milieu réactif : le PVA.

En ce qui concerne la synthèse par flux, de nombreux auteurs ont tenté, depuis 30 ans, de produire des grains très gros.

Pour ces structures pérovskites au plomb, le flux est systématiquement du PbO porté à haute température.

La plupart des études tentent d'optimiser, de façon plus ou moins empirique, les cycles thermiques et la composition du flux par ajout de modificateurs. Il est relativement facile de trouver des conditions opératoires permettant la synthèse de pérovskites binaires (PT). Pour les ternaires, il est aussi relativement facile de synthétiser toute la famille des relaxeurs (PMN, PYN, PZN, etc). On comprend alors pourquoi cette technologie a été utilisée pour la réalisation de céramiques texturées telles que PMN-PT, PYN-PT, PZN-PT.

Dans le cas du PZT, il s'avère extrêmement difficile d'associer, dans la même structure, le zirconium et le titane, avec des rapports molaires proches de 0,50.

CLARKE l'a bien pressenti dès 1976. L'ajout de modificateurs au flux de PbO permet certes d'augmenter la taille des grains mais conduit encore à la précipitation de PZT non homogène dès que l'on cherche à approcher la composition morphotropique.

Seuls les derniers travaux de PEREZ laissent penser qu'il est possible d'obtenir ce genre de matériau sans phase parasite. Cependant, sa publication reste imprécise et ses résultats devront être confirmés.

La modification des flux par des ajouts spécifiques est souvent réalisée de façon empirique sans connaître l'influence de chacun des composants. Il y a, dans la littérature, un réel manque de connaissances sur l'influence de ces ajouts, connaissances nécessaires pour une meilleure appréhension et optimisation de ce procédé de synthèse.

Au cours de ce travail de thèse, nous allons investiguer successivement les 3 voies de synthèse possibles pour réaliser les grains nécessaires à l'obtention d'une texturation :

- la synthèse hydrothermale de dendrites
- la croissance aciculaire par la même technique
- la synthèse par flux de PbO, pur ou modifié.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. 1. Réalisation des céramiques PZT

Le protocole de synthèse des céramiques PZT réalisées au cours de cette thèse est présenté sur la figure II.1.

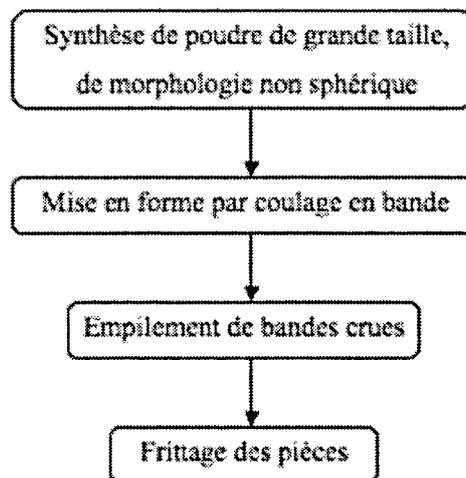


fig. II.1: protocole général de fabrication des céramiques PZT

La synthèse des poudres a été effectuée par synthèse hydrothermale ou par synthèse en flux de PbO. Ces méthodes sont décrites respectivement aux chapitres III et IV.

Les poudres synthétisées ont été mises en forme par coulage en bande. Cette technique passe par la réalisation d'une barbotine contenant la poudre en suspension dans une phase organique. Cette suspension est alors coulée sur un banc de type Doctor Blade, à une vitesse de 1m/min dans un sabot à double couteau. Les couteaux permettent d'obtenir une épaisseur homogène sur toute la bande (fig. II.2).

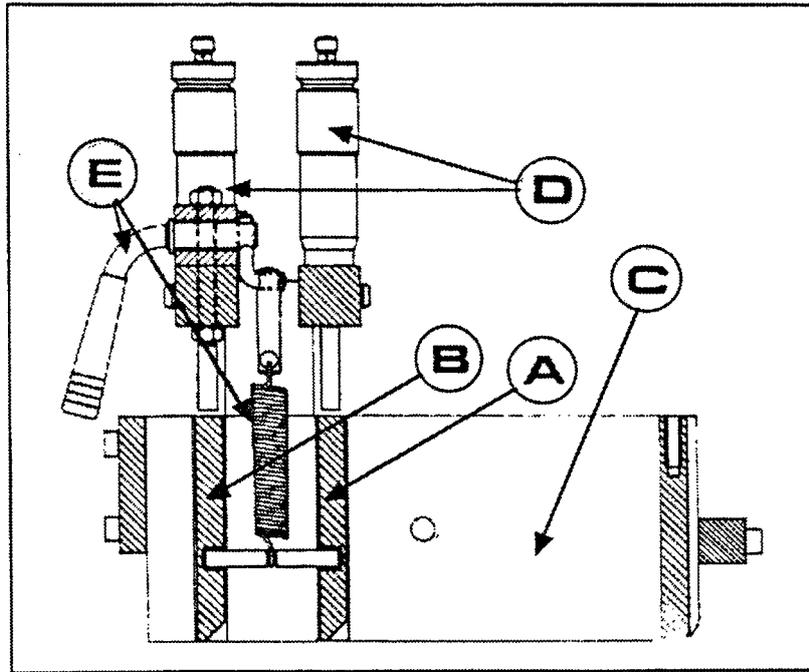


fig. II.2: sabot de coulage en bande à double couteau

A : premier couteau, B : second couteau, C : réservoir de coulage, D : micromètre, E : vis de réglage

La barbotine est entraînée sur un support de Mylar®. Le Mylar® est un PET (polyéthylène téréphthalate). L'utilisation de ce type de matériau comme support pour le coulage en bande permet de faciliter le décollement de la bande.

L'étape la plus importante de ce procédé est l'optimisation de la composition de la barbotine de coulage. La technique du coulage en bande a été largement étudiée au laboratoire [LAU91], [DES96], [LEF99]. Ces travaux nous ont permis de définir une formulation de barbotine en milieu organique adaptée à nos poudres:

- 78% en poids de matière sèche (ici, constituée par notre poudre PZT)
- 0,7% de dispersant (ester phosphorique)
- 1,9% de solvant (MEK-ethanol 33/66 molaire)
- 4,5% de liant (dibutyl-phtalate)
- 4,5% de plastifiant (polyvinyl butyral).

Les quantités des additifs ajoutés à la poudre sont exprimées en pourcentages massiques par rapport au taux de matière sèche.

Le protocole de réalisation de la barbotine de coulage est le suivant :

- insertion des dispersant et solvant avec la poudre PZT dans une jarre en alumine, puis des billes de broyage (6 billes de zircone)

- mélange au broyeur planétaire pendant 90 minutes à une vitesse de 180 tours/min (étape de dispersion de la poudre dans le milieu organique)
- ajout des liant et plastifiant
- mélange au broyeur planétaire pendant 2 heures à une vitesse de 180 tours/min.

Après extraction des billes de mélange hors du milieu, la barbotine ainsi réalisée peut être coulée.

Afin de laminer le plus possible les bandes et de permettre leur texturation à cru, les couteaux sont réglés de façon à couler des bandes très fines. Le premier couteau, qui effectue un premier laminage, est positionné de façon à laisser passer une épaisseur de 600 μ m. Le second couteau laisse passer une épaisseur de bande de 200 μ m.

Après évaporation des solvants, la bande obtenue a une épaisseur de 80 μ m.

L'étape de frittage de la céramique a été réalisée en four sous air (frittage naturel), par pressage à chaud (frittage sous charge) ou par frittage SPS. Un déliantage à 400°C pendant une heure (vitesse de montée et de descente de 50°/h) est mis en place afin d'éliminer les composés organiques présents dans les bandes de PZT.

Les différents frittages naturels ont été effectués pour une gamme de températures comprise entre 900 et 1300°C, avec des temps de palier allant de 4 à 6 heures.

Les frittages sous charge (sous air) ont été réalisés au CRIBC de Mons (Belgique). Des empilements de disques de bandes crues de PZT de morphologie cubique de 15mm de diamètre et de 5mm d'épaisseur ont été densifiés par cette technique.

Les conditions mises en place pour ce type de frittage sont les suivantes :

- montée en température à 400°C (100°/h)
- déliantage pendant 1 heure
- montée en température à 1050°C
- maintien à cette température pendant 2 heures
- refroidissement à température ambiante (100°/h).

La mise sous charge uniaxiale est réalisée par l'intermédiaire de deux pistons en alumine. Un intissé en silicate d'alumine est interposé entre le piston et la pièce à densifier de façon à éviter tout collage intempestif. La pression est appliquée après le déliantage afin de ne pas imposer de contraintes à l'échantillon pendant l'évaporation des additifs organiques.

Un essai de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) a été réalisé au CIRIMAT de Toulouse (PNF2). Ce type de frittage consiste à imposer à la fois une pression uniaxiale et un courant pulsé sur un compact de poudre. Le montage est donné à la figure II.3.

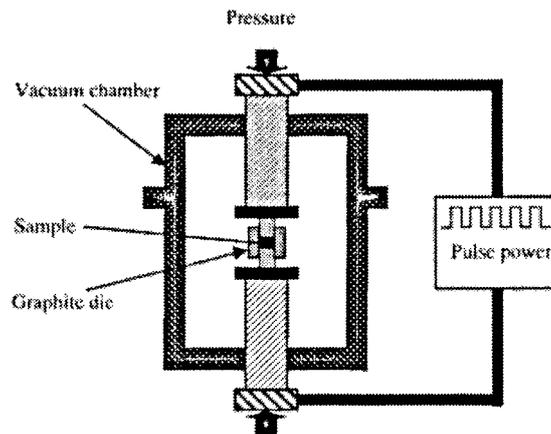


fig. II.3: montage réalisé pour le frittage SPS

L'appareillage est principalement constitué d'une presse uniaxiale. L'échantillon est placé dans un moule en graphite et l'ensemble est inséré dans une enceinte sous vide de façon à éviter toute atmosphère oxydante. Le courant est imposé à l'échantillon par l'intermédiaire des pistons. Il est proposé qu'un fort courant pulsé appliqué aux électrodes engendre des décharges électriques microscopiques entre les particules, ce qui provoque un plasma. Le phénomène d'assistance au frittage est beaucoup plus complexe, en particulier la contribution du moule en graphite à la génération de chaleur qui est souvent non négligeable.

L'essai de frittage par cette technique a été réalisé dans les conditions suivantes :

- déliantage d'un empilement de disques de 8 mm de bandes de PZT en four sous air puis refroidissement
- montée en température à 1100°C (10 min)
- maintien à cette température pendant 5 minutes
- refroidissement en 5 minutes.

II. 2. Caractérisations des poudres

II. 2.1. Microscopie électronique à balayage et analyse X-EDS

II. 2.1.1. microscopie électronique à balayage

Les observations des poudres ont été effectuées grâce à un microscope électronique à balayage HITACHI S-3500N. Une tension d'accélération de 30 kV est imposée. Les poudres sont

préalablement dispersées par ultrasons dans l'eau distillée. Une goutte, prélevée dans cette dispersion, est déposée sur le porte-échantillon recouvert de papier graphite. Le séchage complet est alors réalisé en étuve à 80°C pendant 30 minutes. L'échantillon est ensuite métallisé par dépôt d'une pellicule d'or.

II. 2.1.2. analyse X-EDS

II. 2.1.2.1. Appareillage

Les analyses chimiques de ces mêmes poudres ont été réalisées par X-EDS à l'aide d'un détecteur au silicium dopé au lithium et refroidi à l'azote liquide.

II. 2.1.2.2. Protocole d'analyse

La technique permet d'obtenir un spectre contenant les pics de tous les éléments présents ainsi qu'une analyse quantitative de l'échantillon observé. Pour cela, un protocole de détermination des quantités relatives en Pb, Zr et Ti dans nos poudres a été optimisé avec un échantillon standard. Lors de travaux antérieurs (thèse de N.TEXIER [TEX02]), un compact de poudre PZT, mis en résine et poli, a été réalisé et sa composition chimique, en particulier le rapport :

$$X = \frac{Zr}{Zr + Ti},$$

a été étudiée par analyse fluorescence X.

Les résultats obtenus sur cet échantillon ont pu être comparés à ceux obtenus par différentes approches analytiques en EDS. Nous avons alors pu mettre au point un protocole d'analyse quantitative permettant d'approcher le plus possible les résultats obtenus en fluorescence X :

- ✓ Echantillon analysé sans métallisation
- ✓ Tension appliquée de 30 kV
- ✓ Vide partiel dans la chambre du MEB (50 Pa)
- ✓ Utilisation du diaphragme n°3
- ✓ Comptage de 1500 coups/s pendant 100 secondes
- ✓ Traitement du spectre par filtre sans standards
- ✓ Analyse quantitative avec correction ZAF
- ✓ Quantification des éléments sous leur forme oxyde (PbO, ZrO₂, TiO₂).

Le spectre obtenu contient les éléments présents et leurs différentes raies d'émission. Des raies particulières, distinctes les unes des autres, sont sélectionnées pour l'analyse quantitative (tableau II.1).

Elément	Pb	Zr	Ti
Raie considérée	L _{α1} (10,3 à 10,8 keV)	K _{α1} (15,5 à 16 keV)	K _α (4,4 à 4,6 keV)

tab. II.1: raies utilisées pour l'analyse X-EDS

Dans certains cas, des cartographies ont été réalisées afin de montrer l'homogénéité chimique des poudres étudiées.

Ce protocole de mesure permet de s'assurer d'une façon répétable une valeur X à $\pm 8\%$.

II. 2.2 Diffraction des rayons X

II. 2.2.1. diffractogramme de poudres

La caractérisation des poudres par diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre RIGAKU Miniflex, par pas de 0,02 degré, sur un intervalle θ - 2θ de 20° à 80° , et avec un temps de comptage de 1 seconde par pas.

Cette technique permet d'identifier la ou les phases majoritaires présentes dans la poudre et de montrer la cristallisation du PZT après synthèse.

D'une manière évidente, l'analyse du diagramme de diffraction rX ne permet pas de mettre en évidence la pureté absolue du PZT. Les limites de cette technique dépendent du pouvoir d'absorption des éléments lourds constitutifs du composé, de la proportion et de la cristallinité de la phase secondaire contenue dans la poudre. L'observation de pics parasites implique également qu'ils soient suffisamment distincts des pics caractéristiques du PZT.

Cette même technique nous a permis de mettre en évidence les orientations préférentielles des poudres grâce à la mesure des rapports d'intensités entre deux pics cristallographiques d'un doublet. En effet, dans le cas d'une texturation cristallographique, on observe des inversions de hauteurs de pics allant même jusqu'à la disparition de certains pics et des modifications dans les rapports d'intensités pour des pics d'un même doublet.

Des analyses Rietveld ont été réalisées, sur des poudres et sur des céramiques, au laboratoire CRISMAT de l'Université de Caen. Elles ont permis de réaliser une quantification fine sur les différentes phases présentes dans les matériaux synthétisés.

II. 2.2.2. figures de pôles

Des figures de pôles ont été effectuées sur les échantillons orientés à l'aide d'un goniomètre 4 cercles. Le goniomètre possède deux angles d'Euler supplémentaires (χ et ϕ) par rapport à une géométrie θ - 2θ . Cela permet de ramener la normale d'une famille de plans cristallins parallèles au vecteur de

diffraction. Les quatre angles sont donc ω (ou θ), 2θ , χ et ϕ . Il y a diffraction quand les plans cristallins sont perpendiculaires au vecteur de diffraction et quand l'angle 2θ satisfait la loi de Bragg.

On choisit dans un premier temps la famille de plans cristallins dont on souhaite déterminer la figure de pôles en fixant l'angle de Bragg correspondant (angles θ et 2θ). Puis, on tourne l'échantillon selon les angles d'Euler χ et ϕ de manière à amener toutes les directions en réflexions le long du vecteur de diffraction (méthode de Schulz). Une figure de pôle est équivalente à une projection stéréographique.

La figure II.4 décrit le principe de la mesure.

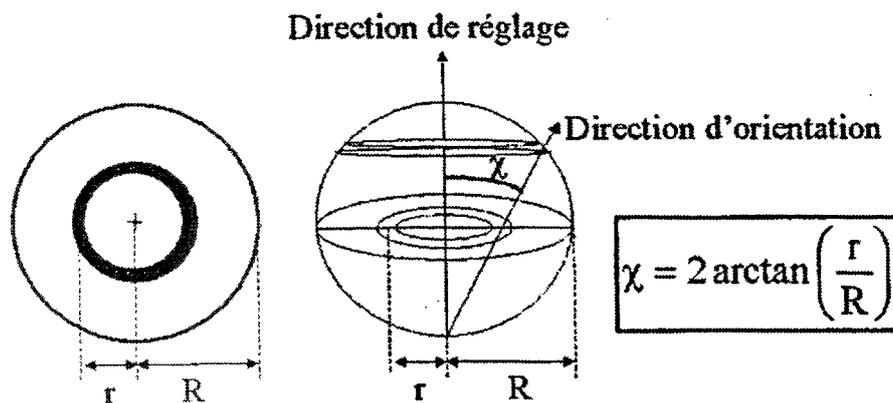


fig. II.4: description d'une figure de pôles

La direction d'orientation est définie par la texture des céramiques. La direction de réglage correspond à l'angle de Bragg de la famille de plans cristallins dont on cherche à déterminer la figure de pôle. Cette direction forme un angle χ avec la direction d'orientation.

Dans le cas d'une texture suivant les trois dimensions de l'espace, la direction d'orientation et la sphère de projection auront un nombre fini d'intersections dépendant de la symétrie cristalline. Pour une texture suivant une seule direction, l'intersection formera un anneau. Ces intersections sont projetées sur le plan équatorial de la sphère. Pour ce faire, des lignes rejoignant le pôle sud de la sphère et les points définis précédemment sont tracés. Les intersections de ces lignes avec le plan de projection localisent les points sur la projection stéréographique (c'est-à-dire le plan équatorial). Dans le cas d'une texture suivant une direction, un anneau est obtenu sur la projection stéréographique. Un exemple est présenté à la figure II.4 (schéma de gauche). On parle alors de texture en fibres.

En mesurant la position du centre de l'anneau, il est possible de remonter à l'angle χ d'après la formule suivante :

$$\chi = 2 \arctan\left(\frac{r}{R}\right)$$

avec

χ : l'angle entre la famille de plans cristallins du réglage en 2θ et celle de la texture

r : la position du centre de l'anneau de texture

R : la distance entre l'origine et l'extrémité de la figure de pôles.

Ces techniques de diffraction des rayons X ont été utilisées aussi bien sur les poudres que sur les céramiques. Les conditions utilisées restent les mêmes pour les deux types de matériaux.

II. 2.3 Granulométrie

Pour les poudres présentant une morphologie anisotrope, les mesures de distribution granulométrique ont été réalisées par comptage et calculs statistiques sur différentes micrographies obtenues au MEB. Les comptages ont été réalisés sur 50 grains par poudre.

II. 2.3.1. granulométrie laser

Pour la plupart des autres poudres fines, les mesures ont été effectuées avec un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000.

Les mesures sont effectuées en voie liquide. La poudre est mise en suspension dans 800 ml d'eau distillée et est dispersée par ultrasons. Le liquide circule en milieu fermé, la suspension est donc régulièrement dispersée par ultrasons, ce qui évite la formation et la prise en compte d'agglomérats.

L'indice de réfraction pour ces mesures est pris à 2,4, indice caractéristique d'une poudre PZT.

II. 2.3.2. granulométrie optique

La technique est une combinaison d'un scanner à haute résolution, 4000 dpi, et d'un système entièrement automatisé d'analyse d'images. Elle permet de mesurer la taille des grains et donc la répartition granulométrique de la poudre, mais également de donner des critères de morphologie des grains.

La poudre est déposée sur la vitre du scanner par chute gravitaire. Ensuite une image bidimensionnelle par transparence de la population de poudre est réalisée. Chaque pixel représente une taille de $6\mu\text{m}$, ce qui permet au système de mesurer la taille des particules. La gamme de mesure de diamètre du PowderShape, développé par l'IST – Innovative Sintering Technologies Ltd, s'étend entre $30\mu\text{m}$ et $50000\mu\text{m}$.

II. 2.4. Masse volumique et surface spécifique

La masse volumique des poudres est mesurée par pycnométrie hélium. L'appareil utilisé est un ultrapycnomètre 1000 de chez QUANTACHROME. Avant la mesure, les poudres sont placées à l'étuve à 120°C pendant 4 heures. L'appareil fonctionne avec un flux d'hélium. Le volume de la poudre placé dans la cellule est déduit par l'appareil par mesure du volume d'hélium pouvant être inséré dans la cellule contenant la poudre. Le logiciel calcule la masse volumique moyenne de la poudre sur 10 mesures avec une déviation maximale de 0,010%.

La surface spécifique des poudres a été mesurée par une méthode d'adsorption. L'appareil utilisé est un MICROROMETRICS FLOWSORB II fonctionnant grâce à un mélange gazeux à 21% en N₂ et 79% en He.

Les mesures sont réalisées à l'adsorption (cellule trempée dans l'azote liquide) et à la désorption (à température ambiante). Seul le résultat de la désorption est pris en compte.

La valeur de la surface est calculée comme la moyenne de 3 mesures.

II. 2.5. Analyse ThermoGravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance SETARAM TG-DTA92. Ces analyses ont été effectuées en nacelles de platine sous flux d'air sec jusque 600 °C, avec une vitesse de montée de 3 °C/min sans palier thermique. Ces enregistrements ont été corrigés de la poussée d'Archimède par soustraction d'un enregistrement à vide réalisé dans les mêmes conditions.

II. 2.6. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN¹H)

Les spectres ¹H RMN 1D des précurseurs mixtes de titane et zirconium ont été enregistrés à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, à l'aide d'un appareil Brücker AC-300 muni d'une sonde liquide type QNP inverse Z-GRAD 5mm 300MHz (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F). Pour chaque échantillon à étudier, le nombre de scans (NS) nécessaire pour obtenir le meilleur enregistrement des signaux est de 1024. Le chloroforme deutérié (CDCl₃) est le solvant retenu pour la préparation des échantillons (0,4g/cm³).

II. 3. Caractérisations des céramiques

II. 3.1. Dilatométrie

Les mesures de dilatométrie ont été effectuées avec un dilatomètre horizontal non différentiel ADAMEL-LHOMERGY DI24 dont la gamme de température d'utilisation se situe entre 20°C et 1600°C.

L'échantillon est un compact de forme parallélépipédique réalisé par pressage isostatique à 3500 bars pendant 3 minutes, et poli à une dimension d'environ 9*6*6mm³. Les mesures se font en atmosphère protégée en plomb, les échantillons sont recouverts par une poudre d'enrobage PZT.

Après enregistrement informatique de la courbe de retrait linéaire apparent Δl , deux corrections sont effectuées :

- 1) conversion en retrait linéaire relatif $\Delta l/l_0$, où l_0 est la longueur initiale de l'échantillon
- 2) correction de la dilatation du porte-échantillon pour obtenir $\Delta l/l_0$ réel de l'échantillon.

Compte tenu de la qualité moyenne du montage, le retrait mesuré est entaché d'une erreur assez importante (au moins de quelques pourcents). Par contre, la calibration en température permet de mettre en place des mesures à $\pm 5^\circ\text{C}$. Dans l'analyse des données relatives à cette mesure, nous nous attacherons à l'allure des courbes et plus particulièrement aux positionnements en température des accidents de retrait. Ces positionnements sont reproductibles.

II. 3.2. Masse volumique

La pesée hydrostatique dans l'eau a été utilisée pour déterminer la masse volumique apparente des céramiques.

La masse sèche m_s est déterminée par pesée après dégazage en étuve à 120°C pendant 24 heures.

Les masses volumiques sont exprimées en pourcentage de la masse volumique théorique (8g/cm³). L'erreur sur le résultat est estimée par l'écart type sur la série de mesures.

II. 3.3. Microstructure

Les observations des céramiques sont réalisées sur des fractures attaquées dans de l'acide hexafluorosilicique à 1% pendant 30 secondes. Les échantillons sont métallisés avant observation. L'observation microscopique des microstructures des céramiques permet de caractériser la porosité du matériau et de confirmer le résultat de taux de densification obtenu par pesée hydrostatique.

II. 4. Caractérisations électriques

II. 4.1. Préparation des échantillons

II. 4.1.1. Pastilles de PZT réalisées en flux pur de PbO

À l'issue du frittage sous charge, les pastilles sont polies afin de les débarrasser de l'excédent en silicate d'alumine d'enrobage utilisé pour la protection de l'échantillon durant le frittage. Les pastilles obtenues ont un diamètre approchant 15 mm avec une épaisseur d'environ 800 μm .

Les pastilles sont métallisées par sérigraphie d'une laque d'argent (DEGUSSA, référence ES 7115). Cette métallisation est cuite à 650°C pendant 3 minutes.

II. 4.1.2. Composites résine/grains de PZT réalisés en flux modifié de PbO

Après un polissage permettant l'élimination de l'excédent de résine et ainsi d'atteindre la surface des grains de PZT, la pastille d'environ 1 mm d'épaisseur est nettoyée aux ultrasons dans l'eau distillée pendant 15 minutes.

Dans ce cas de figure, il est impossible d'opérer une cuisson à 650°C sur ce composite à matrice polymérique pour l'application de la laque d'argent utilisée précédemment. Les grains de PZT sont donc métallisés par une laque d'argent à froid (DEGUSSA). La laque est appliquée au pinceau, seuls les grains de PZT sont recouverts.

La métallisation est séchée à l'étuve à 120°C pendant 10 minutes.

II. 4.2. Polarisation des échantillons

Les céramiques réalisées sont polarisées sous champ électrique grâce à un générateur de tension (DEL RLPS Series). Ce générateur est couplé à une platine métallique servant d'électrode négative plongée

dans un bain d'huile. Les échantillons sont plongés dans l'huile et maintenus par la platine sur une de leur face, et par l'électrode positive sur l'autre face. L'utilisation d'un bain d'huile permet d'éviter le phénomène d'arcs électriques provoqué par le passage d'un courant dans l'air.

Afin d'augmenter la mobilité des parois de domaines, des essais de polarisation à chaud (80°C) ont été réalisés mais n'ont pas donné de meilleurs résultats quant à la valeur de la constante piézoélectrique pour nos matériaux. Aussi, toutes les polarisations des céramiques PZT synthétisées au cours de cette thèse ont été effectuées dans un bain d'huile à température ambiante.

La tétragonalité de la PZT employée pour la réalisation des céramiques à caractériser est à l'origine des difficultés rencontrées pour la polarisation des échantillons.

Afin de pallier ce problème, les échantillons sont polarisés de manière progressive. Les tensions sont appliquées de façon croissante, de 2 à 16 kV, et maintenues pendant une heure pour chaque tension appliquée.

II. 4.3. Mesure de la constante piézoélectrique d_{33}

La constante piézoélectrique est mesurée grâce à un piézomètre (Piezotest PM200 de chez PIEZOMETER System).

Les échantillons, après chaque palier de tension appliquée, sont retirés du bain d'huile associé au générateur de tension et essuyés avec du papier absorbant.

Une pastille est positionnée entre les deux électrodes du piézomètre, celles-ci sont rapprochées afin qu'elles soient en contact avec l'échantillon. L'appareil renvoie alors le résultat de la mesure de la constante piézoélectrique pour une fréquence de vibration de 110 Hz.

10 mesures de constante piézoélectrique sont effectuées sur chaque échantillon de PZT.

CHAPITRE III

SYNTHESE HYDROTHERMALE

III. 1. Introduction

La synthèse hydrothermale de poudres pérovskites (PT, PZT, BaTiO₃...) est basée sur une thermolyse aqueuse de réactifs organométalliques plus ou moins hydrolysés. Généralement la température de thermolyse est supérieure à 100°C, ce qui nécessite de travailler en autoclave de façon à maintenir le milieu aqueux dans son état liquide. L'utilisation d'alcoolates de titane et de zirconium a fait l'objet de nombreux travaux au sein du laboratoire ([PIN97], [TRA00], [TEX02]), en partie exploités dans notre étude. Cette technique présente de nombreux avantages reconnus tels que la réduction des températures et des temps de synthèse, l'obtention de poudres cristallisées, sans agglomérats, de distributions granulométriques souvent étroites, de grande pureté et d'homogénéité chimique améliorée. Les opérations de broyage, longues, polluantes et nécessaires après synthèse de poudres par voie sèche sont alors évitées.

En ce qui concerne la synthèse de PZT en voie hydrothermale, les travaux précédents étaient centrés sur la volonté d'obtenir des poudres bien cristallisées, réactives –donc assez fines- et de composition maîtrisée.

Les conditions sont typiquement les suivantes :

- une température de 165°C
- une pression autogénérée de 45 bars
- un excès en plomb de 30% molaire
- un milieu potassique (1M).

Il a été mis en évidence que dans ces conditions le PZT cristallisé était fortement insoluble, le mûrissement de la poudre par dissolution-précipitation dans le milieu hydrothermal est donc inopérant. Les poudres présentent ainsi une morphologie initiée/contrôlée par la structure cristalline du matériau. Pour ces PZT morphotropiques, les grains présentent donc une forme très proche du cube.

Ces études ont montré par ailleurs que la modification des paramètres de synthèse ne permettait pas d'augmenter significativement la taille moyenne de ces grains de forme cubique (environ 1µm). Par contre, certaines conditions favorisent la croissance d'empilement sous forme de dendrites.

Enfin, d'autres auteurs ([CHENG92]) ont mis en évidence la possibilité de synthétiser des aiguilles de titanate de plomb peu denses par synthèse hydrothermale à condition d'ajouter la quantité adaptée d'alcool polyvinylique (PVA).

Dans ce chapitre, nous présentons deux études centrées sur la volonté de réaliser des grains non équiaxes de PZT :

- 1) développement d'une croissance dendritique : dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la structure et de la composition des organométalliques de départ sur la morphologie des poudres synthétisées. Puis, sur le meilleur précurseur, nous optimiserons les traitements de synthèse hydrothermale de façon à favoriser les qualités morphologiques et le taux de précipitation des dendrites.
- 2) précipitation de poudre aciculaire de PZT. Sur la base des résultats publiés sur le titanate de plomb, nous développerons une étude similaire pour le PZT.

III. 2. Synthèse de PZT dendritique

III. 2.1. Influence de la structure du précurseur mixte préhydraté

La synthèse d'oxydes menée dans des conditions hydrothermales nécessite la préparation d'un précurseur amorphe Zr-Ti, formé par hydrolyse de deux alcoolates de titane et de zirconium en solution aqueuse et alcoolique. Ce précurseur peut être assimilé à un gel dont les chaînes qui le constituent présentent un taux de réticulation variable. Les atomes de titane et de zirconium peuvent, dans le meilleur des cas, être préalablement liés de façon covalente (Ti-O-Ti-O-Zr...), formant ainsi un gel plus ou moins dense. Ce gel présente à la fois un caractère hydrophobe et un caractère hydrophile. Il est hydrophile car constitué en partie de groupements hydroxydes. Il est hydrophobe car il reste en son sein des chaînes carbonées en quantité non négligeable.

Le traitement hydrothermal de ce précurseur en solution basique provoque la précipitation de poudres d'oxydes dont la forme, la densité et l'homogénéité chimique dépendent en partie des propriétés du précurseur en solution. Dans ce paragraphe, nous vous présentons les démarches entreprises pour identifier plus clairement les influences de la préparation du gel et du traitement hydrothermal sur les caractéristiques finales des poudres PZT.

Plus particulièrement, l'hydrolyse lente des propylates de zirconium et de titane est menée de façon à assurer la même vitesse d'hydrolyse pour l'alcoolate de titane et pour l'alcoolate de zirconium. On veut favoriser ainsi la précipitation d'un composé avec une très grande mixité en titane et zirconium.

Cette qualité doit promouvoir au final la précipitation d'un PZT sans hétérogénéité chimique. Dans ce travail, nous voulons aller plus avant et nous allons jouer sur l'encombrement stérique du titane et du zirconium par différents types de groupements alcoolates pour promouvoir encore plus une hydrolyse simultanée de Ti et de Zr.

III. 2.1.1. Protocole général – Démarches expérimentales

Le mode opératoire défini par M. TRAIANIDIS au cours de sa thèse [TRA00] consiste à hydrolyser au départ un mélange stoechiométrique d'alcoolates de zirconium et de titane en solution alcoolique. Le tétraisopropylate de titane $Ti(O^iPr)_4$ et le tétrapropylate de zirconium $Zr(PrO)_4$ ont été choisis initialement pour leur moindre coût et leur accessibilité. Le coprécipité est filtré (filtre millipore 15 microns), séché à 80°C.

L'hydrolyse n'est pas totale : après séchage, le précipité contient une fraction d'organiques non négligeable.

Le protocole de synthèse hydrothermale se déroule ensuite de la façon suivante :

- dispersion du précurseur dans un litre d'eau potassique (1M)
- ajout d'un excès de nitrate de plomb de 30% molaire par rapport à M^{4+}
- traitement hydrothermal à 265°C pendant 2 heures sous forte agitation
- filtration (millipore 15 microns)
- lavage à l'acide acétique (30% volume), puis à l'eau
- séchage en étuve à 80°C pendant 24 heures.

Dans notre étude, d'autres alcoolates aliphatiques de titane sont testés en utilisant ce même protocole à deux étapes. Les alcoolates choisis comportent des chaînes carbonées plus ou moins longues et plus ou moins ramifiées et permettent ainsi de jouer sur l'encombrement stérique du précurseur. Pour cela, trois lots de précurseurs mixtes (iPr), (Bu) et (Et) ont été préparés à partir de trois alcoolates de titane commerciaux différents $Ti(OR)_4$ (avec $R=iPr, Bu$ ou Et) et de tétrapropylate de zirconium $Zr(OPr)_4$ (tableau III.1).

Mélange d'alcoolates utilisés	Précurseurs obtenus
$Ti(OiPr)_4 + Zr(OPr)_4$	(iPr) = A
$Ti(OBu)_4 + Zr(OPr)_4$	(Bu) = B
$Ti(OEt)_4 + Zr(OPr)_4$	(Et) = C

tab. III.1: Précurseurs mixtes obtenus par hydrolyse du mélange $Zr(OPr)_4/Ti(OR)_4$

Le protocole est le suivant :

La préparation des précurseurs titano-zirconate (iPr), (Bu) et (Et) a été menée à l'aide de réactifs de grande pureté (Aldrich) : tétrapropylate de zirconium (70% dans le propan-1-ol), tétraisopropylate de titane (97% dans le propan-2-ol), tétrabutylate et tétraéthylate de titane (99%). L'alcoolate de zirconium utilisé est le tétrapropylate de zirconium. Ces organométalliques sont pesés exactement pour atteindre le rapport molaire $Zr/Ti=47/53$ et sont initialement mélangés sous agitation magnétique pendant 10 minutes sous atmosphère d'azote. L'hydrolyse est réalisée sur ces précurseurs sans autre dilution.

En raison de la concentration élevée et du faible volume de mélange, l'étape d'hydrolyse doit être menée progressivement pour éviter la floculation brutale des produits de réaction. L'hydrolyse est donc réalisée à l'aide d'un mélange eau/isopropanol 20/80 (v/v). L'isopropanol, utilisé en quantité suffisante, permet également de limiter la viscosité du gel en formation au cours de l'hydrolyse. Après cette première étape, le mélange est sorti de la boîte à gants. 300 ml d'eau sont ajoutés brutalement. Le coprécipité est isolé après filtration (15 microns) et séchage en étuve à 80°C pendant 24 heures.

La détermination par spectroscopie RMN du taux d'organiques présents dans chacune des structures permettra de mettre en évidence les différences pour leurs propriétés à l'échelle moléculaire.

III. 2.1.2. Analyse des précurseurs par Résonance Magnétique Nucléaire 1H

Cette analyse a pour but d'identifier et de quantifier les différentes espèces hydrogénées du précurseur mixte.

L'étape d'hydrolyse du mélange d'alcoolates doit conduire à la précipitation d'un mélange oxohydraté où doivent cohabiter les liaisons OH et métal-oxygène $ZrOZr$, $TiOTi$ et $ZrOTi$ et probablement quelques restes de liaisons organométalliques. L'utilisation de ce protocole par chimie douce repose sur l'hypothèse que la gélification lente et contrôlée des précurseurs organométalliques doit conduire, avant thermolyse hydrothermale, à une condensation plus ou moins importante du réseau. L'homogénéité chimique finale de l'oxyde dépend de l'amplitude des réarrangements cationiques au cours de la thermolyse hydrothermale, mais aussi et d'une façon très importante de la présence d'unités mixtes synthétisées au cours de la gélification. Les températures de traitement hydrothermal sont relativement faibles, elles ne pourront provoquer une homogénéisation cationique que d'une façon limitée. La qualité des espèces produites par cette voie de synthèse dépend donc d'abord de la qualité de gélification. La mise en évidence de la structure du gel a pu être étudiée par la technique de la résonance magnétique nucléaire du proton.

Les précurseurs de zirconium et de titane ont des vitesses d'hydrolyse différentes. Pour obtenir une condensation simultanée sans partition des espèces, il faut donc modifier la réactivité des

organométalliques en jouant sur l'encombrement stérique du ligand organique. Evidemment, en utilisant des ligands très encombrants, on prend le risque d'obtenir après gélification une hydrolyse partielle des précurseurs. Cette étude a pour but de voir l'influence des ligands sur la structure du gel obtenu. Nous nous attacherons à identifier et quantifier la présence de ponts oxydes, de groupements hydroxyles et de résidus organiques. Cette étude RMN a été l'occasion de mettre en place une procédure qui permet de calculer les quantités relatives des différentes espèces.

Nous avons utilisé un seul précurseur pour le zirconium : le propylate. Nous nous sommes basés sur l'hypothèse que c'est l'hydrolyse du titane qui pose problème. Différents organiques d'encombremments décroissants ont été utilisés : isopropylate, butylate et éthylate.

La figure III.1 présente les trois spectres obtenus en RMN du proton sur trois gels réalisés par hydrolyse des trois précurseurs de titane et de zirconium.

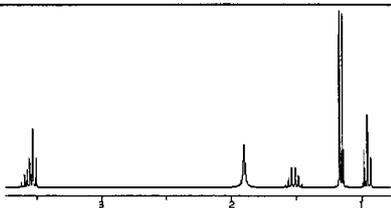
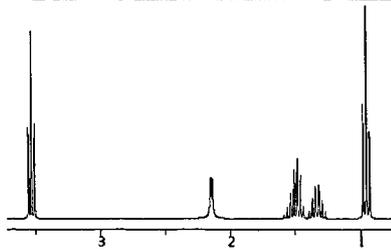
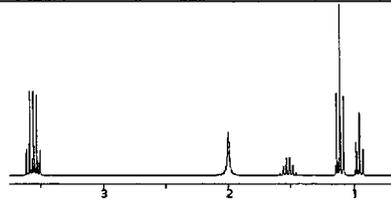
Prec	Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃)	δ (ppm): signal, attributions
A		0,97: t, CH ₃ ,OPr 1,19: d, 2CH ₃ ,OiPr 1,54: m, βCH ₂ ,OPr 1,95: s, OH 3,57: t, αCH ₂ ,OPr
B		≈0,96: t, CH ₃ ,OBu + t, CH ₃ ,OPr 1,35: m, γCH ₂ ,OBu 1,48: m, βCH ₂ ,OBu 1,52: m, βCH ₂ ,OPr 2,15: s, OH ≈ 3,55: t, αCH ₂ ,OBu
C		0,98: t, CH ₃ ,OPr 1,13: d, CH ₃ ,OEt 1,50: m, βCH ₂ ,OPr) 2,05: s, OH ≈ 3,57: t, αCH ₂ ,OPr + q, CH ₃ ,OEt

fig. III.1: Attributions des spectres RMN¹H des composés A, B et C dans le CDCl₃. Notations : s=singulet ; t=triplet ; d=doublet ; m=multiplet ;

On observe les déplacements chimiques des organiques résiduels et des hydroxyles. La quantification de ces espèces nous permet de déduire la quantité de ponts oxydes formés.

Chacun des échantillons A, B et C a fait l'objet d'un séchage complémentaire à 80°C sous vide poussé (2 mm Hg) pendant 3 heures. Dans ces conditions, la quantité d'eau résiduelle contenue dans le gel est inférieure à 0,5% en masse (vérifiée par analyse thermique gravimétrique). Cette précaution avant analyse RMN est nécessaire pour quantifier efficacement les fonctions OH présentes dans le précurseur. En effet, le signal caractéristique des fonctions OH ($\delta=2$ ppm environ) est plus ou moins confondu avec celui de l'eau résiduelle, ce qui entraîne des difficultés d'intégration.

La détermination des surfaces relatives pour chacun des signaux (valeurs d'intégration) permet d'accéder aux proportions relatives des motifs contenus (OH et OR) dans la structure du précurseur.

La méthode de calcul est basée sur l'égalité suivante :

$^1\text{H}I_{\text{OPr}}$ = intégration du groupement OPr pour 1 proton

$^1\text{H}I_{\text{OiPr}}$ = intégration du groupement OiPr pour 1 proton.

Le détail des calculs est donné en annexe 1, dans une publication que nous avons soumise cette année ([CHA08]).

Les résultats quantitatifs sont présentés dans les tableaux III.2 et III.3.

A			B			C		
δ (ppm)	intensité du signal	intensité normalisée	δ (ppm)	intensité du signal	intensité normalisée	δ (ppm)	intensité du signal	intensité normalisée
0,97	0,58548	$I_{\text{OPr}} = 0,22189$	1,35	0,74135	$I_{\text{OBu}} = 0,40545$	0,98	0,60764	$I_{\text{OPr}} = 0,20547$
1,19	1,17023	$I_{\text{OiPr}} = 0,22175$	1,52	0,43419	$I_{\text{OPr}} = 0,23746$	1,13	1,39571	$I_{\text{OEt}} = 0,47195$
1,95	0,87954	$I_{\text{OH}} = 1$	2,15	0,91424	$I_{\text{OH}} = 1$	2,05	0,98578	$I_{\text{OH}} = 1$

tab. III.2: intensités normalisées des groupements OR, OPr et OH déduites des intensités du signal du proton des précurseurs A, B et C

Précurseur	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OIPr}	n_{OPr}	n_O	n_A	n_O/n_A (%)	n_{orga}/n_A
A	0,04802	0,05203	0,08865	0,01966	0,01967	0,18413	0,41216	44,7	9,5%
Précurseur	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OBu}	n_{OPr}	n_O	n_B	n_O/n_B (%)	n_{orga}/n_B
B	0,04802	0,05204	0,10371	0,04205	0,02463	0,16295	0,43339	37,6	15,4%
Précurseur	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OEt}	n_{OPr}	n_O	n_C	n_O/n_C (%)	n_{orga}/n_C (%)
C	0,04800	0,04201	0,09497	0,04482	0,01951	0,16837	0,42768	39,4	15,0%

tab. III.3: RMN 1H des précurseurs synthétisés par ajout d'un mélange $H_2O/iPrOH$ (20/80 v/v) à un mélange $Zr(OPr)_4/Ti(OR)_4$ (0,052 /0,048 mol/mol) à 20°C, analysé après filtration et séchage

Cette interprétation permet de calculer deux critères :

- $n_O/n_{(A,B \text{ ou } C)}$, le nombre d'oxygène pontant par rapport au nombre de cations tétravalents (Zr ou Ti)
- $n_{orga}/n_{(A,B \text{ ou } C)}$, le nombre de ligands organiques présents dans le gel par rapport au nombre de cations tétravalents

avec (A= Pr, B= Bu et C= Et sur Ti).

L'aspect quantitatif a été obtenu par des essais de répétabilité sur 10 échantillons. Cela permet d'obtenir des écart-types faibles (0,1% mol).

Ce tableau ne peut pas être analysé sur le seul critère d'encombrement stérique des ligands. Leur caractère nucléofuge doit aussi être pris en compte.

Avec le précurseur isopropylate, on obtient le taux d'oxygènes pontants le plus élevé. D'une façon remarquable, ce ligand très encombrant se retrouve comme résidu en quantité très faible dans le gel. L'utilisation d'un ligand moins encombrant (butylate) provoque une diminution significative du nombre d'oxygènes pontants et une augmentation importante du nombre de butylates résiduels.

L'éthylate, moins encombrant que le butylate, permet très légèrement une augmentation du nombre d'oxygènes pontants. Le nombre d'organiques résiduels reste constant.

Les ligands éthylate et butylate ont le même caractère nucléofuge, ce qui se traduit par le même taux d'organiques résiduels dans le gel.

L'isopropylate a un encombrement stérique élevé et présente le caractère nucléofuge le plus élevé. Il semble donc que pour avoir le plus grand nombre d'oxygènes pontants, il faut utiliser le ligand présentant l'encombrement stérique le plus élevé possible (OiPr). Et pour obtenir le moins d'organiques résiduels, il faut avoir le ligand le plus nucléofuge (OiPr).

Remarquons que le problème de cette synthèse n'est pas obligatoirement de réaliser une condensation du gel et donc de favoriser la création d'oxygènes pontants. Pour ce composé multicationique, l'optimisation du protocole a pour but de favoriser la mixité entre Zr et Ti quel que soit le type de liaison reliant les espèces dans le gel. Cette étude RMN ne permet pas de savoir si on a atteint ou non cet objectif.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant si la nature des ligands a une influence sur le PZT obtenu après thermolyse hydrothermale du gel. Cette influence pourra être morphologique ou cristallographique.

III. 2.1.3. Synthèse des poudres PZT à partir des précurseurs mixtes Zr/Ti

Le mode opératoire utilisé pour toutes les synthèses hydrothermales de cette étude suit le protocole habituel décrit au paragraphe précédent. Les différents ligands ont été testés pour le titane (celui du zirconium reste identique : le propylate).

Quel que soit le ligand utilisé, la thermolyse hydrothermale est réalisée à 265°C.

Ces conditions conduisent à des poudres bien cristallisées. La modification de la nature du précurseur ou du temps de synthèse n'apporte pas de modification particulièrement visible sur le diffractogramme des rayons X. L'influence de ces paramètres est avant tout morphologique.

La figure III.2 présente les différences morphologiques des poudres PZT issues des trois types de précurseurs.

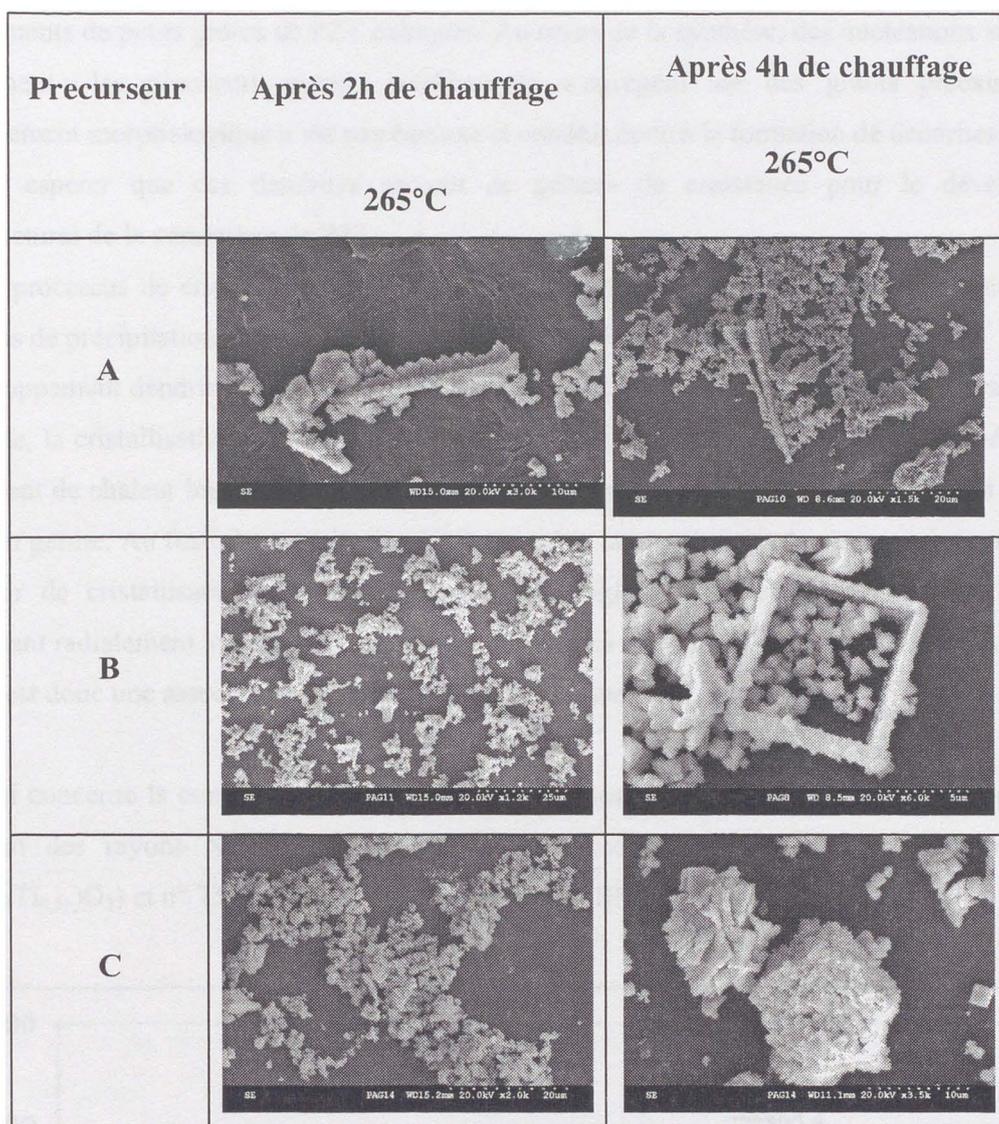


fig. III.2: comparaison de la morphologie des poudres PZT (densités relatives 96-99%) obtenues par traitement hydrothermal du précurseur (A), (B) ou (C) à 265°C pendant 2 ou 4 heures.

La morphologie des poudres dépend fortement de la nature du précurseur engagé dans le processus thermique. Comme le montre la figure III.2, le précurseur (A) offre des possibilités de croissance “ en bâtonnets ”, issue de germination secondaire. Le précurseur (C) ne permet pas d’atteindre ces populations à direction privilégiée et ceci quels que soient la température et le temps de chauffage entrepris. Le précurseur (B) conduit à des formes intermédiaires spécifiques, souvent sous la forme de carrés dans les mêmes conditions d’expériences.

III. 2.2. Synthèse de dendrites de PZT

Nous avons vu que pour certaines conditions hydrothermales (précurseur A), il pouvait y avoir précipitation de grains de PZT dendritiques. Ces grains sont en fait des agglomérats constitués

d'empilements de petits grains de PZT cubiques. Au cours de la synthèse, des nucléations secondaires interviennent : les nouveaux germes nucléent ou s'agrègent sur des grains préexistants. Ce développement morphologique n'est pas équiaxe et conduit donc à la formation de dendrites.

On peut espérer que ces dendrites servent de germes de croissance pour le développement microstructural de la céramique de PZT.

Dans un processus de cristallisation hydrothermale, la précipitation dendritique se produit dans des conditions de précipitation très rapide. Il faut en effet favoriser des nucléations secondaires.

Le développement dendritique est souvent expliqué par des considérations thermiques. Lorsqu'elle est très rapide, la cristallisation d'un germe s'accompagne d'une enthalpie de cristallisation négative. Ce dégagement de chaleur local provoque l'arrêt de la croissance. Elle reprend instantanément à un autre endroit du germe. Au final, la dendrite se développe selon la morphologie la plus propice pour évacuer la chaleur de cristallisation. On obtient une morphologie typique en forme de longs grains se développant radialement les uns par rapport aux autres. Les nucléations secondaires sont multiples. La dendrite est donc une association de plusieurs grains cubiques.

En ce qui concerne la composition structurale de toutes les poudres réalisées, elle est identique et la diffraction des rayons X montre que la phase est indexée par les fiches ICDD n° 50-0346 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$) et n° 73-2022 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$) (fig. III.3):

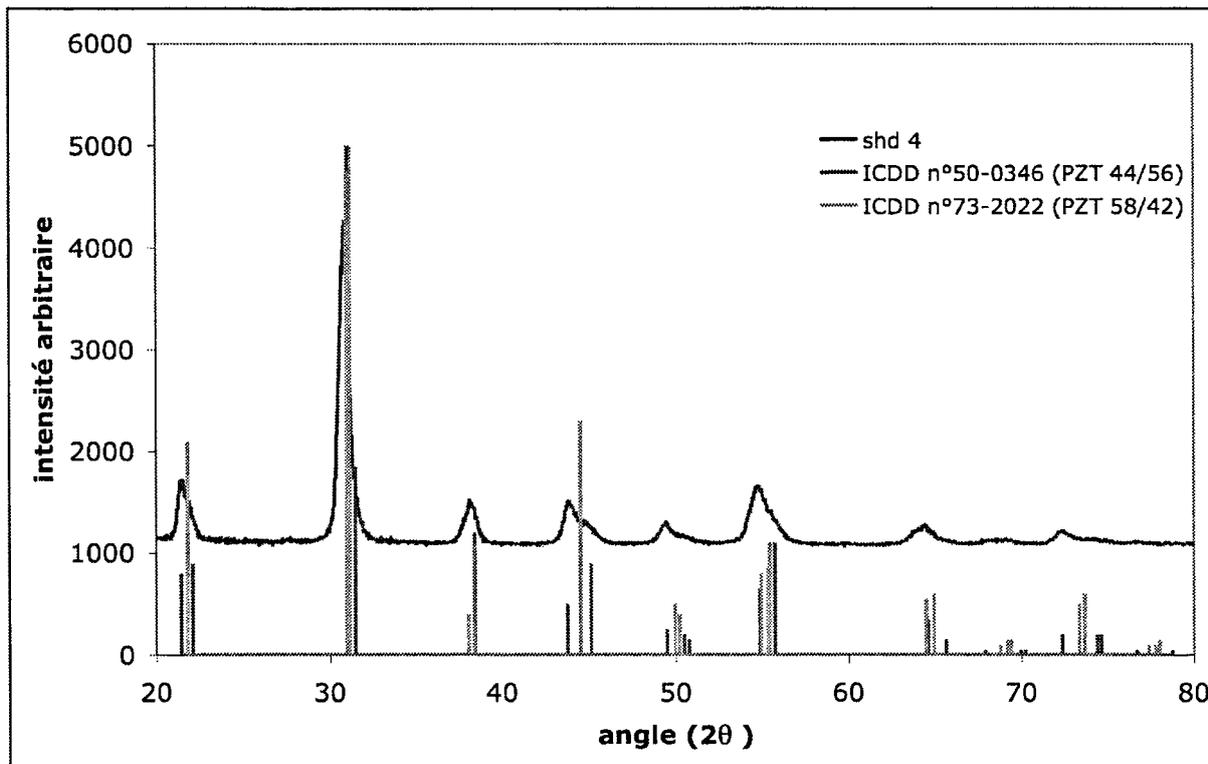


fig. III.3: diffractogramme d'une poudre dendritique réalisée par synthèse hydrothermale

Le diffractogramme est indexé par les pics des phases quadratique (n°50-0346) et rhomboédrique (n°73-2022). La présence des 2 phases nous permet de conclure que la poudre dendritique est morphotropique, ce qui est en accord avec les quantités de réactifs mis en jeu dans le réacteur.

III. 2.2.1. Influence de la température de synthèse

Les conditions hydrothermales habituelles ont été utilisées (nitrate de plomb, précurseur organométallique Ti-Zr et potasse). Au cours de ces travaux de thèse, M. TRAIANIDIS a constaté que la température de cristallisation optimale pour le PZT en synthèse hydrothermale était de 265°C. Pour la cristallisation en dendrites, la température de départ des expériences qui suivent a été fixée à 290°C, température volontairement élevée, et correspondant au maximum de notre expérience passée. Concernant le temps de synthèse, celui-ci est choisi arbitrairement à 4 heures de palier et sera optimisé ultérieurement. Les essais réalisés sont présentés dans le tableau III.4.

Nom de l'essai	Température de synthèse (palier de 4 heures)
shd 2	290°C
shd 4	320°C

tab. III.4: poudres synthétisées par synthèse hydrothermale à différentes températures pendant 4 heures (vitesse d'agitation de 240 trs/min)

Les essais n'ont pu être réalisés à une température supérieure à 320°C en raison des limites de l'appareillage utilisé.

Une analyse microscopique au MEB nous a permis d'apprécier l'évolution morphologique et la taille des dendrites.

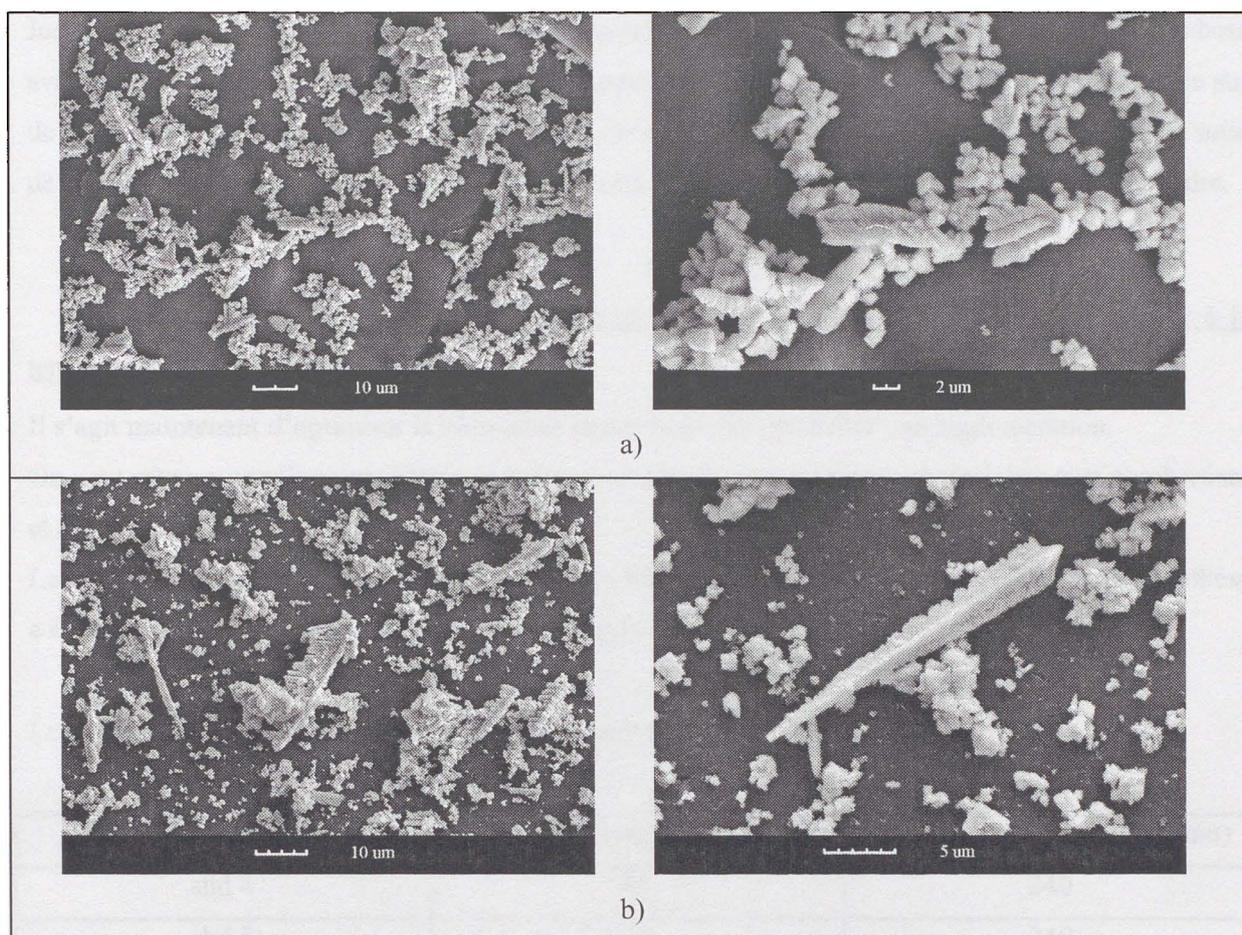


fig. III.4: évolution morphologique des poudres dendritiques de PZT en fonction de la température de synthèse (temps de palier de 4 heures, vitesse d'agitation de 240 trs/min) :

a) $T = 290^{\circ}\text{C}$ (shd 2)

b) $T = 320^{\circ}\text{C}$ (shd 4)

L'observation montre une augmentation de la taille des dendrites avec la température. A 320°C , les croissances sont nombreuses et de taille appréciable (jusque 30 microns). Ce sont des dendrites provoquées par une nucléation secondaire sur une poudre fine cubique de PZT. Ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la température.

En ce qui concerne les aspects négatifs de cette étude, il n'y a pas, durant la synthèse, de contrôle de cette nucléation secondaire. Les branches formées croissent dans des directions aléatoires et il est alors difficile d'obtenir une direction préférentielle de la poudre. De plus, la poudre présente une agglomération importante.

L'étape suivante sera d'augmenter le temps de synthèse afin de constater si ce paramètre a une influence sur la quantité et la taille des dendrites formées.

Jusqu'à cette étape de l'étude, la vitesse d'agitation de la solution dans le réacteur pendant la synthèse avait été fixée à 240 tours/minute, vitesse que nous avons choisie relativement faible afin d'être sûr de ne pas casser les aiguilles par un phénomène de cisaillement provoqué par l'agitation. Dans la suite de ce travail, cette vitesse sera nettement augmentée pour favoriser la désagglomération de la poudre.

III. 2.2.2. Influence du temps de synthèse et de la vitesse d'agitation dans le réacteur à la température limite d'utilisation de l'appareil

Il s'agit maintenant d'optimiser la croissance dendritique sans favoriser une agglomération.

On peut estimer que l'agglomération exagérée provient d'agglomérations secondaires trop nombreuses et d'une agitation insuffisante.

La température est ici fixée à 320°C, température limite d'utilisation du réacteur. Le temps de synthèse a été échelonné de 3 à 8 heures, et la vitesse d'agitation de 240 à 2100 tours/minute.

Les poudres étudiées sont résumées dans le tableau ci-après (tableau III.5):

Nom de la poudre	Temps de synthèse (heures)	Vitesse d'agitation (tours/min)
shd 4	4h	240
shd 5	3h	240
shd 6	8h	240
shd 7	4h	675
shd 8	4h	2100
shd 12	6h	675

tab. III.5: poudres synthétisées par synthèse hydrothermale à 320°C

- Influence du temps de synthèse :

Les essais relatés dans les paragraphes précédents ont été réalisés avec un temps de palier de 4 heures, temps estimé moyen pour cette synthèse. Afin d'étudier l'influence du temps sur la croissance dendritique de PZT, des synthèses à des temps inférieurs et supérieurs à 4 heures ont été mises en œuvre. Les micrographies MEB de chaque poudre obtenue suivent l'évolution des dendrites en fonction du temps de synthèse (fig. III.5) :

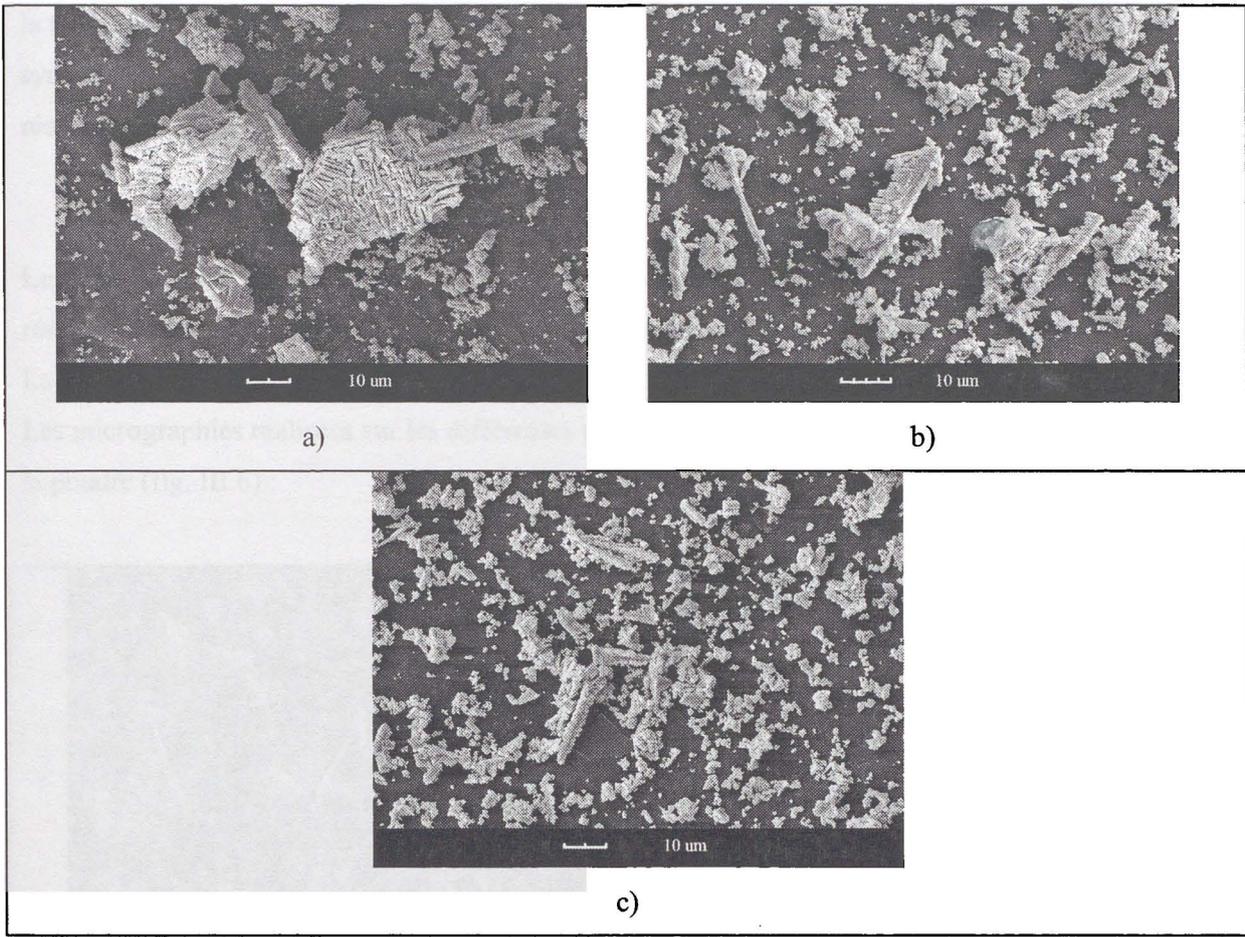


fig. III.5: évolution des poudres dendritiques en fonction du temps de synthèse

a) shd 5 (320°C, 3h, 240 trs/min)

b) shd 4 (320°C, 4h, 240 trs/min)

c) shd 6 (320°C, 8h, 240 trs/min)

On distingue une nette évolution morphologique de la poudre PZT grâce à l'analyse microscopique. Après 3 heures de traitement hydrothermal, peu de dendrites ont été formées. La poudre comprend de nombreux blocs constitués de début de croissances dendritiques, ainsi que des cubes de petite taille. De par leurs formes et tailles, ces amas de poudres sont inutilisables pour une texturation de céramique PZT. De plus, le résultat attendu, c'est-à-dire la désagglomération de la poudre grâce à une diminution du temps, n'est pas obtenu.

A l'inverse, un prolongement du temps de synthèse porté à 8 heures provoque une désagglomération de la poudre. Les dendrites ont un diamètre plus fin mais leur taille est réduite par rapport à la synthèse réalisée pendant 4 heures.

Un temps moyen de 4 heures optimise donc le rendement des dendrites en termes de quantité et de taille. Il existe toujours un problème résiduel pour cette technique, l'agglomération de la poudre due à

la température et au temps de synthèse, ceux-ci jugés respectivement trop haute et trop longs pour une synthèse hydrothermale. Il est alors espéré qu'une augmentation de la vitesse d'agitation dans le réacteur durant la synthèse permettra d'éviter ce phénomène.

- Influence de la vitesse d'agitation :

Le protocole de synthèse se base sur les paramètres temps et température ayant donné les meilleurs résultats quant à la production de dendrites : 4 heures de synthèse à 320°C.

La vitesse d'agitation évolue entre 240 et 2100 tours/minute.

Les micrographies réalisées sur les différentes poudres montrent l'évolution de la désagglomération de la poudre (fig. III.6) :

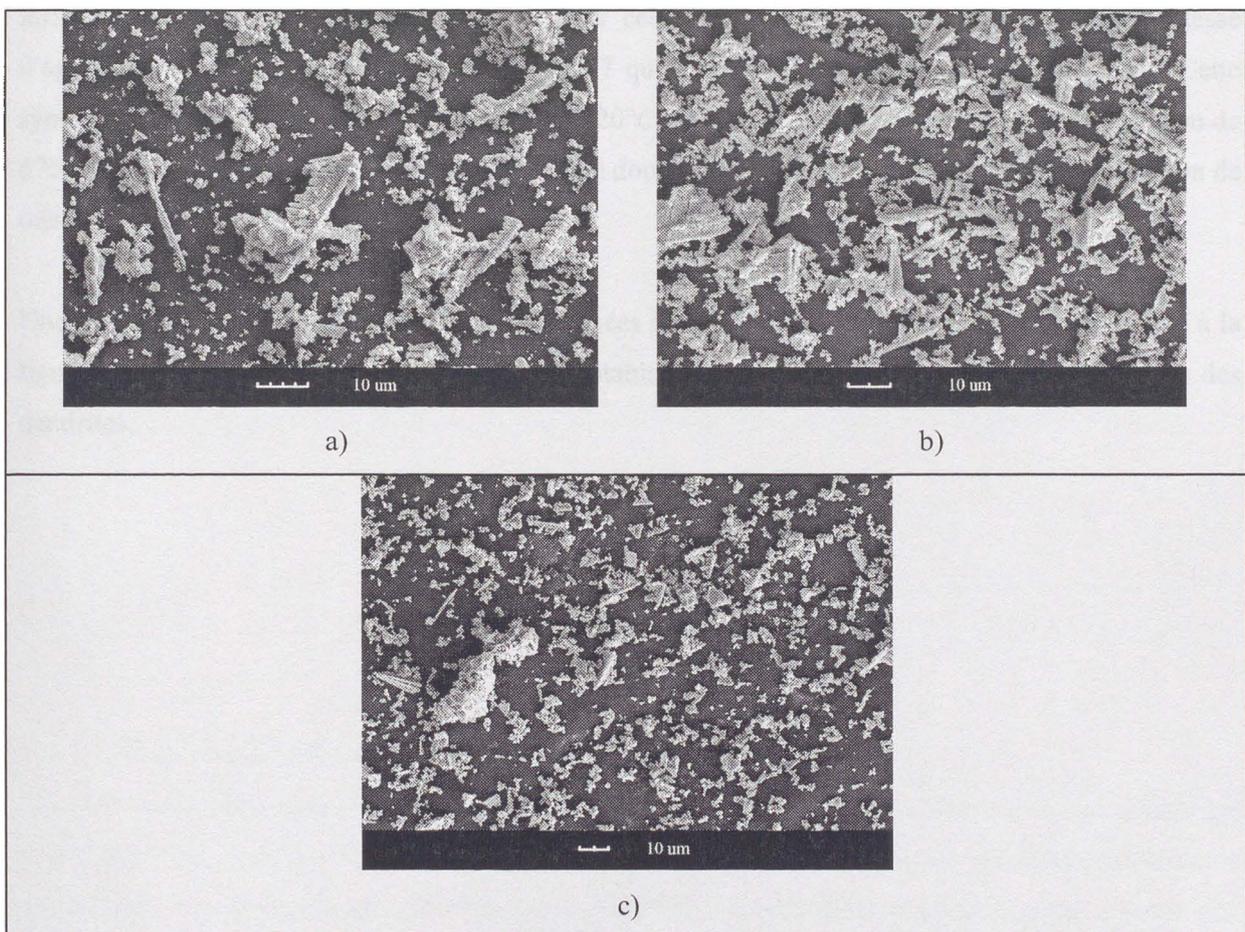


fig. III.6: évolution de la qualité des dendrites en fonction de la vitesse d'agitation dans le réacteur

a) shd 4 (320°C, 4h, 240 trs/min)

b) shd 7 (320°C, 4h, 675 trs/min)

c) shd 8 (320°C, 4h, 2100 trs/min)

Comme nous l'avions espéré, la vitesse d'agitation de la solution dans le réacteur hydrothermal au cours de la synthèse a une forte influence sur l'agglomération de la poudre résultante. Une agitation de plus en plus importante conduit à une poudre dont la quantité d'agglomérats diminue.

Cette agitation doit malgré tout être tempérée afin de préserver la qualité des dendrites. L'analyse microscopique montre que pour une agitation de 2100 tours/min, la taille des dendrites ainsi que leur nombre ont fortement diminué. Une agitation moyenne de 675 tours/min semble raisonnable et suffisante pour l'obtention d'une poudre désagglomérée avec une quantité de dendrites optimisée.

III. 2.2.3. Influence de la concentration des réactifs

Un essai de synthèse hydrothermale a été réalisé afin de juger si la concentration des réactifs a une influence sur la production des dendrites. Pour cela, les paramètres temps, température et vitesse d'agitation ont été calqués sur la synthèse shd 7 qui a donné jusqu'ici les meilleurs résultats. Cette synthèse hydrothermale a donc été effectuée à 320°C pendant 4 heures avec une vitesse d'agitation de 675 tours/min. La concentration des réactifs a été doublée dans l'espoir de multiplier la germination de dendrites.

Une comparaison des micrographies MEB réalisées sur les poudres shd 7 et shd 10 est présentée à la figure III.7 et montre qu'il n'y a pas d'effet notable de la concentration en réactifs sur la taille des dendrites.

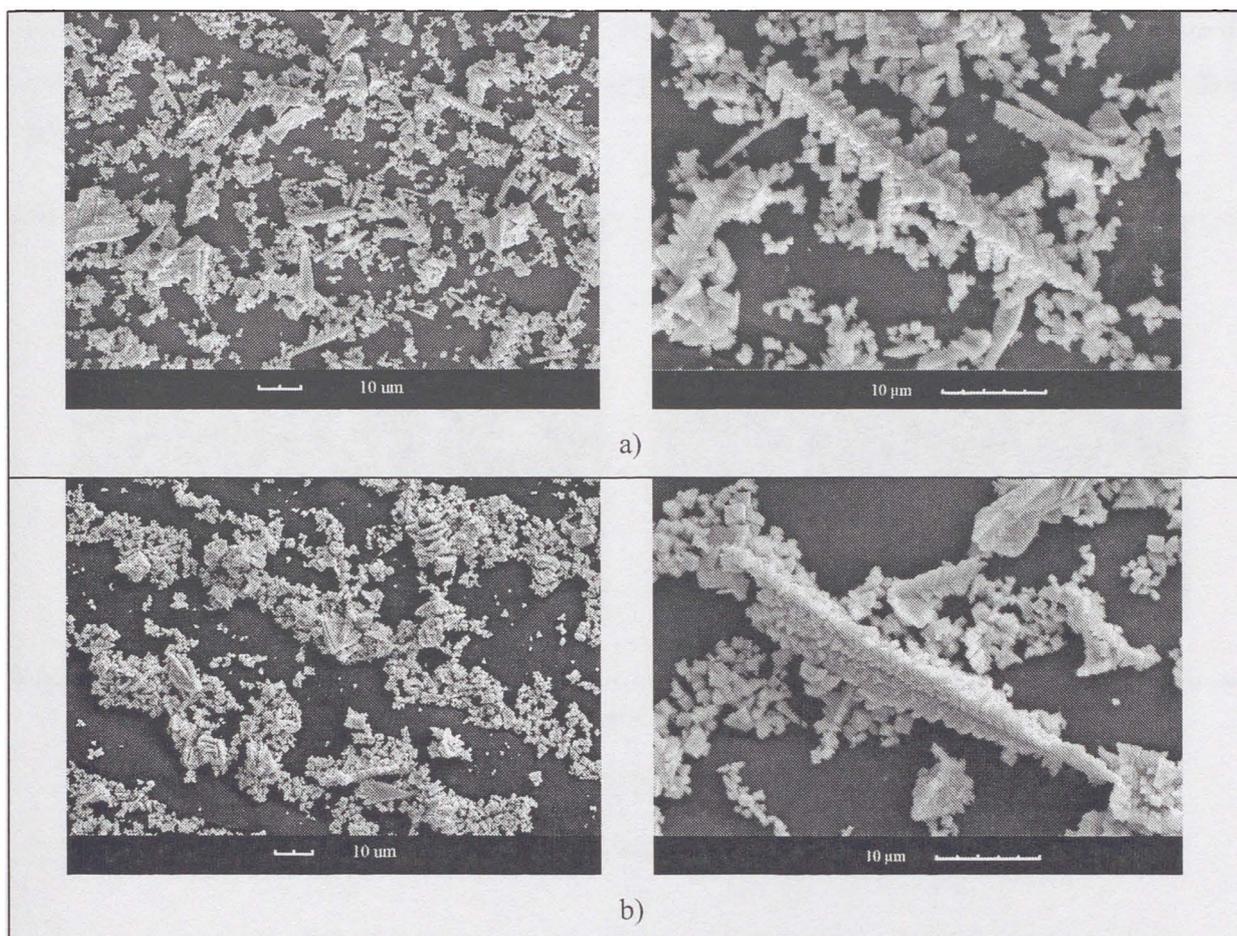


fig. III.7: micrographies MEB de poudres dendritiques synthétisées à 320°C pendant 4 heures, avec une vitesse d'agitation de 675 trs/min

a) shd 7

b) shd 10 ([réactifs]X2)

III. 2.2.4. Influence d'un ensemencement préalable

Dans cet essai, nous avons utilisé comme semence un premier essai hydrothermal. Cette poudre est l'essai shd 7 qui constitue dans cet état d'avancement des travaux nos meilleurs résultats en croissance dendritique. Le protocole de synthèse est le suivant : les différents réactifs ont été ajoutés aux semences shd 7 dans les proportions habituelles et la synthèse a été réalisée à 320°C pendant 4 heures avec une vitesse d'agitation de 675 tours/min, c'est à dire le mode opératoire employé pour la réalisation de shd 7. Les semences représentent un pourcentage de 25% molaire par rapport aux autres réactifs.

Les photos ci-dessous (fig. III.8) sont des observations MEB de cette poudreensemencée. On observe ici aussi la présence de dendrites. L'utilisation de semences n'a pas amélioré leur nombre et semble

avoir favorisé la présence de gros agglomérats. En tout état de cause, nous n'avons pas favorisé de croissance secondaire sur des dendrites préexistantes mais simplement amplifié l'agglomération de la poudre.

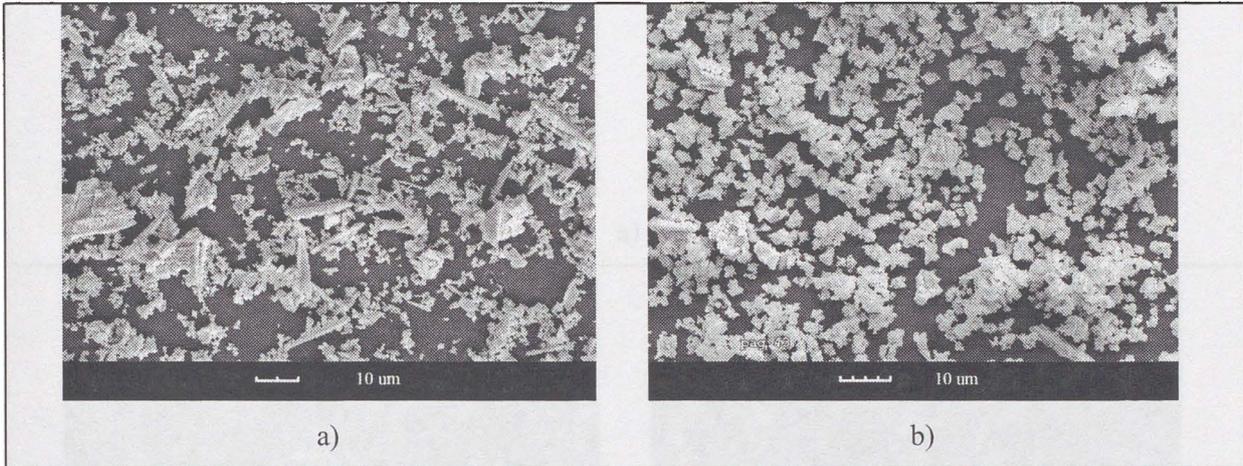


fig. III.8: observations microscopiques d'une poudre dendritique ensemencée

a) shd 7 (320°C, 4h, 675 trs/min)

b) shd 11 (poudre ensemencée, mêmes conditions que shd 7)

III. 2.2.5. Utilisation des dendrites lors d'un coulage en bande

L'expérience a été réalisée avec la poudre qui nous a donné de meilleurs résultats, c'est-à-dire shd 7 (320°C, 4 heures, vitesse d'agitation 675 tours/min). La barbotine de coulage est réalisée dans les conditions habituelles (78% de matière sèche et ajouts de solvant (MEK-ethanol, 19%), dispersant (esther phosphorique, 0,7%), liant (dibutyl-phtalate, 4,5%) et plastifiant (polyvinyl butyral, 4,5%) en proportions par rapport à la matière sèche).

La figure III.9 présente les micrographies obtenues sur les bandes réalisées à partir de ces dendrites. Les bandes sont présentées dans leur état cru et fritté.

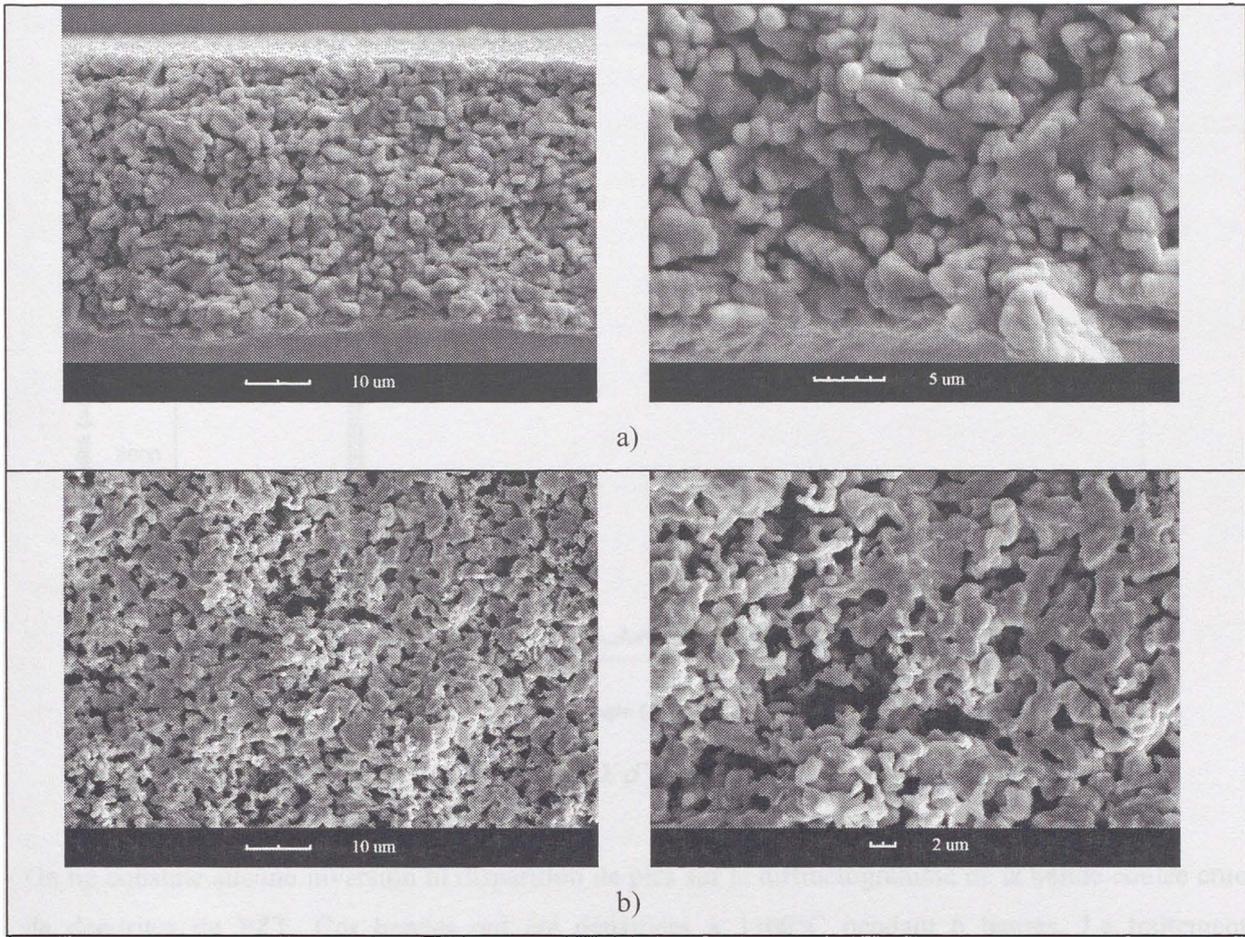


fig. III.9: micrographies sur la tranche d'un coulage de dendrites de PZT

a) coulage cru

b) coulage fritté (1100°C, 6 heures)

Les dendrites sont en nombre insuffisant, la majorité de la poudre est constituée de petits grains cubiques de PZT. Le cisaillement apporté par le coulage en bande ne permet pas d'orienter ces dendrites.

Les dendrites ont des directions aléatoires et l'analyse par microscopie électronique ne nous permet pas de détecter une quelconque orientation.

Cette analyse est confirmée par la diffraction des rayons X d'un échantillon de la bande crue (fig. III.10) :

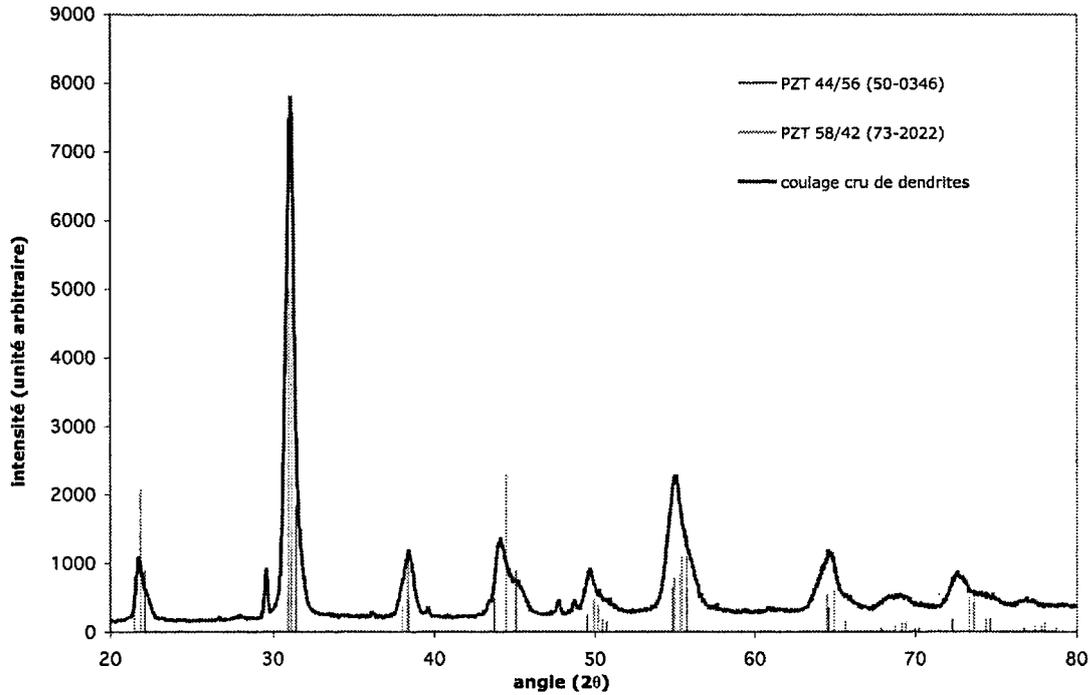


fig. III.10: diffractogramme des rX d'un coulage cru de dendrites de PZT

On ne constate aucune inversion ni disparition de pics sur le diffractogramme de la bande coulée crue de dendrites de PZT. Ces bandes ont été densifiées à 1100°C pendant 6 heures. Le traitement thermique conduit à un début de densification de la matrice sans croissance préférentielle des dendrites.

III. 2.3. Conclusion

La modification du gel avant thermolyse hydrothermale permet de modifier les mécanismes de précipitation, en particulier de favoriser une croissance dendritique des grains de PZT.

Il y a une vraie filiation entre gel et produit de synthèse hydrothermale et donc une nécessité de caractériser le gel au mieux.

Nous avons réalisé une analyse RMN dans ce cadre. Elle avait pour but de voir en quoi une modification des ligands entourant le titane pouvait modifier la réticulation du gel et sa structuration intime d'un point de vue chimique.

Effectivement, il a été mis en évidence que ces ligands jouent un rôle sur le nombre d'oxygènes pontants et le nombre d'organiques résiduels.

C'est une première étape. Il serait à terme nécessaire d'identifier la structure du gel (pontages mixtes Zr-O-Ti et en quelle quantité) et savoir comment nous pourrions favoriser la fabrication de telles liaisons.

Dans l'état actuel des techniques de caractérisation, il n'est pas possible de répondre à cette question. Ces ligands testés sont plus ou moins condensés sur eux-mêmes ou plus ou moins étendus. Nous avons proposé que les organométalliques de titane se présentent sous la forme de macromolécules possédant 10 ions Ti, 11 ions Zr et un nombre d'hydroxyles et d'organométalliques variable.

Les butylates et éthylates mixtes conduisent aux précurseurs les plus compacts alors que les isopropylates conduisent à des structures ouvertes en V.

D'une façon remarquable, ces précurseurs mixtes favorisent la précipitation dendritique. Il y a donc probablement une relation de cause à effet entre la structure du précurseur et celle du PZT.

Une deuxième étape a consisté à voir si les ligands avaient une influence sur les caractéristiques finales du PZT. D'un point de vue cristallographique, aucune modification n'a été observée. Par contre, d'un point de vue morphologique, la structure des ligands a une influence importante sur la forme de la poudre PZT synthétisée. Plus le précurseur alcoolate est condensé, plus les grains de PZT ont des formes allongées.

Sur la base de ces travaux, nous avons essayé d'optimiser les conditions de thermolyse hydrothermale pour favoriser davantage cette précipitation dendritique.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour les conditions suivantes :

- une température de 320°C
- un temps de palier de 4 heures
- une vitesse d'agitation de 675 trs/min.

Il s'est avéré malgré cela que la modification de la température, du temps, de la vitesse d'agitation et des concentrations ne permettaient pas d'augmenter significativement la quantité de ces dendrites. Elles restent en quantité insuffisante pour produire un matériau à microstructure orientée.

III. 3. Synthèse hydrothermale de PZT aciculaire

Au cours de ces travaux, H. CHENG [CHE92] a synthétisé des aiguilles de PbTiO_3 (PT) grâce à l'ajout d'alcool polyacrylique (PAA) et d'alcool polyvinylique (PVA) dans le réacteur hydrothermal. Le mode opératoire se résume comme tel :

- Addition de nitrate de plomb (PbNO_3) et de tetrabutylate de titane ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$) à concentration égale dans un milieu potassique
- Mise en place de la cuve contenant les réactifs dans l'autoclave

- Synthèses hydrothermales réalisées dans des intervalles de temps et températures compris entre 0,5 et 2 heures, et entre 130° et 230°C.

Les résultats de cette étude ont montré l'influence supérieure du PVA par rapport au PAA dans la formation de PT aciculaire au cours de la synthèse. Le mécanisme réactionnel peut être expliqué par une adsorption sélective des cristallites de PT sur les chaînes organiques de PVA, produisant ainsi ces allongements des grains.

Dans le cas de PT, une température de 170°C et un temps de palier d'une heure permettent la production d'un maximum d'aiguilles. Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour mettre au point un protocole de synthèse de PZT aciculaire par voie hydrothermale.

III. 3.1. Mode opératoire

Le protocole standard de synthèse hydrothermale décrit au chapitre 2 est légèrement modifié par un ajout d'alcool polyvinylique dans le réacteur.

L'alcool polyvinylique employé pour cette étude est le Rhodoviol :

Nom du produit	Fabricant	Masse moléculaire	N° de lot
Rhodoviol 14/135	PROLABO	110 000g/mol	K327

Une quantité de PVA est ajoutée au milieu réactionnel constitué de nitrate de plomb, du précurseur organométallique Zr-Ti décrit précédemment et de potasse à une concentration de 1M. La solution ainsi constituée est homogénéisée grâce à un mélangeur à cisaillement ULTRA-TURAX T50 à une vitesse de 5000 tours/min pendant 10 minutes. Le mélange est versé dans le seau en zirconium du réacteur et placé dans ce dernier.

Différentes synthèses ont été réalisées, en faisant varier les paramètres de temps de palier, de température, mais surtout en faisant varier la concentration en PVA.

III. 3.2. Influence de la concentration en PVA

La concentration en PVA dans le milieu potassique a été étudiée dans un intervalle de 0 à $27,27 \cdot 10^{-5}$ M. Une concentration supérieure à celle-ci provoque une prise en masse du PVA dans le milieu réactionnel et rend impossible la synthèse hydrothermale.

Afin de pouvoir juger l'influence seule du taux de PVA durant la synthèse, les paramètres temps et températures ont été fixés respectivement à 1 heure et 200°C (agitation de 240 trs/min).

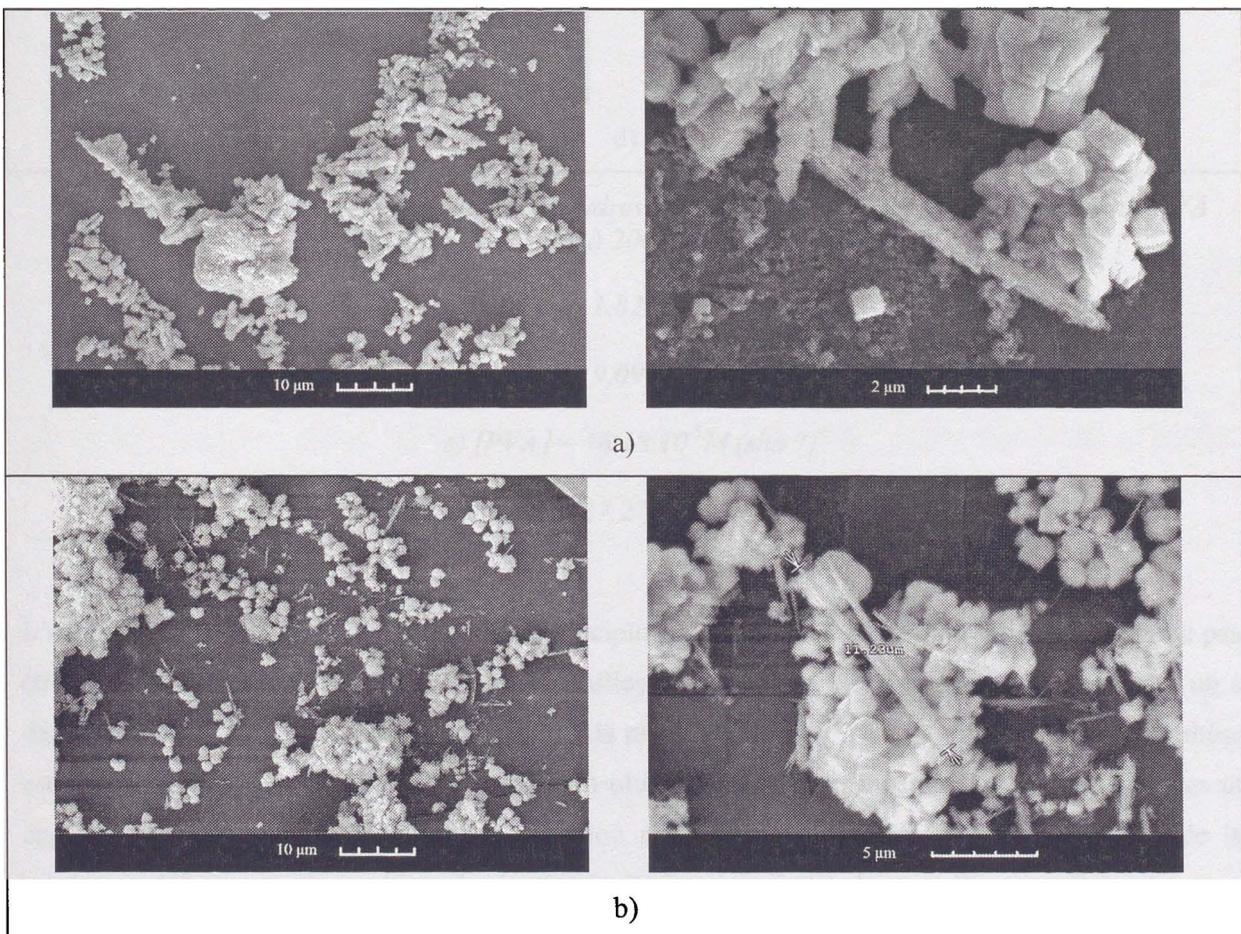
Les 4 essais réalisés sont résumés dans le tableau III.6.

Nom de l'essai	Concentration en PVA	Masse de PVA dans 1l de KOH 1M
Sha 4	$1,82 \cdot 10^{-5} M$	2g
Sha 6	$9,09 \cdot 10^{-5} M$	10g
Sha 7	$18,18 \cdot 10^{-5} M$	20g
Sha 8	$27,27 \cdot 10^{-5} M$	30g

tab. III.6: synthèses hydrothermales de PZT réalisées à 200°C pendant 1 heure en faisant varier la concentration en PVA

Après filtration et séchage à l'étuve, les poudres récupérées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, mesures de densité et de surface spécifique.

La figure III.11 présente les micrographies MEB réalisées sur ces poudres.



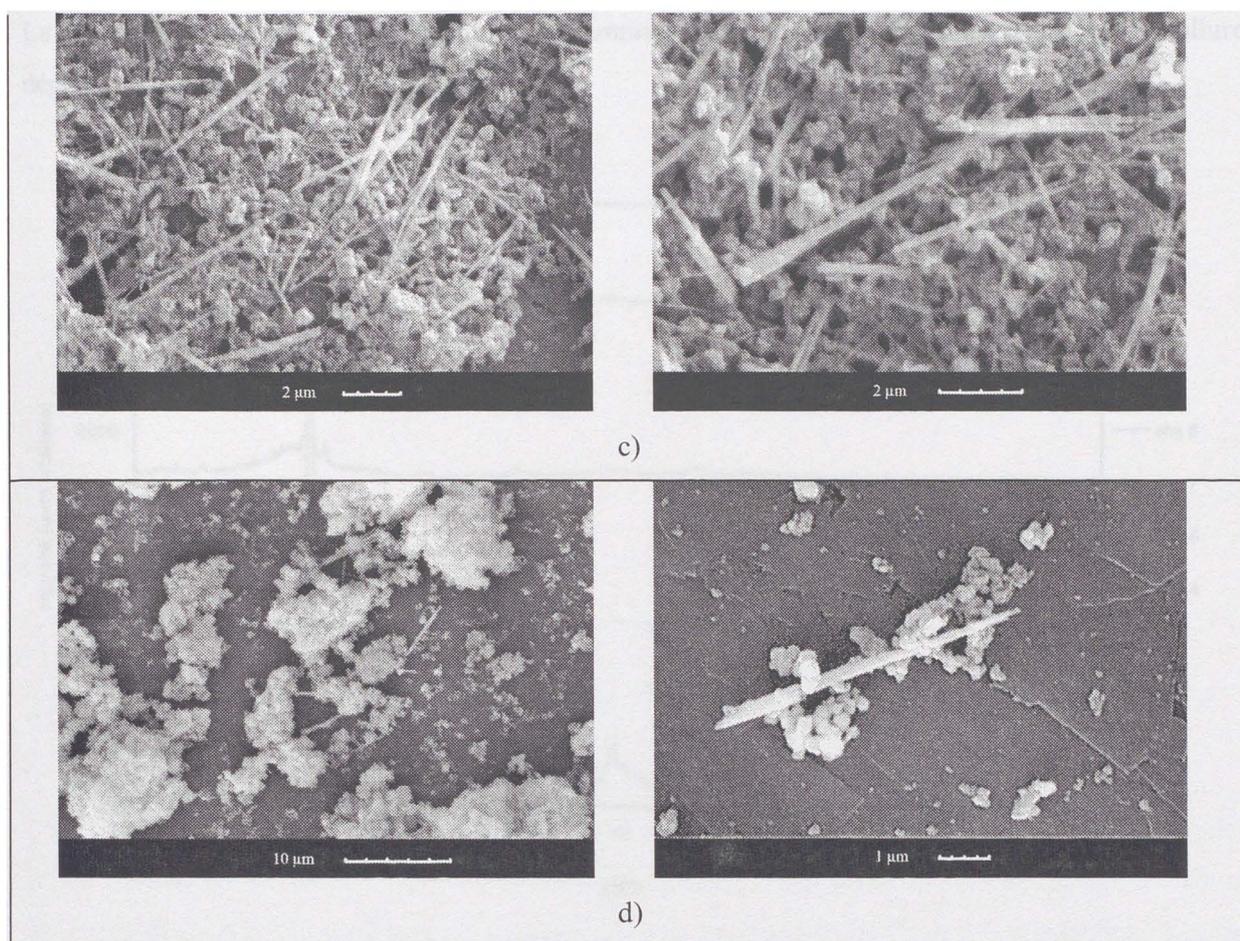


Fig. III.11: Evolution morphologique des poudres aciculaires de PZT en fonction du taux de PVA (synthèses réalisées à 200°C pendant 1 heure) :

a) $[PVA] = 1,82 \cdot 10^{-5} M$ (sha 4)

b) $[PVA] = 9,09 \cdot 10^{-5} M$ (sha 6)

c) $[PVA] = 18,18 \cdot 10^{-5} M$ (sha 7)

d) $[PVA] = 27,27 \cdot 10^{-5} M$ (sha 8).

L'augmentation du taux de PVA favorise la précipitation d'aiguilles. Leur morphologie ne semble pas être très influencée par ce taux. Il s'agit d'aiguilles d'une dizaine de microns de longueur pour un à deux microns de côté. Ces aiguilles ne sont pas la phase majoritaire, l'essentiel du produit de synthèse est constitué de grains (probablement de PZT) plus ou moins bien facettés, parfois dendritiques et agglomérés. L'augmentation de la concentration en PVA semble favoriser l'agglomération de la poudre et défavoriser l'apparition de dendrites ainsi que son état de cristallisation. Pour des taux faibles en PVA, les grains sont bien facettés, relativement bien dispersés et on observe la présence de dendrites. Pour des concentrations plus élevées, on observe essentiellement la présence d'agglomérats de poudre peu dense et mal facettée. Il n'y a plus de dendrites.

La figure suivante III.12 montre les diffractogrammes réalisés sur ces différentes poudres. Leur allure dépend très fortement du taux de PVA.

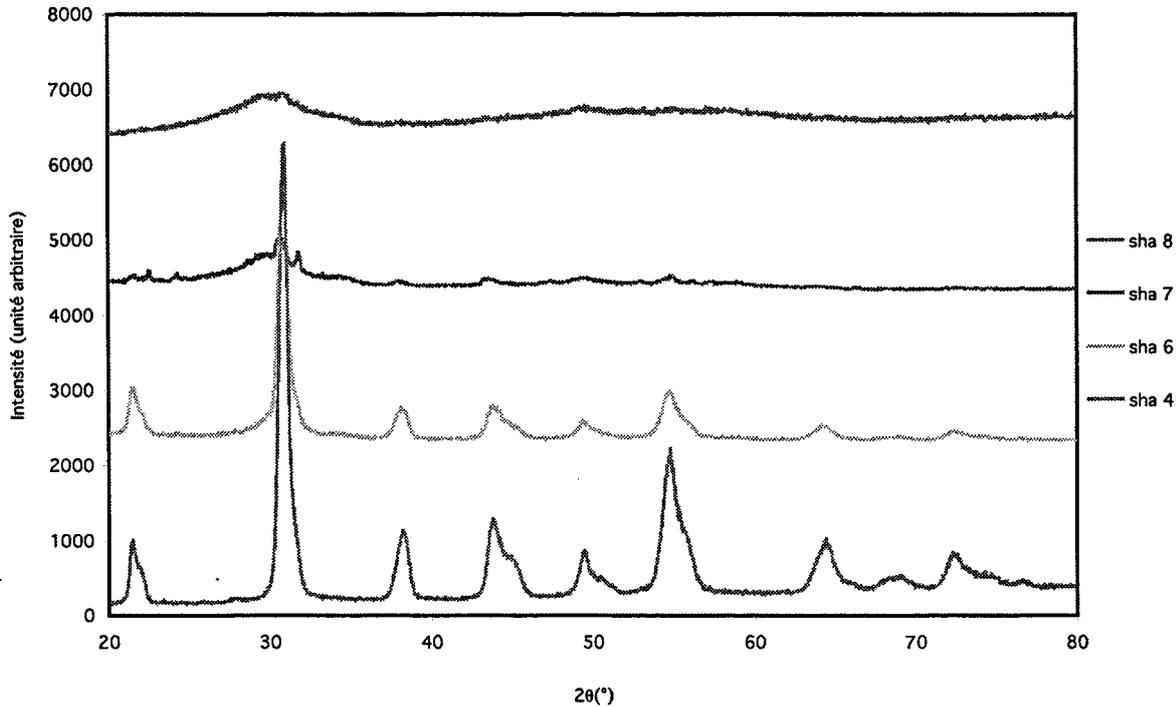


fig. III.12: diagrammes de diffraction des poudres PZT réalisées avec différentes concentrations en PVA

La synthèse sha 4, réalisée avec une concentration très faible en PVA ($1,82 \cdot 10^{-5} \text{M}$), conduit à la précipitation de poudres assez bien cristallisées, les pics sont relativement bien résolus et sont indexables par les fiches ICDD n°50-0346 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$, quadratique) et n°73-2022 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,58}\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$, rhomboédrique). Plus la concentration en PVA augmente, moins la poudre synthétisée est cristallisée. Elle devient totalement amorphe pour des concentrations en PVA supérieures à $18 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Les masses volumiques sont présentées à la figure III.13. Elles confirment les évolutions des diffractogrammes. La poudre obtenue pour une concentration en PVA de $1,82 \cdot 10^{-5} \text{M}$ présente une masse volumique très proche de celle du PZT. Très rapidement, une augmentation de la concentration en PVA conduit à l'apparition d'une poudre peu dense. Pour une concentration de $27,27 \cdot 10^{-5} \text{M}$, la masse volumique ne représente plus que 56% de la masse volumique théorique du PZT.

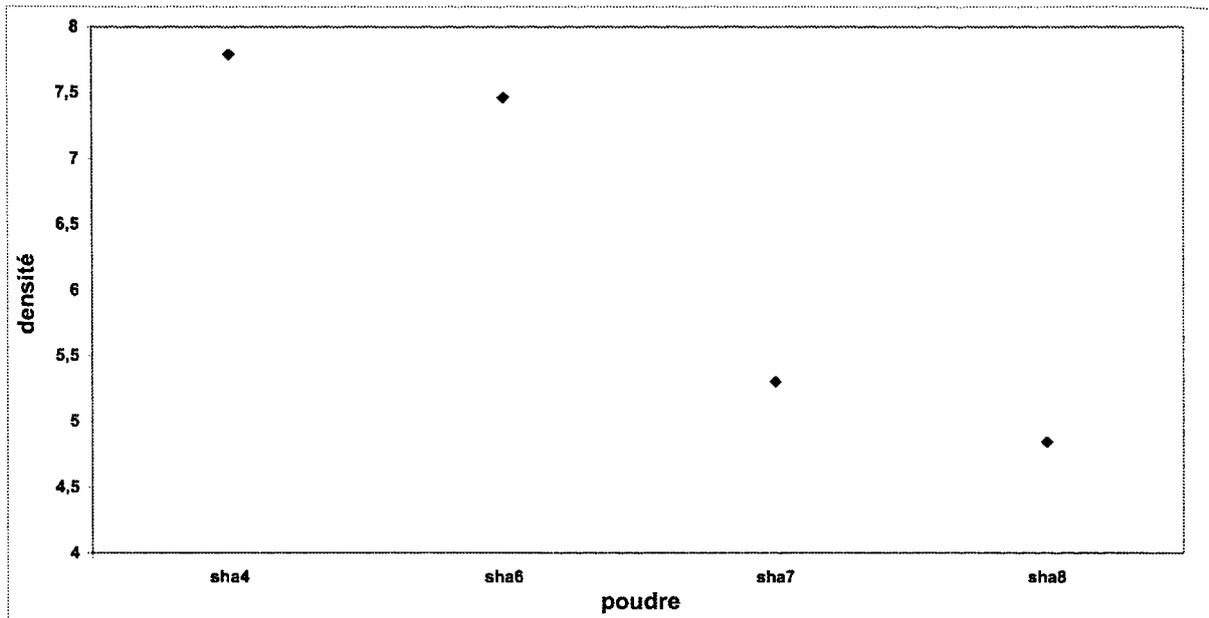


fig. III.13: évolution des masses volumiques des poudres synthétisées pour différents taux de PVA ($T_{\text{synthèse}}=200^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{synthèse}}=1\text{heure}$)

Le PVA est à l'origine de la croissance aciculaire de PZT. Son ajout dans le réacteur à des concentrations croissantes engendre non seulement la synthèse des aiguilles mais aussi l'augmentation de leur nombre. La longueur optimale des aiguilles se situe autour de $10\ \mu\text{m}$. Les aiguilles baignent dans un amas de poudre globulaire et ces deux populations semblent difficiles à séparer. Le taux de poudre aciculaire atteint une saturation pour une concentration en PVA de $18,18 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Au delà de cette concentration, la phase amorphe trop volumineuse ne permet pas la croissance des aiguilles et leur nombre diminue. L'évolution des diffractogrammes des rayons X est significative de ce phénomène. L'augmentation de la concentration en PVA dans le mélange initial génère une poudre synthétisée de plus en plus amorphe.

En résumé, la précipitation d'aiguilles se fait de façon concurrentielle au PZT. Ces aiguilles ne constituent pas la majorité des phases précipitées, il n'est donc pas possible de voir par diffraction si celles-ci sont ou non cristallisées et sous quelle forme.

III. 3.3. Influence des temps et températures de synthèse

L'étude précédente concernant l'influence de la concentration en PVA dans le milieu réactionnel des synthèses hydrothermales de PZT aciculaire a permis de trouver un optimum en fixant ce taux à $18,18 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Des essais ont ensuite été réalisés à taux de PVA constant, en faisant fluctuer à la hausse les 2 autres paramètres variables : le temps et la température de synthèse.

Les essais sont résumés dans le tableau suivant (tab. III.7):

Nom de l'essai	Temps de palier	Température de synthèse
Sha 7	1 heure	200°C
Sha 12	1,5 heure	200°C
Sha 13	1 heure	220°C

tab. III.7: synthèses hydrothermales réalisées avec différents temps et températures de synthèse pour une concentration en PVA de $18,18.10^{-5}M$

Des micrographies MEB ont été réalisées sur un échantillon des poudres résultant de ces synthèses et sont présentées à la figure III.14.

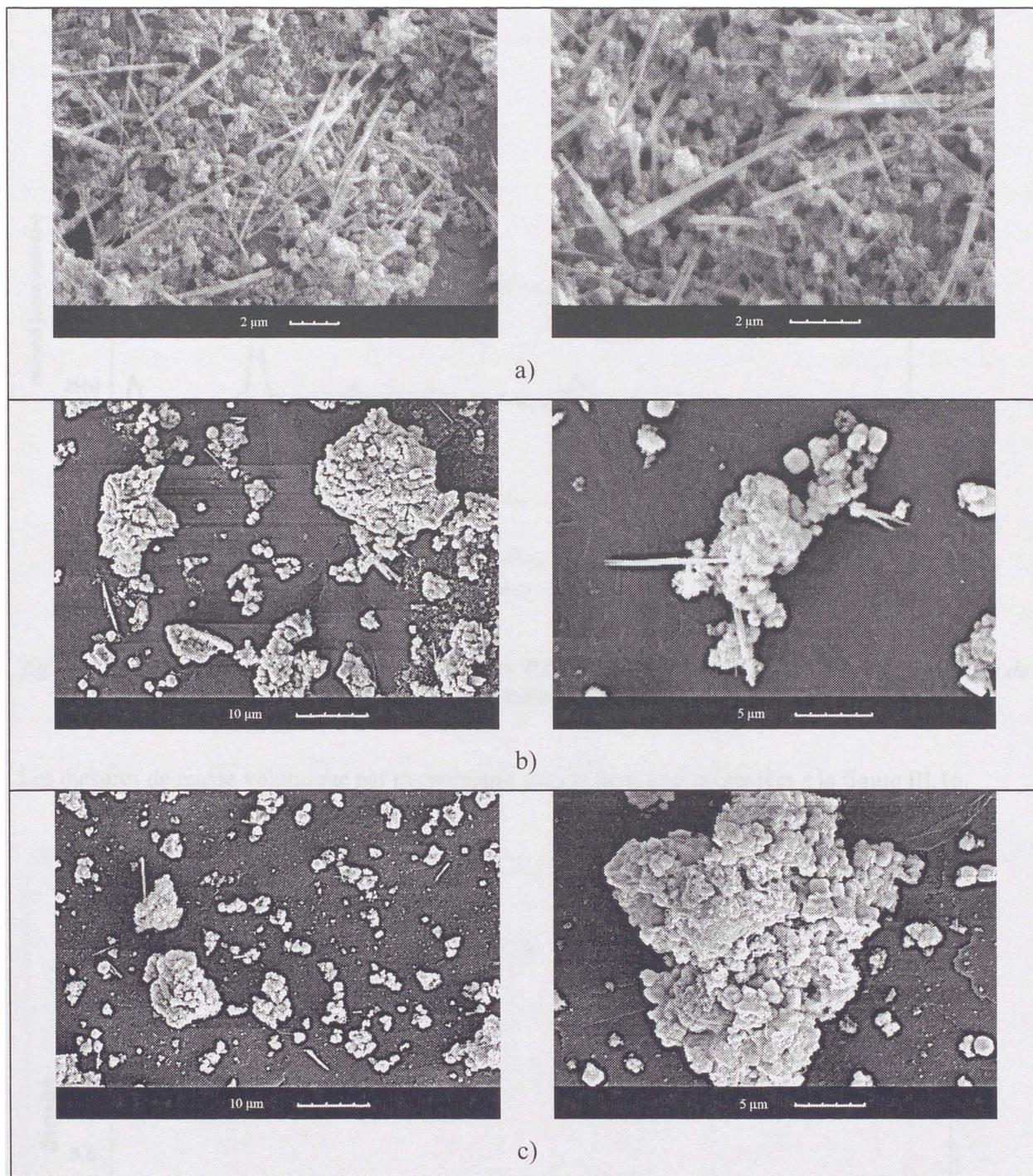


fig. III.14: évolution morphologique des poudres aciculaires de PZT en fonction des temps et températures de synthèse ($[PVA] = 18,18 \cdot 10^{-5} M$) :

a) $T = 200^{\circ}C$, $t = 1$ heure, $[PVA] = 18,18 \cdot 10^{-5} M$ (sha 7)

b) $T = 200^{\circ}C$, $t = 1,5$ heure, $[PVA] = 18,18 \cdot 10^{-5} M$ (sha 12)

c) $T = 220^{\circ}C$, $t = 1$ heure, $[PVA] = 18,18 \cdot 10^{-5} M$ (sha 13)

Les diffractogrammes sont présentés à la figure III.15.

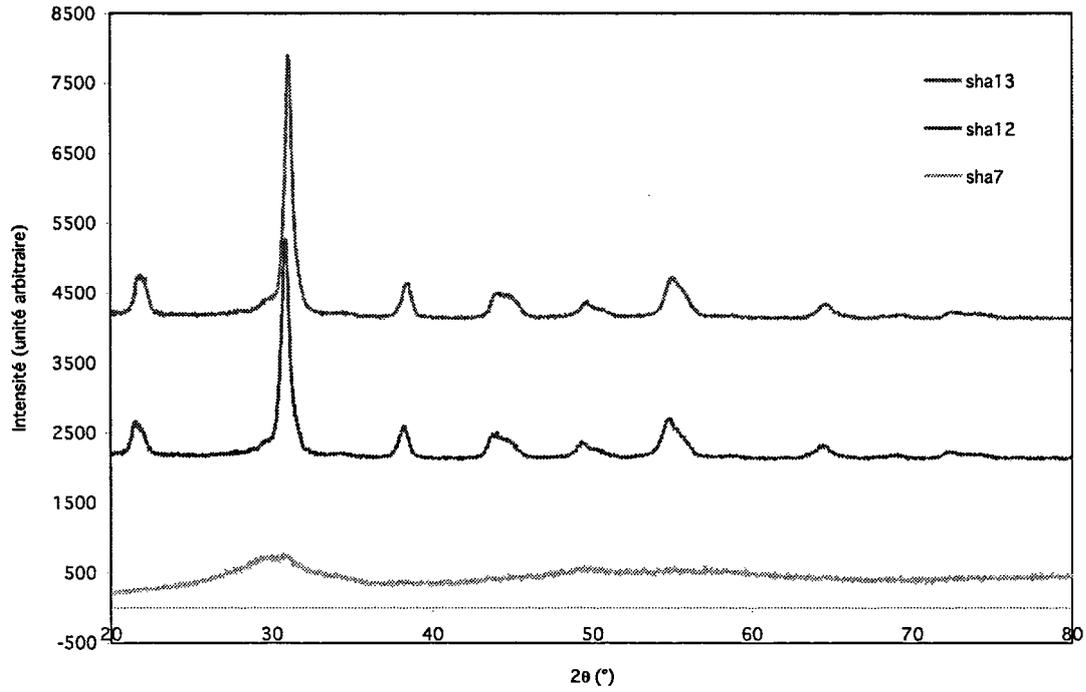


fig. III.15: diagrammes de diffraction des poudres PZT réalisées à différents temps et températures de synthèse

Les mesures de masse volumique par pycnométrie sous hélium sont présentées à la figure III.16.

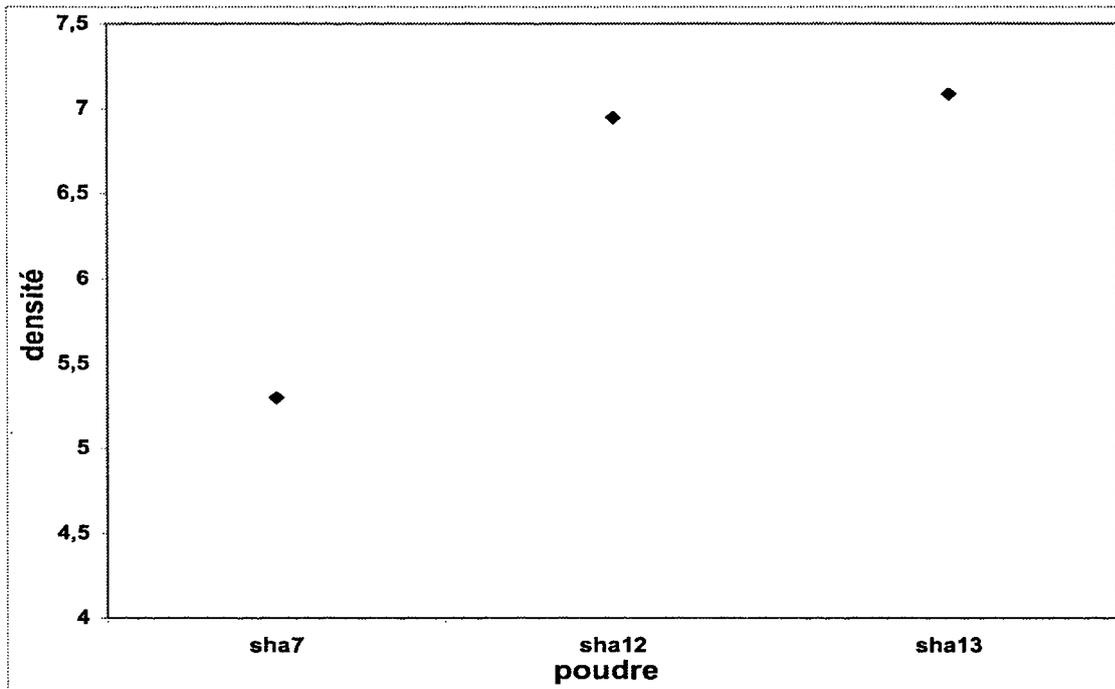


fig. III.16: Evolution des masses volumiques des poudres synthétisées pour différents temps et températures de synthèse

La comparaison des essais sha 7 et sha 12 permet de voir l'influence du temps de palier à 200°C. L'augmentation du temps de palier favorise la cristallisation de la poudre. 1 heure de palier à 200°C conduit à une poudre pratiquement amorphe alors que 1,5 heure conduit à une poudre correctement cristallisée. Parallèlement, la masse volumique augmente jusqu'à représenter environ 87% de la masse volumique théorique. Cette cristallisation conduit à la formation d'agglomérats dont la taille varie de 10 à 15 microns. Dans le même temps, les aiguilles disparaissent.

La comparaison des essais sha 7 et sha 13 permet de suivre l'influence de la température de synthèse pour des temps de palier de 1 heure. On retrouve les mêmes tendances. Une augmentation de la température favorise la cristallisation de la phase amorphe en agglomérats de PZT dont les pics de diffraction sont relativement bien résolus. La masse volumique atteint environ 90% de celle du PZT. Ici aussi, la quantité d'aiguilles a diminué.

On confirme ainsi que la précipitation des aiguilles se fait concurrentiellement à la précipitation de PZT cristallisé. L'utilisation de conditions hydrothermales qui favorisent la cristallisation de PZT (temps de synthèse plus longs, températures plus élevées) provoque en même temps la disparition des aiguilles.

III. 3.4. Insertion des aiguilles de PZT dans une barbotine de coulage en bande

Les essais de coulage en bande ont été réalisés sur un PZT présentant de nombreuses aiguilles (sha7 : [PVA]= $18,18 \cdot 10^{-5}$ M, T=200°C, t=1 heure). Une barbotine organique suivant le protocole habituel est réalisée. La bande est coulée pour des hauteurs de couteaux de 400 et 200 μ m.

Ces bandes ont été densifiées à 1100°C pendant 6 heures sous air. La figure III.17 présente des micrographies de coupe de bandes avant et après frittage.

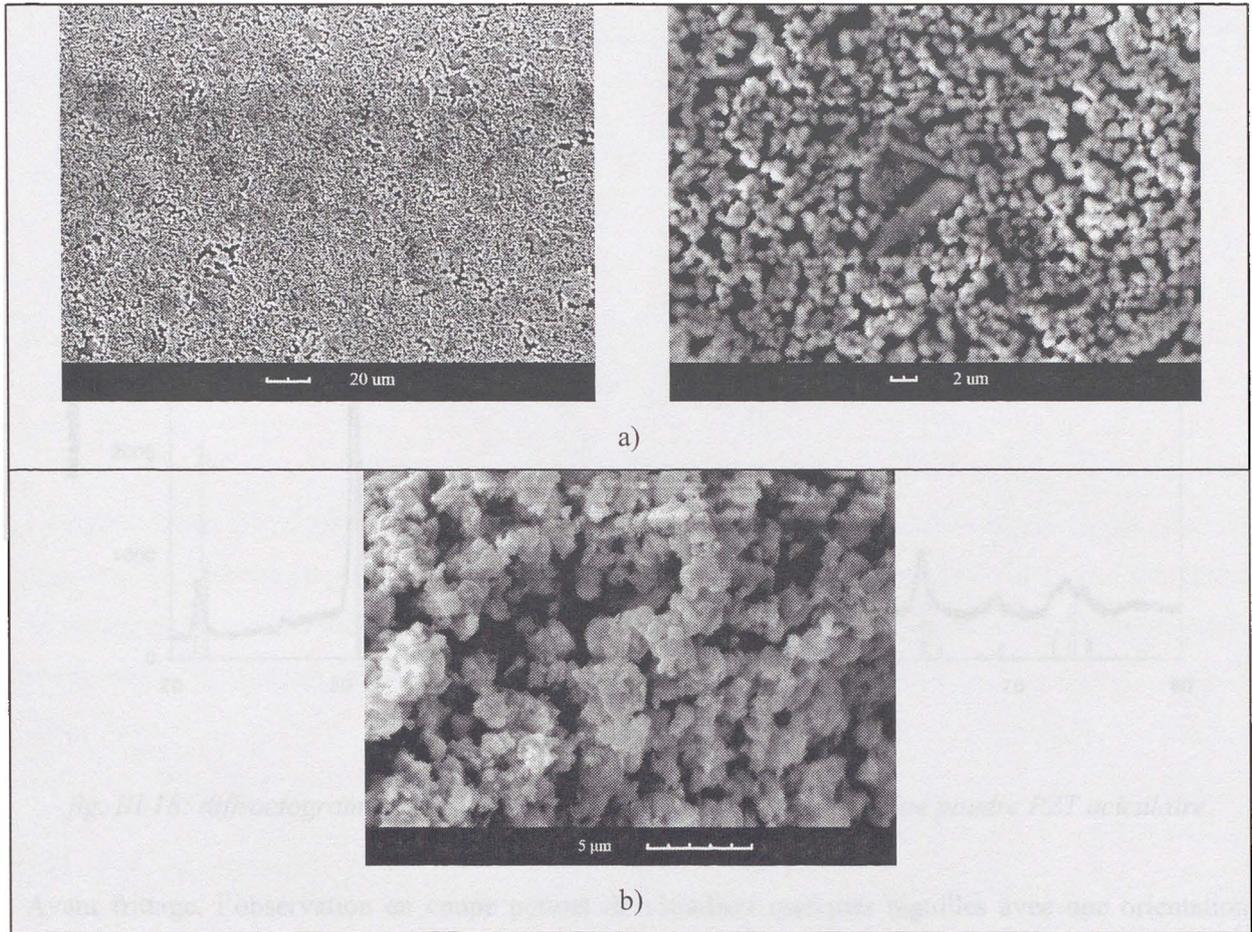


fig. III.17: micrographies MEB d'une bande réalisée avec une poudre aciculaire

a) bande crue

b) bande frittée

Le diffractogramme des rayons X de la bande frittée est présenté à la figure III.18.

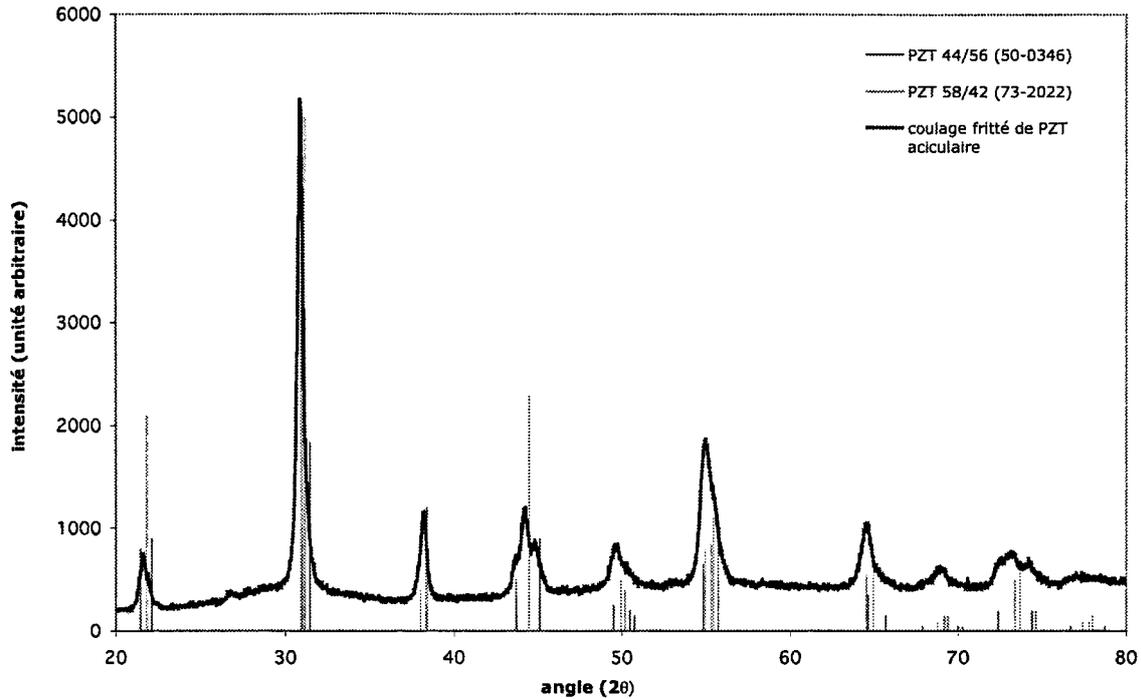


fig. III.18: diffractogramme des rX d'une bande frittée réalisée avec une poudre PZT aciculaire

Avant frittage, l'observation en coupe permet de visualiser quelques aiguilles avec une orientation aléatoire par rapport à la face de la bande. Il semble que le nombre d'aiguilles soit plus faible que celui attendu, probablement parce qu'une partie de celles-ci ont été détruites au cours de la préparation de la barbotine par un mélange planétaire.

Après frittage, aucune aiguille n'est observée. Elles sont donc métastables et sont détruites par le traitement thermique. Par ailleurs, ces bandes ont une faible densité, on est au début de la formation des cols. Ces conditions de frittage sont cependant classiques et suffisantes pour densifier correctement les PZT. Le faible taux de densification résulte donc probablement du faible taux de cristallisation de la poudre initiale. Pendant le cycle thermique, la grande quantité de phase amorphe cristallise et produit une porosité élevée qui ne pourra pas être réduite dans la suite du traitement thermique.

III. 3.5. Conclusion

La précipitation des grains en aiguilles se fait donc concurrentiellement avec les grains cubiques (plus ou moins agglomérés) cristallisés de PZT. Aucune condition n'a donné une précipitation exclusive d'aiguilles.

Les meilleures conditions de synthèse en terme de rendement de production d'aiguilles sont les suivantes :

- température de 200°C
- temps de palier d'une heure
- concentration en PVA égale à $18,18 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Malheureusement ces aiguilles sont métastables, elles disparaissent au cours du traitement de densification sans avoir eu le temps de générer une quelconque orientation structurale de la matrice.

Ces résultats semblent cohérents avec ceux obtenus par CHENG sur du titanate de plomb. En effet, les aiguilles synthétisées présentaient une masse volumique très faible, comme dans notre cas. Cette phase se réarrange et se condense en PZT au cours du traitement thermique en perdant malheureusement la morphologie en aiguilles générée par le polymère.

III. 4. Conclusion

La synthèse hydrothermale est une technique facile à mettre en œuvre, écologique et peu coûteuse. Elle permet, avec des temps de synthèse relativement courts, d'obtenir des poudres chimiquement pures et désagglomérées dont la récupération et le lavage après synthèse sont aisés.

Nous avons pu au cours de cette étude, synthétiser 2 types de poudres PZT.

Une première technique a été mise au point et permet la synthèse de dendrites de PZT grâce à des paramètres de synthèse (temps, température et vitesse d'agitation dans le réacteur) allongés par rapport à une synthèse classique de PZT fine. La poudre dendritique ainsi réalisée est cristallisée et stable thermiquement. Les dendrites proviennent d'une nucléation secondaire durant la synthèse et le procédé ne permet pas de contrôler la taille et la direction des dendrites réalisées. Il est alors difficile d'imaginer pouvoir texturer une céramique coulée en bande réalisée avec cette poudre. Ceci a été confirmé par un essai de coulage ne montrant aucune texturation après analyse par diffraction des rayons X.

Nous avons ensuite réalisé une poudre PZT aciculaire grâce à l'ajout dans le milieu réactionnel d'un polymère, l'alcool polyvinylique (PVA). Les aiguilles ainsi obtenues sont nombreuses et atteignent une taille d'environ 20 μm , avec des disparités granulométriques. La diffraction des rayons X ainsi que

les mesures de masses volumiques ont montré que ces aiguilles étaient peu cristallisées. Ce paramètre donne un caractère métastable à la poudre en température. Une montée en température provoque la cristallisation de ces aiguilles avec malheureusement la perte de la morphologie aciculaire. La précipitation de ces aiguilles en milieu hydrothermal est donc concurrentielle à celle d'une poudre PZT cristallisée.

Des essais de coulage ont été réalisés malgré ces inconvénients afin de constater la faisabilité du procédé sur ce type de poudre. Durant les différentes étapes de mélange, les aiguilles trop fragiles sont cassées et ne sont pas de taille assez importante pour espérer être orientées par les couteaux au coulage.

Du fait des nombreux inconvénients engendrés par cette poudre, la technique de synthèse hydrothermale de PZT aciculaire par ajout de PVA n'a pu être utilisée pour la texturation de la céramique finale.

La synthèse hydrothermale est donc une technique parfaitement adaptée à la production de poudres fines, cristallisées et bien désagglomérées. Ce procédé basse température ne permet pas d'avoir les états de sursaturation et de réarrangements atomiques nécessaires à la production de grains de grande taille. Pour contourner cette limitation, nous avons cherché à provoquer des mécanismes de nucléation multiples favorisant la croissance d'agglomérats dendritiques ou cherché à structurer le gel par l'ajout d'un polymère de façon à orienter la cristallisation de la poudre.

Pour des raisons diverses, ces deux approches ne conduisent pas à la production de poudres bien cristallisées, de grande taille et désagglomérées, qualités nécessaires pour engendrer une texturation par coulage en bande et frittage.

La synthèse haute température avec des taux de sursaturation élevée en flux de PbO devient alors la seule technique utilisable.

CHAPITRE IV

SYNTHESE PAR FLUX DE PbO

IV.1. Introduction

Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographie, des composés à structure pérovskite à base de plomb (PMN, PT, PZN, PIN) peuvent être synthétisés par cristallisation dans un flux de PbO.

Cette méthode consiste à chauffer un mélange des oxydes simples PbO, ZrO₂ et TiO₂ avec un large excès en PbO dans un creuset en platine fermé à une température permettant la fusion de PbO, puis à refroidir lentement le creuset afin de faire croître les germes formés. Le flux peut être réalisé en PbO pur ou être modifié par des additifs tels que PbF₂, B₂O₃, KF, KBF₄, etc.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur cette technique dans le but d'obtenir des monocristaux de grande taille.

De nombreux articles ont montré qu'il était possible de réaliser des structures pérovskites telles que PMN-PT [HEM03], PZN-PT [LIU99], PT [SUC90] en flux pur de PbO. La poudre obtenue est de taille relativement faible, avec une grande dispersion granulométrique et une morphologie irrégulière.

En ce qui concerne les PZT, CLARKE et WHATMORE [CLA76] ont travaillé sur la synthèse par flux pur de PbO. Ils ont montré qu'il existait un écart important entre la solubilité du titane et celle du zirconium dans le flux de PbO. Ils montrent plus particulièrement qu'il est relativement aisé de synthétiser des composés très riches en zirconium ou très riches en titane, qui se rapprochent plus de zirconate de plomb dopé au titane ou de titanate de plomb dopé au zirconium que de PZT. Par contre, dès que l'on cherche à produire un PZT voisin de la composition morphotropique, il précipite systématiquement de la zircone et un PZT très pauvre en zirconium. Il est donc a priori très difficile de synthétiser un PZT de composition exacte et ayant un rapport molaire Zr/Ti proche de 50/50.

HATANAKA [HAT95] a travaillé sur la synthèse de PZT en flux modifié. Il a confirmé cette tendance. L'utilisation d'un flux modifié permet de développer des cristaux de grande taille. Cet auteur montre la présence d'inclusions de zircone à la surface de ces monocristaux de PZT pauvres en zirconium.

Nous avons donc développé cette étude selon deux axes.

- Synthèse par flux modifié : l'optimisation consistera, à partir des travaux bibliographiques, à développer des grains de grande taille et riches en zirconium ;
- Synthèse par flux pur : il s'agira ici de favoriser l'intégration du zirconium dans la structure pérovskite.

Ces deux types de synthèse diffèrent aussi par la nature des matières premières et l'allure des cycles thermiques. En flux pur, les oxydes simples sont ajoutés directement au PbO. Par flux modifié, un PZT présynthétisé par chamottage est ajouté au PbO.

Ces deux protocoles sont décrits au tableau IV.1.

Flux pur	Flux modifié
- Mélange des oxydes ou PZT chamotté	- Mélange des oxydes puis chamottage
+	+
PbO en excès (60% molaire)	PbO en excès et fondants
- Traitement thermique	- Traitement thermique
- Extraction par lavage acide	- Extraction par lavage acide

tab. IV.1: protocoles de synthèse des deux techniques utilisées pour la synthèse par flux de PZT

Dans notre étude, nous avons fait varier les compositions de flux, le cycle thermique et la granulométrie de la zircone (micronique ou nanométrique).

IV. 2. Caractérisations des oxydes de départ

Toutes les poudres utilisées pour la réalisation de PZT par flux ont été caractérisées par MEB, diffraction des rayons X et granulométrie laser.

IV. 2.1. PbO (MERCK)

La figure IV.1 présente un cliché MEB de cette matière première.

La poudre présente un aspect aggloméré, les grains sont émoussés, avec une granulométrie moyenne avoisinant 18 μm .

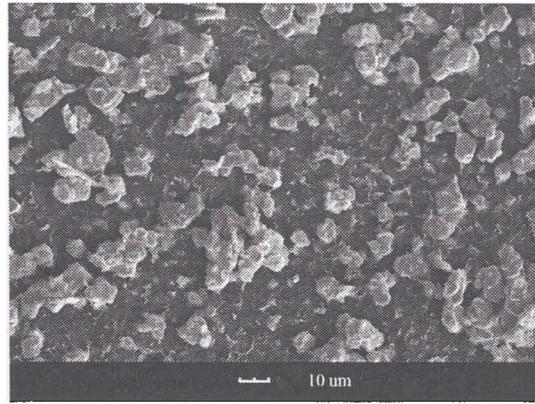


fig. IV.1: micrographie MEB du PbO commercial utilisé pour la production de PZT par la technique de grossissement par flux

La figure IV.2 présente les résultats de l'analyse granulométrique laser réalisée sur cet oxyde commercial.

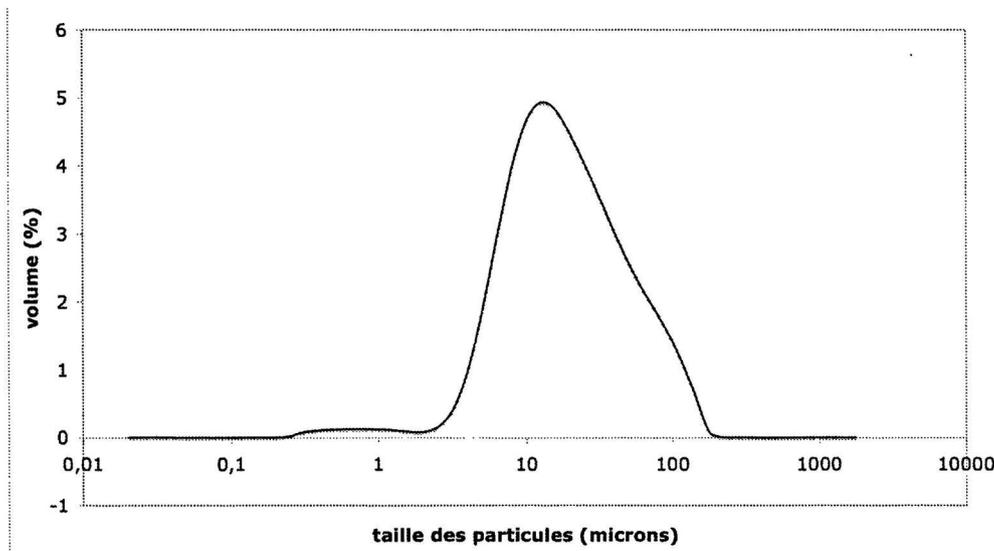


fig. IV.2: distribution granulométrique de la poudre PbO utilisée pour les synthèses par flux

La courbe présente une répartition monomodale. La population se situe sur un intervalle granulométrique très large, majoritairement entre 5 et 250 µm.

La figure IV.3 présente le diffractogramme des rayons X enregistré sur cette poudre.

Tous les pics du diffractogramme sont indexables par un PbO de structure orthorhombique (PbO Massicot, ICDD n°38-1477).

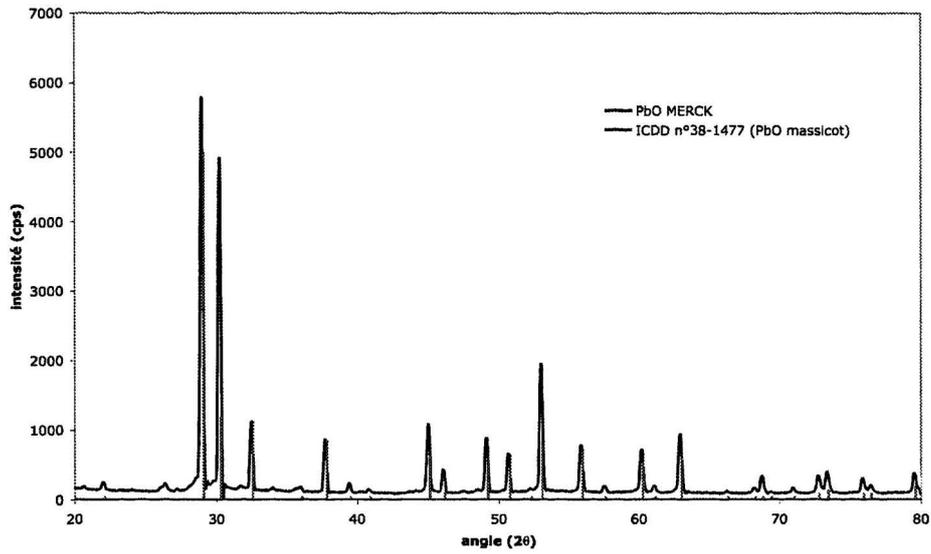


fig. IV.3: diffractogramme des rayons X de la poudre commerciale PbO utilisée pour la synthèse par flux

IV. 2.2. TiO₂ (LABOSI, pur à 99%, lot n°0599015)

La figure IV.4 présente un cliché MEB de la poudre TiO₂ utilisée pour la synthèse par flux. Cette poudre est bien désagglomérée et présente une morphologie sphérique avec une taille de grain moyenne de 0,73 μm.

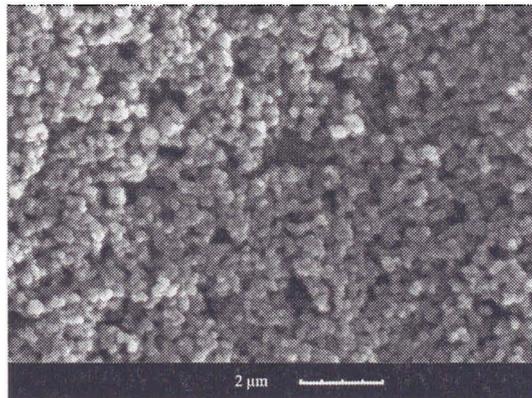


fig. IV.4: micrographie MEB de la poudre TiO₂ LABOSI utilisée pour la synthèse par flux

La figure IV.5 présente les résultats de l'analyse granulométrique laser réalisée sur cette poudre.

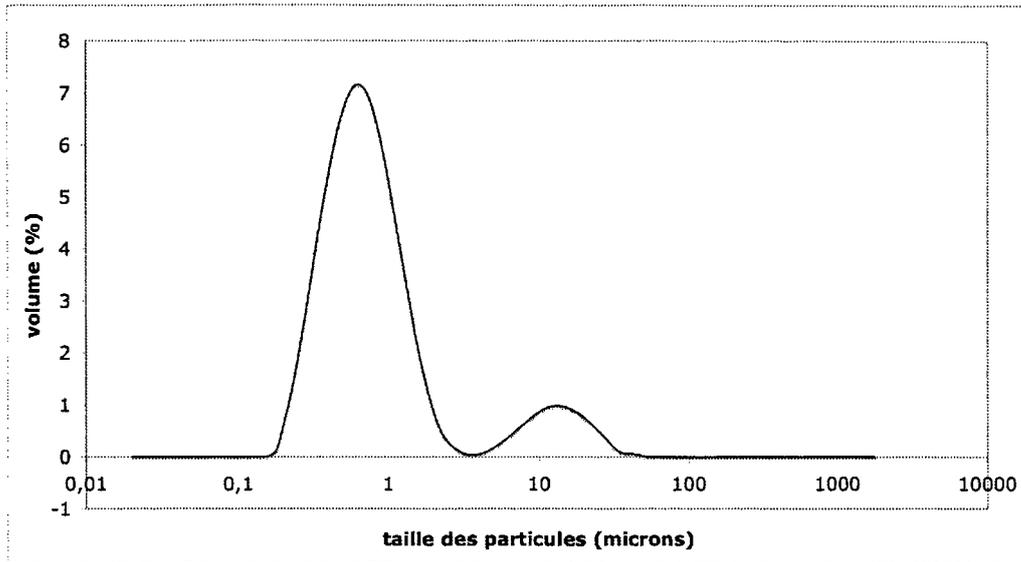


fig. IV.5: distribution granulométrique de la poudre TiO_2 utilisée pour la synthèse par flux de PbO

Cet oxyde possède une répartition granulométrique bimodale. La population la plus fine est étroite, elle se situe entre 0,3 et 5 μm . Une population de plus grande taille se situe sur un intervalle granulométrique plus large, entre 5 et 50 μm .

La figure IV.6 présente le diffractogramme des rayons X enregistré sur cette poudre.

La diffraction des rayons X montre qu'elle possède une structure quadratique (TiO_2 Anathase, ICDD n°21-1272).

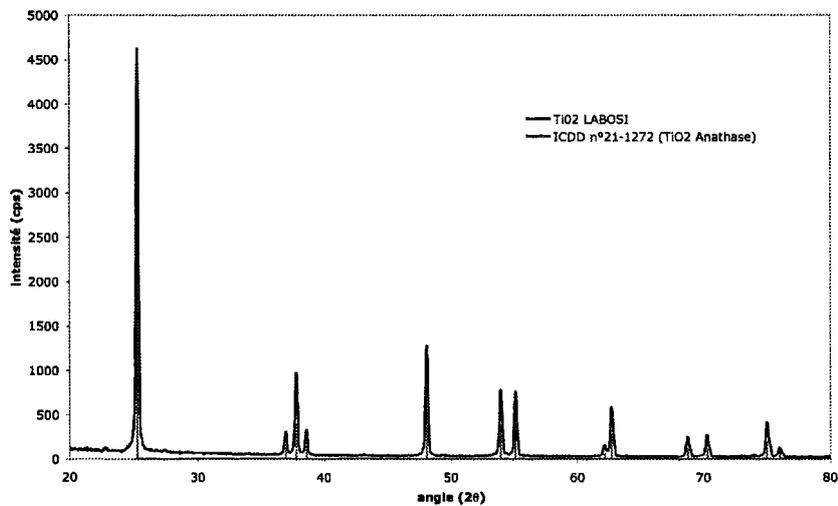


fig. IV.6: diffractogramme des rayons X de la poudre commerciale TiO_2 utilisée pour les flux

IV. 2.3. ZrO_2

Deux types de poudres ont été utilisées lors de notre étude.

IV. 2.3.1. ZrO₂ (HUELS, DynazirkonF, lot n°91/326035)

La figure IV.7 présente une micrographie MEB de cette matière première.

Cet oxyde possède une taille de grain moyenne égale à 1,69 µm et une morphologie quelconque.

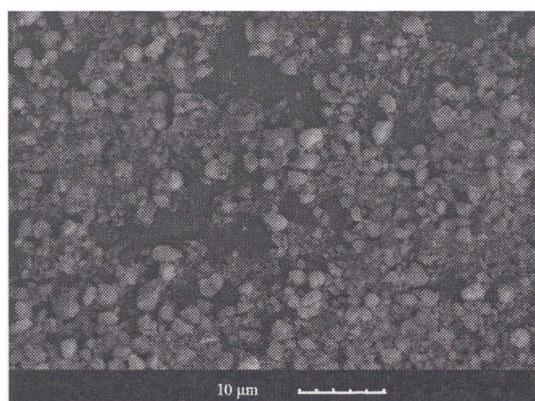


fig. IV.7: photo MEB de la poudre commerciale ZrO₂ HUELS utilisée pour les flux

La figure IV.8 montre les résultats de l'analyse granulométrique laser réalisée sur la poudre ZrO₂ Dynazirkon F.

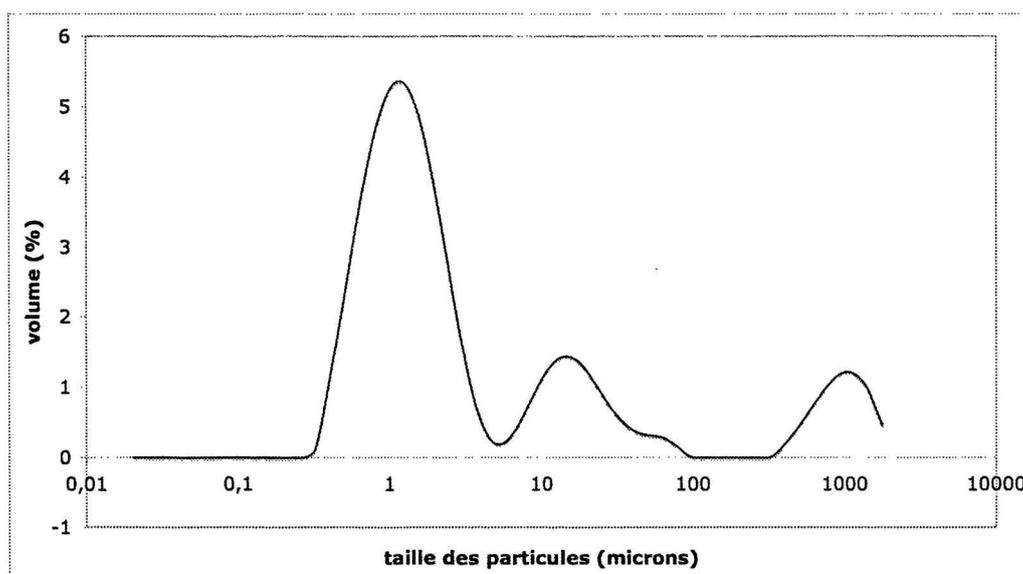


fig. IV.8: distribution granulométrique de la poudre ZrO₂ Dynazirkon F

Pour cette matière première, la répartition granulométrique est plus complexe. La courbe issue des mesures par granulométrie laser montre trois populations. Nous avons supposé, au vu des résultats microscopiques, que la population montrant une poudre supérieure à 500 µm était uniquement

constituée d'agglomérats. La poudre ZrO_2 possède alors deux populations : une, majoritaire, comprise entre 0,5 et 8 μm , et l'autre entre 8 et 100 μm . Or, l'observation microscopique ne montre l'existence que de la première population, ce qui laisse supposer que l'intervalle granulométrique compris entre 8 et 100 μm ne comprend que des agglomérats.

Sur la figure IV.9 est représenté le diffractogramme des rayons X réalisé sur cette poudre. Tous les pics sont indexés par une zirconite baddeleyite (ICDD n°37-1484).

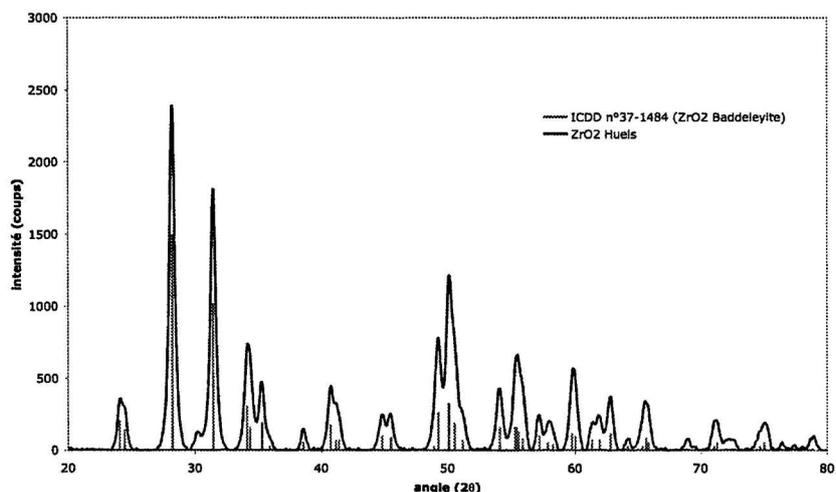


fig. IV.9: diffractogramme des rayons X de la poudre commerciale ZrO_2 HUELS utilisée pour les flux

IV. 2.3.2. ZrO_2 nanométrique (ALDRICH, pureté >99%, lot n° 14611AE)

La figure IV.10 présente une micrographie réalisée au MEB de cette seconde poudre de zirconite utilisée pour la synthèse par flux de PbO.

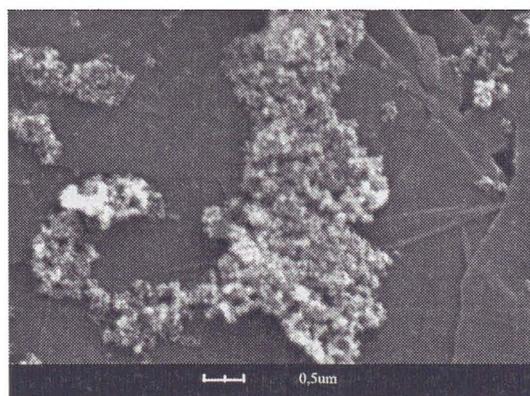


fig. IV.10: micrographie MEB de la poudre ZrO_2 nanométrique utilisée pour la synthèse par flux

La poudre montre un aspect globulaire. La granulométrie semble homogène et très fine (<100 nm).

Afin de confirmer ces résultats, des mesures par granulométrie laser ont été réalisées. La figure IV.11 montre le résultat de cette analyse.

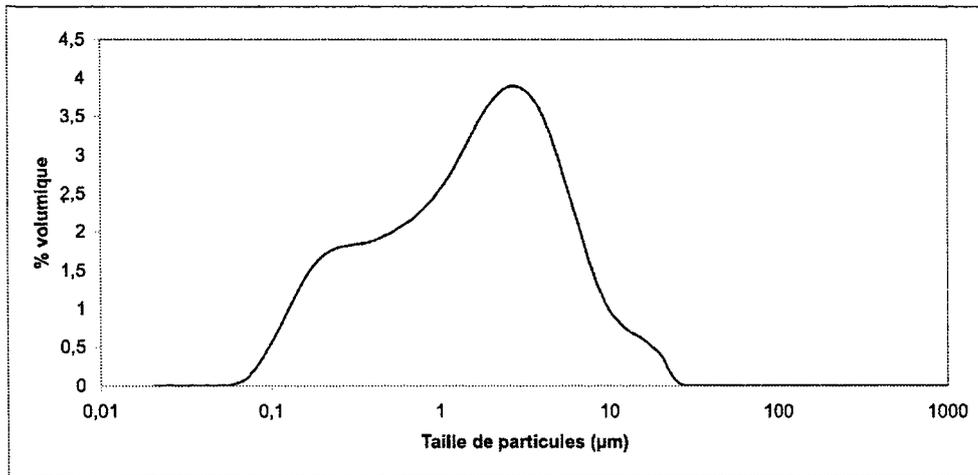


fig. IV.11: distribution granulométrique de la poudre ZrO_2 nanométrique utilisée pour la synthèse par flux

Cette courbe présente deux populations qui se confondent. L'intervalle granulométrique de cette matière première se situe entre 0,08 et 30 μm , avec une majorité des grains ayant une taille de 5 μm . On est assez loin des observations réalisées au MEB où l'on pouvait mesurer une taille moyenne de 50 nm. La technologie de dispersion en milieu aqueux sous ultrasons ne permet pas de désagglomérer totalement ce type de poudre très fine. L'analyse granulométrique réalisée par diffraction laser reste donc très approximative dans ce cas.

IV. 2.4. Modificateurs

IV. 2.4.1. B_2O_3 (FISHER, pureté >98%, lot n°043-0884)

La figure IV.12 présente une micrographie réalisée au MEB de l'oxyde de bore utilisé comme modificateur dans le cas d'une synthèse en flux modifié.

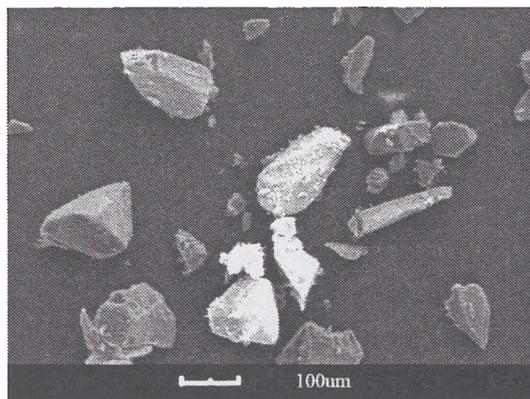


fig. IV.12: micrographie MEB de la poudre B₂O₃ utilisée pour la synthèse par flux modifié

Les grains sont anguleux, de morphologie irrégulière, avec une taille avoisinant les 100 µm. Une analyse par granulométrie laser a été réalisée sur cette poudre. La figure IV.13 présente les résultats de ces mesures.

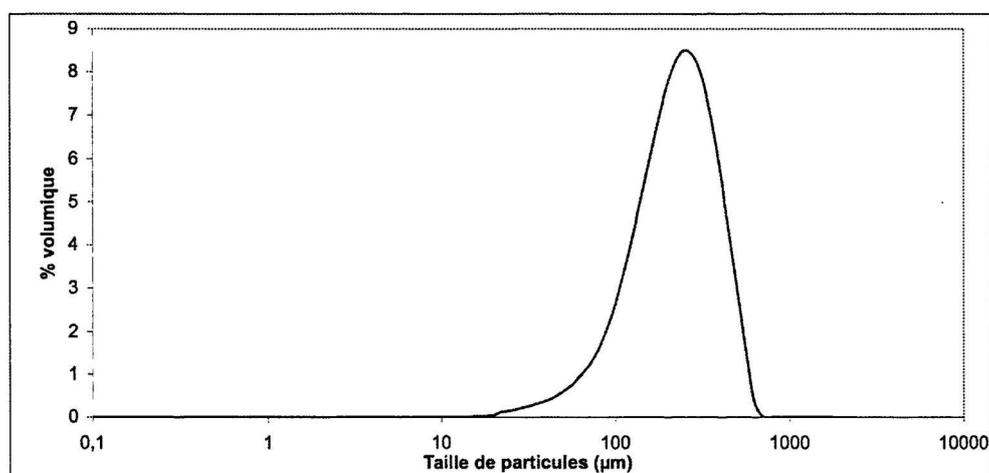


fig. IV.13: distribution granulométrique de la poudre B₂O₃ utilisée pour les flux modifiés

Cette poudre commerciale ne présente qu'une population granulométrique. L'intervalle granulométrique sur lequel se situe la poudre est compris entre 20 et 900 µm, avec une taille moyenne de 238 µm.

IV. 2.4.2. PbCl₂ (FISHER, pureté >99,9%, lot n°0562625)

La figure IV.14 montre une micrographie MEB de la poudre PbCl₂ utilisée en tant que modificateur dans la synthèse en flux modifié de PbO.

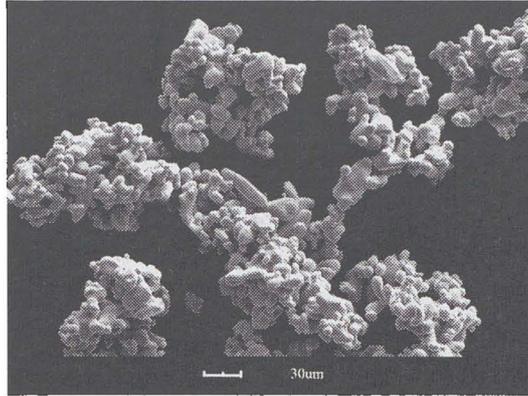


fig. IV.14: micrographie MEB de la poudre PbCl₂ utilisée pour la synthèse par flux modifié

On constate que la poudre est fortement agglomérée. Elle comprend différentes morphologies de grains, avec des tailles aléatoires. Certains grains ont la forme de bâtonnets, d'autres sont plus sphériques.

Une analyse par granulométrie laser a permis de montrer la distribution en taille de grains de cette poudre. La figure IV.15. représente cette distribution.

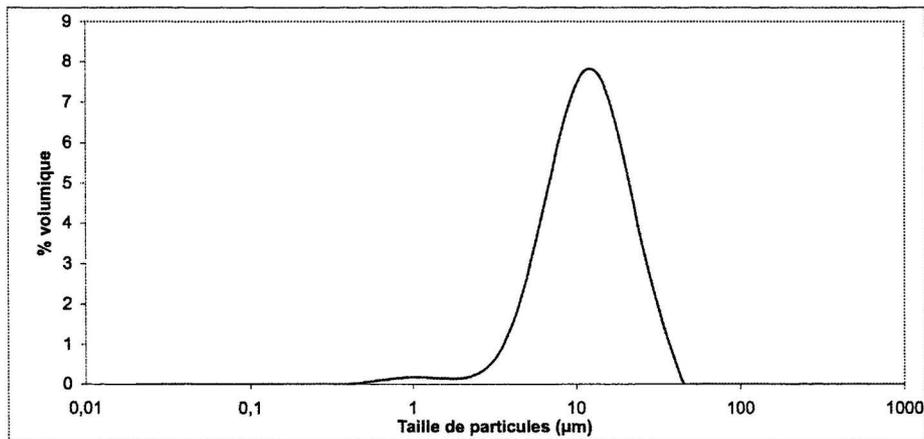


fig. IV.15: distribution granulométrique de la poudre PbCl₂ utilisée pour la synthèse par flux modifié

La répartition des particules suit une courbe bimodale. L'intervalle granulométrique de la poudre se situe entre 0,1 et 70 µm, avec une taille moyenne de 12 µm.

IV. 2.4.3. KF (ACROS Organics, pureté >99%, lot n°A0205922001)

La figure IV.16 présente une micrographie MEB de la poudre KF utilisée en tant que modificateur dans la synthèse en flux modifié de PbO.



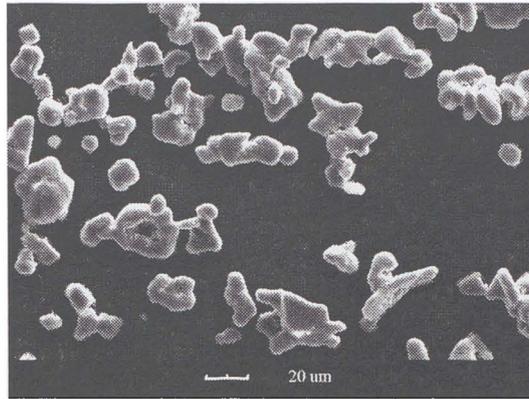


fig. IV.16: micrographie MEB de la poudre KF utilisée pour la synthèse par flux modifié

La poudre est fine, de morphologie quelconque. Les grains présentent des angles arrondis et leur taille avoisine les 25 µm. Ce résultat a été confirmé par la mesure au granulomètre laser. Les résultats de cette analyse sont donnés à la figure IV.17.

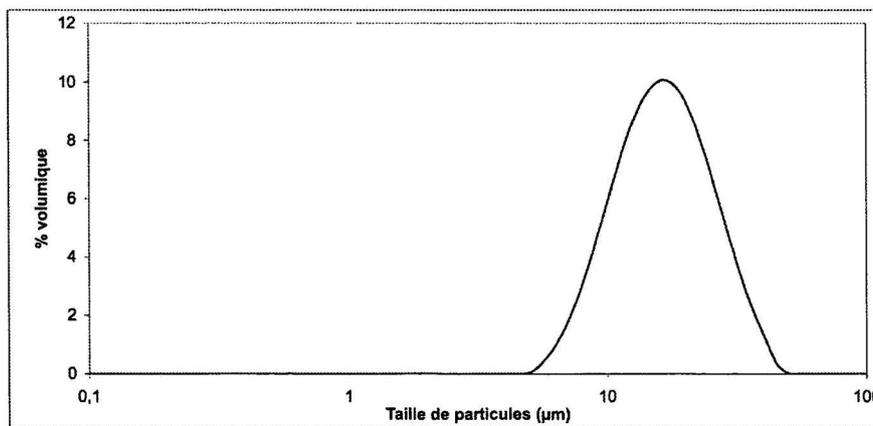


fig. IV.17: distribution granulométrique de la poudre KF utilisée pour la synthèse par flux modifié

La répartition granulométrique de cette poudre est monomodale. L'intervalle granulométrique dans lequel se situent les particules de fluorure de potassium est compris entre 7 et 70 µm, avec une taille moyenne de 17 µm.

IV. 3. Synthèse par flux modifié de PbO

IV. 3.1. Mode opératoire

Une poudre PZT est tout d'abord synthétisée par chamottage des oxydes PbO-ZrO₂-TiO₂ (rapport molaire 2 :1 :1). PbO, ZrO₂ (micronique ou nanométrique) et TiO₂ sont mélangés dans l'éthanol (200ml par mole de PZT) au broyeur planétaire pendant 3 heures. Le mélange ainsi constitué subit un traitement thermique à 900°C pendant 6 heures sous air (vitesse de montée et descente 300°/h). Cette poudre chamottée est grossièrement désagglomérée au mortier-pilon. Les figures IV.18, IV.19 et IV.20 présentent les observations MEB, la caractérisation au granulomètre laser et le diffractogramme des rayons X de cette poudre chamottée.

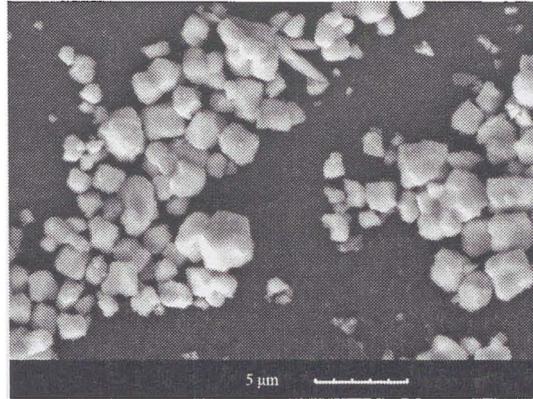


fig. IV.18: micrographie MEB d'une poudre PZT présynthétisée par chamottage

La poudre récupérée après ce traitement possède une morphologie quelconque et une taille de grain proche du micron. Elle semble ainsi très réactive et intéressante pour son utilisation en grossissement par flux.

La figure IV.19 présente la distribution granulométrique de la poudre mesurée au granulomètre laser.

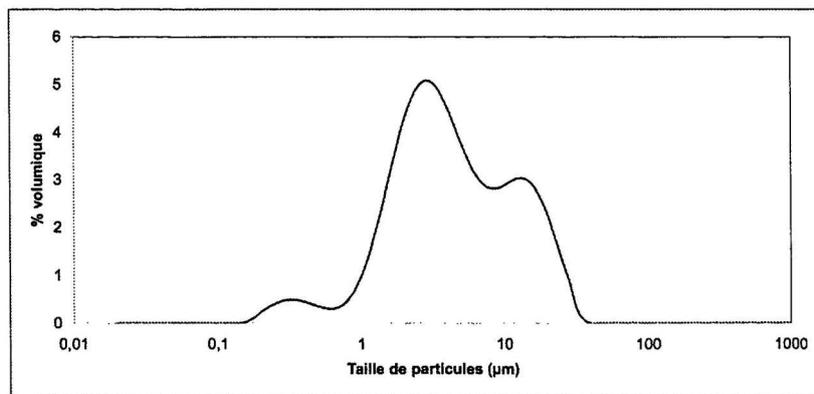


fig. IV.19: distribution granulométrique d'une poudre PZT (X=0,50) réalisée par chamottage

On observe trois populations qui se chevauchent. L'intervalle granulométrique de cette poudre se situe entre 0,2 et 50 μm , avec une taille de grain moyenne de 4 μm . La poudre présente donc des agglomérats qui n'ont pas été détruits par les ultrasons.

Une analyse structurale sur cette poudre a été réalisée par diffraction des rayons X. La figure IV.20 montre le diffractogramme résultant de cette analyse.

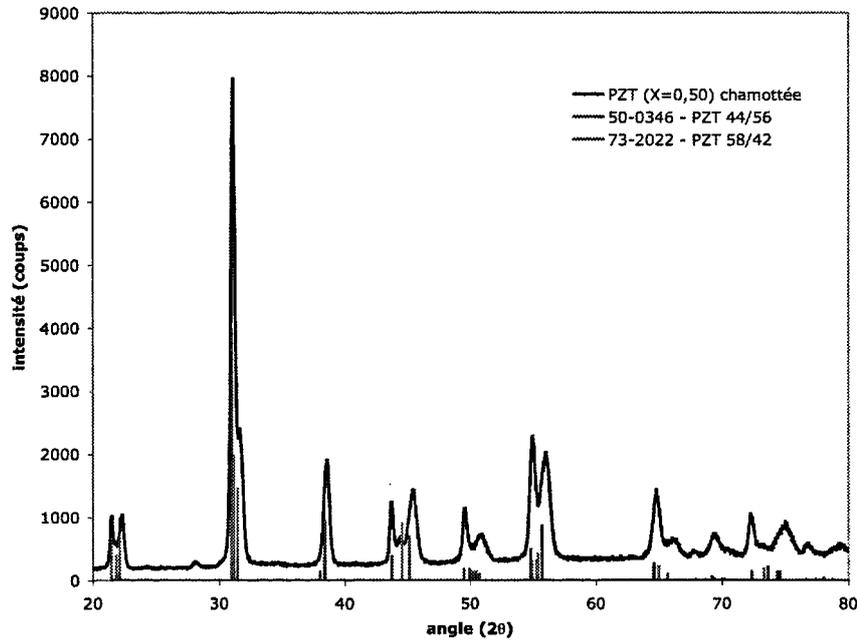


fig. IV.20: diffractogramme des rayons X de la poudre PZT ($X=0,50$) synthétisée par chamottage

Le diffractogramme est caractéristique de celui obtenu pour une poudre synthétisée par voie solide à 900°C. Les conditions de synthèse ne permettent pas l'obtention d'un PZT parfaitement cristallisé. On retrouve ici un PZT présent sous ses deux phases : quadratique et rhomboédrique.

Sont ensuite ajoutés les constituants du flux, à savoir PbCl_2 (FISHER), B_2O_3 (FISHER), KF (ACROS ORGANICS, >99%) et PbO (Massicot, MERCK) dans des proportions $\text{PbO}:\text{KF}:\text{PbCl}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 2:1:2:0,5$.

Le traitement thermique qui suit consiste en une montée rapide (300°/heure) à 1200°C suivie d'un palier de deux heures et d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante (10°/heure).

La figure IV.21 présente un résumé du mode opératoire employé pour la synthèse de PZT par flux de PbO modifié.

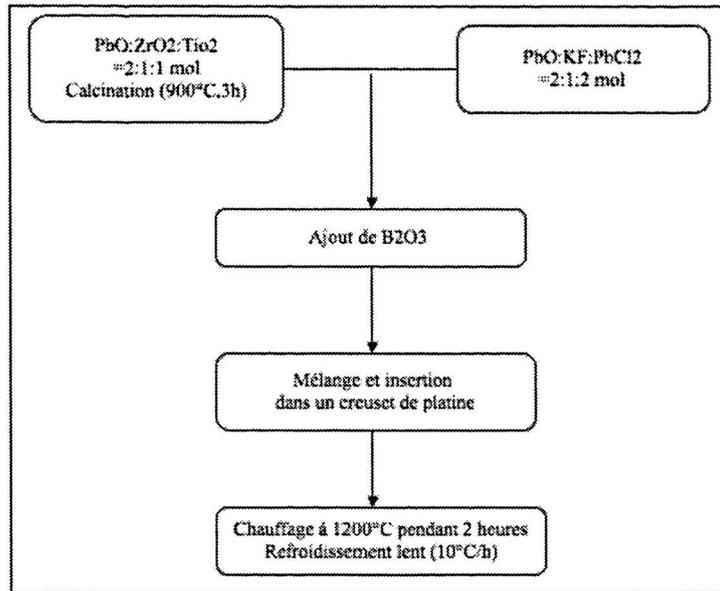


fig. IV.21: protocole de synthèse des grains de PZT par flux modifié

La bibliographie préconise d'utiliser un rapport molaire PZT/flux de 64/36 [HAT95]. Cet essai a été réalisé. On observe un compact jaunâtre dans lequel sont détectables des grains gros et facettés (fig. IV.22).

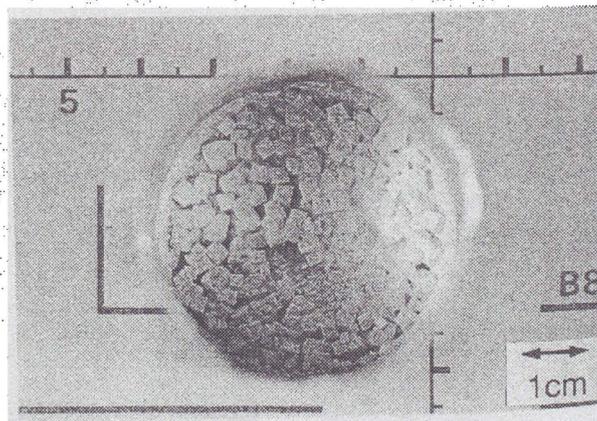


fig. IV.22: photographie du creuset contenant les grains de PZT dans un flux modifié vu de dessus

Il ne nous a pas été possible d'extraire les grains par le lavage acide initialement prévu (acide acétique à chaud). D'autres conditions ont été testées : acide nitrique à chaud 70% vol à 80°C (aucun effet), acide chlorhydrique dans les mêmes conditions (destruction totale de l'échantillon). PbO est le composé préférentiellement attaqué par l'acide acétique. Il se transforme alors en acétate de plomb. Pour favoriser l'attaque du flux entourant les grains de PZT, il semble donc logique d'augmenter la quantité de PbO. Dans cette étude, la quantité de flux a été augmentée afin de permettre une meilleure extraction des grains après synthèse et de favoriser la croissance granulaire.

IV. 3.2. Etude du rapport PZT/flux

IV. 3.2.1. Rapport PZT/flux = 47/53

Après extraction hors du flux, la poudre est constituée de grains cubiques, d'une taille avoisinant le millimètre, avec des inclusions en surface. La figure IV.23 présente l'observation optique de ces poudres. La figure IV.24 montre un cube observé au MEB et enfin un zoom sur ce grain. Les grains sont très bien facettés, très homogènes en taille, avec de petites inclusions sur la surface.

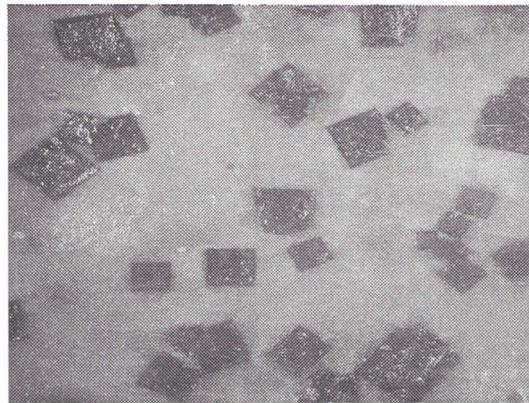


fig. IV.23: micrographie optique des grains synthétisés en flux modifié de PbO

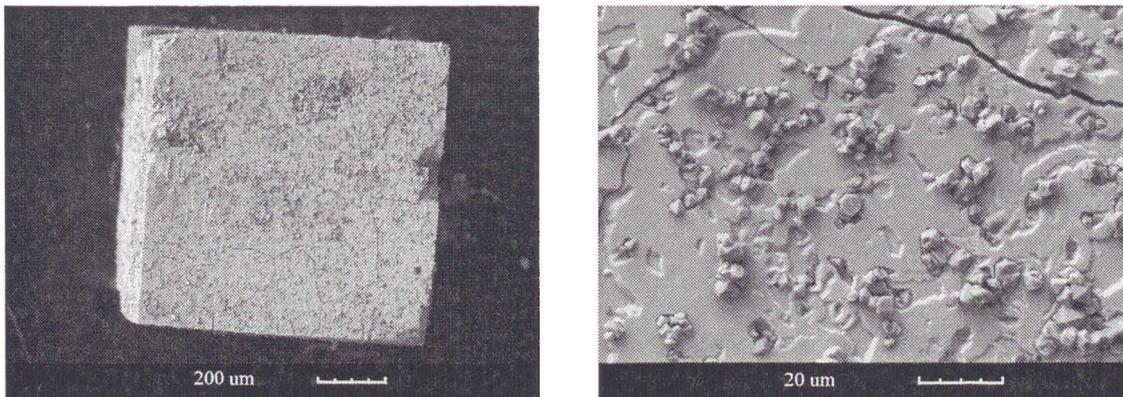


fig. IV.24: micrographies MEB d'un grain de PZT synthétisé en flux modifié

Une analyse X-EDS a été menée parallèlement à l'analyse MEB sur la surface du grain, sur une inclusion (fig. IV.25) et en dehors des inclusions (fig. IV.26).

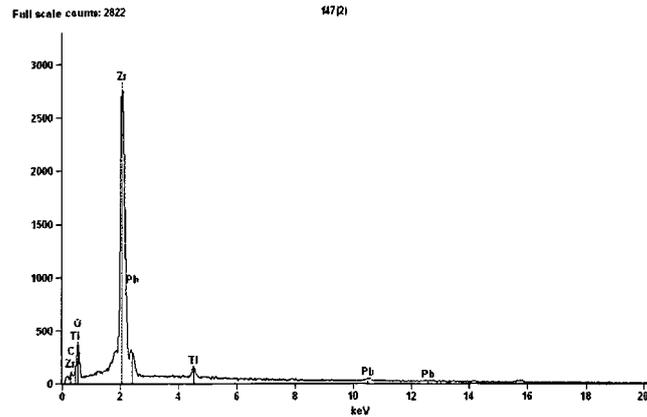


fig. IV.25: spectre X-EDS réalisé sur une inclusion

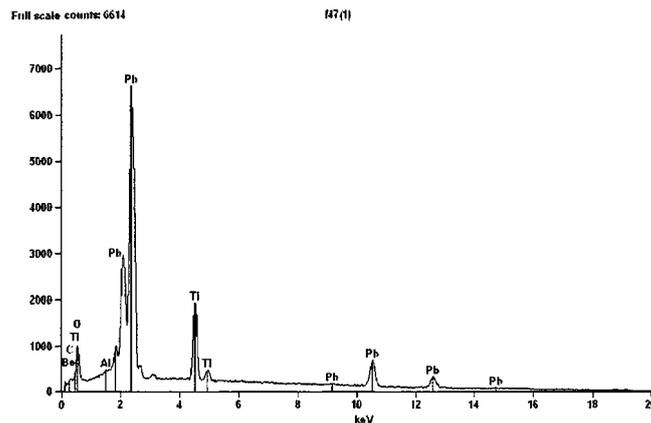


fig. IV.26: spectre X-EDS réalisé sur la surface d'un grain de PZT, hors inclusion

La figure IV.25 montre clairement la présence en majorité de zirconium au sein d'une inclusion. On est très probablement en présence de zircone. La figure IV.26 fait apparaître la présence simultanée de plomb et de titane, et l'absence de zirconium.

En première analyse, nous aurions donc des grains constitués essentiellement de titanate de plomb et contenant des petits grains de zircone.

Dans un premier temps, nous avons enregistré des diffractogrammes sur cette poudre très grossière (analyse surfacique des grains) et sur cette même poudre après broyage (analyse en volume).

La figure IV.27 présente le diffractogramme obtenu sur la poudre millimétrique brute de synthèse. Les grains ont été disposés sur une poudre de tungstène. L'analyse est réalisée à la surface d'une dizaine de grains, orientés aléatoirement mais parallèlement au plan de focalisation.

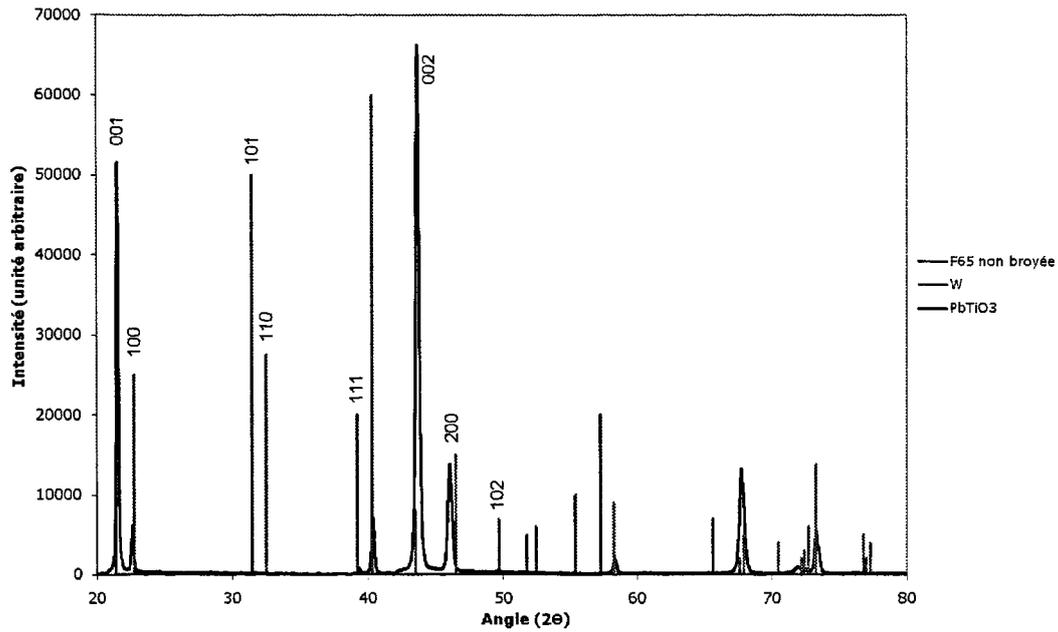


fig. IV.27: diffractogramme des rayons X de la poudre PZT non broyée

En dehors des pics de tungstène, les pics sont correctement indexés par la fiche ICDD de $PbTiO_3$ (ICDD n°06-0452). Il apparaît clairement des orientations préférentielles. On observe l'amplification des pics correspondant aux plans (001), la diminution des plans (h00) et l'absence des pics des plans diagonaux. Ces grains millimétriques présentent donc au minimum une orientation préférentielle intrinsèque.

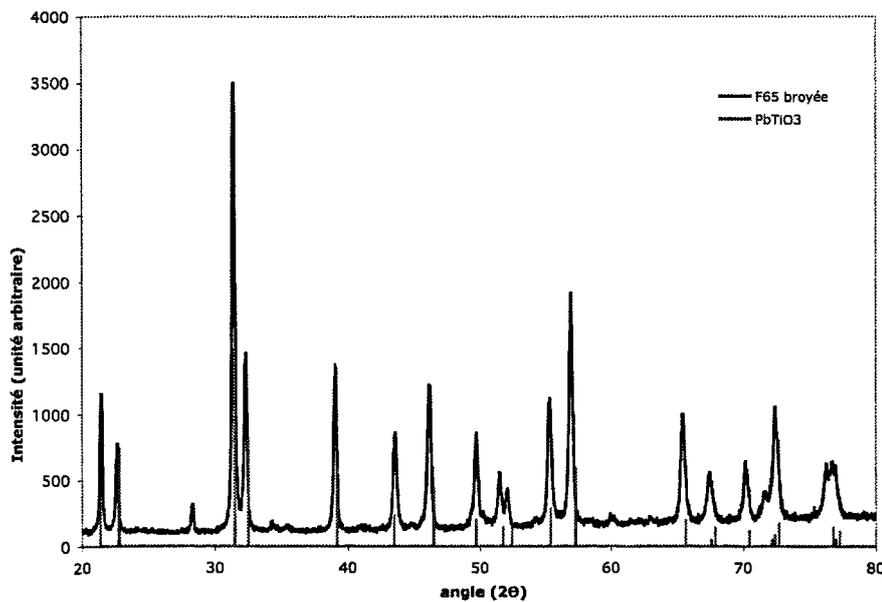


fig. IV.28: diffractogramme des rayons X de la poudre PZT broyée

La figure IV.28 présente le diffractogramme des rayons X de la poudre après broyage. L'orientation préférentielle de PT est fortement diminuée. On observe alors la présence de tous les pics caractéristiques de PT. Un pic caractéristique de la zirconone monoclinique (ICDD n°37-1484) apparaît très clairement autour de 28°.

Si ce n'est la perte de l'orientation préférentielle, les pics indexables par la phase PT sont situés aux mêmes angles. On a donc, pour ce composé, la même composition à la surface et au cœur des grains.

Ces analyses ont été confirmées par affinement Rietveld sur des poudres broyées (fig. IV.29).

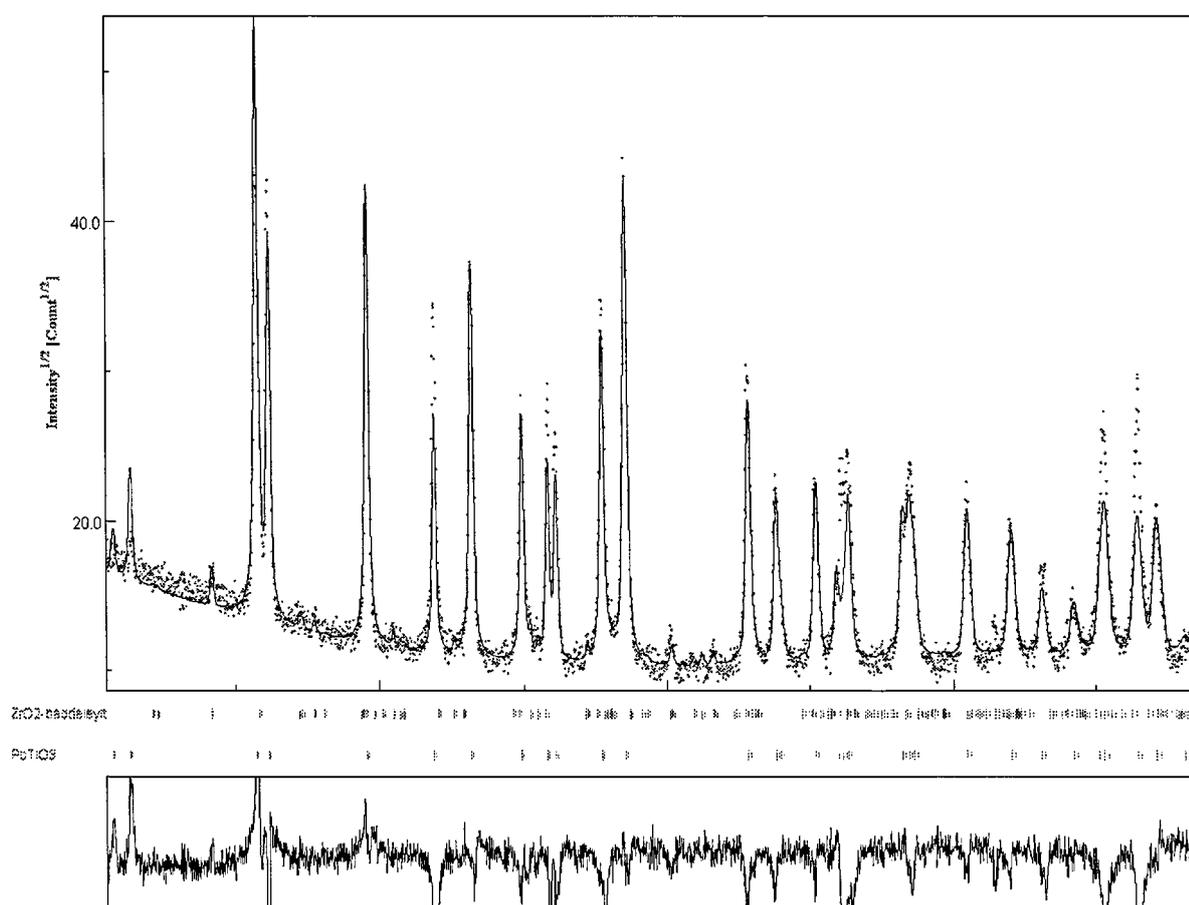


fig. IV.29: diffractogramme des poudres brutes de synthèse et courbe d'affinement Rietveld

L'analyse du diffractogramme réalisé sur cette poudre broyée montre que la phase majoritaire se rapproche fortement d'un PbTiO_3 (PT) quadratique ($a=3,9253\text{\AA}$, $c=4,1438\text{\AA}$), mais néanmoins déformé ($c/a=1,0557$ pour nos grains, $c/a=1,0652$ pour PbTiO_3 macédonite (ICDD n°06-0452)). Nous avons montré que ce déficit en zirconium s'explique par la précipitation de zirconone dans la phase vitreuse suivie de son élimination au cours du lavage.

L'affinement par Rietveld montre que la phase pérovskite se rapproche de la formulation $0,909\text{PT}+0,091\text{ZrO}_2$.

Le zirconium est donc très légèrement présent dans la phase PT. Cette intégration explique alors la légère variation de la tétragonalité. Cette intégration est insuffisante pour modifier significativement l'allure du diagramme de diffraction : l'affinement Rietveld mené avec l'hypothèse de la présence d'une phase PZT montre que celle-ci est improbable.

La masse volumique des grains a été mesurée. Une mesure par pycnométrie sous hélium a permis de l'évaluer à une valeur de $7,80\text{g/cm}^3$, masse volumique proche de celle d'un PZT ($8,00\text{g/cm}^3$).

La figure IV.30 montre les résultats de l'analyse par granulométrie optique de la poudre. Les fréquences relatives des différentes classes granulométriques sont représentées.

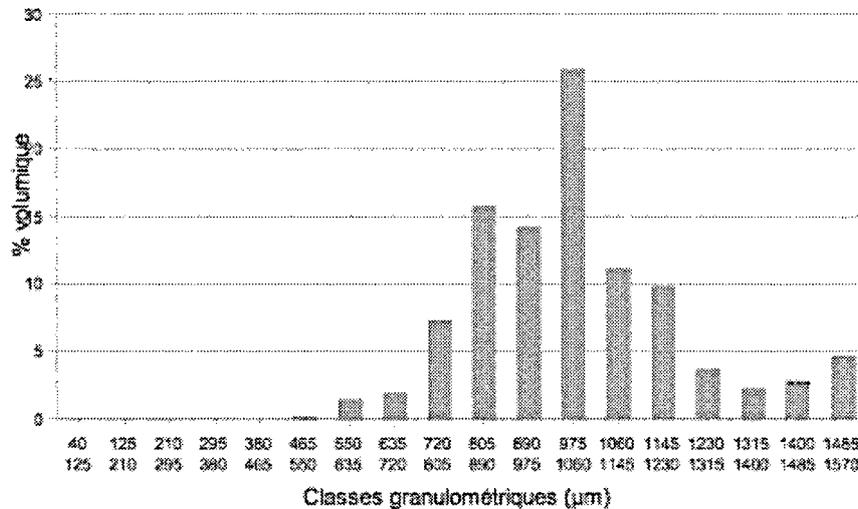


fig. IV.30: répartition granulométrique des grains synthétisés en flux modifié

La mesure a été réalisée sur une population de 407 grains. La population majoritaire se situe bien dans un environnement très proche du millimètre. Cette taille de grain n'a pas pu être augmentée avec la diminution de la vitesse de refroidissement lors de la synthèse.

Afin de pallier le problème de la faible insertion du zirconium dans la maille pérovskite, des essais de synthèse par flux modifié ont été réalisés avec une poudre de zircone nanométrique, donc beaucoup plus réactive. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que précédemment.

La figure IV.31 présente une micrographie MEB d'un grain de PZT synthétisé par flux modifié avec la zircone nanométrique.

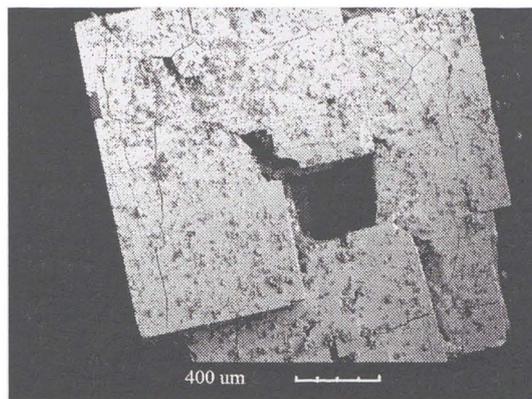


fig. IV.31: micrographie d'un grain de PZT synthétisé par flux modifié avec une zircone nanométrique

Comme précédemment, les grains sont poreux, cubiques, d'une taille avoisinant le millimètre. On remarque encore la présence d'inclusions, de taille nettement inférieure à celles observées sur les grains de PZT synthétisés avec la zircone micrométrique.

La figure IV.32 montre une micrographie MEB d'un grossissement sur la surface d'un grain de PZT synthétisé avec la zircone nanométrique contenant les inclusions de zircone.

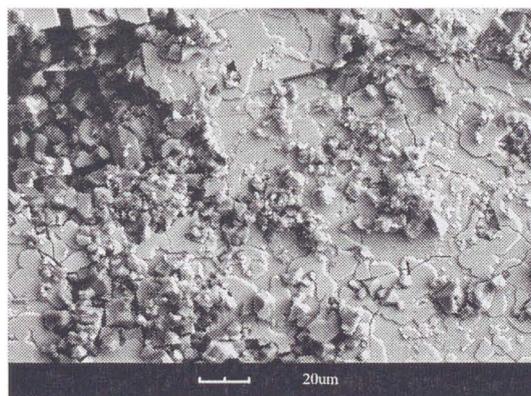


fig. IV.32: micrographie MEB de la surface d'un grain de PZT synthétisé en flux modifié avec une zircone nanométrique

Les inclusions sont beaucoup plus nombreuses et plus fines que sur la surface d'un grain synthétisé avec une zircone micronique.

Une analyse X-EDS a suivi ce travail afin de déterminer la composition chimique de ces inclusions. La figure IV.33 présente le spectre obtenu par analyse X-EDS sur la surface du grain, hors inclusions.

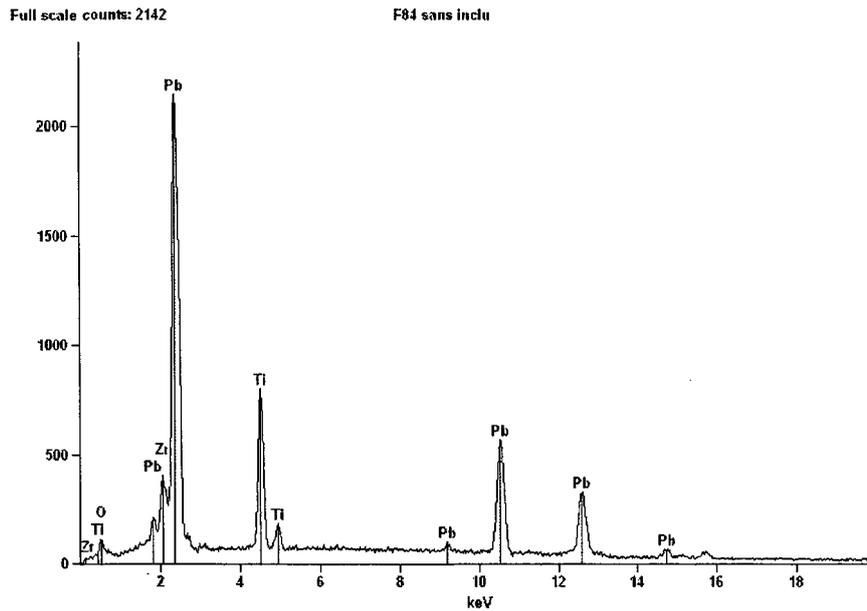


fig. IV.33: spectre X-EDS réalisé sur la surface, hors inclusions, d'un grain synthétisé en flux modifié avec une zircone nanométrique

L'analyse de ce spectre montre la présence des pics caractéristiques des éléments Pb, Zr et Ti, avec une faible apparition des pics du zirconium. L'analyse quantitative réalisée grâce à ce spectre a permis de calculer un rapport $X=0,21$. Ce rapport, nettement inférieur à la stoechiométrie recherchée ($X=0,50$), est identique à celui calculé pour un PZT synthétisé avec le même protocole mais avec une zircone micronique.

La figure IV.34 présente le spectre X-EDS réalisé sur la surface d'un grain contenant les inclusions.

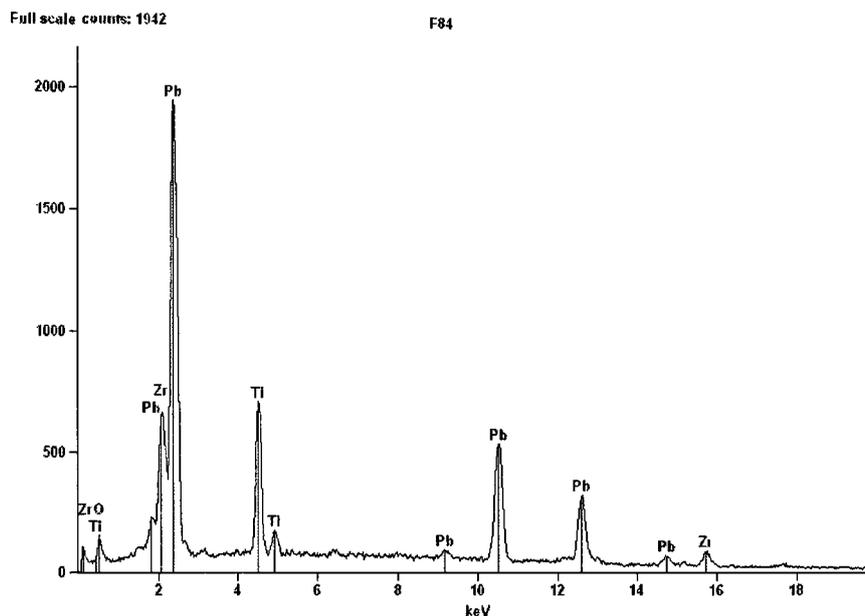


fig. IV.34: spectre X-EDS réalisé sur la surface contenant des inclusions d'un grain de PZT synthétisé en flux modifié avec une zircone nanométrique

Vu leur rapprochement et leur nombre, il ne nous a pas été possible de réaliser une analyse X-EDS sur une inclusion en particulier. Nous nous sommes donc attachés à analyser une petite surface sur le grain contenant des inclusions.

Les pics des éléments Pb, Zr et Ti sortent nettement. L'analyse quantitative réalisée à partir de ce spectre a permis de calculer un rapport $X=0,33$, rapport supérieur à celui calculé sur une surface ne contenant pas d'inclusions. Cette valeur tend à confirmer que les inclusions sont composées de zircone.

L'utilisation d'une zircone nanométrique plus réactive n'a donc eu aucune influence sur l'augmentation de la diffusion du zirconium dans la maille pérovskite au cours de la synthèse en flux de PbO modifié.

Toute l'étude suivante portant sur les flux modifiés a été réalisée avec la zircone HUELS micronique, moins coûteuse et plus facile à manipuler.

IV. 3.2.2. Rapport PZT/flux = 37/63

La quantité de flux est à nouveau augmentée par rapport à celle des oxydes nécessaires à la formation de PZT. Nous espérons dans ces conditions favoriser le grossissement des grains, moins nombreux, dispersés dans une masse de flux plus importante, et faciliter leur extraction par lavage acide.

Les grains ont une taille habituelle, avoisinant le millimètre, mais on observe des changements au niveau de la morphologie (fig. IV.35). Les grains sont facettés, mais aléatoirement. On ne retrouve plus cette forme cubique obtenue pour un rapport PZT/flux= 47/53 (fig. IV.24).

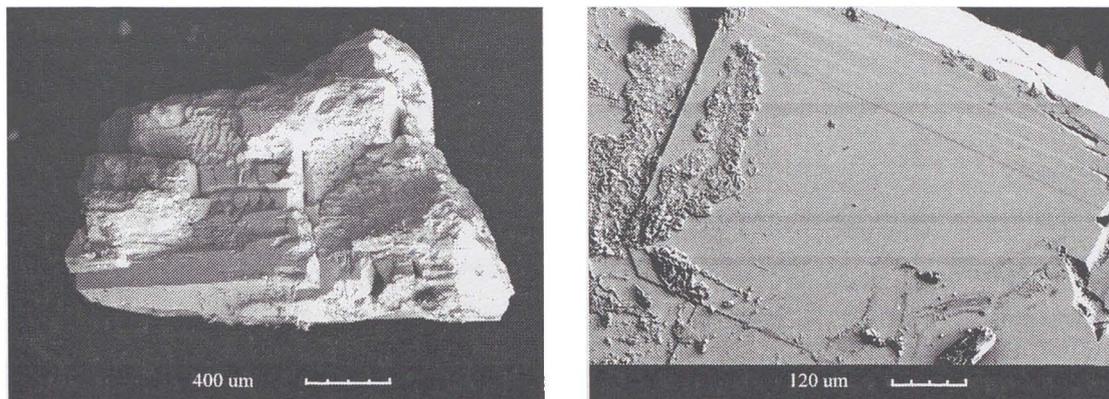


fig. IV.35: poudre PZT synthétisée par flux modifié avec un rapport PZT/flux=37/63

Comme le montre la figure IV.36, le diagramme de diffraction a la même allure que celui réalisé pour la précédente synthèse.

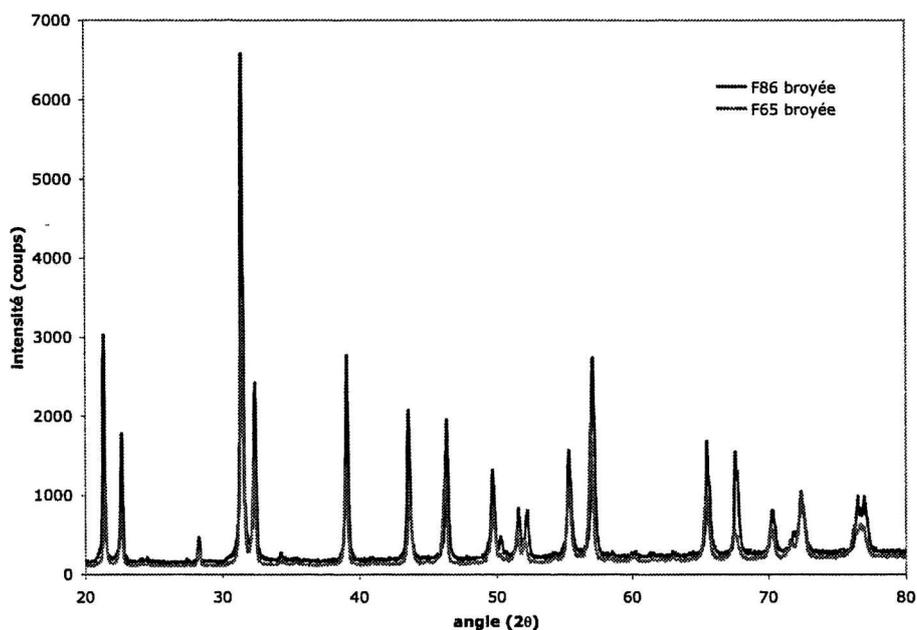


fig. IV.36: diffractogrammes des rayons X des poudres F65 (PZT/flux=47/53) et F86 (PZT/flux=37/63)

L'augmentation de la quantité de modificateurs dans le mélange de départ n'altère pas le diffractogramme. On synthétise toujours une phase PT avec des inclusions de zircon monoclinique

(pic à 28° toujours présent). L'extraction n'est pas améliorée. Par contre, elle a une influence néfaste sur la morphologie du matériau synthétisé.

Nous avons donc retenu pour la suite de l'étude les premières conditions, c'est-à-dire un rapport molaire PZT/flux=47/53.

IV. 3.3. Identification des étapes de synthèse

Afin de comprendre les mécanismes de grossissement de grains s'opérant lors de la synthèse de PZT en flux modifié, une étude concernant le cycle thermique a été réalisée. Pour cela, nous avons préparé plusieurs mélanges de poudres identiques avec un rapport PZT/flux fixé à 47/53. Ces mélanges ont été chamottés puis, après ajout des modificateurs de réseaux, ont subi le même cycle thermique : montée en température à 1200°C (300°/h), palier de 2 heures, refroidissement très lent (10°/heure) jusque 500°C et arrêt du four pour le refroidissement à l'ambiante. Ce cycle est schématisé sur la figure IV.37.

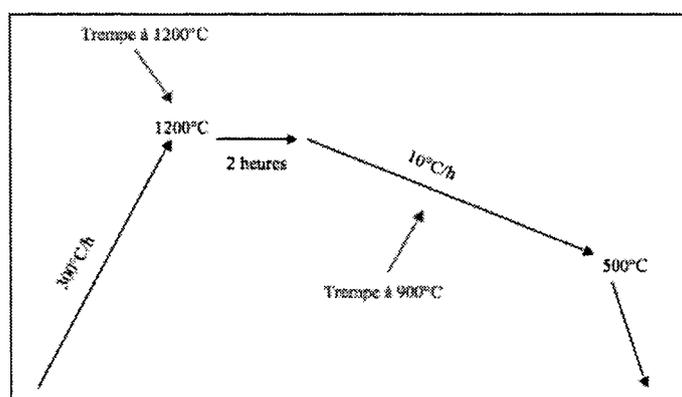


fig. IV.37: cycle thermique de synthèse de PZT par flux modifié, avec les différentes trempes éventuelles

Des trempes ont été réalisées à différentes étapes du cycle : à 1200°C ou à 900°C. Le creuset est extrait du four à ces températures et plongé dans l'eau afin de stopper la réaction.

IV. 3.3.1. Aspect du flux après trempe à 1200°C

Une trempe du creuset de platine dans l'eau a été réalisée dès le moment où le four a atteint 1200°C après une montée en température à une vitesse de 300°/heure.

Un nettoyage des grains a été mis en place dans l'acide acétique 70% vol afin d'éliminer les composants du flux. La poudre récupérée a ensuite subi des analyses microscopiques et par diffraction des rayons X.

Les images suivantes montrent l'aspect de la poudre préformée à 1200°C (fig. IV.38) :

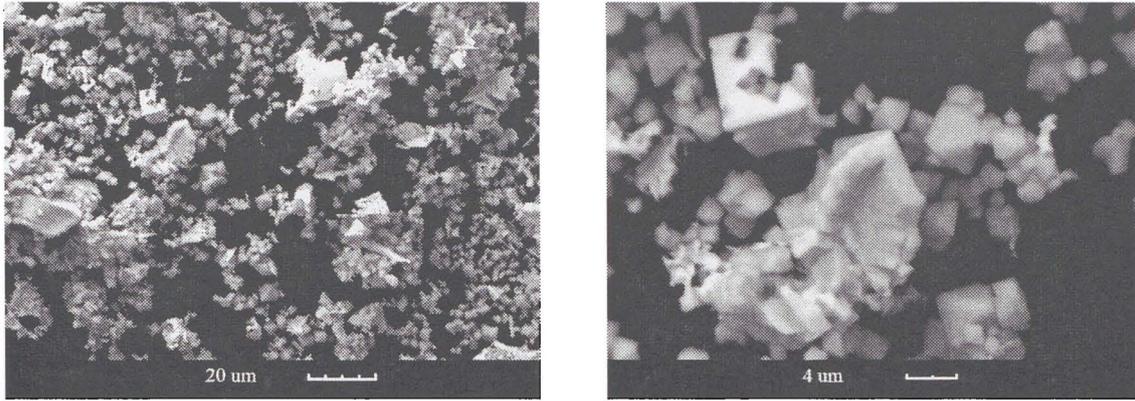


fig. IV.38: micrographie MEB d'une poudre synthétisée en flux modifié (cycle arrêté à 1200°C puis trempe)

La poudre est très hétérogène. Les grains sont de petite taille avec une morphologie quelconque. On est donc au tout début de l'étape de croissance. Grâce à un plus fort grossissement (photo de droite), on peut remarquer un début de croissance cubique. Des grandes faces se développent, des dendrites s'organisent. La précipitation s'effectue sous forme de plaques, maintenues entre elles suivant un angle droit, qui viennent former le grain cubique. Le polyèdre se referme progressivement sur lui-même et conduit à l'apparition de grains creux, facettés et cubiques. Ces observations permettent de comprendre pourquoi on récupère à la fin du cycle complet des grains cubiques avec un cœur poreux.

La figure IV.39 présente un gros grain obtenu par synthèse en flux modifié (cycle complet) et met particulièrement en évidence la présence de ce cœur poreux.

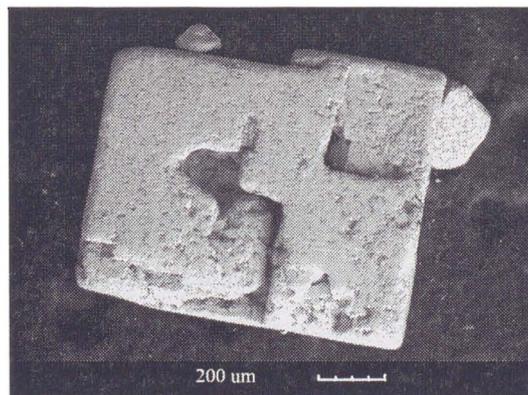


fig. IV.39: micrographie MEB d'un grain poreux de PZT synthétisé par flux modifié de PbO

Une analyse X-EDS sur la poudre trempée après arrêt du four à 1200°C a suivi cette étude (fig. IV.40) :

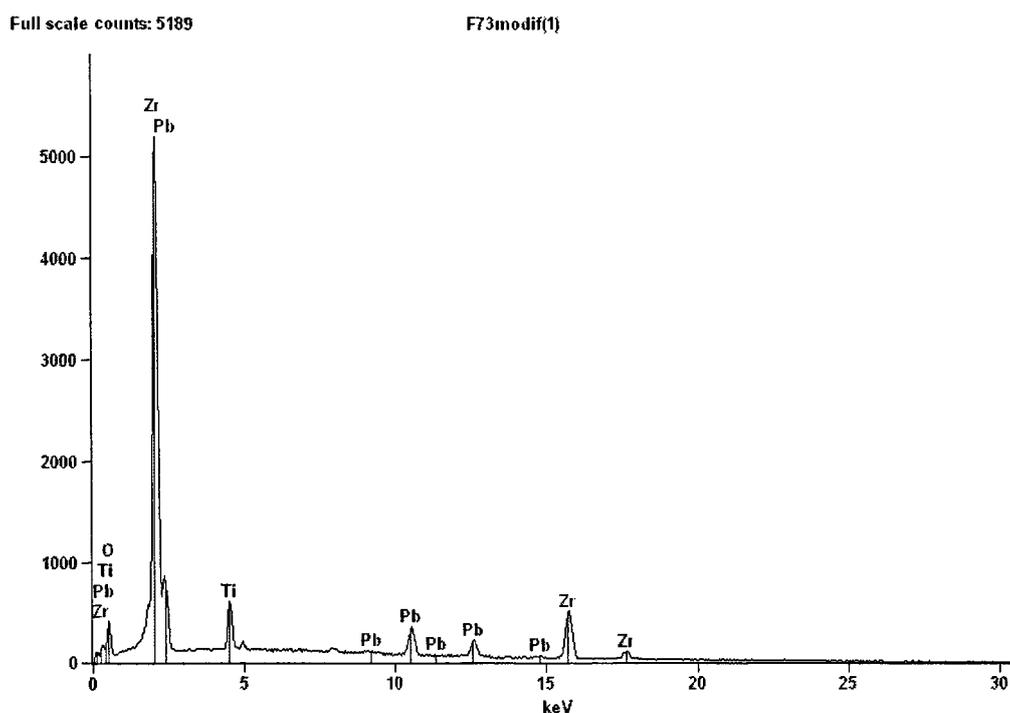


fig. IV.40: analyse X-EDS sur la poudre synthétisée par flux modifié et trempée dans l'eau après arrêt du four à 1200°C

Les trois éléments constituant le PZT : Pb, Zr et Ti sont détectés. On n'observe aucune variation de composition d'un ensemble de grains à l'autre à la résolution spatiale de la sonde près : en effet plusieurs pointés ont été réalisés à différents endroits de l'échantillon prélevé dans la poudre. Les spectres sont similaires et montrent que la poudre est homogène en composition.

Une analyse quantitative a été effectuée à partir de ces spectres X-EDS. Les résultats ont permis de calculer un rapport X de 0,89. Ces grains sont donc majoritairement constitués d'une phase riche en zirconium. Avec la sonde EDS utilisée, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de petits grains de zircone.

IV. 3.3.2. Aspect du flux après trempe à 900°C

Après le palier à 1200°C , le flux est refroidi lentement jusque 900°C ($10^{\circ}/\text{heure}$) et trempé dans l'eau.

La poudre récupérée est assez friable et s'est considérablement détériorée pendant le lavage.

Les grains sont constitués de petits cubes d'environ $200\ \mu\text{m}$ enchevêtrés les uns dans les autres et sur les autres formant un ensemble multifacetté d'une taille avoisinant les $500\ \mu\text{m}$ (fig. IV.41). Sur la micrographie de droite est montrée en détail la surface de ces ensembles. On remarque un grand nombre de petits grains sur la surface des gros grains de morphologie aléatoire, avec une taille

approximative de 5 μm . Ces petits grains adhèrent très fortement sur la surface plane et parfois pénètrent à l'intérieur.

Nous verrons qu'à l'intérieur de ce gros grain, cette deuxième phase n'est pas observable.

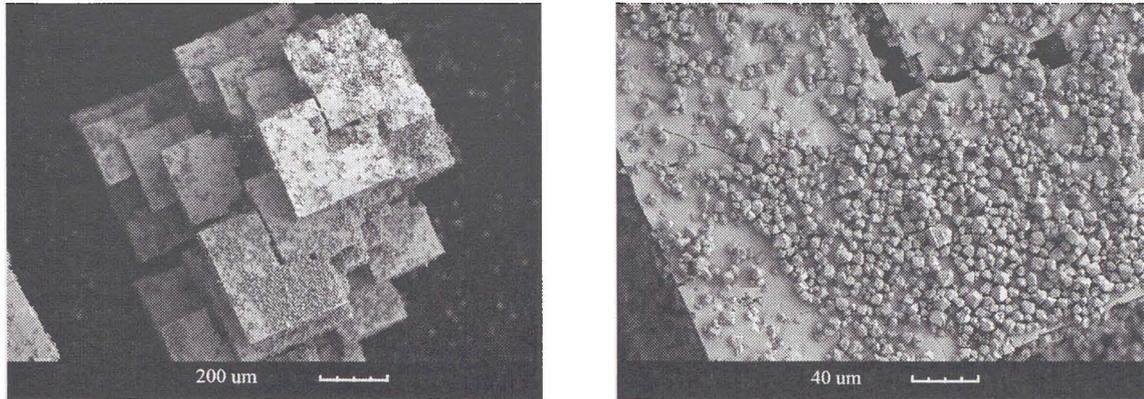


fig. IV.41: micrographie MEB d'un grain extrait du flux modifié après arrêt brutal du cycle thermique à 900°C par une trempe

Ces inclusions surfaciques ne sont pas réparties de façon homogène. Certains endroits sont découverts et il a été possible de réaliser une micro analyse X-EDS sans toucher les inclusions. Celle-ci a permis d'identifier la composition chimique de la surface des grains ainsi que des inclusions surfaciques (fig. IV.42 et IV.43).

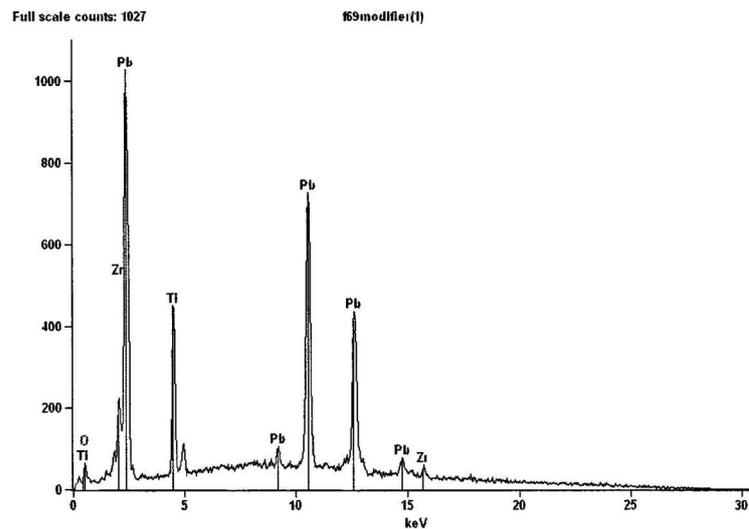


fig. IV.42: spectre X-EDS réalisé sur la surface d'un grain (hors inclusions surfaciques)

Le spectre révèle la présence des éléments Pb, Zr et Ti. L'analyse quantitative sur ces trois éléments a permis le calcul du rapport X, avec dans ce cas, une valeur de 0,30. Plusieurs pointés sur la surface du grain ont permis de montrer que l'analyse était répétable et que la surface, hors inclusions surfaciques, était homogène en composition.

La valeur de X calculée grâce à cette analyse est très éloignée de la composition cible ($X=0,50$), il y a donc un déficit en zirconium.

L'analyse X-EDS a pu être réalisée sur les inclusions seules. Le spectre obtenu est présenté à la figure IV.43.

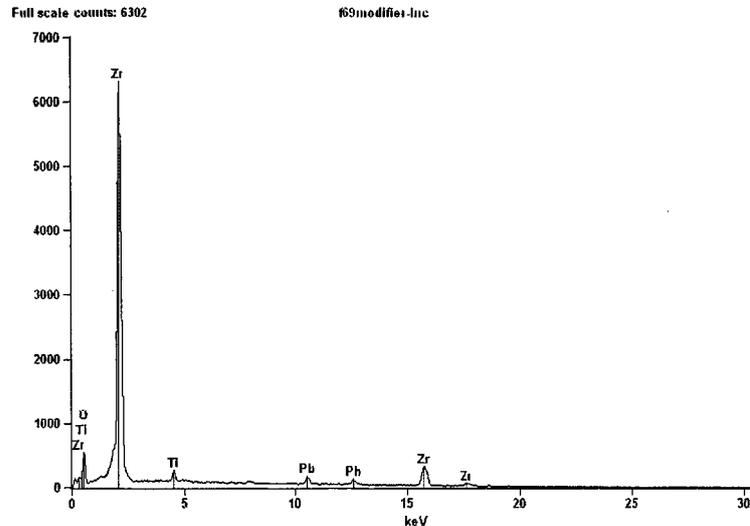


fig. IV.43: spectre X-EDS réalisé sur une inclusion

Sur ce spectre, les éléments Ti et Pb sortent très peu. Ces inclusions sont petites, il n'est pas exclu que l'on analyse en même temps la surface précédemment étudiée. Les inclusions sont donc essentiellement constituées de zirconium et d'oxygène.

On a donc un ensemble de grains dont le cœur est constitué d'une phase PZT appauvrie en zirconium avec $X=0,30$. L'excès en zirconium introduit dans la synthèse précipite sous forme de zircone.

On peut ainsi supposer qu'à cette étape de la synthèse, le zirconium ne précipite plus dans la maille PZT et forme de la zircone en surface du grain. A cette température, le zirconium sort de la solution solide et précipite sous forme de zircone.

Si on compare ces grains avec ceux obtenus après refroidissement complet, on observe une morphologie extérieure simplifiée, cubique, relativement lisse, et plus grosse (1mm) (fig. IV.24).

Sur la figure IV.44 est présentée une micrographie réalisée sur une coupe d'un cube après synthèse complète.

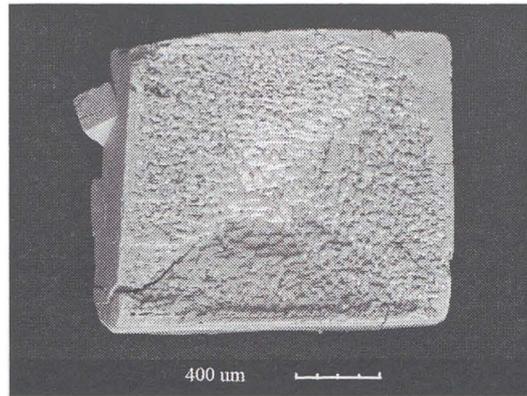


fig. IV.44: micrographie d'une coupe d'un grain de PZT synthétisé en flux modifié de PbO

La composition moyenne est constante sur tout le profil et voisine de 0,20. Il n'y a pas d'inclusions observables à l'intérieur du grain. Il semble donc que ces inclusions de zircone soient repoussées vers l'extérieur au fur et à mesure de la croissance des grains de PZT. Ce qui est surprenant est que ce grain soit homogène en composition, alors que nous avons mis en évidence précédemment, qu'à 1200°C, la phase observée était très riche en zirconium ($X=0,89$). A 900°C, X vaut 0,30 et après refroidissement complet, X vaut 0,20.

Nous observons donc des macrograins homogènes en composition, au moins à l'échelle de la sonde EDS.

Si on compare les compositions et les morphologies des grains obtenus par trempe à 1200°C, puis par trempe 900°C, on remarque bien qu'à 1200°C, une première germination permet l'obtention de grains facettés, parfois dendritiques (germination brutale), de PZT très riches en zirconium. Le refroidissement lent jusque 900°C permet la croissance et l'empilement de cubes ou plaquettes d'un PZT pauvre en zirconium. L'excès de zircone présent dans le flux se retrouve à la surface des cubes.

IV. 3.4. Traitements thermiques d'homogénéisation chimique

Afin de tenter d'uniformiser la composition chimique des grains de PZT contenant des inclusions de zircone, des traitements thermiques ont été réalisés sur la poudre brute de synthèse à différentes températures : 1100°C, 1200°C et 1300°C. La poudre millimétrique est disposée dans un creuset en alumine et recouverte d'une poudre PZT dopée au lanthane, puis mise au four pendant 10 heures. Cette poudre d'enrobage, dont la température de frittage est plus élevée que celle du PZT, permet de protéger les grains et de limiter l'évaporation en plomb.

Une analyse MEB a été réalisée afin de constater l'évolution de la poudre après chacun des traitements thermiques (fig. IV.45).

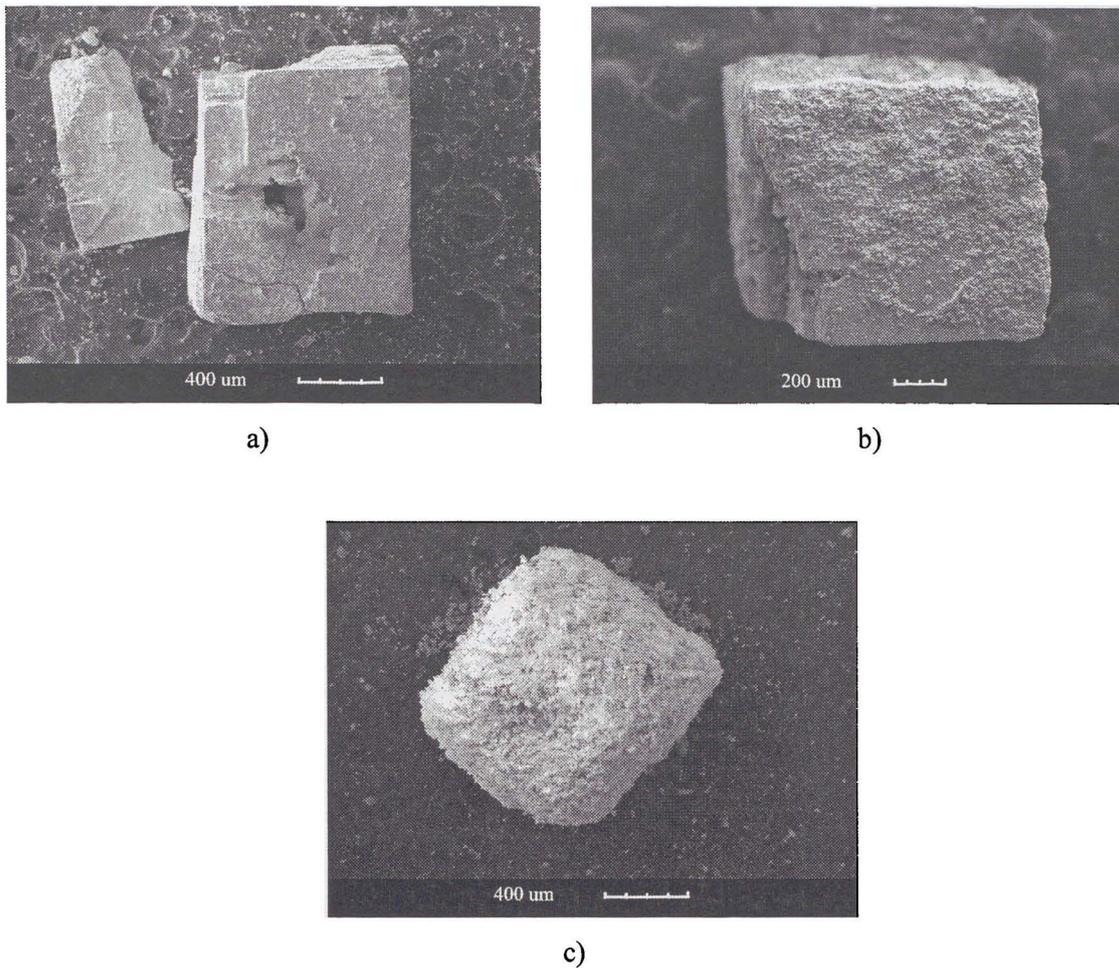


fig. IV.45: micrographies MEB d'un grain de PZT traité thermiquement (10 heures) :

a) à 1100°C

b) à 1200°C

c) à 1300°C.

Après traitement à 1300°C, on récupère une poudre extrêmement friable. Les gros grains se cassent facilement. Il est probable, que malgré la poudre d'enrobage, cette température très élevée provoque un appauvrissement significatif en plomb du composé PZT. Cet appauvrissement provoque la perte de cohésion mécanique au sein du grain.

Un traitement à 1100°C semble favoriser la diffusion du zirconium dans le grain de PZT (fig. IV.46).

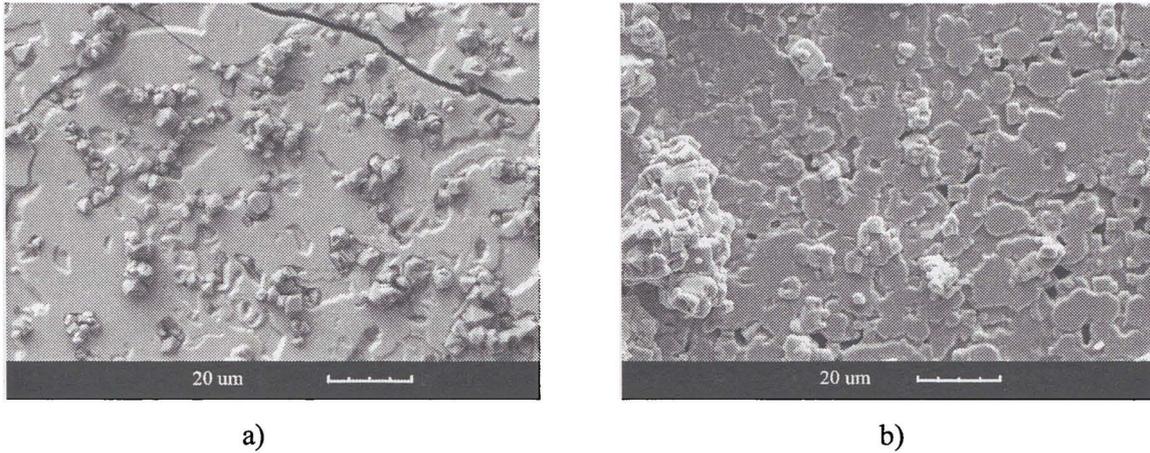


fig. IV.46: micrographies MEB grossies sur la surface d'un grain brut de synthèse (a) et d'un grain traité à 1100°C (b)

L'évolution structurale a été suivie par diffraction des rayons X et est présentée à la figure IV.47.

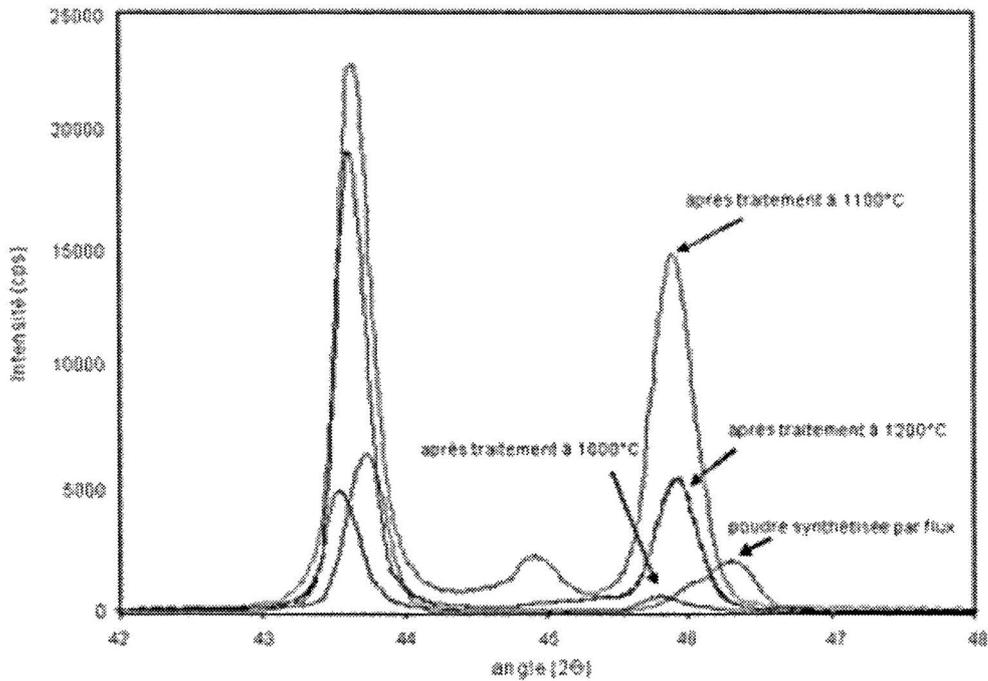


fig. IV.47: diffractogrammes des rayons X d'une poudre réalisée par flux modifié après synthèse, après traitement thermique à 1000°C, à 1100°C et à 1200°C.

L'analyse est réalisée avec un zoom du diffractogramme sur les angles compris entre 42 et 48°. C'est dans cette zone que l'on peut observer le passage de la phase quadratique de PZT, pauvre en zirconium, à la phase rhomboédrique, riche en zirconium.

Après le premier traitement thermique à 1000°C, le diffractogramme montre une évolution des pics. Le pic situé aux alentours de 46,5° se décale vers les petits angles. Le zirconium s'est incorporé dans le réseau PT, la tétragonalité est diminuée ($a=3,9383\text{Å}$, $c=4,1196\text{Å}$) mais la maille ne peut toujours pas être indexée par un diffractogramme PZT.

Après traitement à 1100°C, un pic apparaît vers 45° et semble s'apparenter au diffractogramme de la phase rhomboédrique du PZT. Le décalage des pics vers les petits angles persiste.

Ce pic disparaît après traitement à 1200°C et la tétragonalité de la maille continue à décroître ($a=3,9511\text{Å}$, $c=4,1243\text{Å}$).

Nous avons aussi montré que les traitements thermiques ont un effet sur les diffractogrammes. Celui-ci est important et ne résulte pas d'un simple recuit qui provoque une augmentation de la taille des cristallites et une diminution des microcontraintes. Ici des pics se décalent, apparaissent et s'élargissent. Le traitement thermique provoque donc des modifications structurales importantes qui ne peuvent s'expliquer que par des mécanismes à longue distance. Il est probable qu'une intégration partielle du zirconium dans le réseau de PT soit un de ces mécanismes.

IV. 3.5. Conclusion

Nous avons pu reproduire les résultats de HATANAKA [HAT95]. Il lui était impossible d'extraire les grains hors du flux. Nous nous sommes donc, dans un premier temps, focalisés sur cette problématique. En augmentant la quantité de flux par rapport à la quantité d'oxydes précurseurs du PZT, il est possible d'extraire les grains synthétisés en flux modifié grâce à un lavage à l'acide acétique.

Comme HATANAKA, nous observons des grains de composition déficitaire en zirconium mais associés à des inclusions de zircone. Nous avons mis en évidence que ces inclusions n'existaient qu'à la surface des grains de PZT.

L'utilisation de ce protocole par flux de PbO modifié permet l'obtention de grains très gros (1 mm^3), cubiques, aux faces bien définies. Ces grains massifs, quelles que soient les conditions de synthèse, sont constitués de PZT pauvre en zirconium.

L'analyse par trempes successives aux différentes étapes de précipitation indique un mode de germination-croissance complexe, basé sur une première germination d'une phase riche en zirconium, puis le développement de macrograins facettés pauvres en zirconium.

Les traitements de post-diffusion ne permettent pas de réinsérer ce zirconium de façon significative dans la maille.

Nous avons mis en évidence que le développement de grains facettés se fait essentiellement au cours du refroidissement. Malheureusement, c'est ici que les différences de solubilités du zirconium et du titane dans la phase liquide deviennent influentes. Le développement de ces gros grains ne se fait qu'avec un fort déficit en zirconium.

Il semblerait que l'obtention de grains facettés de grande taille ne peut se faire que pour des temps très longs de croissance à basse température (ce qui justifie ici l'utilisation de fondants permettant d'abaisser la température et de modifier la viscosité). Malheureusement, dans ce domaine de température, il ne peut précipiter que des phases très pauvres en zirconium.

IV. 4. Synthèse par flux pur de PbO

IV. 4.1. Introduction

L'analyse bibliographique a montré qu'il n'existait pas dans la littérature de protocole de synthèse de PZT en flux pur de PbO. L'objet de ce travail est de tenter cette synthèse en s'inspirant des travaux réalisés sur d'autres structures pérovskites au plomb.

Le protocole de synthèse de poudres PZT par grossissement en flux pur de PbO s'avère très simple à mettre en place. Ici, il n'y a pas d'ajout d'agents modificateurs dans le flux. Les 3 oxydes, PbO, ZrO₂ et TiO₂ sont mélangés dans les conditions stoechiométriques recherchées. Le mélange ainsi constitué est ajouté à un fort excès en PbO (60% molaire) et le tout est mélangé et broyé au broyeur planétaire. L'ensemble subit un cycle thermique permettant la fusion de PbO suivie d'un refroidissement très lent pour favoriser le grossissement des germes formés.

En flux pur, il n'y a pas de données suffisantes concernant les paramètres du cycle thermique. Nous nous sommes donc inspirés des travaux de synthèse de PT par flux [SUC90]. SUCHICITAL utilise des fondants, ce qui lui permet de diminuer la température de fusion.

Ce cycle est défini comme suit :

- mélange porté à 900°C (300°/h)
- refroidissement lent à 475°C (17°/h)
- palier de 125 heures à 475°C
- refroidissement très lent à 300°C (7°/h)

Un maintien à 475°C est appliqué durant un temps très long (125 heures). Ce palier permet de conserver la sursaturation en PbO et ainsi de faire croître les germes formés.

Nous avons pris ce cycle thermique comme base pour nos travaux et cherché à définir les températures de germination, de palier de sursaturation et les vitesses de refroidissement les mieux adaptées à la synthèse de PZT par flux pur de PbO. Il faudra augmenter systématiquement toutes les températures critiques par rapport au travail de SUCHICITAL, PT étant synthétisé à plus basse température que PZT.

La première approche de ce travail est la définition de la bonne température de fusion et de germination des grains de PZT. Dans un premier temps, nous nous sommes fixés les conditions suivantes : 1200°C pendant 2 heures. Ces conditions permettent la précipitation de grains de PZT. Nous verrons qu'il est ici possible de synthétiser la composition désirée. Cependant, l'extraction des grains par attaque acide s'est avérée extrêmement délicate en particulier pour les PZT riches en zirconium.

Du côté quadratique du diagramme de phase (voir chapitre I), l'extraction est facile.

Nous optimiserons tout d'abord le cycle thermique sur des compositions quadratiques ($X=0,44$). L'optimisation du rapport PZT/flux et l'identification des phases synthétisées à chaque étape de ce cycle seront aussi réalisées sur cette composition. Enfin, un dernier paragraphe présente les résultats des tentatives pour réaliser des grains extractibles morphotropiques.

IV. 4.2. Optimisation du cycle thermique

La température de fusion de PbO étant située autour de 850°C, la température de croissance de PZT doit se situer au-dessus de cette température. Nous ferons un palier à 900°C.

Par ailleurs, ZrO₂ étant plus réfractaire que les autres oxydes, la première température du cycle à laquelle a lieu la dissolution des oxydes précurseurs et très probablement un début de germination de PZT, sera choisie à une valeur relativement élevée. Des essais ont été réalisés à 1000, 1100 et 1200°C. Nous avons considéré qu'au dessus de 1200°C, le risque d'évaporation en plomb était trop important. Le cycle est donc défini comme suit :

- traitement haute température de dissolution des oxydes à 1000, 1100 ou 1200°C
- maintien pendant 2 heures
- descente jusque 900°C à 60°/h
- palier de 10 heures à 900°C
- refroidissement lent (5°/h).

L'influence de la température de la première phase du traitement est suivie par l'observation MEB des grains synthétisés après extraction dans l'acide (fig. IV.48).

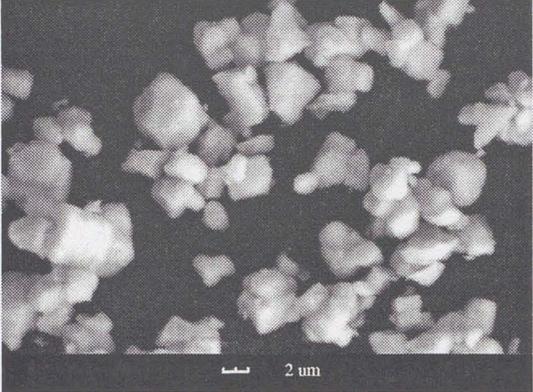
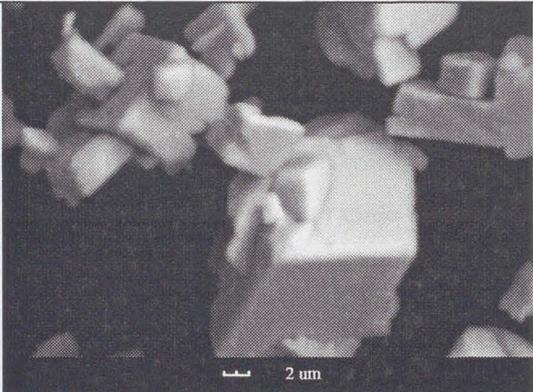
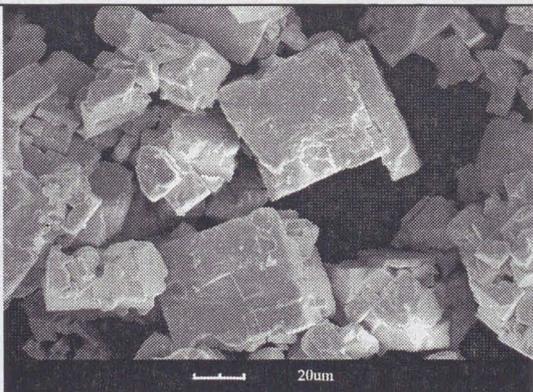
 <p>a) 1000°C</p>	<p>Les grains ont une petite taille, inférieure à 5μm. Leur morphologie tend à devenir cubique mais reste mal définie.</p>
 <p>b) 1100°C</p>	<p>Les grains sont de plus grande taille, avec une grande dispersion granulométrique (entre 2 et 10μm). Les grains sont facettés.</p>
 <p>c) 1200°C</p>	<p>La taille des grains est nettement supérieure, avec toujours une grande dispersion (entre 10 et 70μm). Les grains sont cubiques.</p>

fig. IV.48: analyse MEB de poudres cubiques de PZT synthétisées en flux pur de PbO à différentes températures de germination :

a) 1000°C

b) 1100°C

c) 1200°C.

Ce travail montre clairement que la première étape du cycle permet non seulement la dissolution des oxydes mais aussi la précipitation de grains et leur croissance. La température du premier traitement est donc fixée à 1200°C. A cette température, des maintiens supérieurs à 2 heures ont été réalisés, ils n'apportent aucune modification des grains précipités.

De la même façon, des temps supérieurs à 10 heures à 900°C ont été réalisés sans provoquer de modifications observables de la morphologie des grains.

Le cycle thermique optimisé qui est utilisé pour le reste de l'étude concernant les flux purs est alors décrit comme suit :

- montée rapide en température à 1200°C (300°/h)
- maintien à cette température pendant 2 heures
- refroidissement jusque 900°C (60°/h)
- palier de 10 heures à 900°C pour préserver la sursaturation en PbO
- descente très lente jusqu'à solidification du flux (5°/h jusque 750°C, température à laquelle le flux est solide) afin de favoriser au maximum la croissance des grains
- refroidissement rapide jusqu'à température ambiante.

IV. 4.3. Optimisation du rapport molaire PZT/flux

La littérature indique qu'une quantité importante des composés formant le flux est nécessaire afin de précipiter les germes et de favoriser leur grossissement.

Pour débiter cette étude, nous avons pris comme référence les travaux d'HEMERY [HEM03] sur la synthèse de PMN-PT en flux pur de PbO. Dans ces travaux, il est préconisé de mélanger aux oxydes précurseurs du PMN-PT une quantité de 55% en excès molaire de PbO par rapport à ces oxydes.

Pour ce travail de synthèse de PZT en grossissement par flux pur de PbO, il a été décidé de commencer l'étude avec 60% d'excès molaire en PbO par rapport à la quantité de PZT envisagée.

Un autre mélange a été réalisé par la suite : un flux comprenant 90% en excès de PbO, afin de pouvoir observer l'évolution morphologique et granulométrique de la poudre PZT en fonction de la quantité de flux présente dans le creuset.

Les deux synthèses ont été réalisées dans des conditions identiques :

- mélange au planétaire des oxydes PbO, ZrO₂ et TiO₂ pendant 3 heures dans l'éthanol
- remplissage (3/4 en volume) du creuset de platine (30cm³) avec le mélange réalisé précédemment

- synthèse dans un four classique (montée rapide à 1200°C (300°/h), palier de 2 heures, descente à 900°C (60°/h), palier de 10 heures, descente très lente jusque 750°C (5°/h)
- refroidissement rapide jusqu'à température ambiante
- extraction des grains par lavage du flux dans l'acide acétique 50% en volume
- filtration, lavage à l'eau distillée
- séchage en étuve à 80°C.

Toutes les poudres étudiées dans ce paragraphe sont synthétisées à partir d'un mélange d'oxydes avec un rapport molaire $X=0,44$.

Les observations MEB des poudres issues des deux synthèses sont présentées à la figure IV.49.

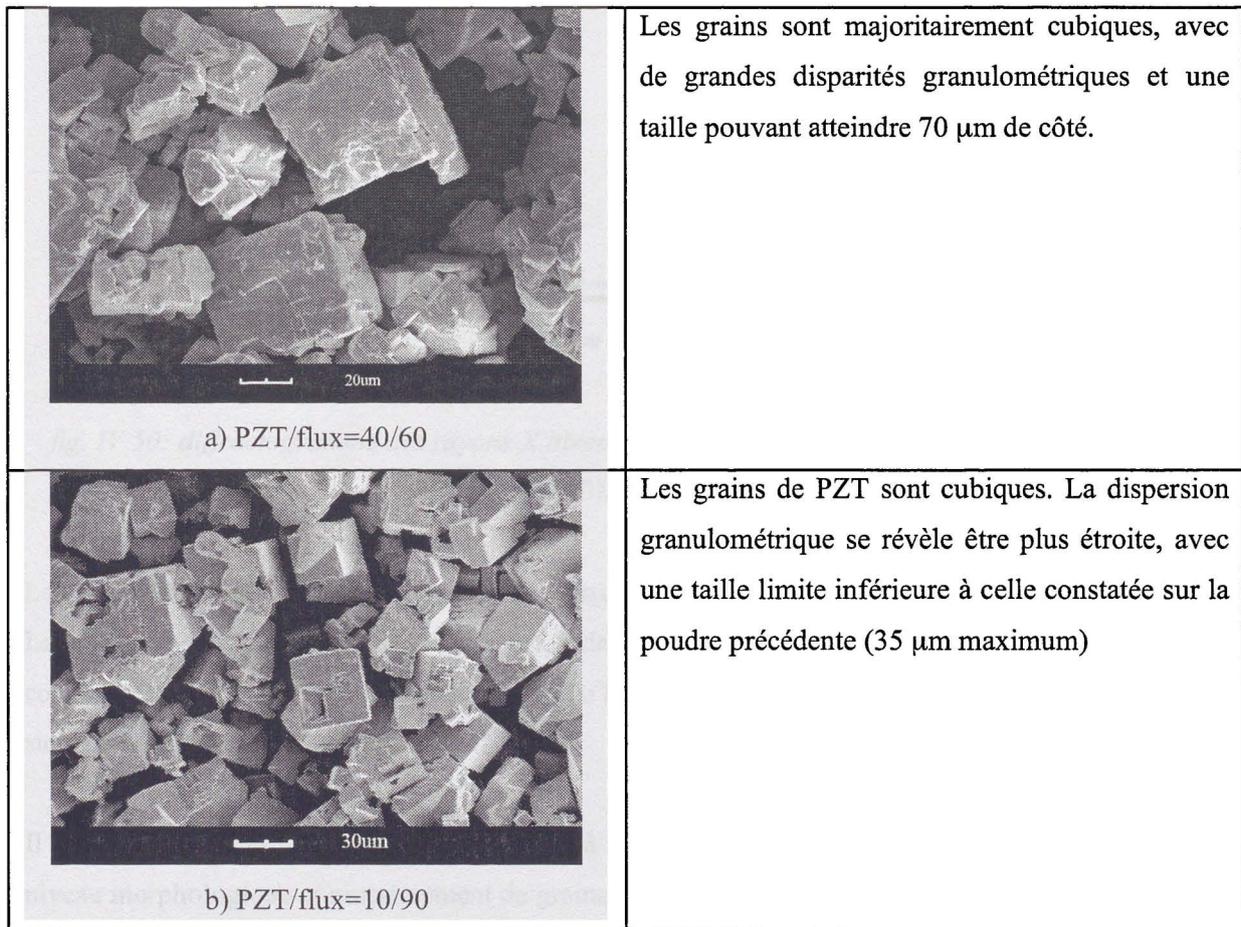


fig. IV.49: micrographies MEB de poudres PZT synthétisées en flux pur de PbO

a) rapport molaire PZT/flux=40/60

b) rapport molaire PZT/flux=10/90

Pour obtenir des grains de plus grande taille, il faut travailler avec des quantités de flux se rapprochant au plus près des 55% molaire préconisés par HEMERY.

Des diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés sur les poudres obtenues par ces deux voies de synthèse et sont présentés à la figure IV.50. Les deux diffractogrammes sont entièrement superposables, ce qui signifie que les deux types de mélanges engendrent des poudres PZT de même structure cristallographique. Elles sont quadratiques et les pics sont parfaitement indexés en position avec cette phase.

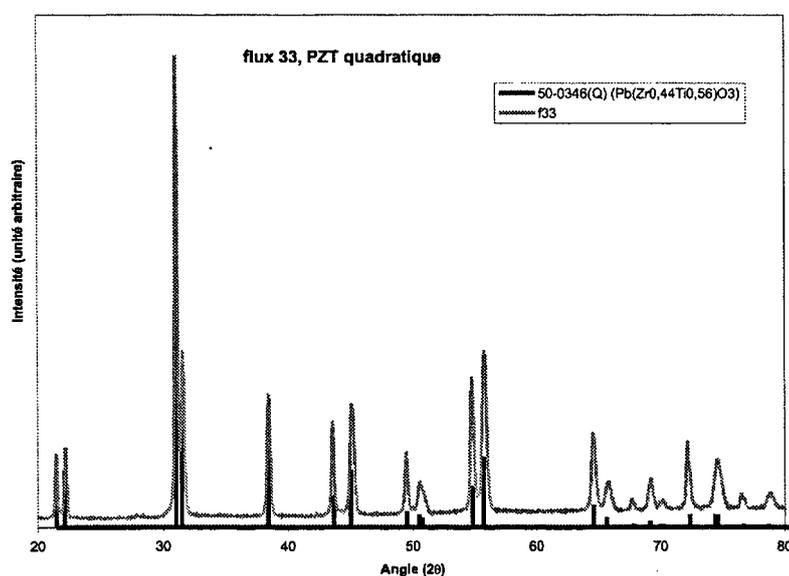


fig. IV.50: diffractogramme des rayons X obtenu pour un rapport $X=0,44$ dans le cas des rapports molaires PZT/flux=40/60 ou 10/90

Les diffractogrammes sont caractéristiques, dans les deux cas, d'une poudre correctement cristallisée. La phase cristallographique résultante est indexée par la fiche ICDD n°50-0346. Cette structure correspond à la phase purement quadratique du PZT, de composition $X=0,44$. On retrouve a priori la stoechiométrie recherchée.

Il n'y a donc aucun avantage pour ce travail à augmenter les proportions de PbO en excès, tant au niveau morphologique et grossissement de grains, qu'au niveau structural.

Le creuset de platine utilisé pour la synthèse par flux a un volume de 30 cm³. L'augmentation de la quantité de PbO engendre une diminution de la quantité d'oxydes précurseurs du PZT, et donc de la quantité de poudre cubique récupérée après synthèse. Un rapport PZT/flux= 40/60 permet par ailleurs d'optimiser la quantité de PZT formée pour un creuset de volume constant. Typiquement, une synthèse de ce type permet la récupération de 20g de PZT.

IV. 4.4. Mise en évidence des phases formées à chaque étape du cycle thermique

Le cycle thermique de synthèse de PZT de forme cubique par grossissement en flux pur de PbO comprend 3 étapes. Le mélange est d'abord chauffé à 1200°C rapidement et est maintenu à cette température pendant 2 heures, afin de fondre entièrement la matrice PbO et favoriser la diffusion des espèces. Le flux est alors refroidi plus lentement (60°/h) jusque 900°C et est maintenu pendant 10 heures à cette température, température à peine supérieure à la température de fusion de PbO. Cette étape a pour but de favoriser la germination d'une grande quantité de grains de PZT. Enfin, le flux composé à cette étape de germes PZT et de PbO est refroidi très lentement (5°/h) dans le but d'obtenir les grains les plus gros possible.

Afin de comprendre les différents mécanismes s'opérant dans le four à chaque étape du cycle thermique, il a été réalisé des trempes à l'eau aux températures auxquelles le cycle était modifié.

La figure IV.51 présente les micrographies MEB réalisées sur les différentes poudres récupérées après chaque trempe.

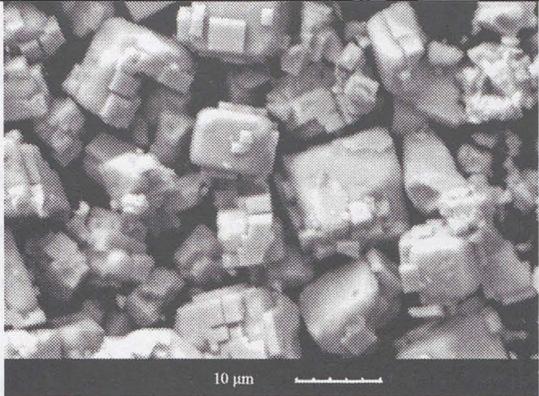
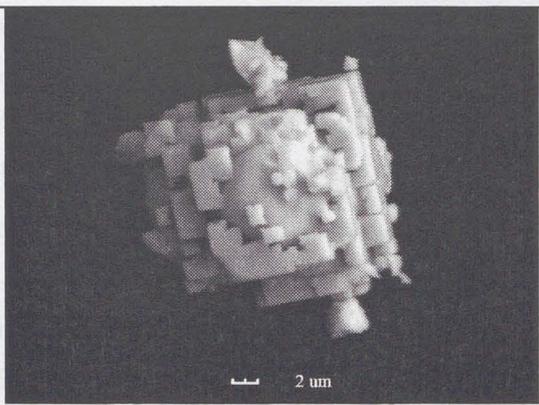
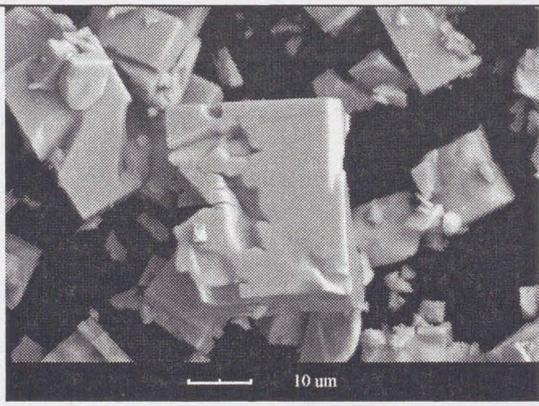
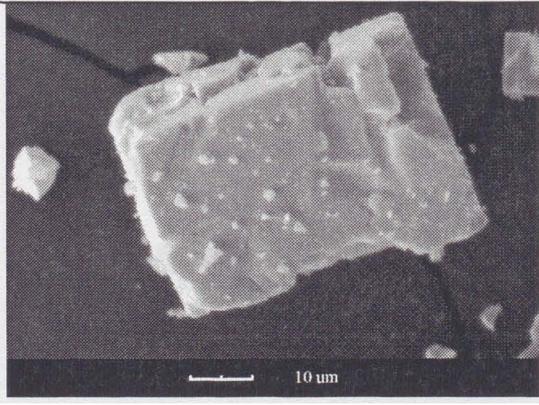
	<p>cycle thermique arrêté à 1200°C puis trempe</p>
	<p>cycle thermique arrêté après un palier de 2 heures à 1200°C</p>
	<p>cycle arrêté à 900°C</p>
	<p>cycle arrêté après un palier de 10 heures à 900°C</p>

fig. IV.51: micrographies MEB réalisées sur les poudres PZT synthétisées en flux pur de PbO (cycle arrêté à 1200°C, après un palier de 2 heures à 1200°C, à 900°C, après un palier de 10 heures à 900°C puis trempées dans l'eau)

IV. 4.4.1. Trempe réalisée après la montée en température à 1200°C

Les grains cubiques se caractérisent par une surface lisse, sans porosité apparente, avec des arêtes plus ou moins émoussées, sur laquelle viennent croître d'autres grains sous forme de plaquettes aux arêtes plus vives. Il semblerait donc que la matière constituant les grains de base soit légèrement soluble, alors que les petits grains dispersés en surface et très bien facettés sont insolubles.

La dispersion granulométrique de la poudre est large (entre 5 et 10 μm).

Une analyse X-EDS a été menée sur ces grains afin de déterminer leur composition chimique. Celle-ci s'avère, à ce stade de la synthèse, être d'une grande inhomogénéité. Le rapport $X=\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$, paramètre utilisé tout au long de ce travail pour l'estimation de la composition chimique, fluctue entre 0,37 et 0,66 (le rapport X cible étant de 0,44). En effectuant des pointés sur les différentes parties du grain visible, il a été constaté que les grains aux bords arrondis avaient une composition plus riche en zirconium que les petites plaquettes agglutinées sur leurs faces.

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre confirme les hypothèses faites après les mesures X-EDS puisque le diffractogramme ci-dessous (fig. IV.52) indique bien la présence de 2 phases de PZT : l'une riche en zirconium (phase rhomboédrique, ICDD n° 73-2022) et l'autre moins (phase quadratique, ICDD n° 50-0346).

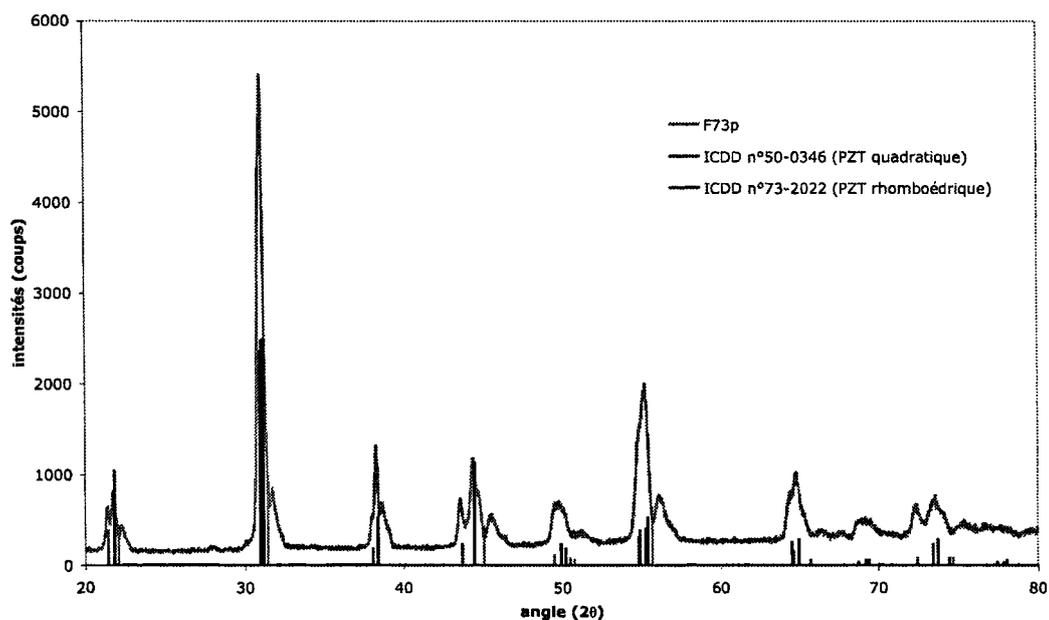


fig. IV.52: diffractogramme des rayons X de la poudre PZT réalisée en flux modifié (cycle arrêté à 1200°C puis trempe)

On peut remarquer que les pics de diffraction sont assez larges, ce qui démontre un taux de cristallisation incomplet du à un arrêt de la réaction à une étape précoce de la synthèse. Par contre, le diffractogramme ne présente pas de pics pouvant correspondre à une présence résiduelle des oxydes de départ PbO, ZrO₂ et TiO₂. La germination s'opère correctement à ce stade de la synthèse, tous les oxydes ont disparu.

IV. 4.4.2. Trempe réalisée après le palier de 2 heures à 1200°C

La croissance de petits grains bien facettés se poursuit sur les gros grains initiaux aux bords émoussés. Ils ne recouvrent pas totalement les gros grains.

Comme à l'étape précédente, l'analyse X-EDS montre que les grains initiaux sont enrichis en zirconium par rapport à la composition du flux (X=0,63). Les petits grains présents en surface sont, eux, appauvris en zirconium (X=0,35).

Ici encore, le diffractogramme des rayons X présente des pics mal définis (fig. IV.53).

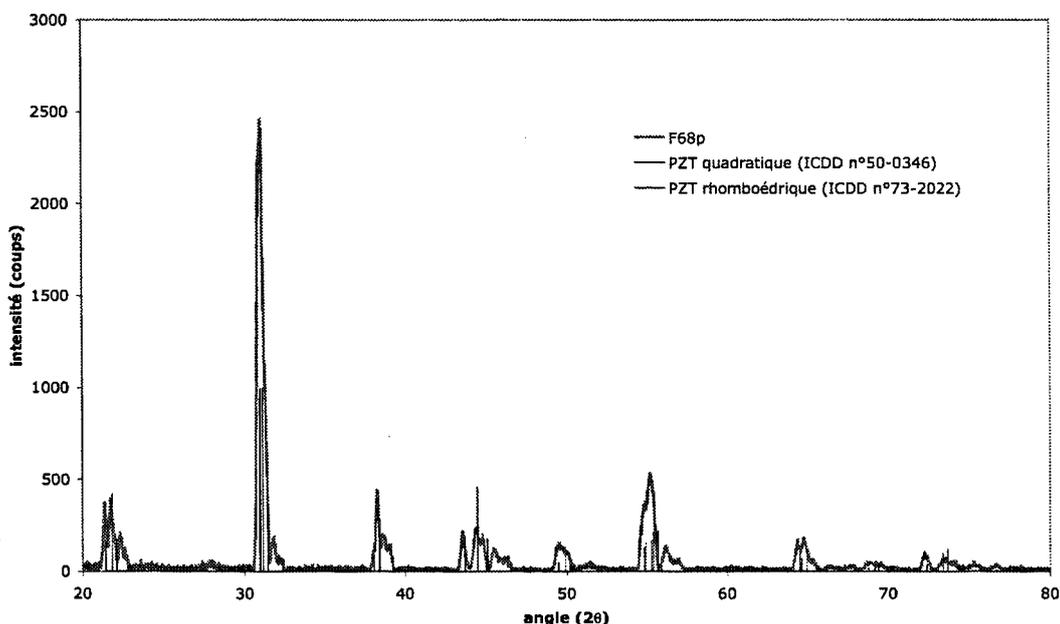


fig. IV.53: diffractogramme des rayons X d'une poudre réalisée en flux modifié (cycle arrêté après un palier de 2 heures à 1200°C puis trempe)

Le diffractogramme contient les pics de diffraction des 2 phases PZT : la phase quadratique indexée par la fiche ICDD n° 50-0346 et la phase rhomboédrique (ICDD n°73-2022). Certains pics, particulièrement les derniers des doublets ou triplets, sont légèrement décalés vers les grands angles.

IV. 4.4.3. Trempe réalisée après la descente en température à 900°C

On remarque immédiatement une croissance importante des germes synthétisés. A l'étape précédente, ceux-ci avaient une taille moyenne d'environ 10 μm alors qu'à ce moment du cycle, des tailles de grains moyennes avoisinant les 20 μm sont mesurées.

Les facettes des cubes sont maintenant mieux définies et on ne distingue plus la forme arrondie intérieure.

La première population de grains est maintenant entièrement recouverte par une phase dense, lisse et non poreuse. La deuxième étape de croissance, qui avait débuté par une germination multiple de PZT déficitaire en zirconium, conduit à la croissance de faces lisses et denses.

Les mesures X-EDS analysent ces nouvelles faces et le grain sous-jacent. La composition est maintenant constante et le rapport X est égal à 0,58. Il est donc clairement montré que ces grains présentent un gradient de composition chimique du cœur vers l'extérieur. Le cœur est enrichi en zirconium et la surface appauvrie par rapport à la composition du flux.

L'analyse par diffraction des rayons X présente un diffractogramme avec des pics mieux résolus et une structure uniquement quadratique (fig. IV.54). A cette température, on s'approche de la composition cible $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,44}\text{Ti}_{0,56})\text{O}_3$, au moins en surface des grains.

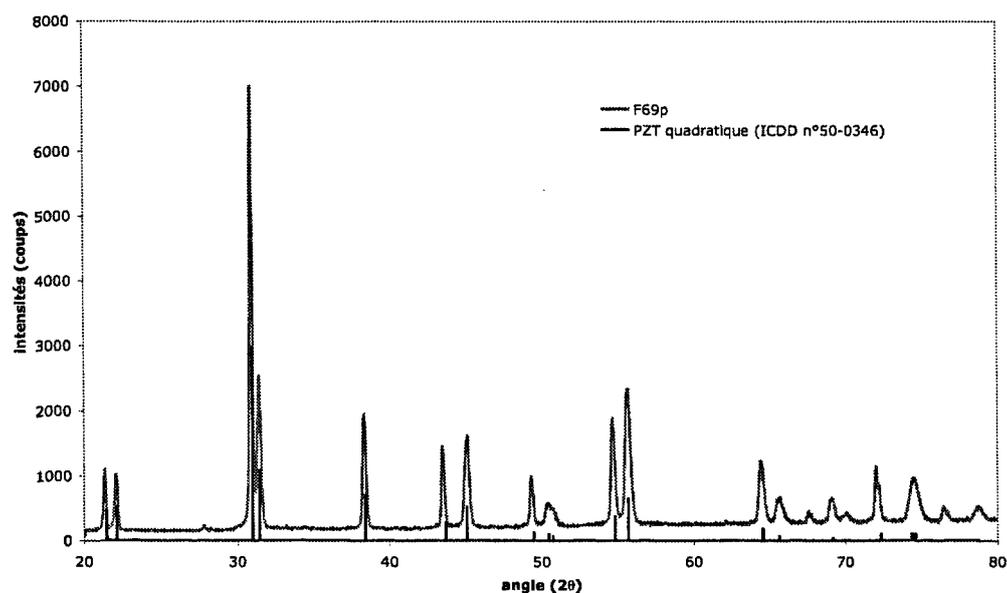


fig. IV.54: diffractogramme des rayons X d'une poudre issue d'un flux modifié (cycle arrêté à 900°C puis trempe)

IV. 4.4.4. Trempe réalisée après le palier de 10 heures à 900°C

A ce stade de la synthèse, les grains ont atteint leur morphologie finale. La poudre est constituée de grains cubiques, correctement facettés et de taille moyenne comprise entre 5 et 40 μm .

Le maintien d'un palier à 900°C permet encore la croissance des grains avec le développement de facettes bien définies.

Concernant l'aspect structural de cette poudre, le diffractogramme des rayons X (fig. IV.55) ne montre aucune évolution par rapport à l'étape précédente. Le palier n'a donc aucune vocation quant à l'évolution chimique des grains de PZT. Il semble donc que le développement des grandes faces se fasse à composition constante, avec un PZT pauvre en zirconium ($X=0,44$).

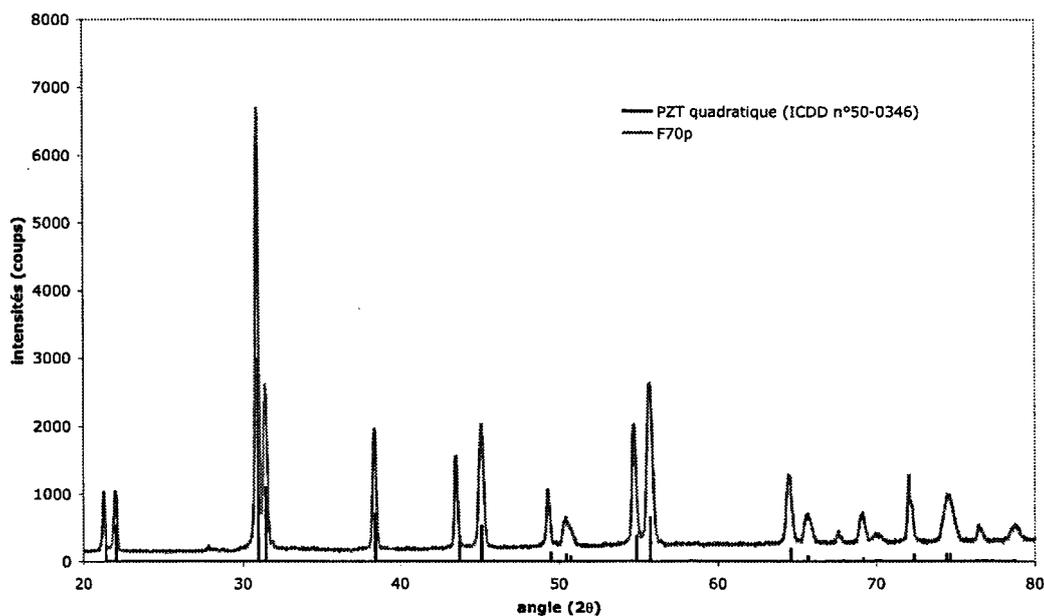


fig. IV.55: diffractogramme des rayons X de la poudre trempée après le palier à 900°C

Si l'on compare les grains formés après palier à 900°C et ceux réalisés à la fin du cycle complet (y compris le refroidissement lent de 900 à 750°C), on observe encore une légère augmentation de la taille. Le grossissement se poursuit donc légèrement en dessous de 900°C.

IV. 4.5. Modification de la composition chimique vers un PZT morphotropique

L'optimisation des propriétés piézoélectriques visée pendant ces travaux de thèse passe par la réalisation de poudres PZT à morphologie particulière dans la phase morphotropique ($X=0,53$). En effet, de nombreux auteurs ([JAF71], [TRA00],...) ont montré que c'est pour la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ que les propriétés piézoélectriques du PZT étaient exacerbées.

Dans notre cas, l'objectif était de synthétiser des céramiques texturées de PZT, la texturation apportant un gain non négligeable au niveau des facteurs piézoélectriques [HEM03]. Jusqu'à présent, nous nous sommes vus contraints à réaliser des poudres PZT en grossissement par flux pur de PbO de phase quadratique. Cette phase est non seulement plus facile à extraire du flux après synthèse, mais le diffractogramme des rayons X obtenu se révèle être moins compliqué à analyser que celui d'une poudre morphotropique, surtout dans le cas d'une texturation cristallographique. Cette composition de PZT a donc été un excellent point de départ pour notre étude, elle nous a permis de comprendre les mécanismes de cristallisation des grains ainsi que les effets de la texturation sur le diffractogramme.

Ces phases quadratiques sont connues dans la littérature pour être difficiles à polariser (céramiques dures) [JAF71], ce qui provoque des caractéristiques piézoélectriques plus que moyennes.

Le gain obtenu par la texturation devient alors négligeable pour de tels composés, comparé aux propriétés apportées par les céramiques aléatoires de PZT morphotropiques.

Il s'agit donc maintenant de développer la synthèse par flux pour des compositions morphotropiques.

Pour cela, des mélanges PZT/flux pur de PbO ont été réalisés. Le rapport molaire PZT/flux=40/60 a été conservé. Les quantités d'oxydes PbO, ZrO₂ et TiO₂ constituant le PZT ont été modifiées afin d'atteindre le rapport molaire X=0,53. Le volume total de poudre inséré dans le creuset reste inchangé.

Les poudres sont, comme précédemment mélangées au broyeur planétaire pendant 3 heures dans l'éthanol, puis subissent le cycle thermique suivant, identique lui aussi au cycle optimisé pour la phase quadratique :

- montée rapide en température à 1200°C (300°/h)
- maintien à cette température pendant 2 heures
- refroidissement jusque 900°C (60°/h)
- palier de 10 heures à 900°C pour préserver la sursaturation en PbO
- descente très lente jusqu'à solidification du flux (5°/h jusque 750°C) afin de favoriser au maximum la croissance des grains
- refroidissement rapide jusqu'à température ambiante.

Le composé récupéré dans le creuset a un aspect très différent de celui produit avec la phase quadratique. A la place d'un compact solide décollé du creuset, c'est une masse d'aspect vitreux, attachée au fond du creuset qui résulte de la synthèse en phase morphotropique.

L'extraction de ce matériau se révèle très difficile même par attaque à l'acide acétique ou nitrique.

Il a été cependant possible de récupérer une partie de ces grains. La masse est broyée au mortier-pilon, lavée à l'acide acétique suivant le même protocole que celui employé pour les poudres quadratiques, et séchée à l'étuve à 80°C pendant 24 heures.

L'observation MEB de cette poudre est présentée à la figure IV.56.

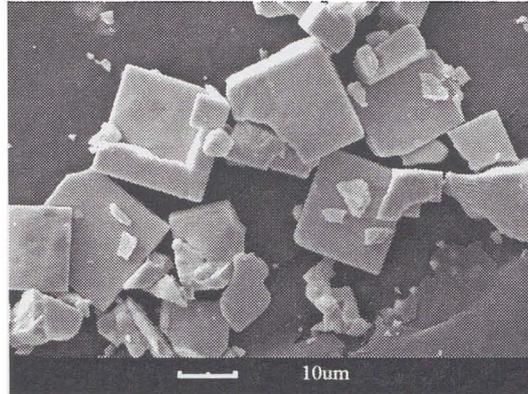


fig. IV.56: poudre PZT morphotropique synthétisée en flux pur de PbO

La poudre présente une morphologie cubique, avec des arêtes relativement propres. Les grains semblent avoir une distribution granulométrique assez large. On distingue sur la micrographie deux populations de grains, des gros grains ayant une taille avoisinant les 25 µm et des grains de plus petite taille (autour de 5µm).

Le diffractogramme enregistré sur cette poudre est présenté à la figure IV.57.

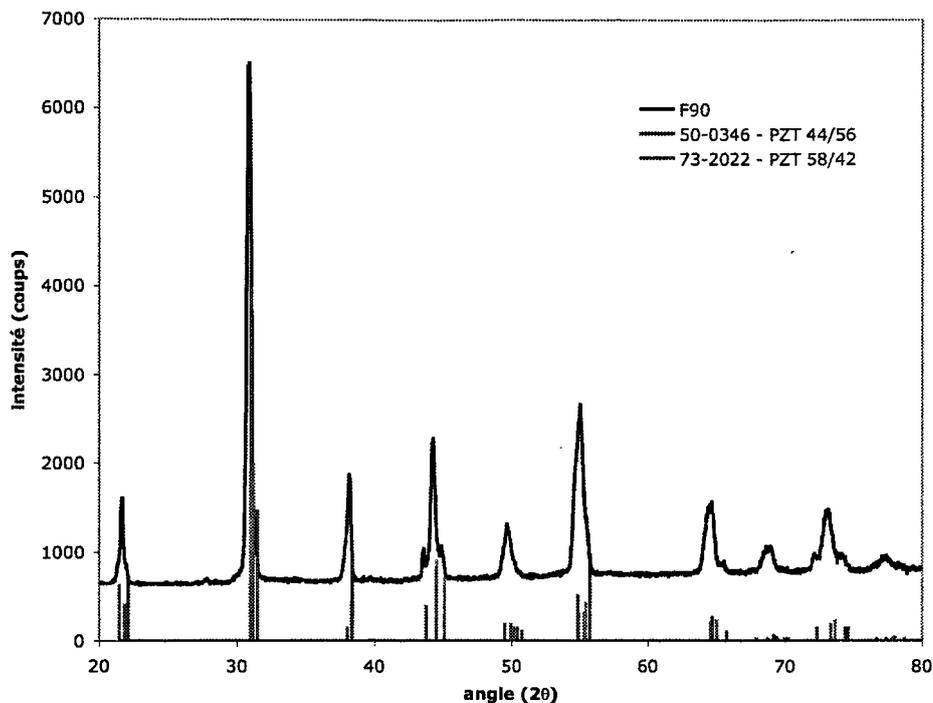


fig. IV.57: diffractogramme des rayons X d'une poudre PZT morphotropique synthétisée en flux pur de PbO

On distingue bien sur le diffractogramme les deux phases, quadratique (ICDD n°50-0346) et rhomboédrique (ICDD n°73-2022), constitutives de la phase morphotropique. La synthèse en flux pur de PbO permet donc l'obtention de cette phase aux propriétés piézoélectriques exacerbées, mais avec un réel problème d'extraction hors du flux. En effet, l'attaque acide n'engendre pas la solubilisation de la gangue entourant les grains de PZT, le compact reste intact.

En conclusion, nous avons pu montrer qu'il était possible de réaliser des gros grains facettés de PZT morphotropiques, et très probablement ces grains présentent un gradient de composition chimique. Si on vise la composition morphotropique, il devient extrêmement difficile d'extraire les grains.

IV. 4.6. Dopage de la poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO

Afin d'optimiser les propriétés piézoélectriques, des essais de dopage des poudres PZT synthétisées par flux pur de PbO ont été réalisés.

En raison des problèmes d'extraction rencontrés pour les poudres PZT morphotropiques réalisées en flux pur de PbO, nous avons préféré préparer des poudres quadratiques, plus aisément récupérables, et en augmenter les propriétés piézoélectriques en ajoutant des dopants.

La littérature [JAF71] ainsi que les différents essais qui ont été faits sur les céramiques issues des poudres synthétisées en flux pur de PbO ont montré que ces matériaux quadratiques étaient difficilement polarisables. Or, un dopage accepteurs d'électrons, même s'il présente de nombreux avantages quant à l'augmentation de certaines propriétés diélectriques, rend le matériau dopé moins polarisable (« céramique dure »). Nous avons donc choisi de doper nos poudres quadratiques par des donneurs d'électrons. Ces ions ont une valence plus élevée que celle de l'ion substitué et ont la particularité, en plus d'augmenter la constante diélectrique et de diminuer le vieillissement du matériau, d'« adoucir » la céramique en la rendant plus polarisable. Les plus courants sont les ions La^{3+} (en site A) et Nb^{5+} (en site B) avec des taux de quelques pourcents. Nous analyserons successivement les influences du lanthane et du niobium séparément.

IV. 4.6.1. Dopage par La^{3+}

Au cours de ses travaux de thèse, A-L. DALVIN [DAL94] préconise l'ajout de lanthane comme dopant des PZT, dans un intervalle de 2 à 7% molaire en substitution du plomb.

Afin de réaliser une synthèse de PZT dopé au lanthane par grossissement en flux pur de PbO dans des conditions optimales, nous avons choisi de substituer 5% mol de PbO par La_2O_3 (ALDRICH, 99,99%).

Le mode opératoire suivi pour ces essais est le même que celui employé pour la synthèse de PZT quadratique par grossissement en flux pur de PbO. Il se résume comme suit :

- mélange des oxydes $\text{PbO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 0,95 : 0,05 : 0,56 : 0,44$ pendant 2 heures au planétaire dans l'éthanol
- cycle thermique habituel (1200°C, 2h puis 900°C, 10h et refroidissement très lent (5°/h))
- broyage du compact récupéré au mortier-pilon et lavage à l'acide acétique
- séchage à l'étuve à 80°C (24 heures).

La poudre ainsi obtenue a été caractérisée par MEB et diffraction des rayons X.

La figure IV.58 présente une micrographie MEB des grains de PZT dopés au lanthane synthétisés par grossissement en flux pur de PbO.

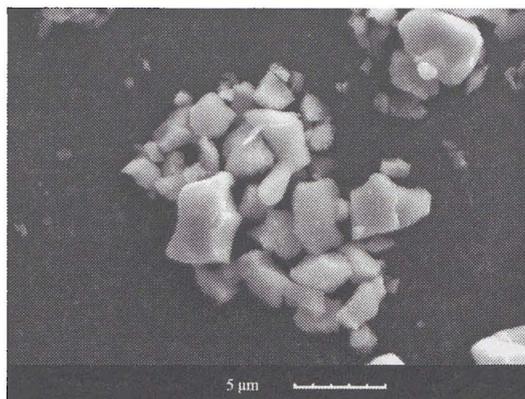


fig. IV.58: micrographie MEB d'une poudre PZT dopée au lanthane synthétisée en flux pur de PbO

La figure IV.58 montre des grains de petite taille, entre 1 et 5 µm, avec une morphologie quelconque. Celle-ci est anguleuse et très irrégulière.

L'incorporation de 5% molaire de La_2O_3 a donc une influence particulièrement négative sur la morphologie et la taille des poudres. On récupère des poudres fines, aux morphologies non cubiques, lisses et denses. L'addition de ce dopant modifie drastiquement les mécanismes de précipitation de la phase PZT.

La figure IV.59 présente le diffractogramme des rayons X réalisé sur cette poudre.

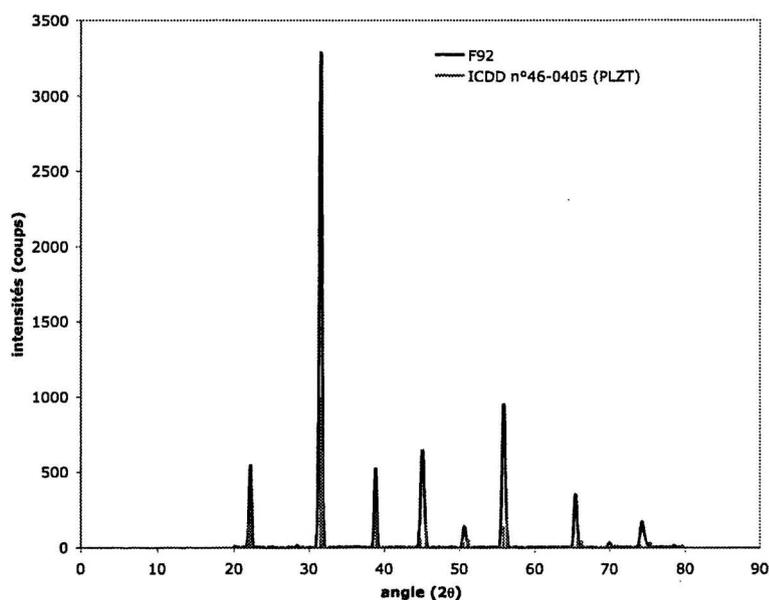


fig. IV.59: diffractogramme des rayons X d'une poudre PZT dopée au lanthane synthétisée en flux pur de PbO

Le diffractogramme est correctement indexé par la fiche ICDD d'une phase PZT dopée au lanthane, de formule $[(\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}) (\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3]$ (PLZT). On peut donc confirmer que l'ion La^{3+} s'est bien substitué

au plomb. Par contre, l'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas d'indiquer la quantité de lanthane qui s'est substituée au plomb. Les fiches ICDD de la phase $(\text{Pb}_{0,095}\text{La}_{0,05})(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$ et des phases dopées avec des quantités inférieures à 5% n'existent pas dans la base de données de notre diffractomètre, et toutes les autres fiches de PZT dopés au lanthane (à 8%, 9% et 10%) permettent d'indexer le spectre.

La quantité de lanthane insérée dans la maille PZT a été obtenue par analyse X-EDS.

La figure IV.60 présente le spectre X-EDS obtenu sur cette poudre PLZT.

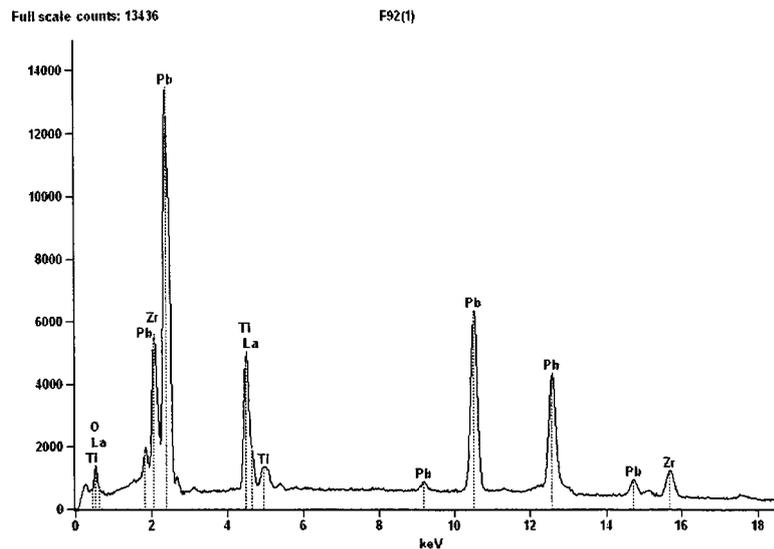


fig. IV.60: spectre X-EDS obtenu sur poudre PLZT synthétisée en flux pur de PbO

Le pic du lanthane est bien présent sur le spectre. L'analyse quantitative réalisée à partir de ce spectre a permis de calculer un rapport $\frac{\text{La}}{\text{Pb} + \text{La}} = 0,05$. On retrouve bien les 5% molaires de lanthane ajouté au mélange initial.

La synthèse par flux permet donc la réalisation de PZT dopé en site A, en particulier dopé au lanthane. Malheureusement, la substitution du plomb par un tel dopant de valence supérieure provoque la perte de la morphologie cubique. Ces grains ne pourront donc pas être utilisés dans le processus de fabrication d'une céramique texturée.

IV. 4.6.2. Dopage par Nb^{5+}

Le dopage en site A par des ions donneurs d'électrons n'ayant pas abouti aux résultats attendus par synthèse par grossissement en flux pur de PbO, la même expérience a été tentée avec un dopage en site B du même matériau.

Pour cela, c'est l'ion Nb^{5+} qui a été choisi. Il est inséré sous forme d'oxyde (Nb_2O_5 , ALDRICH, 99,99%) dans le mélange de départ avec une quantité de 2,4% en mole venant se substituer au zirconium ou au titane. La limite de solubilité du niobium dans la phase pérovskite est d'environ 5% [JAF71]. D'après JAFFE, l'influence de ce dopant entre 1 et 5% dépend relativement peu de la concentration. Nous avons donc choisi une concentration de 2,4%.

Le composé ainsi réalisé a pour formule : $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,976}\text{Nb}_{0,024}]_3\text{O}_3$. C'est ici la composition cible morphotrope du PZT qui est espérée.

Le protocole de fabrication est le même que celui présenté lors de l'addition du lanthane.

La poudre ainsi obtenue a été caractérisée par MEB et diffraction des rayons X.

La figure IV.61 présente une micrographie MEB des grains de PZT dopés au niobium synthétisés par grossissement en flux pur de PbO.

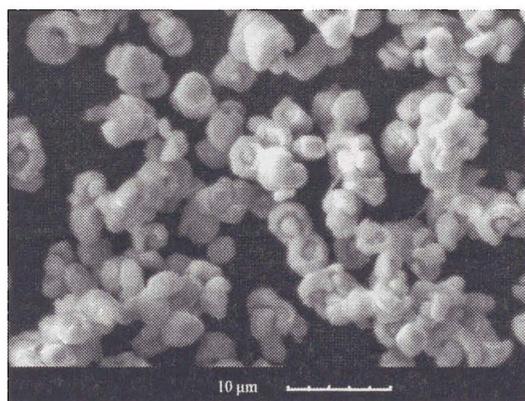


fig. IV.61: micrographie MEB d'une poudre PZT dopée au niobium synthétisée par grossissement en flux de PbO

L'aspect de la poudre est très différent de celui d'une poudre PZT quadratique synthétisée par la même technique. Les grains ont une morphologie arrondie et très irrégulière. Leur taille est très inférieure à celle des grains cubiques obtenus sans dopage au niobium.

Systématiquement, ces grains sont constitués d'un cœur dense entouré par une coque. Il semble que l'on retrouve un mécanisme assez similaire à celui observé en flux pur sans dopage. Une première précipitation conduit à la formation d'une population de petits grains de morphologie sphérique. Sur cette première population, une croissance secondaire conduit à la formation d'une couche qui entoure progressivement le grain sous-jacent. Parfois, cette coque n'enferme pas complètement la première génération de grains.

Pour ce dopage aussi, il y a perte de la taille, et de la morphologie.

Une diffraction des rayons X a été réalisée sur un échantillon de la poudre PZT dopée au niobium synthétisée par flux pur de PbO. La figure IV.62 présente le diffractogramme obtenu.

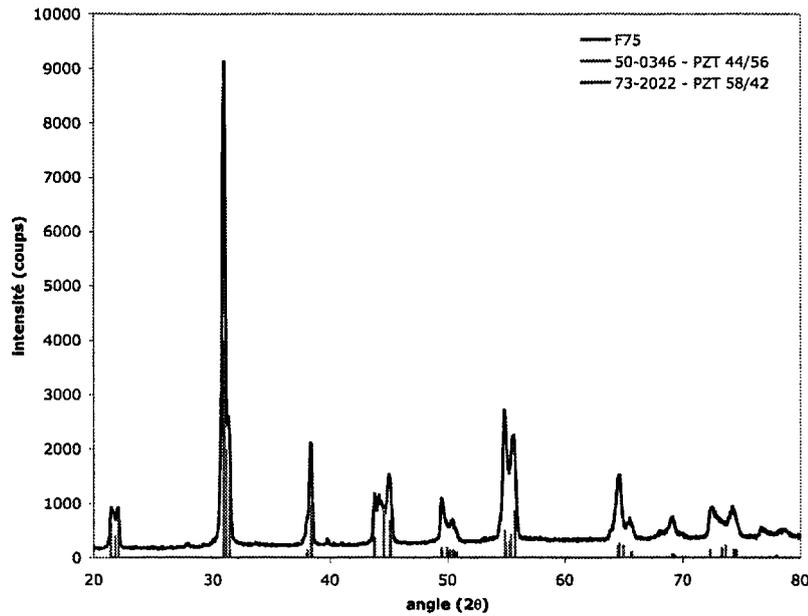


fig. IV.62: diffractogramme des rayons X d'une poudre PZT dopée au niobium synthétisée en flux pur de PbO

Le diffractogramme de la poudre est correctement indexé par les fiches ICDD des poudres PZT quadratique (ICDD n°50-0346, X=0,44) et rhomboédrique (ICDD n°73-2022, X=0,58). On se trouve en présence d'une phase morphotropique de PZT, ce qui est en adéquation avec la composition de départ en zirconium et titane. Par contre, on n'observe aucun autre pic de diffraction pouvant être indexé par un autre diffractogramme, et en particulier celui d'un composé contenant du niobium. On peut émettre l'hypothèse que, étant donné la très faible quantité de niobium ajoutée au mélange, celle-ci n'a pas pu être détectée par les rayons X.

Une analyse X-EDS a été effectuée. La figure IV.63 présente le spectre résultant de cette analyse.

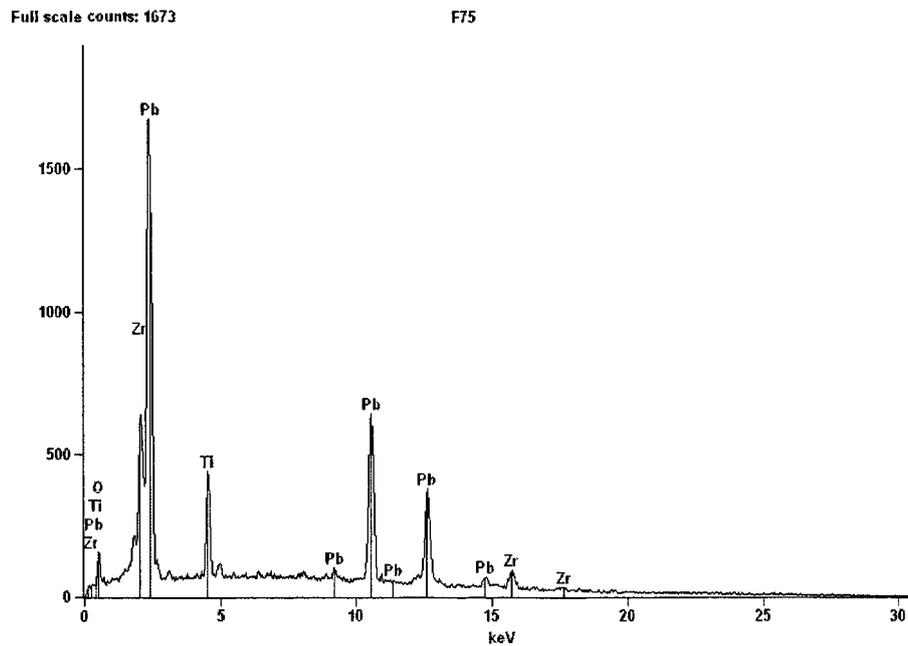


fig. IV.63: spectre d'analyse X-EDS réalisé sur une poudre PZT dopée au niobium synthétisée par flux pur de PbO

On observe clairement la présence des pics caractéristiques du plomb, du titane et du zirconium. Par contre, la microsonde ne détecte pas la présence de l'élément niobium.

Ces analyses montrent que l'ajout de niobium à hauteur de 2,4% modifie de façon très importante les mécanismes de précipitation de la phase PZT. En particulier, le grossissement et le développement des facettes sont inopérants. Le PZT précipité est macroscopiquement morphotropique. Il semble qu'il y ait ici aussi des grains présentant un cœur différent de la surface. Les analyses par diffraction des rayons X et microanalyses X-EDS n'ont pas permis de mettre en évidence l'incorporation du niobium dans la structure pérovskite.

Ces analyses n'ont pas permis d'affirmer l'insertion du niobium dans la maille PZT synthétisée en flux pur de PbO. Etant donnée leur morphologie non facettée, ces grains ne peuvent être utilisés pour la réalisation d'une céramique PZT texturée.

IV. 4.7. Synthèse par flux pur : Conclusion

Nous avons montré au cours de ce chapitre qu'il était possible de synthétiser des PZT en flux pur de PbO avec le protocole suivant :

- mélange des oxydes simples PbO, ZrO₂ et TiO₂ en proportions stoechiométriques (rapport PZT/flux=40/60) pendant 3 heures au planétaire
- insertion du mélange dans un creuset de platine

- cycle thermique réalisé en four sous air
- broyage du compact récupéré au mortier-pilon
- élimination de PbO en excès par un lavage à l'acide acétique
- séchage en étuve à 80°C pendant 24 heures.

Ce protocole permet la synthèse de poudre PZT pure et de composition souhaitée. La modification du rapport Zr/Ti pour obtenir des PZT de compositions variables a une influence très nette sur l'aspect du mélange obtenu après synthèse et sur la possibilité d'extraire facilement du flux les grains de PZT synthétisés.

Pour des compositions pauvres en zirconium (quadratiques), il est facile d'attaquer la gangue entourant les grains de PZT. Pour des compositions plus riches en zirconium, cette attaque est extrêmement difficile. L'aspect de la gangue est différent, c'est une masse ayant l'apparence d'un verre qui adhère au creuset. Visiblement l'excès de zirconium modifie la nature du flux après synthèse. Cette évolution est très sensible, nous sommes passés de $X=0,44$ à $X=0,53$ seulement. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène. Il serait intéressant de comprendre en quoi une faible augmentation du taux de zirconium provoque de telles modifications des caractéristiques de la phase enrobant ces PZT après synthèse.

Le choix de ce protocole est basé sur des références bibliographiques de travaux réalisés sur la synthèse de PT. Pour l'adapter aux PZT, nous avons volontairement augmenté la température de dissolution des oxydes, compte-tenu de la plus grande réfractarité de la zircone.

Le meilleur cycle obtenu est le suivant :

- montée rapide à 1200°C (300°/heure)
- maintien à cette température pendant 2 heures
- refroidissement à 900°C (60°/heure)
- palier de 10 heures à cette température
- refroidissement lent jusque 750°C (5°/heure)
- refroidissement rapide à la température ambiante.

Parallèlement, nous avons tenté de comprendre les mécanismes de précipitation tout au long de ce protocole. Nous avons pu montrer que dès l'arrivée à la température de dissolution des oxydes, il y avait déjà précipitation d'une phase PZT très riche en zirconium sous la forme de grains non sphériques. Cette première étape de nucléation intervient donc à des températures légèrement inférieures à 1200°C. Au cours du palier à cette température et au refroidissement, une deuxième population de grains se forme et grossit à la surface des premiers. Contrairement à ceux-ci, cette deuxième population est facettée et moins riche en zirconium. Les grains finaux sont donc

probablement constitués d'un cœur assez riche en zirconium et d'une partie externe plus pauvre en zirconium.

Le facettage définitif des gros cubes a donc lieu dans la deuxième phase du cycle thermique. Elle semble complète pour des temps de palier de 10 heures.

Un faible ajout de dopants au mélange initial modifie complètement la morphologie des grains. Le facettage disparaît. Il apparaît donc que les mécanismes de germination et de croissance sont extrêmement sensibles à la composition du flux. Le point remarquable est que le développement des gros grains facettés de PZT se fait selon deux étapes particulières bien séquencées. Le lanthane ajouté en site A semble supprimer la deuxième étape, les grains semblent être seulement constitués de la première génération de grains non facettés. Au contraire, l'ajout de niobium en site B semble modifier la morphologie de la deuxième étape de croissance. Ces modifications morphologiques rendent les grains impropres pour la réalisation de céramiques texturées.

IV. 5. Conclusion

La synthèse hydrothermale avait été jugée impropre car nous n'étions pas dans des conditions suffisantes en concentrations et en température pour obtenir des grains de grande taille, ce qui justifiait la poursuite du travail en synthèse par flux, pour laquelle, les concentrations et températures sont nettement plus élevées.

En synthèse par flux, notre étude a montré que l'extraction des grains de la gangue est critique. Elle peut devenir, dans certains cas, le point limitant. Il est intéressant de regarder a posteriori la bibliographie sur ces synthèses : certains auteurs ne montrent pas leurs grains extraits ([HAT95]).

L'étude sur les flux modifiés a montré qu'on obtenait des grains très gros, facettés, appauvris en zirconium par rapport à la composition cible. Ces gros cubes sont creux. Les observations faites à différentes étapes du cycle thermique montrent que ces cubes ne se développent non pas du centre vers l'extérieur mais par la croissance de marches. Ces marches se développent en spirales en laissant apparaître un trou central. Dans le cas de ces flux modifiés, nous n'avons pas pu mettre en évidence la génération de particules primaires sur lesquelles viennent germer les marches.

Dans le cas des flux purs de PbO, nous avons clairement mis en évidence une croissance en deux étapes. Dans un premier temps, une première étape de nucléation de grains non facettés de composition riche en zirconium apparaît. Sur cette première génération survient la nucléation puis la

croissance de PZT ce qui provoque le développement de grandes facettes. Celles-ci sont obtenues par de multiples nucléations de plaquettes suivies par leur fusion en une seule face.

Ce travail a bien montré que la synthèse en flux de PbO se fait de façon complexe. Elle ne peut pas être vue simplement par un mécanisme unique de dissolution des oxydes, sursaturation puis germination-croissance. Visiblement, il semble précipiter et croître des phases différentes en nature et en morphologie tout au long de cette synthèse. Une modification du mélange, que ce soit du flux (ajout de modificateurs) ou de la phase à précipiter (dopants), modifie l'un ou l'autre ou plusieurs de ces mécanismes, ce qui rend délicat toute analyse des morphologies et des compositions relativement aux conditions de départ.

Pour conclure, la synthèse en flux modifié permet de réaliser des grains creux, correctement facettés, très gros mais avec une limite de solubilité en zirconium très faible : il ne nous a pas été possible d'obtenir de PZT avec un taux en zirconium supérieur à 20%.

En flux pur, toute la gamme des concentrations en zirconium semble réalisable. Les grains sont plus petits et moins bien facettés.

CHAPITRE V

CÉRAMIQUES : DENSIFICATION, TEXTURATION ET CARACTÉRISATIONS PIÉZOÉLECTRIQUES

V. 1. Introduction

La synthèse par flux a permis l'élaboration de deux types de matériaux granulaires : des grains de grande taille (1mm^3), de morphologie cubique, constitués de PbTiO_3 enrichi en zirconium par la technique du flux modifié, et des grains de PZT de taille plus petite ($60\mu\text{m}$), de morphologie facettée en flux pur de PbO .

Le premier paragraphe de ce chapitre traite de la mise en résine des grains de grande taille synthétisés en flux modifié puis de leur caractérisation piézoélectrique.

Le deuxième paragraphe explique le processus de mise en œuvre de la poudre obtenue par flux pur, de la réalisation de pièces par empilement de bandes et laminage, puis les difficultés rencontrées lors de la densification.

V. 2. Réalisation de matériaux à partir des grains PT enrichis en zirconium obtenus par synthèse en flux modifié de PbO

V. 2.1. Choix du matériau servant de matrice pour le composite

La synthèse par flux modifié en PbO a permis l'obtention de grains de PbTiO_3 enrichi en zirconium. Ces grains sont de très grande taille (1mm^3) et de morphologie cubique. La diffraction des rayons X a montré que ces cubes étaient intrinsèquement texturés. Il est possible techniquement de réaliser une polarisation sur chacun de ces grains mais les champs électriques nécessaires sont très élevés et des court-circuits apparaissent. Il a fallu dans un premier temps définir une matrice organique spécifique

qui puisse enrober parfaitement ces gros grains tout en présentant la constante diélectrique la plus élevée possible.

Le polymère a été choisi sous sa forme liquide, c'est-à-dire en résine d'enrobage, pour pouvoir enrober convenablement les grains cubiques de PZT. Plusieurs critères ont été évalués pour le choix de cette résine. Les principaux paramètres retenus pour ce choix sont la résistivité diélectrique et la viscosité du polymère. La résine doit permettre la polarisation des cubes de PZT qu'elle enrobe. Pour cela une haute résistivité diélectrique est nécessaire afin de pouvoir appliquer sur le composite des champs électriques importants. En supplément, il faut rappeler ici que les grains cubiques synthétisés en flux modifié sont fortement poreux (fig. V.1).

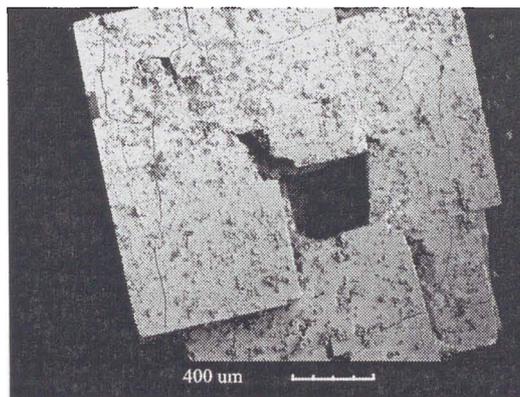


fig. V.1: micrographie MEB d'un grain synthétisé en flux modifié de PbO

Une polarisation de ces grains bruts de synthèse s'avère impossible en raison de cette porosité. Il faut donc que la résine soit la plus liquide possible lors de l'enrobage des grains afin de pénétrer correctement ceux-ci et combler les porosités.

Deux types de polymères ont été utilisés pour la mise en œuvre de ce composite :

- une résine époxy (STRUERS, Specifix-20), pour sa bonne coulabilité mais avec une résistivité diélectrique moyenne (160kV/cm)
- une résine polyuréthane (C.I.F., AT521), beaucoup plus difficile à mettre en œuvre à cause de sa viscosité importante, mais possédant de très bonnes propriétés diélectriques (350kV/cm).

V. 2.2. Mise en forme

L'imprégnation de la céramique est réalisée sous vide pour optimiser la pénétration de la résine dans les pores des grains de PZT.

Une dizaine de grains cubiques millimétriques de PZT sont positionnés dans le fond d'un moule cylindrique souple en caoutchouc de silicone de 30 mm de diamètre. Le moule est placé dans un

appareil d'imprégnation sous vide (EPOVAC, Struers). Un vide atteignant approximativement 200 mbar est mis en place avant l'imprégnation de l'échantillon par la résine. Après recouvrement total des grains par la résine, le vide est stoppé. La résine durcit à l'air ambiant pendant 8 heures. Après séchage, le composite est démoulé aisément et a la forme d'une pastille avec une épaisseur proche de 5mm. Cette pastille de résine contenant les grains de PZT de morphologie cubique est polie manuellement sur des disques de polissage en carbure de silicium, et ce jusqu'à ce que la surface des grains PZT soit atteinte sur chaque face du composite (fig. V.2).

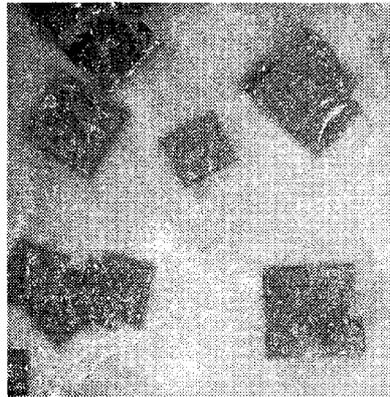


fig. V.2: photographie du composite grains de PZT de morphologie cubique enrobés par une résine polymérique

La pastille obtenue est nettoyée par trempage dans l'eau distillée sous ultrasons pendant 15 minutes.

V. 2.3. Caractérisations piézoélectriques

Les composites PZT/résine sont métallisés comme décrit au chapitre III et polarisés sous champ électrique. De par le caractère difficile à polariser des composés piézoélectriques riches en titane et quadratiques [JAF71], la tension électrique est appliquée sur le matériau par paliers croissants afin de faciliter progressivement la mobilité des domaines.

V. 2.3.1. Composites grains de PZT-résine époxy

Après toutes les étapes de mise en forme du composite décrites au paragraphe V. 2.2., la pastille obtenue est polarisée sous champ électrique et caractérisée au piézomètre.

Les champs électriques imposés sont progressivement augmentés jusqu'au claquage de la résine. Le temps de polarisation pour chaque champ est fixé à une heure. Le tableau V.1 présente les valeurs de d_{33} mesurées pour chaque champ appliqué jusqu'au claquage de la résine.

Tension (kV)	Temps de polarisation (heures)	d_{33} (pC/N)
2	1	7
3	1	23
4	1	29
5	1	34
7	1	52
10	1	57
13	1	67
15	Claquage de la résine	////////////////////////////////////

tab. V.1: mesures de d_{33} sur les composites flux modifié-résine époxy

Ce matériau est extrêmement dur à polariser, l'application d'un champ graduellement plus élevé permet d'obtenir une réponse piézoélectrique de plus en plus importante. Notre appareillage ne nous permet pas de réaliser des cycles d'hystérèse pour des champs supérieurs à 4 kV, ce qui explique que nous n'avons pas pu suivre l'allure du cycle au cours de cette caractérisation. Il semble que nous ne soyons pas arrivés à saturation et que c'est finalement le claquage de la résine qui est limitant. Avant claquage, pour une tension appliquée de 13 kV, le matériau présente une constante piézoélectrique de 67 pC/N. Cette valeur est inférieure à celle que l'on peut attendre d'un PZT (260 pC/N), voire d'un PT (120 pC/N).

Pour ce matériau granulaire, deux effets expliquent en partie ces faibles valeurs :

- le PZT synthétisé est très proche d'un PT quadratique enrichi en zirconium, connu pour être, à l'état de céramique, un matériau extrêmement dur.
- d'autre part, il a été montré que ces grains étaient intrinsèquement texturés. La structuration en domaines ainsi que la mobilité des parois de domaines doivent être intrinsèquement limitées par la géométrie et les dimensions du grain.

V. 2.3.2. Composites grains de PZT-résine polyuréthane

Afin de résoudre le problème de la polarisabilité, la résine époxy a été remplacée par un polyuréthane. Cet élastomère est le polymère possédant la plus grande rigidité diélectrique (environ 30 kV/mm).

Les grains de PZT sont enrobés par ce polymère par la même technique d'imprégnation sous vide que celle utilisée pour l'enrobage des grains par la résine époxy.

De par sa viscosité plus importante, le polyuréthane rend l'imprégnation des grains plus difficile et plus lente.

La pastille composite obtenue est polie et nettoyée avec le même mode opératoire que celui employé pour le composite résine époxy/PZT.

La pastille est alors polarisée.

Pour des temps de polarisation d'une heure à différentes tensions appliquées, les valeurs de d_{33} sont présentées dans le tableau V.2:

Tension (kV)	Temps de polarisation (heures)	d_{33} (pC/N)
2	1	35
2,5	1	48
3	1	67
3,5	claquage de l'échantillon	////////////////////////////////////

tab. V.2: mesures de d_{33} sur les composites flux modifié-résine polyuréthane

Cette résine présente un champ de claquage de 30kV/mm. L'échantillon a claqué à une tension de 3,5kV. L'épaisseur de l'échantillon est de 1mm. Le claquage observé caractérise donc l'échantillon et non pas la résine. Il est donc probable que la porosité interne des gros grains ne soit pas comblée par cette résine. C'est cette porosité résiduelle qui provoque le claquage de l'échantillon à basse tension. Par contre, les valeurs de d_{33} obtenues, sous ces faibles champs, sont relativement élevées et correspondent à celles obtenues pour des champs plus importants avec un échantillon imprégné par une résine époxy.

Deux explications sont possibles :

- il existe une certaine variabilité d'un grain à l'autre. Or, plusieurs essais de répétabilité ont été réalisés et nous avons obtenu les mêmes valeurs.
- cette résine polyuréthane à forte constante diélectrique modifie la distribution des champs électriques internes à ce composite. Il est probable que le champ électrique global imposé sur les grains soit plus élevé et que, à champ électrique macroscopique imposé, on réalise localement une polarisation plus importante.

V. 2.4. Conclusion

Ces essais de polarisation ont montré que ces grains présentaient un caractère piézoélectrique. Les valeurs mesurées sont très éloignées de celles attendues sur ce type de matériau. Ceci résulte de problèmes technologiques.

Pour ce type de synthèse par flux modifié, les grains sont constitués d'un PT enrichi en zirconium connu pour être un matériau dur. Ces grains de grande taille sont poreux. Tout le problème est de remplir cette porosité par un diélectrique suffisamment fluide et présentant par ailleurs une rigidité diélectrique importante, c'est-à-dire une tension de claquage, la plus élevée possible.

V. 3. Réalisation de céramiques massives de PZT texturées par coulage en bande

V. 3.1. Mise en barbotine et coulage des poudres PZT synthétisées en flux pur de PbO

Les poudres synthétisées en flux pur de PbO sont de taille nettement inférieure aux grains produits par flux modifié. Ces grains de taille maximale de 70 μm ne peuvent pas être caractérisés unitairement par la technique utilisée précédemment.

Le diffractogramme de poudres enregistré sur celles-ci ne montre pas de texturation macroscopique. Pour réaliser un échantillon pouvant être caractérisé par diffraction des rayons X, la poudre a été coulée librement dans un support et légèrement compactée. Il n'y a pas de laminage des grains, on retrouve alors une orientation aléatoire de ceux-ci. Pour obtenir une orientation macroscopique, il va falloir aligner ces grains dans un sens particulier, ce que nous allons faire par coulage en bande.

Des observations par microscopie électronique à balayage ainsi qu'une diffraction des rayons X ont été réalisées sur un échantillon de bande crue.

La figure V.3 présente une micrographie d'une coupe sur la tranche d'une bande élaborée à partir d'une poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO.

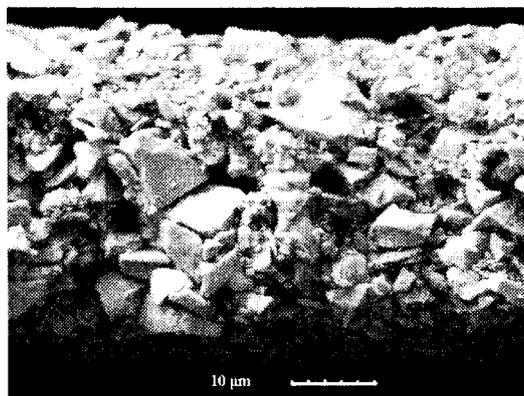


fig. V.3: micrographie MEB de la tranche d'une bande crue

Les grains constituant cette bande ont une granulométrie très hétérogène, ce que nous avons pu constater sur la poudre. La bande semble compacte et homogène. Les gros grains sont facettés. Il

n'apparaît pas de façon très visible une orientation des grains parallèlement aux deux faces de la bande.

La figure V.4 montre le diffractogramme des rayons X réalisé sur cette bande crue. Nous avons porté sur le graphe, et à titre de comparaison, le diffractogramme de poudre enregistré sur la matière première.

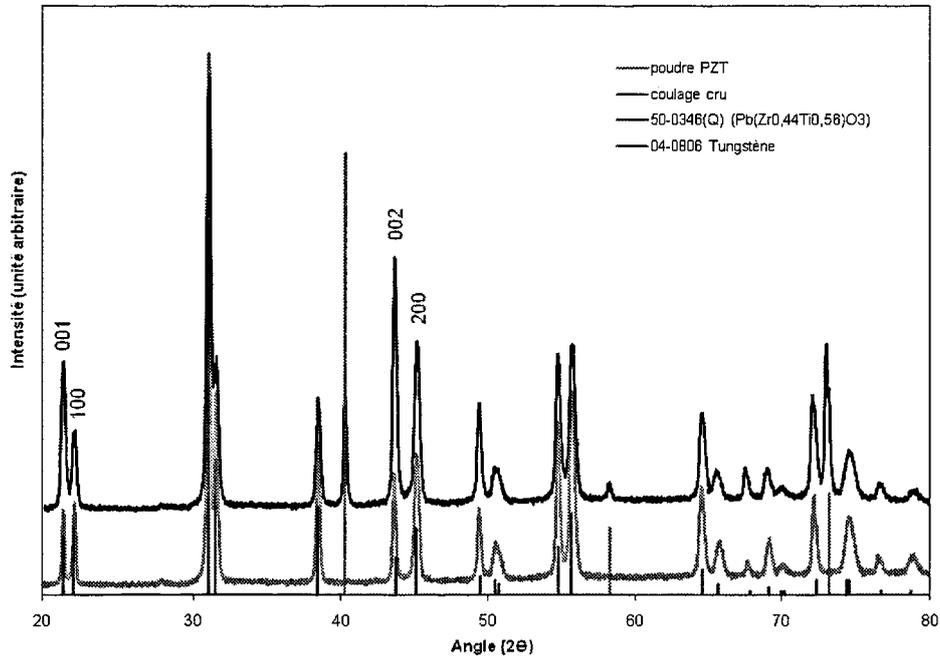


fig. V.4: diffractogrammes des rayons X d'une bande crue et de la poudre PZT utilisée pour la réalisation de cette bande

Une poudre de tungstène est utilisée comme standard interne.

En dehors des pics de tungstène, tous les pics sont indexés par la fiche ICDD n°50-0346 (Pb(Zr_{0.44}Ti_{0.56})O₃).

Nous constatons des différences au niveau des rapports d'intensités entre certains doublets de pics : une inversion des deux premiers pics (correspondant aux raies (001) et (100)) ainsi que des sixième et septième pics (correspondant aux raies (002) et (200)). Ces modifications sur le diffractogramme des rayons X sont la preuve que les bandes de PZT crues ont une orientation préférentielle selon les plans (001).

Le laminage apporté par le coulage en bande provoque donc l'apparition d'une texturation macroscopique. On a donc la preuve indirecte que les grains sont soit monocristallins, soit intrinsèquement texturés.

Des figures de pôles ont été réalisées sur ces échantillons afin de quantifier cette texturation. La figure V.5 présente le résultat de cette analyse.

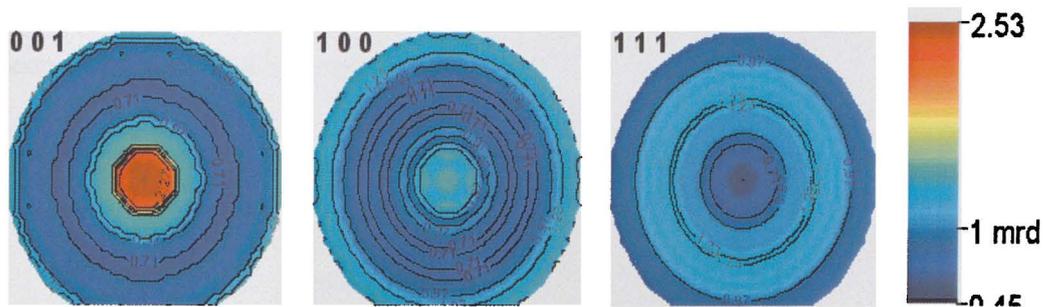


fig. V.5: figures de pôle réalisées sur une bande crue de PZT de morphologie cubique

Ces figures ont été réalisées dans un plan perpendiculaire à la face de la bande. Cette poudre est de symétrie quadratique. Nous chercherons donc des orientations préférentielles selon c (001), a et b (100) et la famille de plans diagonaux (111).

Les orientations selon a, b et (111) sont aléatoires dans l'échantillon. Par contre, il apparaît une orientation des plans (001). On obtient donc une texture de fibre (selon une direction).

Le taux d'orientation préférentielle est relativement limité. Au maximum, on obtient, perpendiculairement à la bande, un taux de représentation du plan (001) 2,53 fois plus élevé que celui de la distribution aléatoire.

Ces essais montrent ainsi qu'il est possible de réaliser des massifs texturés de PZT à partir de ces grains. Ceux-ci présentent une texturation intrinsèque. La faible valeur de texturation macroscopique est liée à la faible qualité de l'orientation des grains dans la bande provoquée par le cisaillement des couteaux lors du coulage. Cette faible qualité est due au rapport d'aspect insuffisant de la poudre.

De plus, le coulage en bande n'a pas été spécifiquement optimisé et il est probable qu'en jouant sur la viscosité et sur les conditions de coulage l'on puisse améliorer ces orientations de grains dans la bande.

V. 3.2. Réalisation de céramiques massives crues

Des disques de diamètre 15 mm sont découpés dans la bande crue et empilés. Les empilements ainsi constitués sont alors pressés afin de créer une cohésion entre les couches. Des essais de pressage mécanique (pressage uniaxial, isostatique) ont montré qu'une force importante conduisait à la déformation de l'échantillon.

Tous les échantillons d'empilements de bandes crues ont alors été pressés manuellement, au rouleau d'alumine. Cette étape de post-formage à froid doit provoquer une amélioration de la texturation à cru.

La figure V.6 présente un empilement de 8 bandes pressé au rouleau d'alumine observé en coupe par microscopie électronique à balayage.

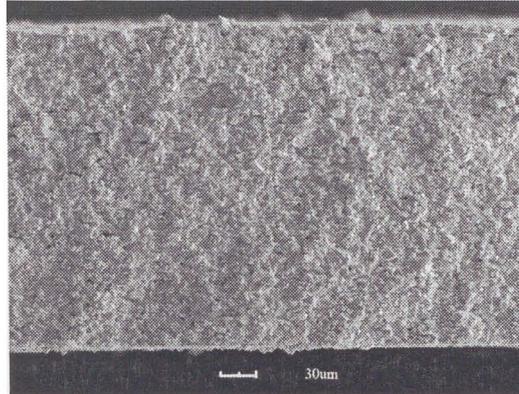


fig. V.6: empilement de 8 bandes crues de PZT pressé manuellement au rouleau d'alumine

Il n'apparaît pas de délamination entre les 8 bandes. Cette technique permet donc d'obtenir une pièce épaisse, cohésive et homogène.

La figure V.7 présente le diffractogramme enregistré sur cette pièce crue. A titre de comparaison, nous avons porté les diffractogrammes enregistrés sur la poudre et sur une bande coulée.

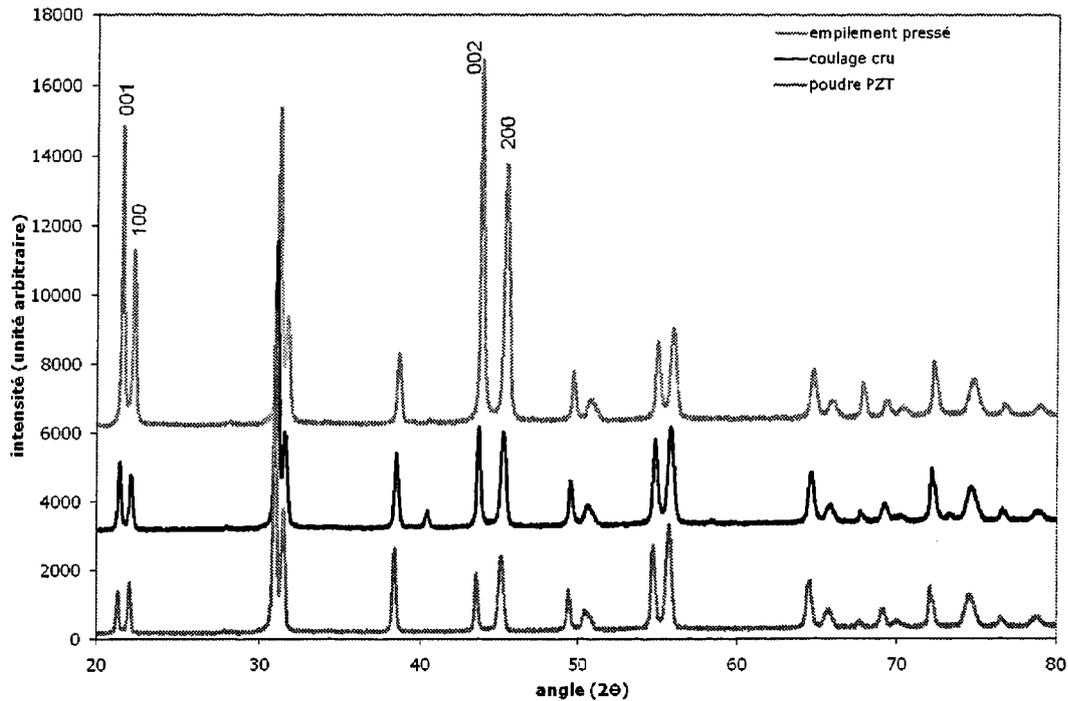


fig. V.7: diffractogrammes des rayons X de la poudre PZT de morphologie cubique, d'un coulage cru de cette poudre et d'un empilement de bandes pressé au rouleau d'alumine

Effectivement, l'étape de pressage procure un laminage supplémentaire qui favorise la texture du PZT. Systématiquement, les intensités des pics (001) sont augmentées.

A titre indicatif, le suivi de la texturation au cours du procédé d'élaboration à cru a été réalisé par comparaison des intensités relatives (001)/(100) pour les pics (001) et (002).

Ces résultats sont donnés dans le tableau suivant (tab. V.3).

	ICDD n°50-0346	Poudre	Coulage cru	Empilement pressé
$\frac{(001)}{(100)}$	0,89	0,85	1,22 (44%)	1,67 (96%)
$\frac{(002)}{(200)}$	0,56	0,78	1,05 (35%)	1,38 (77%)

tab. V.3: rapports d'intensités entre les pics des doublets (001)/(100) et (002)/(200) sur les diffractogrammes de la poudre PZT synthétisée par flux, du coulage cru et d'un empilement pressé manuellement

A titre de comparaison, les rapports obtenus sur la fiche ICDD sont aussi indiquées. Evidemment, ces calculs sont très approximatifs et ne peuvent donner qu'une tendance sur l'évolution de la texturation

au cours de la mise en œuvre de ces poudres à cru. Sont indiquées entre parenthèse, les augmentations relatives des rapports (001)/(100) par rapport à celles enregistrées sur la poudre brute.

On peut aussi constater l'amélioration relative de ces rapports entre coulage et empilement pressé. On obtient 37% d'augmentation pour (001)/(100) et 32% pour (002)/(200).

Ces résultats seulement indicatifs montrent cependant que le gain en texturation est apporté de façon aussi importante par l'étape de laminage que par l'étape de coulage. D'un point de vue technologique, il sera donc possible, par une optimisation du post-formage des bandes, d'optimiser encore mieux cette texturation.

V. 3.3. Frittage

A priori nous ne sommes pas dans les conditions idéales de frittage. Le matériau PZT ne peut être densifié à haute température car il se décompose et sa stoechiométrie en plomb n'est plus respectée. La poudre est grossière, les grains sont non sphériques. Malgré l'utilisation d'un coulage en bande qui, comme nous l'avons vu, conduit à des bandes compactées de façon homogène, nous ne sommes pas dans des conditions optimales d'empilements granulaires denses. Il est probable que la porosité est importante. Il va donc falloir réussir à densifier un compact, relativement peu dense, de grains grossiers. Il faudrait pour cela utiliser des températures de frittage plus élevées par rapport à celles habituellement mises en œuvre sur des PZT fins, ce qui est impossible.

Nous étudierons successivement le frittage naturel, le frittage SPS et le frittage sous charge de ces matériaux texturés.

Les frittages opérés sur les échantillons réalisés par coulage en bande incluent une étape de déliantage dans leur cycle thermique. Celle-ci permet l'élimination des agents organiques insérés dans la barbotine de coulage. Nous avons utilisé un cycle de déliantage habituellement mis en œuvre au laboratoire sur des bandes réalisées avec la même phase organique. Ce cycle de déliantage comprend une montée en température lente jusque 400°C puis un palier d'une heure à cette température sous air.

V. 3.3.1. Frittage naturel

N. TEXIER [TEX02] avait réalisé dans les mêmes conditions des essais de dilatométrie sur des poudres fines de PZT synthétisées par voie hydrothermale. Typiquement, un PZT a un domaine de densification compris entre 1000°C et 1150°C. Il se densifie complètement (15% de retrait linéaire) après un traitement à 1150°C de plusieurs heures.

Des essais de dilatométrie ont été réalisés sur un compact obtenu par compression isostatique à froid, sans liant, de PZT grossiers et quadratiques synthétisés en flux pur de PbO.

Pour cela des compacts parallélépipédiques de 9,5 mm de longueur et d'environ 5 mm de côté sont préparés par pressage isostatique d'une poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO à 4000 bars pendant 3 minutes.

Les essais de dilatométrie suivent le même cycle thermique que celui utilisé pour le frittage naturel en four sous air, c'est à dire :

- montée en température à 1100°C (100°/heure)
- maintien pendant 4 heures à cette température
- refroidissement jusqu'à température ambiante (100°/heure),

l'étape de déliantage ayant été supprimée puisque le cycle est appliqué sur des échantillons ne contenant pas de composés organiques.

Les résultats de l'essai de dilatométrie sur les poudres PZT de morphologie cubique sont présentés à la figure V.8.

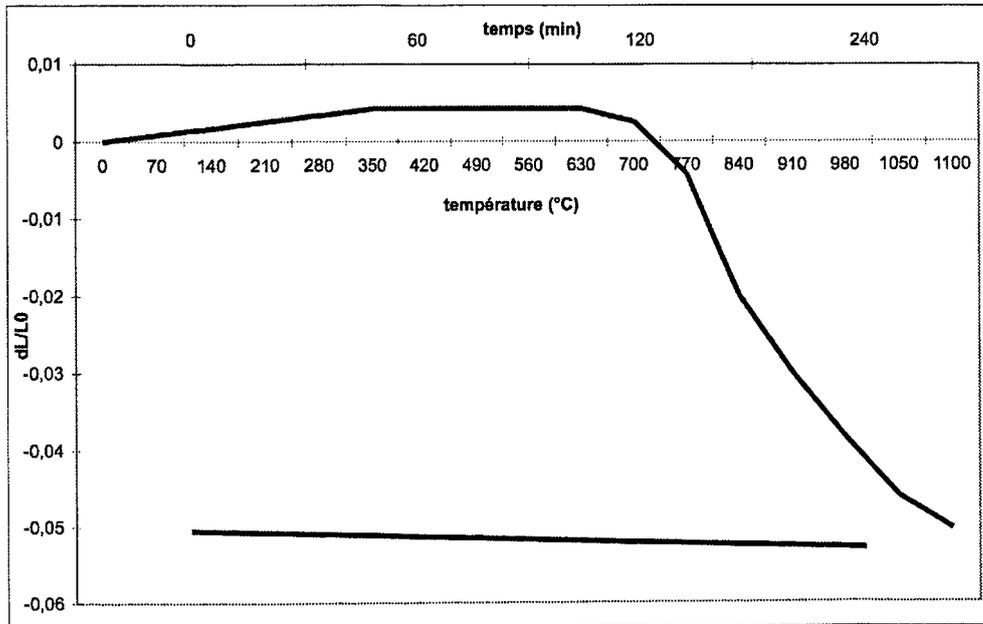


fig. V.8: essai de dilatométrie réalisé sur un compact de poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO

La densification débute à partir de 770°C. A 1100°C, celle-ci n'est pas terminée. Un palier à cette température a été réalisé pendant 4 heures. On observe un gain extrêmement limité en densité. Le retrait final est faible (5%).

Tout se passe comme si le PZT commençait à se densifier dans un domaine classique de température, mais cette densification procure un retrait limité de 5%. Elle conduit à la formation de cols entre grains et à une certaine cohésion. Un maintien à 1100°C ne permet pas d'améliorer cet état de densification. On est donc en présence d'un matériau grossier et peu réactif qui nécessiterait des températures de frittage nettement supérieures à 1100°C pour être complètement densifié.

Des essais de frittage ont cependant été réalisés à 1100°C, en particulier pour suivre une éventuelle évolution de la texturation dans ces conditions.

Evidemment, avec de tels taux de densification, il ne faudra pas espérer de mécanismes d'évolution structurale importante, a fortiori de croissances privilégiées par des processus de grossissements dirigés à partir de semences (« Templated Grain Growth »).

Les conditions de départ ont été les suivantes :

- montée en température à 400°C (100°/heure)
- maintien à 400°C pendant 1 heure (déliantage)
- chauffage à 1100°C (100°/heure)
- maintien pendant 6 heures à cette température
- refroidissement jusqu'à température ambiante (100°/heure).

Les céramiques réalisées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et mesure de masse volumique par pesée hydrostatique.

La figure V.9 présente deux micrographies MEB de la tranche d'un échantillon fritté.

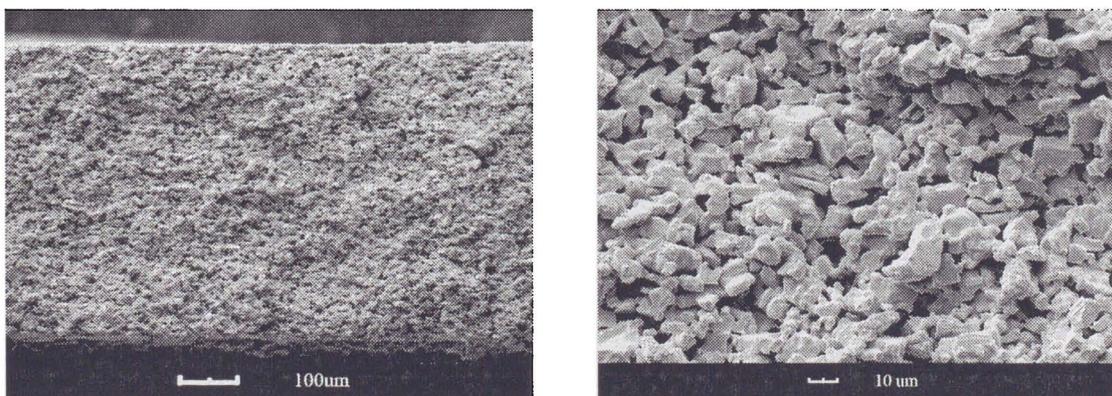


fig. V.9: micrographies MEB d'un échantillon de PZT texturé fritté en four sous air

La micrographie en tranche de l'échantillon indique que celui-ci est resté cohésif. Aucune délamination n'est observée. Les conditions de déliantage et de vitesse de montée en température sont

donc correctes et permettent d'arriver au domaine de début de densification sans déstructuration de la pièce.

L'image de droite présente l'état de la coupe au voisinage de la surface. On remarque l'état de début de densification de la pièce avec la formation de ponts et de cols, plus particulièrement entre les petits grains. Le matériau est extrêmement poreux et la microstructure n'a pas augmenté de taille.

La mesure de la masse volumique par pesée hydrostatique a révélé que l'échantillon n'était dense qu'à 78%. Cette densité est insuffisante pour que l'échantillon puisse être polarisé sous champ électrique.

La figure V.10 montre le diffractogramme des rayons X réalisé sur cette pièce, en comparaison avec ceux réalisés sur la poudre, après coulage et laminage, et sur un échantillon fritté sous air.

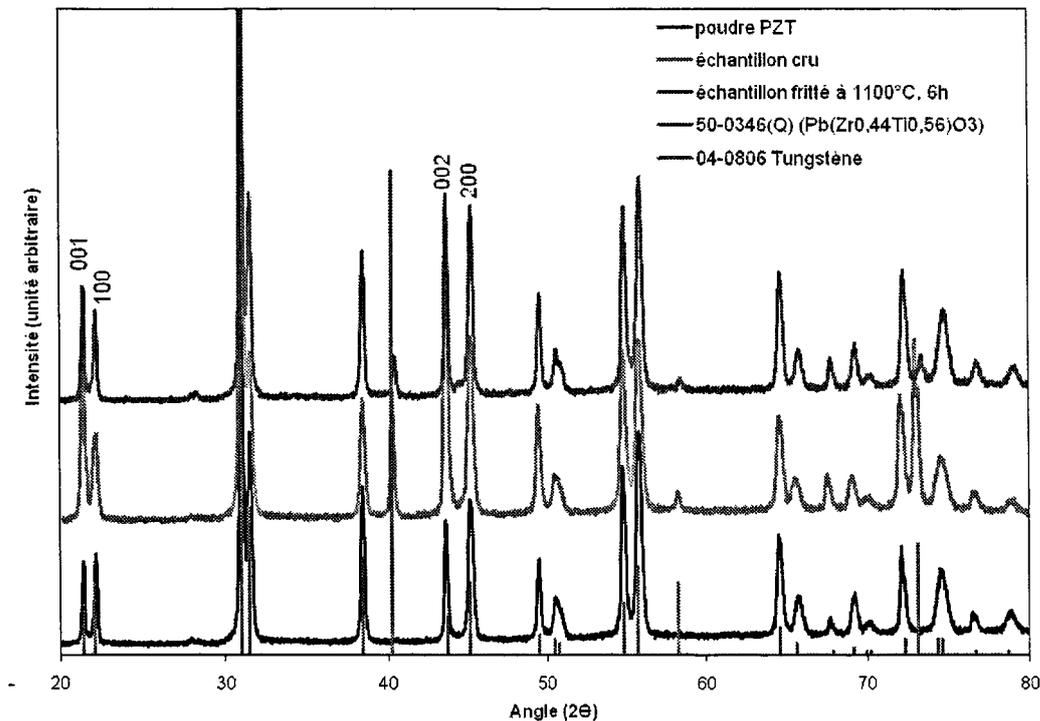


fig. V.10: diffractogrammes des rayons X d'une poudre PZT de morphologie cubique, d'un coulage cru et d'un échantillon fritté sous air (1100°C, 6h)

Après frittage, l'inversion des intensités des pics des doublets (001)/(100) et (002)/(200) observée précédemment est conservée et les rapports d'intensités sont restés constants. Il est donc confirmé que le frittage partiel de ces échantillons ne provoquait pas une quelconque évolution structurale du PZT. Evidemment, les mouvements de matière engendrés par ce cycle de frittage sont extrêmement limités et ne peuvent alors conduire à une modification de la texturation.

Des frittages à des temps de palier plus longs ont été réalisés et n'ont pas permis d'obtenir un gain en texturation. La microstructure poreuse est bloquée à 1100°C.

Des essais ont été réalisés à 1150 et 1200°C dans ces conditions. Nous n'avons pas obtenu un gain en densité important et les essais réalisés à 1200°C ont conduit à une perte importante d'oxyde de plomb malgré la bogue protectrice.

Il n'est donc pas possible de réaliser par frittage naturel une densification complète de ces poudres brutes de synthèse.

Des essais par frittage en phase liquide ont ensuite été tentés. L'objectif poursuivi était que l'ajout de PbO en grande quantité puisse remplir la porosité au début de la densification et participer à l'évolution de la microstructure par des mécanismes de dissolution-précipitation (mûrissement d'Ostwald).

Cette étude a été réalisée par suivi dilatométrique. Différents taux d'excès en PbO ont été testés : 5, 25, 40 et 50% en volume. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de montée en température de 240°/heure jusque 950°C, suivie d'un palier de 10 heures à cette température. La température de palier de 950°C a été choisie car elle correspond à une température légèrement supérieure à la température de fusion de PbO, ce qui permet de réaliser le frittage dans la phase liquide escomptée. Il est espéré ne pas avoir de volatilisation en PbO excessive.

Au cours de l'essai l'échantillon est protégé par une bogue protectrice de PLZT. En fait, cette bogue absorbe l'oxyde de plomb lorsqu'il est liquide et les pertes de masse enregistrées sur les échantillons après cycle de frittage sont assez significatives (>10%). Ces pertes dépendent de la quantité de PbO introduite. Lorsque cette quantité atteint 50%, la perte de masse observée est de 17%. Cette bogue évite aussi et surtout le collage de la pièce à l'appareillage.

Les résultats de ces essais dilatométriques sont montrés à la figure V.11.

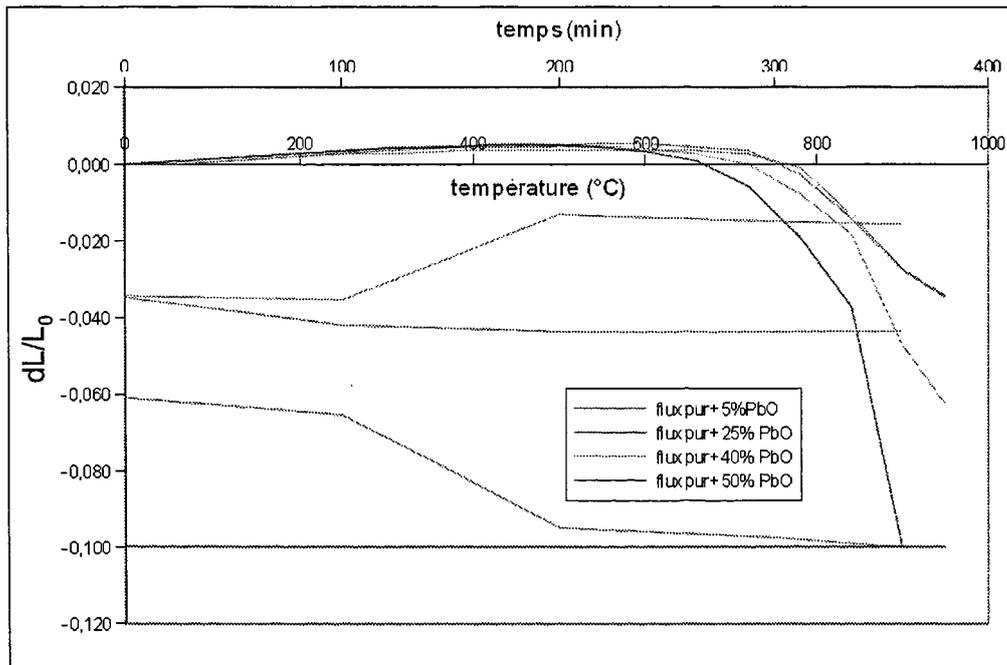


fig. V.11: analyses dilatométriques sur des compacts isostatiques réalisés avec des mélanges poudre PZT synthétisée en flux pur de PbO/poudre PbO, pour différentes concentrations en PbO (5, 25, 40 et 50% en volume)

Les densités à cru des échantillons avoisinent 60%.

Les courbes de retrait présentent systématiquement la même allure : un premier domaine de frittage relativement lent jusque 840°C environ suivi d'un frittage beaucoup plus rapide.

Le retrait associé au premier domaine de frittage est légèrement dépendant de la quantité de phase liquide. L'amplitude du deuxième domaine est très dépendant de la phase liquide.

Un ajout de 5% d'excès de PbO n'est pas suffisant pour provoquer une densification complète de la poudre. Il faut attendre des valeurs de 40% d'excès pour obtenir un retrait significatif de 10% après un palier à 950°C.

Il apparaît donc deux effets contradictoires au cours du frittage de cette poudre en présence d'une phase liquide. Le premier effet est que la phase liquide remplit plus ou moins bien la porosité et assure le réarrangement des grains, ce qui est favorable à la densification du PZT grossier. Le deuxième effet est que cette phase est également absorbée par la bogue protectrice, ce qui limite d'autant cette densification.

Les microstructures présentées à la figure V.12 illustrent bien la densification partielle obtenue par frittage en phase liquide (environ 80%).

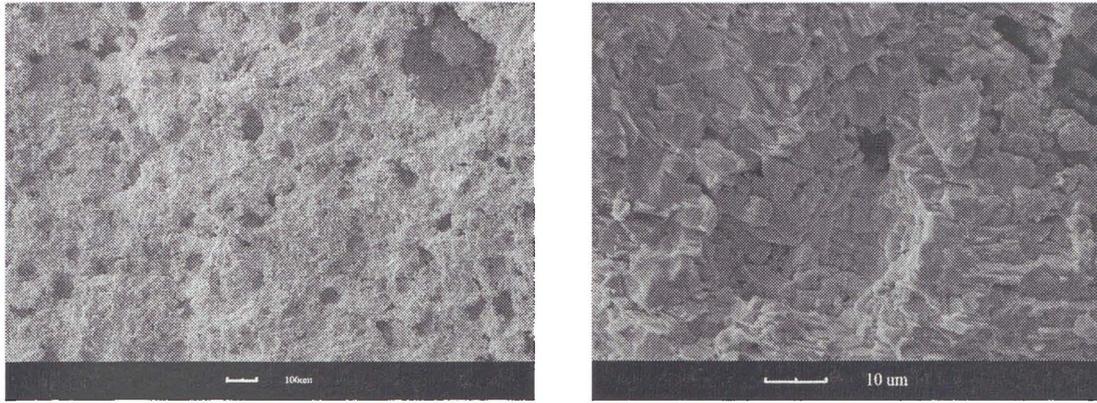


fig. V.12: micrographies MEB d'un compact de poudre densifié sous air réalisé à partir d'un mélange 50% PZT de morphologie cubique/50% PbO en volume (retrait = 10%, perte de masse = 18%)

Aussi l'application de cette technique de frittage aux composites texturés de PZT nécessite de réussir à limiter l'absorption de la phase liquide par la bogue. La solution la plus simple serait de saturer cette bogue en PbO ce qui engendrerait probablement une densification de la bogue et l'échantillon deviendrait alors impossible à extraire.

Un taux de phase liquide important est nécessaire. Le coulage en bande de tels mélanges ne conduit pas à une texturation. En effet, la phase PZT se retrouve à équivolume avec la phase PbO. La texturation du PZT seul à cru étant déjà limitée, elle devient négligeable lorsqu'elle ne représente que 50% du volume total de la matière dispersée.

Nous avons donc développé une structure originale qui permet à la fois de travailler avec des bandes texturées et d'introduire la quantité de PbO suffisante. La réalisation de cette structure a consisté à tenter de densifier des empilements lamellaires constitués de bandes texturées de PZT entre lesquelles sont intercalées des bandes de PbO. La structure de l'empilement (épaisseur relative bande PbO/bande PZT) est calculé de façon à obtenir un taux d'excès de 50% en PbO. Pour un rapport 50/50 PZT/PbO, nous avons simplement alterné des bandes de 60 µm de PZT et des bandes de PbO de la même épaisseur en faisant l'hypothèse que les densités relatives de chaque phase étaient relativement voisines.

Le cycle de frittage imposé est le suivant :

- montée lente en température jusque 400°C (50°/h)
- maintien à cette température pendant 1 heure (déliantage)
- montée à 950°C (50°/h)
- palier de 10 heures à cette température
- refroidissement lent (50°/h).

La figure V.13 présente des micrographies de cette structure densifiée (tranche).

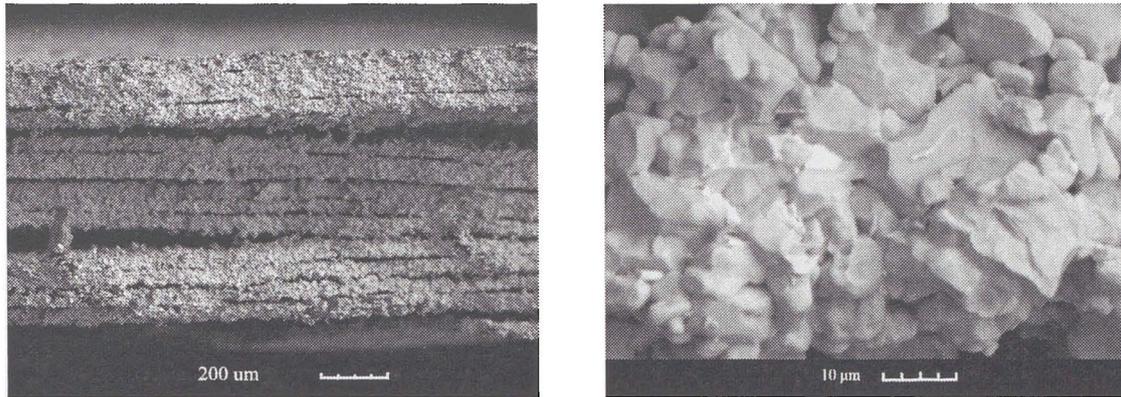


fig. V.13: micrographies MEB d'un empilement lamellaire de bandes alternées de PZT et PbO densifié

Sur la vue d'ensemble, on observe surtout une délamination importante de l'empilement. Les bandes de PbO ont fusionné et ont été absorbées par les bandes de PZT et la bogue. Malheureusement, il n'y a pas eu réarrangement des bandes de PZT entre elles après l'absorption des bandes de PbO.

L'image de droite montre en détail une bande PZT. Effectivement, l'ajout de PbO a permis la densification presque totale de cette bande. On n'observe pas de grossissement significatif de la microstructure.

Le diffractogramme réalisé sur cet échantillon est présenté à la figure V.14. A titre de comparaison, les diffractogrammes de la poudre PZT synthétisée par flux pur de PbO et d'un échantillon densifié sans phase liquide ont été ajoutés au graphique.

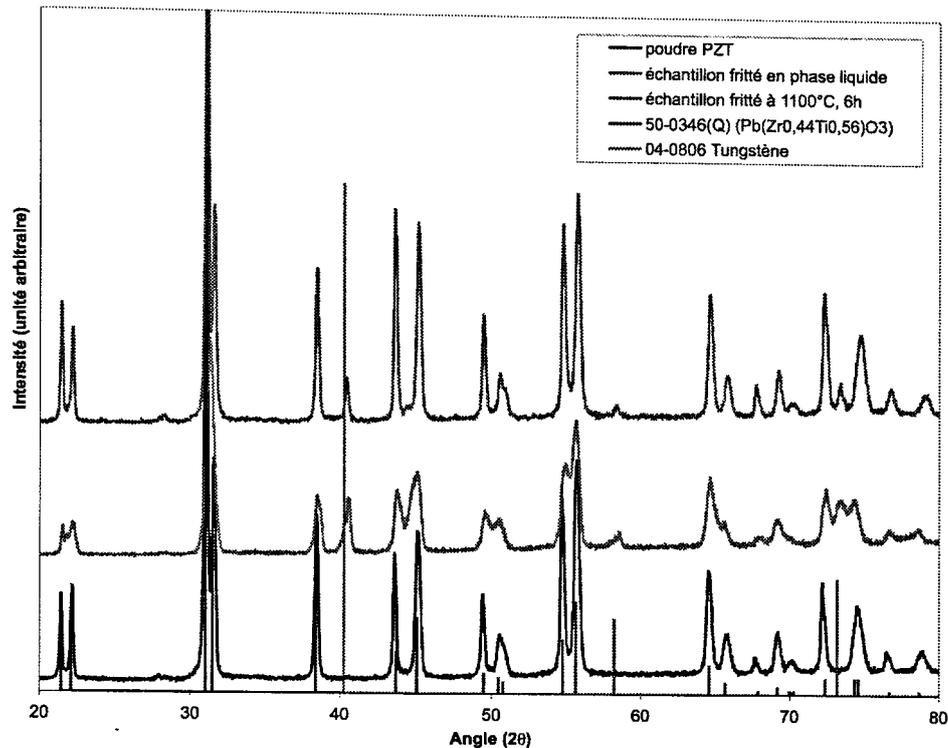


fig. V.14: diffractogrammes des rayons X de la poudre PZT synthétisée par flux et des échantillons avec et sans phase liquide

Nous constatons que la texturation a disparu. Le diffractogramme correspond à celui d'un mélange de poudres aléatoire. Probablement, la texturation à cru dans les bandes de PZT est maintenue en état par les frictions internes. Lorsque la phase liquide imprègne ce réseau, elle permet le réarrangement des grains, ce qui annihile l'orientation imposée par le coulage.

En conclusion, nous avons vu qu'il n'était pas possible de réaliser, à des températures acceptables, un frittage naturel de ces poudres grossières de PZT. Les essais de frittage en phase liquide de PbO ont montré que potentiellement, cette technique pouvait conduire à l'obtention de céramiques denses de PZT contenant une phase en PbO mais ayant perdu leur texturation.

D'un point de vue technologique, il faudra trouver une solution pour introduire la phase PbO, orienter la phase PZT et éviter que la phase PbO ne soit absorbée par la phase extérieure.

Dans un premier temps, cela consiste à trouver des moyens pour que les différentes couches se réarrangent lorsque la phase PbO fond et est absorbée par le PZT poreux, tout en empêchant les grains de PZT de perdre leur orientation lorsque la phase liquide s'interpose. Cela semble difficile à réaliser sans l'ajout d'une pression extérieure.

Nous avons vu que malgré cela il était possible d'obtenir des bandes de PZT bien densifiées. Quelles seront les propriétés piézoélectriques d'un tel composite texturé ?

V. 3.3.2. Frittage SPS

Comparé aux méthodes classiques, le SPS permet un frittage rapide (quelques minutes) à des températures plus basses qu'un frittage conventionnel. On favorise aussi une microstructure fine. Les conditions de vide imposées et la proximité du four en graphite conduit à une réduction partielle des céramiques. Il faut alors passer par une étape de réoxydation des échantillons.

Le SPS a été largement étudié comme solution de frittage lorsque l'on cherche à obtenir des microstructures fines sur des céramiques réfractaires. Il a été utilisé avec succès pour les carbures et de nombreux titanates. Pour ces derniers, le traitement de réoxydation se fait aux alentours de 700°C. Il permet aussi très probablement d'homogénéiser la composition. Concernant les PZT, peu d'auteurs ont réalisé un tel type de frittage. WU [WU02] a utilisé cette technique, son objectif étant d'obtenir un matériau comprenant de larges fluctuations chimiques. Il obtient, dans ces conditions, des matériaux denses ($7,80\text{g/cm}^3$). L'échantillon est gris, ce qui indique une réduction partielle du PZT. Cet auteur indique qu'une température de 600°C est largement suffisante pour réoxyder le PZT.

Concernant notre étude, l'échantillon récupéré après frittage est de couleur grise, teinte engendrée par le milieu réducteur réduisant PbO en Pb . Il semble très poreux. Des tentatives de recuisson ont été réalisées à 1100°C sur des temps très longs (8 et 12 heures) afin de réoxyder PbO .

Les images suivantes présentent l'échantillon densifié par SPS, recuit pendant 12 heures, observé au MEB (fig. V.15) :

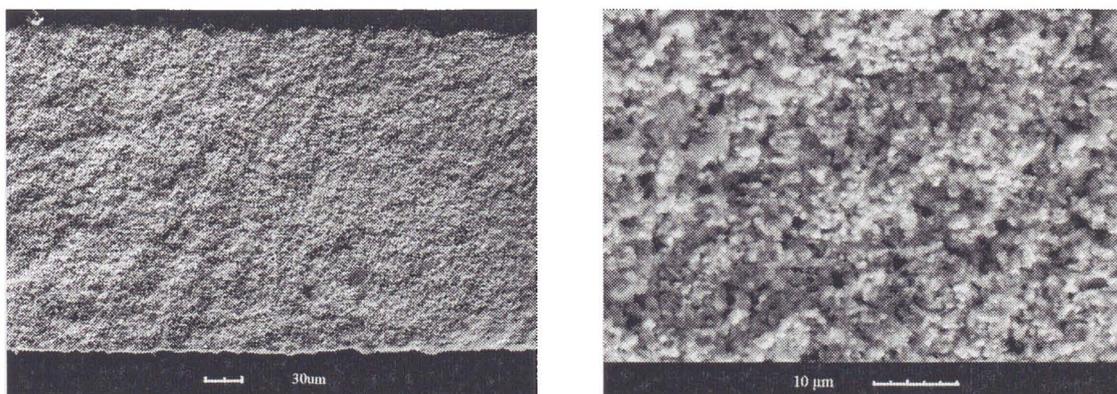


fig. V.15: micrographies MEB de l'échantillon de PZT densifié par SPS

On ne retrouve pas la morphologie cubique de la poudre. La céramique SPS + post-traitement est poreuse. Elle reste grise par endroit, la réoxydation est incomplète.

Une analyse X-EDS avec quantification des espèces a été effectuée (fig. V.16) :

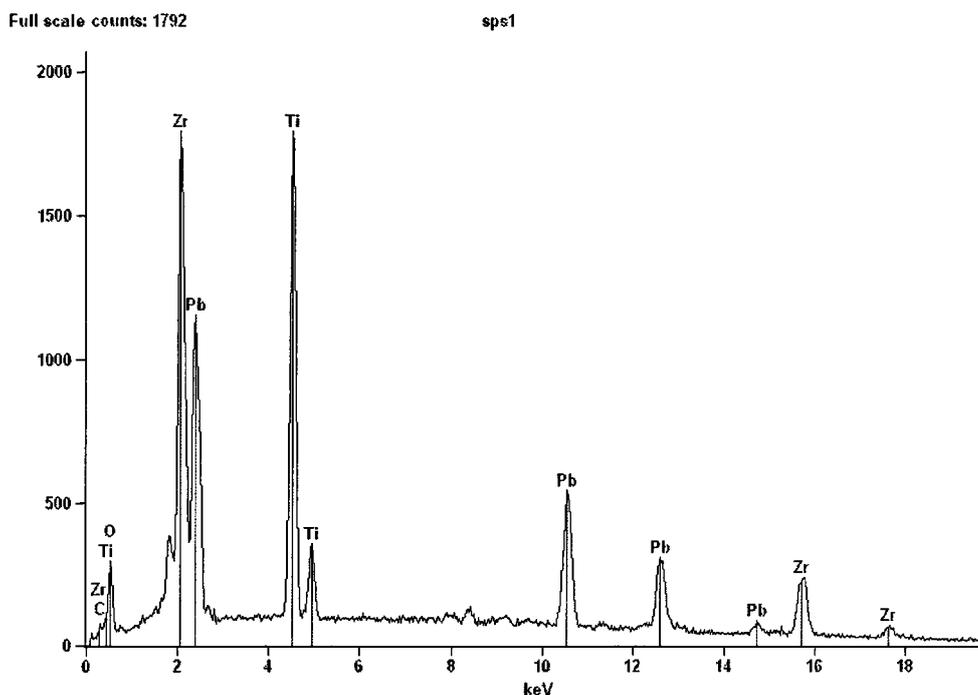


fig. V.16: analyse X-EDS sur la surface de la céramique PZT densifiée par SPS

Les 3 espèces plomb, titane et zirconium sont bien présentes.

La quantification de ces espèces, ramenée en pourcentages molaires, donne les résultats suivants :

Pb : 22,68% mol

Ti : 38,66% mol

Zr : 38,66% mol.

Ce qui est remarquable est que le plomb soit en quantité aussi faible, il devrait être à une concentration égale à celle de Ti+Zr.

Les conditions de réoxydation que nous avons utilisées sont classiques (température modérée et ajout d'une bogue protectrice). On peut donc exclure que cet appauvrissement ait eu lieu après le post traitement thermique.

C'est donc au cours du traitement SPS que le plomb disparaît. Très probablement, les conditions réductrices favorisent la réduction puis l'exsudation du plomb du massif de PZT.

Il faut aussi remarquer ici le déficit important en titane (composition de départ $X=0,44$).

V. 3.3.3. Frittage sous charge

Des essais de frittage sous charge et sous air ont été réalisés sur des empilements de bandes texturées de PZT .

Des céramiques PZT quadratiques ont été réalisées grâce à ce protocole à partir d'empilements de bandes de PZT de morphologie cubique. Pour ces conditions, six essais de frittage conduisent aux mêmes résultats.

La figure V.17 montre une micrographie obtenue par MEB de la surface d'un de ces échantillons réalisé par frittage sous charge après polissage. La microstructure a été révélée à la suite d'une attaque à l'acide hexafluorosilicique 1% pendant 30 secondes.

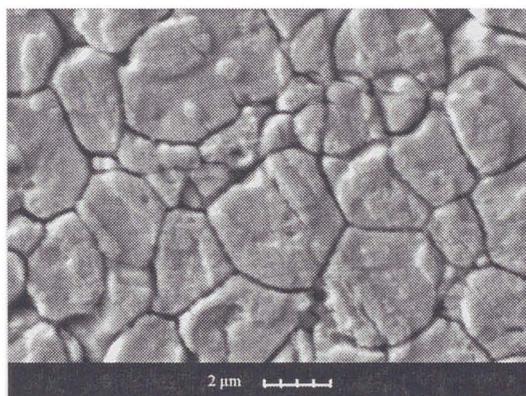


fig. V.17: microstructure de la surface d'une céramique PZT texturée réalisée par frittage sous charge observée au MEB

Dans ce plan, cette microstructure semble homogène, sans croissance exagérée préférentielle. La taille moyenne des grains semble conservée. Il y a cependant un grossissement suffisant et/ou une déformation plastique pour provoquer la déformation des grains. On tend à obtenir un pavage hexagonal. La porosité résiduelle est faible.

La figure V.18 montre les observations en coupe de fracture réalisées sur ces pièces.

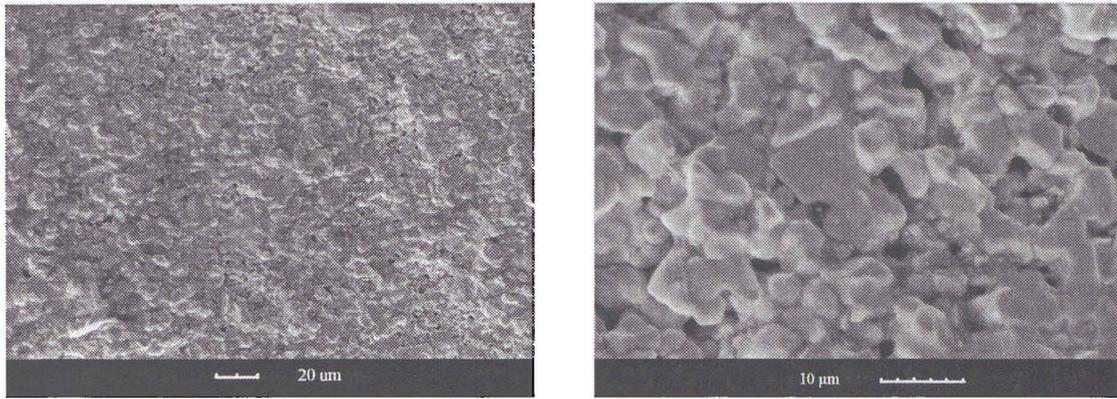


fig. V.18: micrographies MEB de la coupe en fracture d'une céramique PZT texturée densifiée par frittage sous charge

Le réarrangement de matière provoqué par la pression uniaxiale ne provoque pas d'orientation granulaire parallèlement aux faces de la pièce.

Les densités relatives de ces échantillons mesurées par pesée hydrostatique sont de 96%. Cette valeur est suffisante pour une polarisation sous champ électrique.

Les diffractogrammes des rayons X d'un empilement cru et de la céramique frittée sous charge sont présentés à la figure V.19.

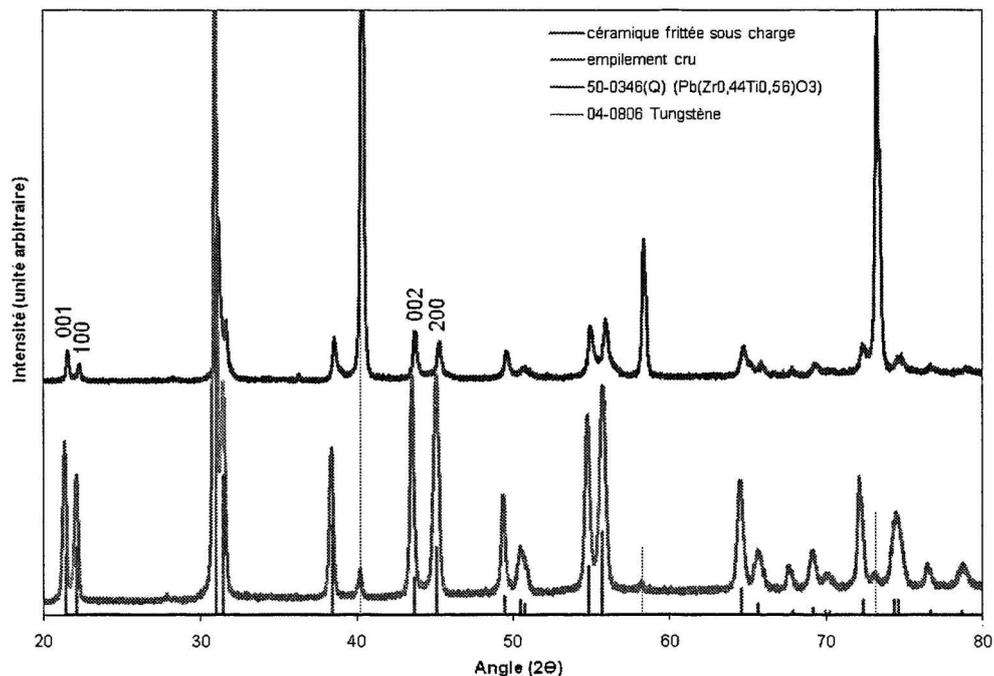


fig. V.19: diffractogrammes des rayons X d'un empilement cru de bandes de PZT de morphologie cubique et de la céramique frittée sous charge

Contrairement à la technique de frittage en phase liquide, l'orientation préférentielle selon les plans (001) est conservée..

Les calculs des rapports d'intensités entre les pics cités précédemment sont résumés dans le tableau V.4.

	empilement cru de bandes PZT	empilement pressé	céramique frittée sous charge
$\frac{(001)}{(100)}$	1,22 (44%)	1,67 (96%)	1,58 (86%)
$\frac{(002)}{(200)}$	1,05 (35%)	1,38 (77%)	1,22 (56%)

tab. V.4: rapports d'intensités des raies (001)/(100) et (002)/(200)

Le frittage est réalisé sur un empilement de bandes non pressé. A titre indicatif, nous avons présenté dans ce tableau les rapports d'intensités mesurés sur un empilement pressé à froid.

Après densification complète par frittage sous charge, le taux de texturation est amplifié relativement aux poudres aléatoires. On obtient des augmentations de 86% pour les rapports (001)/(100) et de 56% pour les rapports (002)/(200).

Ce taux de texturation est toutefois inférieur à celui obtenu sur les bandes crues pressées. Il est probable qu'au cours du pressage à chaud deux effets antagonistes interviennent. L'application d'une pression pendant le cycle thermique permet d'orienter les grains et provoque une texturation.

Dans le même temps, la densification, le réarrangement granulaire et le grossissement conduisent à un développement microstructural aléatoire.

Le frittage sous charge est donc une technique permettant non seulement une densification correcte de ces céramiques réalisées à partir de gros grains facettés, et apportant une texturation en masse de la pièce. Il est probable qu'une modification de ces paramètres doit pouvoir amplifier la texturation de la pièce.

V. 3.4. Caractérisations piézoélectriques des céramiques texturées

Les céramiques texturées réalisées par coulage en bande à partir des poudres PZT de morphologie cubique et densifiées par frittage sous charge ont été polarisées afin de déterminer leur constante piézoélectrique.

Toutes les caractérisations ont été réalisées sur les céramiques PZT quadratiques. Afin d'estimer l'impact d'une texturation cristallographique sur les valeurs de d_{33} obtenues sur nos céramiques texturées, des céramiques aléatoires de même composition ont été synthétisées en voie solide.

Les céramiques texturées ont été polarisées de façon progressive. La constante piézoélectrique a été mesurée après chaque étape de la polarisation.

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau V.5.

Tension (kV)	Temps de polarisation (heures)	d_{33} (pC/N)
2	1	36
4	1	48
6	1	102
8	1	110
10	1	110
12	claquage	////////////////////

tab. V.5: mesures de d_{33} sur les céramiques texturées de PZT réalisées par coulage en bande

Une céramique aléatoire est typiquement polarisée à des tensions de l'ordre de 4kV. Sur la céramique aléatoire avec la même composition, nous avons obtenu un état de saturation à la polarisation pour des tensions appliquées supérieures ou égales à 4kV. Dans ces conditions, un d_{33} d'une valeur de 51 pC/N a été obtenu.

Pour les céramiques texturées quadratiques, la polarisation maximale n'est pas atteinte à 4kV. Elle continue à augmenter jusque 8kV. Ces céramiques sont donc plus dures à polariser, ce phénomène est sûrement lié à l'état de texturation.

A cette saturation, la constante piézoélectrique atteinte est de 110 pC/N, ce qui revient à une augmentation de 116%.

V. 3.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, à cru, une certaine texturation. Mais des progrès restent à faire quant à la qualité morphologique des poudres. Il faudrait par exemple réussir à synthétiser des grains cubiques parfaitement facettés.

Un frittage naturel ne permet pas la densification de ces poudres à gros grains dans des conditions de température qui évitent un appauvrissement en plomb important. Par contre, nous avons montré qu'il

était possible par frittage en phase liquide de densifier partiellement ces poudres. Il reste cependant à trouver le moyen d'obtenir des échantillons macroscopiquement denses et qui ne perdent pas leur orientation par un réarrangement granulaire dans la phase liquide. De plus, les taux de PbO nécessaires à ce frittage en phase liquide sont élevés (50% en volume) et il reste à montrer si un tel matériau composite PZT/PbO est intéressant d'un point de vue piézoélectrique.

En frittage par SPS, les conditions réductrices imposées par ce type d'appareillage provoquent une réduction intempestive de l'oxyde de plomb, lequel est ensuite absorbé par le moule en graphite. De telles conditions provoquent une décomposition du PZT.

Par contre, nous avons réussi à fabriquer des céramiques de PZT denses et texturées par la technique du frittage sous charge uniaxial. Nous observons cependant une légère diminution du taux de texturation après frittage, ce qui est probablement dû à la déformation isotrope des grains au cours de leur densification. Il ne s'agit pas de frittage-forgeage, c'est-à-dire de frittage sous charge uniaxial sans moule, qui aurait pu amplifier l'orientation granulaire.

Les céramiques réalisées par cette technique ont été polarisées sous champ électrique et ont permis de montrer que la texturation apportait un gain de 116% sur la constante piézoélectrique.

V. 4. Conclusion

La mise en œuvre de céramiques PZT texturées réalisées à partir de deux types de grains a été étudiée dans ce chapitre.

Une première famille de grains a été obtenue par flux modifié et est constituée de grains poreux, grossiers et de morphologie cubique, de PZT quadratique très déficitaire en zirconium. Ces grains sont trop gros pour être mis en œuvre par coulage en bande et nous avons cherché à réaliser des composites polymère/PZT de façon à pouvoir manipuler ces grains et les caractériser d'un point de vue piézoélectrique.

La difficulté consiste à trouver une phase organique suffisamment fluide pour imprégner à cœur ces grains et combler la porosité, et qui présente par ailleurs une rigidité diélectrique suffisante afin de permettre la polarisation de ces PZT extrêmement durs. Nous n'avons pas réussi à trouver un tel compromis.

Néanmoins, ces grains intrinsèquement très texturés sont potentiellement intéressants.

La deuxième population de grains est issue de synthèse en flux pur de PbO. Dans ce cas, les grains de PZT obtenus sont de plus petite taille (max. 70 μm), de composition stoechiométrique, quadratique et de morphologie cubique. Pour les travaux présentés ici, seuls les PZT quadratiques ont été testés.

Au cours des derniers essais, nous avons pu réaliser des poudres morphotropiques par la même technique. Il sera intéressant de les mettre en forme et de les densifier afin de pouvoir les caractériser.

Nous avons réalisé à partir des ces poudres des céramiques denses par frittage sous charge de PZT texturé quadratique. La texturation relativement limitée perdure. Des essais de figure de pôle devraient quantifier cette texturation.

Malgré l'état de texturation relativement limité, nous obtenons des coefficients piézoélectriques plus de deux fois supérieurs à ceux déterminés sur une céramique aléatoire quadratique de même composition.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objet la réalisation de céramiques texturées de PZT. Nous espérons, par la réalisation de tels matériaux, obtenir un gain supérieur à 30% au niveau de la constante piézoélectrique.

Il existe très peu de travaux concernant la fabrication de ces céramiques. En effet, de nombreuses difficultés résident dans leur mise en œuvre, dont les principales sont :

- l'impossibilité de faire croître la phase PZT par des méthodes TGG (« Templated Grain Growth ») à partir de semences classiques
- l'impossibilité de synthétiser des semences de PZT de grande taille et de rapport d'aspect intéressant.

Dans ce travail, nous avons investigué les différentes étapes d'élaboration de ces céramiques et nous avons pu, pour chacune d'entre elles, en déterminer la faisabilité et les limitations.

En effet, nous n'avons pas réussi à obtenir ce que nous voulions initialement : des céramiques à forte texturation de PZT morphotropique et leur caractérisation piézoélectrique de façon à voir si cette texturation amenait des améliorations significatives de leurs caractéristiques d'usage.

La première partie de la thèse a consisté à synthétiser des grains de PZT de composition stoechiométrique avec une morphologie permettant une texturation. Deux méthodes de synthèse ont été testées : la synthèse hydrothermale et la synthèse par flux.

La synthèse hydrothermale est bien connue pour préparer des poudres fines de composition stoechiométrique et ne permet pas, dans les conditions habituelles, d'obtenir des grains de taille suffisante pour servir de semences. Aussi avons-nous investigué deux modifications de cette technique de façon à favoriser la synthèse d'agglomérats dendritiques de PZT ou la synthèse d'une phase PT enrichie en zirconium avec un développement en aiguilles.

Nous avons bien mis en évidence qu'il était possible, sous certaines conditions, de favoriser la précipitation de dendrites de PZT. Celle-ci est liée à des précipitations multiples et simultanées de petits grains cubiques de PZT qui s'agrègent et se développent en dendrites. Lorsqu'on augmente le temps de synthèse et la température, on favorise ce phénomène. Les limitations techniques de notre

appareillage ne nous ont pas permis de nous placer dans des conditions suffisantes pour obtenir des dendrites en quantité suffisante. On obtient, au mieux, un mélange de dendrites d'une longueur d'environ 10 nm et de grains fins microniques de PZT totalement cristallisé.

Le coulage en bande de ces poudres ne provoque pas d'orientation granulaire puisque la quantité de dendrites est insuffisante. Accessoirement, les étapes de préparation de la barbotine en détruisent une quantité non négligeable. Les pré-essais de densification de ces bandes ont montré qu'il n'y avait pas de mécanismes de grossissement préférentiel de la matrice fine de PZT initié par les dendrites dispersées à l'intérieur de celle-ci.

Une deuxième voie a consisté à développer des aiguilles de PZT par ajout d'un polymère organique dans le gel avant sa thermolyse. Nous nous sommes inspirés de ce qui avait été obtenu sur PT et avons montré qu'il était possible d'intégrer une certaine quantité de zirconium à la phase PT dans ces aiguilles. Malheureusement, cette phase aciculaire se développe concurrentiellement à la phase PZT. Celle-ci précipite sous la forme de petits grains cubiques et cristallisés. Si l'on veut conserver une quantité d'aiguilles importante, il faut accepter d'être dans des conditions hydrothermales douces qui conduiront à une faible cristallisation de la phase PZT fine. Au mieux, nous avons obtenu des mélanges constitués d'aiguilles et d'une phase PZT partiellement cristallisée. On aurait pu espérer que le frittage imposé sur cette poudre conduise dans un premier temps à la cristallisation de cette phase amorphe, puis à la croissance dirigée de cette phase juste cristallisée à partir des aiguilles. Malheureusement, ces aiguilles sont métastables. L'ensemble des caractérisations nous conduit à penser que ces aiguilles sont non cristallisées et de faible densité. Au cours du traitement thermique, le réarrangement structural est important et il provoque la perte de la morphologie.

La synthèse hydrothermale se révèle donc impropre pour l'objectif fixé. Nous avons donc développé une autre technique par synthèse en flux de PbO. Celle-ci avait été utilisée avec succès pour la réalisation de PT et d'autres structures pérovskites au plomb. CLARKE avait bien mis en évidence le problème majeur que présentait la synthèse par flux de PZT : les solubilités différentielles en zirconium et en titane dans le flux. Cependant son travail initiateur (1976) avait pour but le développement de gros monocristaux de PZT. Il semblait donc intéressant de tester cette voie et de voir s'il était possible de contourner cette difficulté pour la réalisation de grains de plus petite taille que celle visée par CLARKE. Effectivement, cette étude a montré que l'on pouvait trouver des compromis.

Deux types de flux ont été testés : des flux purs de PbO et des flux modifiés.

Différents paramètres ont été optimisés pour réaliser des grains de grande taille et bien facettés. Pour chacun de ces flux nous avons tenté d'identifier les différentes étapes de croissance du PZT tout au long du cycle de synthèse par des trempes successives.

Par flux modifié, nous n'avons pas identifié clairement un mécanisme de précipitation en deux étapes. Les gros grains de PZT se développent par empilement, coalescence et fusion de petits grains facettés de PZT par un développement de marches et de spirales. Nous obtenons ainsi de très gros grains millimétriques et creux qui sont impropres à un coulage en bande. Nous avons cependant cherché à en mesurer les caractéristiques piézoélectriques en réalisant des composites piézo-polymériques. Les deux types de polymères testés dans notre étude ne possèdent pas une rigidité diélectrique et une fluidité suffisantes pour pouvoir imprégner les grains à cœur et les polariser.

De plus, les grains synthétisés sont très déficitaires en zirconium et la diffraction des rayons X a montré qu'ils étaient quadratiques et intrinsèquement texturés. Ces deux dernières caractéristiques expliquent par ailleurs la difficulté rencontrée pour les polariser.

L'ajout de modificateurs au flux de PbO permet de diminuer la viscosité et donc de favoriser les mécanismes de migration dans le flux et par conséquent la croissance. Ces grains se développent sur un intervalle de température plus large puisque le flux présente une température de fusion nettement plus faible que l'oxyde de plomb seul. Très probablement, ces basses températures de croissance favorisent la discrimination de précipitation entre le zirconium et le titane. On explique ainsi que l'on ne peut obtenir, en favorisant la fluidité du flux, à la fois un grossissement important et une bonne intégration du zirconium.

L'amélioration de ce procédé nécessiterait une meilleure connaissance sur les mécanismes intervenant dans les synthèses par flux.

En flux pur, nous avons mis en évidence un mécanisme de croissance de PZT tout à fait particulier. Des gros cristaux facettés se développent dans une deuxième phase de nucléation. Une première phase conduit à la précipitation de grains sphériques excédentaires en zirconium. La deuxième phase provoque la germination, la coalescence et la croissance de petites plaquettes de PZT plus pauvres en zirconium autour des premiers germes. Ces petits grains finissent par fusionner pour conduire au développement de grandes faces. Au final, nous obtenons des grains moyennement facettés mais qui présentent un gradient de composition. Globalement, ces grains restent relativement petits (max. 70 μm) et ne présentent pas une morphologie parfaitement cubique. Par contre, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des PZT riches en zirconium, et en particulier de composition morphotropique. Ces grains nous ont permis d'élaborer des céramiques texturées. Cette texturation est provoquée par une orientation granulaire engendrée par le coulage en bande. Après cette étape, les bandes présentent un état structuré, ce qui est la preuve indirecte que les grains sont intrinsèquement texturés.

Nous avons montré que cette texturation après coulage restait faible. Cela est dû à la morphologie imparfaite de ces grains. Ils sont grossièrement cubiques, la texturation engendrée est donc en fibres.

Elle résulte de l'empilement préférentiel de cubes PZT avec une face parallèle à la surface de la bande. Cette orientation se fait suivant les plans (001), plans perpendiculaires à la surface de la bande. Nous avons montré qu'il était possible de l'améliorer par un laminage supplémentaire.

La densification de ces bandes par frittage naturel s'est révélée problématique. En effet, l'empilement granulaire imposé par le coulage en bande et la taille des grains sont délétères pour de bonnes conditions de frittage. Les grains sont facettés et grossiers, donc peu réactifs. L'empilement est dirigé, il y a donc très probablement des hétérogénéités de densités à l'intérieur du compact cru. De plus, les PZT ne pouvant pas être soumis à des températures supérieures à 1150°C, sans décomposition, on ne peut pas envisager un frittage à plus haute température.

La faible réactivité peut être contournée par ajout d'une phase liquide. C'est ce que nous avons testé en ajoutant de l'oxyde de plomb en excès. L'optimisation de la quantité de phase liquide a été réalisée par suivi dilatométrique sur des compacts sans orientation granulaire imposée. Les essais ont été effectués sous bogue protectrice absorbant le PbO dès sa fusion. Des retraits significatifs (>10%) n'ont pas été obtenus sans éviter un appauvrissement en PbO du composite. Le même problème a été rencontré sur des empilements lamellaires alternés de PZT orientés et de PbO.

Un essai de frittage par SPS a été réalisé, suivi d'un traitement de réoxydation. En raison d'un taux de réoxydation incomplet, il n'a pas permis l'obtention d'un échantillon dont les caractéristiques piézoélectriques soient mesurables.

Nous avons ensuite utilisé la technique de densification par frittage sous charge en four sous air, à partir de poudres PZT quadratiques synthétisées en flux pur de PbO. Des céramiques denses (96%) ont été obtenues. La densification provoque un réarrangement et une déformation des grains qui s'opposent à la texturation initiale. On observe une légère perte par rapport à la texturation de l'état laminé.

Les céramiques ainsi réalisées présentent une augmentation importante du coefficient piézoélectrique d_{33} (116%) par rapport à la céramique aléatoire de même nature.

Evidemment, ces compositions quadratiques ne sont pas fortement piézoélectriques et nous espérons que les essais de frittage sous charge réalisés sur des poudres PZT morphotropiques conduisent à des valeurs de d_{33} beaucoup plus élevées.

Pour conclure, ce travail est une première étape dans le développement des céramiques PZT texturées. Deux opportunités ont été clairement identifiées :

- la synthèse par flux pur de PbO permet d'obtenir des grains qui commencent à s'approcher de l'objectif. Si l'on veut développer ces céramiques, il faudra d'abord optimiser cette voie de synthèse. L'approche que nous avons menée est

exploratoire et une étude plus fine de l'identification des mécanismes devrait conduire à une amélioration de la morphologie finale.

- ces céramiques texturées ne pourront être densifiées que par des procédés de frittage assistés comme le frittage sous charge ou le SPS. Pour ces matériaux peu réactifs, les conditions de frittage devront être optimisées pour conserver cette texturation. Nous n'avons pas vu de mécanismes de croissance de la matrice initiée par les gros grains de PZT orientés. Au contraire, le développement de la microstructure semble se faire de façon aléatoire, ce qui explique la légère diminution de la texturation. Enfin, il reste des potentialités d'améliorations dans les post-traitements de laminage à cru, et dans l'utilisation de la technique du frittage –forgeage qui devraient faciliter l'orientation granulaire.

Références bibliographiques

- [ABE02] Y. ABE, T. KIMURA
« Factors Determining Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate-Lead Zirconate Titanate Solid Solutions Made by the Reactive Templated Grain Growth Method »
Journal of the American Ceramic Society, 85 [5], p.1114-1120, 2002.
- [BRI07] M. BRISSAUD
« Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration »
Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon
Presses polytechniques et universitaires normandes, 2007.
- [CHA08] P. CHAMPAGNE, C. COURTOIS, S. DEVEMY, A. LERICHE
« Hydrothermal Synthesis of PZT Powders : Influence of the Nature of Precursor and Microwave Assistance on Powder Characteristics »
Soumise au Journal of the European Ceramic Society, 2007.
- [CHE92] H. CHENG, J. MA, Z. ZHAO, D. QIANG
« Hydrothermal Synthesis of Acicular Lead Titanate Fine Powders »
Journal of the American Ceramic Society, 75 [5], p.1123-1128, 1992.
- [CHE01a] W. CHEN, Z.G. YE
« Top Seeded Solution Growth and Characterization of Piezo-/Ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ Single Crystals »
Journal of Crystal Growth, 233, 503-511, 2001.
- [CHE01b] W. CHEN, Z.G. YE
« Top-cooling-solution-growth and Characterization of Piezoelectric $0,955\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,045\text{PbTiO}_3$ [PZNT] Single Crystals »
Journal of Materials Science, 36, 4393-4399, 2001.

- [CHO01] S-B CHO, M. OLEDZKA, R.E. RIMAN
« Hydrothermal Synthesis of Acicular Lead Zirconate Titanate »
Journal of Crystal Growth, vol. 226, p.313-326, 2001.
- [CHO96] C. CHOU, C. CHEN, D. TSENG
« Domain Arrangements in Flux-Grown PbTiO₃ Single Crystals »
Materials Chemistry and Physics, 45, p.103-107, 1996.
- [CLA76] R. CLARKE, R.W. WHATMORE
« The Growth and Characterization of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Single Crystals »
Journal of Crystal Growth, vol. 33, p.29-38, 1976.
- [DAL94] A-L. DALTIM
« Synthèse et Elaboration de Poudres et de Céramiques PLZT Massives et en Couches Minces à Propriétés Piézoélectriques et Electro-Optiques Combinées »
Thèse n°1273, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1994.
- [DES96] M. DESCAMPS
« Le Coulage en Bande et ses Applications : Influence des Caractéristiques Granulaires des Poudres Céramiques sur les Propriétés des Bandes »
Thèse n°9620, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 1996.
- [DON00] M. DONG, Z.G. YE
« High-Temperature Solution Growth and Characterization of the Piezo-/Ferroelectric (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ [PMNT] Single Crystals »
Journal of Crystal Growth, 209, p.81-90, 2000.
- [FAN02] H. FAN, L. ZHAO, B. TANG, C. TIAN, H. KIM
« Growth and Characterization of PMNT Relaxor-based Ferroelectric Single Crystals by Flux Method »

Materials Science and Engineering, B99, p.183-186, 2003.

- [GER60] R. GERSON
« Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics due to Minor Chemical Modifications »
Journal of Applied Physics, 31 [1], p.188-194, 1960.
- [GON98a] P. GONNARD
« Mise en œuvre et performance des matériaux piézoélectriques »
Colloque Matériaux électroActifs et leurs applications en Génie ELECTrique (MAGELEC 98)
27-29 avril 1998, Toulouse.
- [GUA07] C.A. GUARANY, E.B. ARAUJO, P.R.J. SILVA, H. SAITOVITCH
« Hyperfine Interaction Measurements on Ceramics : PZT revisited »
Physica B, 389, p.130-134, 2007.
- [HAE99] G.H. HAERTLING
« Ferroelectric Ceramics : History and Technology »
Journal of the American Ceramic Society, 82 [4], p.797-818, 1999.
- [HAL83] A. HALLIYAL, A.S. BHALLA, R.E. NEWNHAM
« Polar Glass Ceramics – a New Family of Electroceramic Materials : tailoring the Piezoelectric and Pyroelectric Properties »
Materials Research Bulletin, 18 [8], p.1007-1019, 1983.
- [HAT95] T. HATANAKA, H. HASEGAWA
« Dielectric Properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Single Crystals Including Monoclinic Zirconia »
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, p. 5446-5448, 1995.
- [HEM03] H. HEMERY
« Céramiques Orientées Hautes Performances : $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -

PbTiO₃ par Croissance Interfaciale »

Thèse n°03ISAL0080, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
2003.

- [HIR95] K. HIRAO, M. OHASHI, M.E. BRITO, S. KANZAKI
« Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride »
Journal of the American Ceramic Society, 78 [6], p.1687-1690, 1995.
- [HOL93] A. HOLLOWAY, R.W. McCALLUM, S.R. ARRASMITH
« Texture Development due to Preferential Grain Growth of Ho-Ba-Cu-
O in 1,6T Magnetic Field»
Journal of Material Research, 8 [4], p.727-731, 1993.
- [JAF54] B. JAFFE, R.S. ROTH, S. MARZULLO
« Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Solid Solution
Ceramics »
Journal of Applied Physics, vol.25, p.809-810, 1954.
- [JAF71] B. JAFFE, W.R. COOK Jr, H. JAFFE
« Piezoelectric Ceramics »
Academic Press N.Y., 1971.
- [KAK95] K. KAKUTA, T. TSURUMI, O. FUKUNAGA
« Dielectric Property of Flux-Grown PbTiO₃ Single Crystal »
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 34, p.5341-5345, 1995.
- [KIM05] T. KIMURA, Y. SAKUMA, M. MURATA
« Texture Development in Piezoelectric Ceramics by Templated Grain
Growth using Heterotemplates »
Journal of the European Ceramic Society, 25, p.2227-2230, 2005.
- [KUL59] F. KULCSAR
« Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics

with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium »
Journal of the American Society, 42[7], p.343-349, 1959.

- [KUM00] F.J. KUMAR, L.C. LIM, C. CHILONG, M.J. TAN
« Morphological Aspects of Flux Grown 0,91PZN-0,09PT Crystals »
Journal of Crystal Growth, 216, p.311-316, 2000.
- [LAU91] P. LAURENT
« Etude et Mise en Œuvre du Coulage en Bande de Céramiques de Type
PNZT pour Application en Téléphonie »
Mémoire d'Ingénieur CNAM de Valenciennes, 1991.
- [LEF99] V. LEFORT
« Elaboration de Cibles Multicouches par Coulage en Bande pour la
Réalisation de Films Minces de Type Pérovskite par Pulvérisation
Cathodique »
Thèse n°9923, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis,
1999.
- [LEN95] M.M. LENCKA, A. ANDERKO, R.E. RIMAN
« Hydrothermal Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions :
Thermodynamic Modelling and Experiment Synthesis »
Journal of the American Ceramic Society, 78[10], p.2609-2618, 1995.
- [LI92] Z. LI, X.Z. XU, X.H. DAI, D.J. LAM, S.-K. CHAN
« Growth, Preparation and Dielectric Properties of Monodomain Single
Crystal PbTiO₃ »
Austceram'92. Melbourne, 16-21 august 1992.
- [LIU99] S. LIU, S. PARK, T.R. SHROUT, L.E. CROSS
« Electric Field Dependence of Piezoelectric Properties for Rhombohedral
0,955Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – 0,045PbTiO₃ Single Crystals »
Journal of Applied Physics, vol. 85 [5], p.2810-2814, 1999.

- [MAT02] M. MATSUSHITA, Y. TACHI, K. ECHIZENYA
 « Growth of 3-in Single Crystals of Piezoelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,91}\text{Ti}_{0,09}]\text{O}_3$
 by the Supported Solution Bridgman Method »
 Journal of Crystal Growth, 237-239, p.853-857, 2002.
- [MOU90] A.J. MOULSON, J.M. HERBERT
 « Electroceramics Materials, Properties, Applications »
 Edition Chapman & Hall, 1990.
- [MUR05] M.L. MULVIHILL, S.E. PARK, G. RISCH, Z. LI, K. UCHINO,
 T.R. SHROUT
 « The Role of Processing Variables in the Flux Growth of Lead Zinc
 Niobate-Lead Titanate Relaxor Ferroelectric Single Crystals »
 Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, p. 3984-3990, 1996.
- [MUR05] H. MURAMATSU, T. KIMURA
 « Effect of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Composition on Crystallographic Texture in PZT
 Composites »
 Journal of the European Ceramic Society, 25, p.2231-2234, 2005.
- [PAR97] S.E. PARK, M.L. MULVIHILL, G. RISCH, T.R. SHROUT
 « The Effect of Growth Conditions on the Dielectric Properties of
 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Single Crystals »
 Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, p.1154-1158, 1997.
- [PER06] J.A. PEREZ, M.R. SOARES, P.Q. MANTAS, H. AMORIN,
 M.E.V. COSTA, A.M.R. SENOS
 « Growth of Lead Zirconate Titanate Single Crystals by the High
 Temperature Solution Method »
 Materials Science Forum, vols 514-516, p.184-187, 2006.
- [PET99] C.R. PETERSON, E.B. SLAMOVICH

« Effect of Processing Parameters on the Morphology of Hydrothermally Derived PbTiO₃ Powders »
Journal of the American Ceramic Society, 82[7], p.1702-1710, 1999.

[PIN97] P. PINCELOUP

« Synthèse Hydrothermale de Poudres de Titanate de Baryum, Réalisation et Caractérisation des Céramiques »
Thèse n°9723, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 1997.

[PRI01] S. PRIYA, K. UCHINO, D. VIEHLAND

« Crystal Growth and Piezoelectric Properties of Mn-Substituted Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Single Crystal »
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, p. L1044-L1047, 2001.

[SAI04] Y. SAITO, H. TAKAO, T. TANI, T. NONOYAMA, K. TAKATORI, T. HOMMA, T. NAGAYA, M. NAKAMURA

« Lead-free Piezoceramics »
Nature, vol. 432, novembre 2004.

[SEA97] M.M. SEABAUGH, I.H. KERSCHT, G. L. MESSING

« Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-Phase Sintered α -Alumina »
Journal of the American Ceramic Society, 80[5], p.1181-1188, 1997.

[SEA00] M.M. SEABAUGH, G.L. MESSING

« Texture Development and Microstructure Evolution in Liquid-Phase Sintered α -Alumina Ceramics Prepared by Templated Grain Growth »
Journal of the American Ceramic Society, 83[12], p.3109-3116, 2000.

[SEB05] G. SEBALD, L. LEBRUN, B. GUIFFARD, D. GUYOMAR

« Morphotropic PMN-PT System Investigated by Comparison Between Ceramics and Crystal »

Journal of the European Ceramic Society, 25, p.2509-2513, 2005.

- [SEN95] S.S. SENGUPTA, L. MA, D.L. ADLER, D.A. PAYNE
« Extended X-Ray Absorption Fine Structure Determination of Local Structure in Sol-Gel Derived Lead Titanate, Lead Zirconate and Lead Zirconate Titanate »
Journal of Materials Research, 10[6], p.1345-1348 , 1995.
- [SHI52a] G. SHIRANE, K. SUZUKI
« Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ »
Journal of the Physical Society of Japan, vol.7, p.333, 1952.
- [SHI52b] G. SHIRANE, K. SUZUKI, A. TAKEDA
- « Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) : X-ray Study »
Journal of the Physical Society of Japan, vol.7 n°1, p.12-18, 1952.
- [SUC90] C.T.A. SUCHICITAL, D.A. PAYNE
« Flux Growth of Single Crystal Lead Titanate »
Journal of Crystal Growth, vol. 104, p.211-217, 1990.
- [SUV00] E. SUVACI, G.L. MESSING
« Critical Factors in the Templated Grain Growth of Textured Reaction-Bonded Alumina »
Journal of the American Ceramic Society, 83, p.2041-2048, 2000.
- [SUV05] E. SUVACI, I.O. OZER
« Processing of Textured Zinc Oxide Varistors via Templated Grain Growth »
Journal of the European Ceramic Society, 25, p.1663-1673, 2005.
- [TAK80] T. TAKANAKA, K. SAKATA
« Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Ceramics »

Japanese Journal of Applied Physics, 19[1], p.31-39, 1980.

- [TAK00] T. TAKEUCHI, T. TANI, Y. SAITO
« Unidirectionnally Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics by the Reactive Templated Grain Growth with an Extrusion »
Japanese Journal of Applied Physics, 39[9], p.5577-5580, 2000.
- [TAN98] T. TANI
« Crystalline-oriented Piezoelectric Bulk Ceramics with a Perovskite-type Structure »
Journal of the Korean Physical Society, vol.32, p.1217-1220, 1998.
- [TEX02] N. TEXIER
« Synthèse Hydrothermale et Réalisation de Céramiques de Titanozirconate de Plomb Dopé pour des Applications Electroniques et Electrotechniques »
Thèse n°0134, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2002.
- [TRA00a] M. TRAIANIDIS
« Synthèse Hydrothermale et Caractérisation de Poudres PZT »
Thèse n°009, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2000.
- [TRA00b] M. TRAIANIDIS, C. COURTOIS, A. LERICHE
« Mechanism of PZT Crystallisation under Hydrothermal Conditions, Development of a new Synthesis Route »
Journal of the European Ceramic Society, 20, p.2713-2720, 2000.
- [TRO02] S. TROLIER-McKINSTRY, E.M. SABOLSKY, S. KWON, C. DURAN, T. YOSHIMURA, J-H PARK, Z. ZHANG, G.L. MESSING
« Oriented Films and Ceramics of Relaxor Ferroelectric- PbTiO_3 Solid Solutions »
Piezoelectric Materials in Devices, Setter N., EPFL Lausanne,

p.497-521, 2002.

- [WU02] Y.J. WU, N. UEKAWA, K. KAKEGAWA, Y. SASAKI
« Compositional Fluctuation and Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_3$
Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering »
Material Letters, vol. 57, p. 771-775, 2002.
- [XU03] J. XU, J. TONG, M. SHI, A. WU, S. FAN
« Flux Bridgman Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,93}\text{Ti}_{0,07}]\text{O}_3$ Piezoelectric Crystals »
Journal of Crystal Growth, 253, p.274-279, 2003.
- [XU05] J. XU, X. WU, J. TONG, M. SHI, G. QIAN
« Two-Step Bridgman Growth of $0,91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0,09\text{PbTiO}_3$ Single
Crystals »
Journal of Crystal Growth, 280, p.107-112, 2005.
- [ZHA02] S. ZHANG, P.W. REHRIG, C. RANDALL, T.R. SHROUT
« Crystal Growth and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3
Perovskite Single Crystals »
Journal of Crystal Growth, 234, p.415-420, 2002.

Annexe 1



Hydrothermal synthesis of PZT powders: influence of the nature of precursor and microwave assistance on powders characteristics

*P. CHAMPAGNE, C. COURTOIS, S. DEVEMY, A. LERICHE

LMP, UVHC, Z.I. Champ de l'Abbesse, F-59600 MAUBEUGE, FRANCE

*Corresponding author. Tel.: 03-27-53-16-60; fax: 03-27-53-16-67.

E-mail address: philippe.champagne@univ-valenciennes.fr

Abstract : Hydrothermal synthesis of PZT powders is studied with and without assistance of microwaves. Both routes give very pure and dense crystalline phases. Microwaves method permits to reach more quickly the theoretical density of PZT powders at lower temperature (1h., 210°C) and restricts the sharpness of grain size population. In this work, powder synthesis are operated from various modified organometallic precursor of titanium and zirconium. We adapt and tailor the precursors in order to improve the quality of powders and then after of the ceramic. Various alkoxides of Ti and Zr are tested : propoxide, butoxide, ethoxide and isopropoxide. An method of calculation is proposed to estimate a closer formulation of the dried hydrolyzed mixed precursors based on ¹H NMR spectral analysis. We demonstrate that theses dried product adopt specific conformations depending of the nature of starting organic groups. After hydrothermal treatment, it is shown that the nature of the dried mixed product have an influence on the morphology of PZT powders. Mechanisms of crystallization are discussed.

Keywords: A. organometallic compound; A. oxides; B. sol-gel chemistry; D. dielectric properties; D. piezoelectric

1. Introduction

PZT powders are usually prepared by conventional mixed oxide method using PbO, TiO₂, and ZrO₂ [1]. This process requires relatively calcination and sintering temperatures in order to ensure a complete formation of the perovskite phase and an enhanced densification rate of the ceramic. This method often needs milling steps which involve pollution of grains. PZT powders can also be obtained by coprecipitation[2], sol-gel[3], or hydrothermal methods[4]. Chemical processes are interesting alternative techniques of synthesis in term of reactivity and chemical homogeneity. Several works[5-8] relates hydrothermal methods to obtain fine and non-agglomerated PZT powders. Agglomerated PZT grains can be avoid thanks to a good homogeneity of mineral species in aqueous solution under a vigorous agitation. Optimization of the hydrothermal ceramic powder synthesis was the topic of previous researches carried out by the laboratory[9-12]. Our interest was focused on perovskite powders with formula Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48}O₃) corresponding to a maximum of electromechanical answers for PZT solid solution. In these articles we focussed on the optimization of hydrothermal parameters (temperature, time, concentrations...) starting from a simple mixture of alkoxides as precursors.

We propose here, to adapt and tailor the precursors in order to improve the quality of powders and then after of the ceramic.

Experimental procedure consists in (a) Preparation of a precursor by adding an alcoholic solution of water in a mixture of zirconium tetra-*n*-butyloxyde and a titanium tetra-alkoxide derivative, (b) Heating of the precursor in the presence of lead nitrate in a basic media. We have prepared various titanium and zirconium heterobimetallic precursor by addition of water/*i*PrOH solution in a mixture of Zr(OPr)₄ and Ti(OR)₄: (A) (R=*i*Pr), (B) (R=Bu) and (C) (R=Et). Nuclear Magnetic resonance analysis was used to explicit and estimate proportion of organic remains in precursor. Theoretical model of precursors are proposed and discussed. The mixture is then after hydrothermally treated in basic media (without microwave assistance). Characteristics of the powder are discussed relatively to the nature of the tailored precursors.

The assistance of microwaves during thermolysis constitutes a recent innovation to quickly produce fine ceramic powders[13]. Its ecological character is underlined by the use of closed system. Thanks to a fast internal heating, it is possible to reduce the duration of the treatment, by that way decreasing the cost of synthesis. Microwave assisted thermolysis have only be done starting from chloride precursors. A fast synthesis of fully crystallized PZT is presented under microwaves assistance starting from alkoxide precursors.

For this entire study, PZT ceramics have been done by sintering each powders. Their piezoelectric properties have been determined and compared.

2. Experimental procedure

2.1 Synthesis of PZT powders

The synthesis of tailored alkoxide precursors were performed under strictly anhydrous conditions. High purity (Aldrich) zirconium(IV) propoxide (70% in propan-1-ol), titanium(IV) isopropoxide (97% in propan-2-ol), titanium(IV) butoxide (99%) and titanium(IV) ethoxide (99%) were used as starting materials. Experimental procedure (figure 1) consist in preparing heterobimetallic precursor (A), (B) or (C) before undertaking hydrothermal treatment.

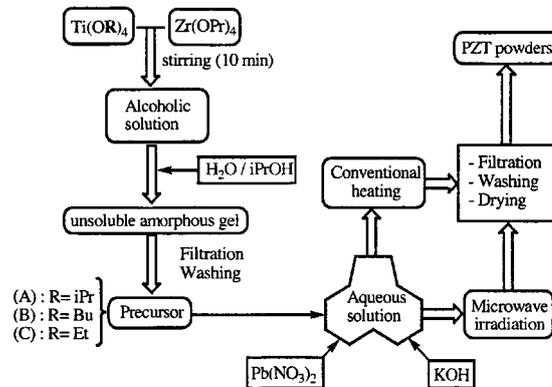


Fig.1: Preparation of PZT powders by hydrothermal method with or without assistance of microwaves.

2.2. Hydrothermal synthesis

One of titanium(IV) alkoxide (0,048mol) and zirconium(IV) propoxide (0,052mmol) were mixed and stirred during 10 minutes under nitrogen atmosphere. The solution was gradually hydrolyzed by a water/isopropanol mixture until precipitation of heterobimetallic precursor, and finally filtered, washed by 300mL deionized water, and dried. This drying step was optimized thanks to thermal gravimetry analysis in order to remove the totality of free water.

Conventional hydrothermal method

The solid was dispersed in a molar potassium hydroxide aqueous solution (1L); lead nitrate (0,13 mol) was added. This mixture was thermally treated (Autoclave Engineer, France) under vigorous agitation (200 tr/min) at 210 and 265°C under autogenerated pressure of 20 and 55 bars respectively. The duration to reach the maximum of temperature was long as 2 hours. After cooling, the solid and solution phases were separated by flash filtration and the solid fraction was dried. They were washed successively with water (2x100mL), an acetic solution (100mL) and water (2x100mL).

Microwaves assisted hydrothermal method

Quantities of reactants were adapted to the volume of teflon-lined bomb (100mL of aqueous solution instead of 1L in conventional procedure). Heating of the solution was carried out in the microwave digestion system. Microwave oven used (CEM Corporation MARS 5) roughly delivers 600W or 1200W of microwave energy at a frequency of 2,45GHz with a power control from 0-100%. The temperature of the samples was controlled by the autogeneous pressure of aqueous solution. The approximate temperature in the microwave system was estimated starting from the measurement of the water pressure (Clausius-Clapeyron law). It took around two minutes to reach the maximum treatment temperature.

2.2 Ceramic synthesis

Powders were isostatically pressed at 300Mpa. All the samples were sintered at 1100°C for 2 hours in a PZT powder bed. Small disks ($\varnothing=10\text{mm}$) were cut with thickness of 1mm, polished and cleaned in acetone. They were polarized under 3,5 KV/mm at 90°C in an oil bath for 1 hour.

2.3 Characterization methods

2.3.1 Precursors and oxide powders

Thermal gravimetric analysis and ^1H NMR spectra were respectively recorded with SETARAM SETSYS-16/18 and Bruker AC300 instruments (TMS as internal reference; CDCl_3 as solvent). Grain size was determined by laser granulometry method (Mastersizer 2000 with Hydro 2000MUA). The quality of crystallization was estimated

by means of X-ray diffraction measurements (scan speed of 4°/min using an X-ray diffractometer Philips PW 1130/00/60) with Cu K α radiation in the range of 15-70° 2 θ . Scanning electron micrographs of powders were obtained by Hitachi S-3500N model.

2.3.2 Sintered PZT

Bulk densities of sintered samples were determined by Archimedes method. The microstructure were analyzed on chemically etched samples by SEM (Hitachi S-3500N). The dielectric measurements were performed using a Hewlet Packard Impedance Analyser at room temperature at 1KHz, 0,2 Volts. The piezoelectric properties of samples were measured after being polarized and stabilized for 24 hours, and electromechanical characteristics were calculated from the resonance measurements.

3 Results and discussion

3.1 Influence of the nature of alkoxide

3.1.1 Introduction : proposal for a formulation of Zr-Ti organometallic precursor after gelling

During addition of the alcoholic-water solution, the polycondensation of starting alkoxides mixture give an amorphous gel. It is reported that titanium and zirconium tend to form polymeric chains (hydroxo bridges) prior to isolated Ti⁴⁺ or Zr⁴⁺ ions. It is well known that independent, hydrated Ti⁴⁺ in the form of Ti(OH)₄ does not exist because of high charge to ionic radius ration (5.9 for the six coordinate ion) [14]. We have also supposed the six coordinate titanium state in the precursor. ¹H NMR spectra of each precursor (A, B and C) present aliphatic signals (table 2). It is verified that organic groups are not fully replaced by hydroxyl groups within alkoxides mixture at room temperature. Overlapping signals of water and hydroxyl disappear after a sufficient time of drying (4h) as shown at Figure 2. At this state, the gel is free of water.

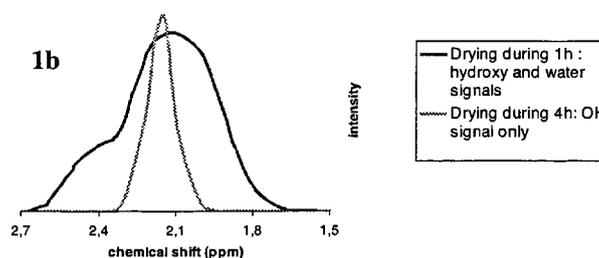


Fig. 2b : Detail of ¹H NMR spectra of precursor after gelling : Overlapping signals of water and hydroxyl groups

Table 1 specify theoretical relations established between molar quantities of hydroxyl groups and other constituents within precursor. The general expression of hydroxyl quantity is obtained in subtracting molar quantities of alkoxides groups (OR, OPr) and oxygen of oxo bridges (MOM) from maximal quantity of theoretical hydroxyl groups. The supposed number of oxo bridge (n_o) must correspond to the replacement of $2n_o$ hydroxyl groups.

Atoms or groups	Ti	Zr	-OR	OPr	(M)O(M)	-OH
Molar distribution	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OR}	n_{OPr}	n_o	$n_{OH} = 6n_{Ti} + 4n_{Zr} - 2n_o - n_{OPr} - n_{OR}$

Tab. 1: Theoretical relation between molar quantities of hydroxyl groups and other constituents within precursor.

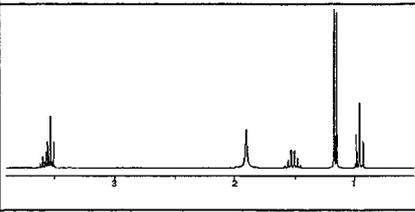
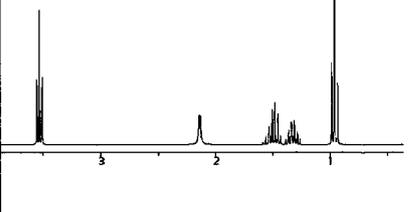
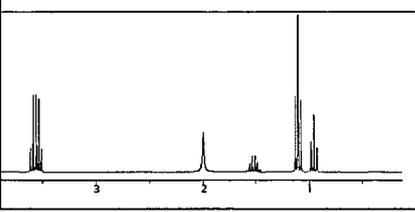
We propose a method of calculation to estimate molar quantities defined in table 1 from ¹H NMR spectral data and dry weight of precursor. In this method (see annexes), relative intensities of signals concerning -OH, -OR and -OPr groups are used to calculate the quantity of unknown oxo groups within precursor. It then possible to use ¹H NMR spectral data in a quantitative manner and determine now n_{OPr} , n_{OR} and n_{OH} after gelling and drying. This approach let us emphasize a closer formulation of the mixed precursors.

3.1.2 NMR characterization and proposal of spatial model of precursor

¹H NMR spectroscopy results are used to calculate relative proportions between alkoxide (OPr and OR: R=iPr, Bu or Et) and hydroxyl (OH) groups.

Various mixture of Zr(OPr)₄/Ti(OR)₄ (0,052/0,048 mol/mol) were hydrolyzed at room temperature by adding H₂O/iPrOH. After filtration, precursor was completely dehydrated for analysis by heating until adequate temperature in order to remove the cumbersome signal of water. Precedent results [12] show that the amount of

water in H₂O/iPrOH mixture have a small influence on the composition of the heterobimetallic precursor, if this addition of reactants is conducted very slowly. We fixed H₂O/iPrOH ratio to 20%. ¹H NMR spectra of precursors A (R=iPr), B (R=Bu) and C (R=Et) were recorded in CDCl₃ solvent. ¹H NMR spectra are presented in table 2. Chemical shift δ (ppm), signal sight, assigned group and theoretical quantities of assigned ¹H are presented as qualitative information.

Prec.	¹ H NMR spectra (CDCl ₃)	δ (ppm)/sight / ¹ H groups/theoretical quantity
A		0,97: t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 3H 1,19: d, (CH ₃) ₂ CH-O-, 6H 1,54: m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 1,95: s, -OH, 1H 3,57: t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 3,61: m, (CH ₃) ₂ CH-O-, 1H
B		0,96: (t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-, 3H) + (t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 3H) 1,35: m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 1,48: m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 1,52: m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 2,15: s, -OH, 1H 3,55: (t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H) + (t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H)
C		0,98: t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 3H 1,13: d, CH ₃ CH ₂ -O-, 3H 1,50: m, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H 2,05: s, -OH, 1H 3,57: (t, CH ₃ CH ₂ CH ₂ -O-, 2H) + (q, CH ₃ CH ₂ -O-, 2H)

Tab. 2: ¹H NMR data of precursors formed by adding H₂O/iPrOH (20/80 v/v) to a mixture of Zr(OPr)₄/Ti(OR)₄ (0,052 /0,048 mol/mol) at 20°C, analyzed after filtration and drying operations.

δ ppm	Signal intensity	Normalised intensity I	δ ppm	Signal intensity	Normalised intensity I	δ ppm	Signal intensity	Normalised intensity I
0,97	0,58548	I _{OPr} = 0,22189	1,35	0,74135	I _{OBu} = 0,40545	0,98	0,60764	I _{OPr} = 0,20547
1,19	1,17023	I _{OiPr} = 0,22175	1,52	0,43419	I _{OPr} = 0,23746	1,13	1,39571	I _{OEt} = 0,47195
1,95	0,87954	I _{OH} = 1	2,15	0,91424	I _{OH} = 1	2,05	0,98578	I _{OH} = 1

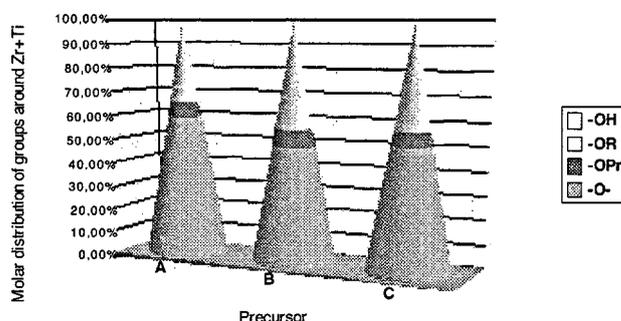
Tab. 3: Normalised intensities of OR, OPr and OH groups deduced from corresponding ¹H signals intensities of precursors A, B and C.

Quantitative analysis: ten samples of each precursor are taken to estimate the mean of each relative intensity of signals. All surface yield of the observed signals compared to corresponding theoretical quantities of hydrogen are proportionally adapted to I_{OH} normalized to 1. Low deviations (\pm 0,01%) are observed demonstrating the high accuracy of these measurements. Intensity values (table 3) are used to calculate the molar distribution of observable groups. Results are presented in table 4.

Precursor	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OiPr}	n_{OPr}	n_O	n_A	n_O/n_A (%)	n_{orga}/n_A
	A	0,04802	0,05203	0,08865	0,01966	0,01967	0,18413	0,41216	44,7
Precursor B	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OBu}	n_{OPr}	n_O	n_B	n_O/n_B (%)	n_{orga}/n_B
	0,04802	0,05204	0,10371	0,04205	0,02463	0,16295	0,43339	37,6	15,4%
Precursor C	n_{Ti}	n_{Zr}	n_{OH}	n_{OEt}	n_{OPr}	n_O	n_C	n_O/n_C (%)	n_{orga}/n_C (%)
	0,04800	0,04201	0,09497	0,04482	0,01951	0,16837	0,42768	39,4	15,0%

Tab. 4: ¹H NMR data of precursors formed by adding H₂O/iPrOH (20/80 v/v) to a mixture of Zr(OPr)₄/Ti(OR)₄ (0,052 /0,048 mol/mol) at 20°C, analysed after filtration and drying operations. Molar value of precursor ($n_{\text{precursor}}$) is the sum of all molar quantities

The efficiency of the polycondensation reaction can be assimilated by using oxo bridge yield ($n_{\text{O}}/n_{\text{precursor}}$). Precursor A present the highest oxo bridge yield (44,7%). Kinetics of substitution reaction at room temperature may depend on the nature of organic groups. It is verified: nucleophile substitution is more and more easy as the organic group volume is larger. $n_{\text{orga}}/n_{\text{A}}$ ratio decrease if we compare precursors A (isopropyl groups), B (butyl group) and C (ethyl groups). Graph 1 shows calculated variation of molar distribution around Ti and Zr atoms by using $n_{\text{i}}/(6n_{\text{Ti}}+4n_{\text{Zr}})$ ratio (i=O, OH, OR and OiPr). It is clearly demonstrated that precursor B and C exhibit similar composition.



Graph 1: Comparison of molar distribution around Ti and Zr atoms within precursors A, B and C.

Several three-dimensional models of precursors could be proposed according to precedent results and rules of atoms coordination (table 5). For that, we suppose that the molar proportion and the residual alkoxide groups average volume have an influence on both hydrophobic properties and spatial distribution of Zr and Ti atoms within precursor. We use 10 atoms of titanium, 11 atoms of zirconium and proportional quantities of oxo bridges, hydroxyl and alkoxide groups according to results presented in table 4. Ab initio methods were used from quantum mechanic theories to minimise total energy of 3D-models thanks to software assistance (ChemOffice v8). These models correspond to precursors A, B and C without torsion energy; they are presented in table 5.

Prec.	3D model	General formula from $n_{\text{Ti}}=10$	E_{SB} Kcal/mole	E°_{SB} Kcal/mole	ΔE
A		<i>With organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OiPr})_4(\text{OPr})_4(\text{OH})_{18}\text{O}_{39}$	-22,14	-15,06	-7,08
		<i>Without organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OH})_{26}\text{O}_{39}$			
B		<i>With organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OBu})_9(\text{OPr})_5(\text{OH})_{22}\text{O}_{34}$	-18,90	-7,86	-11,04
		<i>Without organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OH})_{36}\text{O}_{34}$			
C		<i>With organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OEt})_9(\text{OPr})_4(\text{OH})_{20}\text{O}_{35}$	-9,10	-7,45	-1,65
		<i>Without organic groups:</i> $\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{11}(\text{OH})_{35}\text{O}_{35}$			

Tab. 5: Representative models of A, B and C formula – Variation of stretched-bend energy (E_{SB}) between precursor and it corresponding model which one organic groups are fully replaced by hydroxyl groups (E°_{SB}).

ΔE values are presented, as variation of stretched-bend energy (E_{SB}) between precursor and it corresponding model whose organic groups are fully replaced by hydroxyl groups (E°_{SB}). Stretch-bend energy (kcal/mol) is the sum of the stretch-bend coupling terms of the force-field equation. The force constant field contains a measure of the amount of energy required to cause a trigonal planar atom to bend out-of-plane to become non-planar. The energy variation ΔE in table 5 may be representative to relative contribution of alkoxide groups on spatial structure of gel.

Results show highest contribution of butyloxy groups on estimated stretched-bend energy in the case of model B. Calculated ΔE is up to 140% instead of 47% and 22% respectively in the case of models A and C. It is also pointed out that the structure of precursors A, B and C strongly depend on volume of alkoxide groups (OBu>OiPr>OEt) independently of nearby quantities of propoxide. Proportion and volume of alkoxide groups affect local distribution of mineral species within precursor. General formula may correspond to $Ti_xZr_y(OR)_a(OPr)_b(OH)_nO_{3x+2y-n/2-a/2-b/2}$. Starting from these results, it is demonstrated that these mixed precursors are differently attack by water. The final gel structure is modified. Titanium and zirconium mixed gels differ by the surrounded species in quantities and in qualities:

Precursors A : $n_{(Ti+Zr)}/n_{organics}=(x+y)/(a+b)=2,56$, $n_{Zr}/n_{opr}=2,64$, $n_o/n_A=45\%$

Precursors B : $n_{(Ti+Zr)}/n_{organics}=(x+y)/(a+b)=1,49$, $n_{Zr}/n_{opr}=2,11$, $n_o/n_B=38\%$

Precursors C : $n_{(Ti+Zr)}/n_{organics}=(x+y)/(a+b)=1,41$, $n_{Zr}/n_{opr}=2,15$, $n_o/n_C=39\%$

Assuming $n_A, n_B, n_C=$



Résumé

Ce travail a pour objet la réalisation de céramiques texturées de PZT. Nous avons investigué les différentes étapes d'élaboration de ces céramiques et nous avons pu, pour chacune d'entre elles, en déterminer la faisabilité et les limitations.

La première partie de la thèse a consisté à synthétiser des grains de PZT de composition stoechiométrique avec une morphologie permettant une texturation. Deux méthodes de synthèse ont été testées : la synthèse hydrothermale et la synthèse par flux. La synthèse hydrothermale s'est révélée impropre pour la réalisation de grains permettant l'élaboration de matériaux texturés. Seule la synthèse par flux a permis de réaliser des grains de grande taille et de morphologie cubique pouvant être utilisés dans un processus de fabrication de céramiques texturées.

La deuxième partie concernait la mise en œuvre de ces grains par coulage en bande afin de provoquer une orientation granulaire par laminage. La densification de ces bandes par frittage naturel s'étant révélée problématique, nous avons dû avoir recours à des techniques assistées comme le frittage SPS ou le frittage sous charge. Des céramiques denses de PZT texturées ont ainsi été réalisées. Après polarisation sous champ électrique, nous avons obtenu un gain de 116% pour la constante piézoélectrique.

Mots clés : PZT, céramique, synthèse, hydrothermal, flux, texturation, coulage en bande

Summary

This work deals with the realization of textured PZT ceramics. The various stages of elaboration of those ceramics : grains synthesis, their casting and sintering are investigated.

The first part of the thesis consists in synthesizing PZT grains with a stoichiometric composition and a morphology allowing some texturation. Two methods of synthesis are tested: the hydrothermal synthesis and the flux growth synthesis. The hydrothermal synthesis appears to be inappropriate for the realization of grains allowing the elaboration of textured materials. Only the flux synthesis allows to realize large-sized and cubic morphology grains which can be used in a manufacturing process of textured ceramics.

The second part concerns the implementation of these grains by tape-casting to induce a granular orientation by lamination. In the last part, as the densification behavior of these tape-cast sheets by natural sintering is limited, we have to use assisted methods as the SPS or the hot pressing. Dense ceramics of textured PZT are so realized. After polarization under electric field, a gain of 116 % for the piezoelectric constant is obtained.

Keywords : PZT, ceramic, synthesis, hydrothermal, flux, texture, tape-casting

Bibliothèque Universitaire de Valenciennes



00900524