

4. Symposium européen de métallurgie des poudres.
Grenoble, France, 13-16 mai 1975

ILNF

INIS

USA,
CEA-CONF-3164

PROCEDE DE PREPARATION DE POUURES D'OXYDES MIXTES FR7600162

D. ELMALEH, A. GIRAUEL

C.E.A. - C.E.N./G. L.E.T.I./C.R.M., Grenoble, France

EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERN AUS MISCHOXIDEN

Zusammenfassung

Eine physikalisch-chemische Methode wurde entwickelt, die zur Herstellung von homogenen Pulvern zum Sintern dient. Sie ist anwendbar auf die Synthese aller solcher Mischoxide, deren Salze wasserlöslich und miteinander verträglich sind, und die an Luft thermisch zersetzt werden können.

Es wird die Anwendung des Verfahrens bei der Synthese von Pulvern aus Blei-Zirkonium-Titanat (P.Z.T.) beschrieben, die ausschliessend druckgesintert werden. Auf diese Weise erhält man Keramikstoffe hoher Dichte deren piezoelektrische Eigenschaften wesentlich besser als normalerweise sind.

PROCESS FOR FABRICATING MIXED-OXIDE POWDERS

Summary

It is described a physico-chemical process for fabricating homogeneous powders suitable for sintering. Its range of application includes synthesis of all mixed oxides which have related, mutually compatible, water soluble salts that may be thermally decomposed.

As a specific example, we describe the fabrication of P.Z.T. powders which are then used to make hot pressed ceramics by a dieless process. These ceramics show improved piezoelectric properties.

Résumé

Une technique physico-chimique de fabrication de poudres homogènes aptes au frittage, a été étudiée et mise au point. Elle est applicable à la synthèse de tous les oxydes mixtes dont on peut trouver des sels correspondants solubles dans l'eau, mutuellement compatibles et décomposables thermiquement à l'air. Nous décrivons l'application de ce procédé à la synthèse de poudres de titanate-zirconate de plomb (P.Z.T.) lesquelles sont ensuite densifiées par frittage sous charge sans matrice. On obtient de cette façon des céramiques très denses aux propriétés piézoélectriques sensiblement supérieures à la normale.

INTRODUCTION

Notre laboratoire a mis au point et développé depuis plusieurs années des techniques d'élaboration, par frittage sous charge sans matrice, de céramiques denses d'oxydes métalliques mixtes. Ceux-ci appartiennent à des familles structurales telles que les spinelles, grenats, pérovskites par exemple, et trouvent des applications dans les différents secteurs de l'électronique. L'évolution de nos techniques de densification dans le sens de l'augmentation régulière du diamètre des céramiques, obtenues sous forme de disques de 80 mm de diamètre actuellement et de 100 à 200 mm prochainement (*), nous a conduits à concevoir et à mettre au point un procédé de préparation de lots de poudres importants, cinq à dix kilogrammes, chimiquement homogènes et aptes au frittage. Le critère d'homogénéité chimique des poudres nous a contraints d'écarter les techniques classiques consistant à faire réagir à l'état solide un mélange physique d'oxydes préalablement broyés. Nous nous sommes alors dirigés vers une méthode physico-chimique qui combine simultanément le séchage et la calcination de solutions salines en continu.

DESCRIPTION DU PROCÉDE

Le principe de base en est le suivant : une solution de sels métalliques est homogène à l'échelle moléculaire ; on s'efforce donc de conserver cette propriété fondamentale dans la poudre finale d'oxyde mixte à l'aide d'un procédé adéquat. Pour cela, on disperse la solution sous forme d'un brouillard de fines gouttelettes, lequel est simultanément séché et calciné à haute température dans un four ; ces opérations se déroulent en continu.

Mise en solution :

En premier lieu, il est essentiel, pour assurer le succès des étapes ultérieures du procédé, de réaliser une solution parfaitement claire, exempte de précipités ou de louches et suffisamment stable dans le temps. En effet, tous les essais que nous avons effectués en partant de solutions troubles, même constamment maintenues sous agitation, ont donné des résultats décevants. En second lieu, il faut tenir compte de la corrosion possible du four dans lequel s'effectue la décomposition des sels métalliques et leur transformation en oxydes. Ce problème est très important puisque les températures de travail usuelles sont comprises entre

(*) cf l'article de Monsieur CARCEY Jacques
"Nouvelle technique de frittage sous
charge"

600 et 1000°C. Les parois du four soumises à la corrosion chaude sont constituées d'un superalliage, ce qui bannit à priori l'utilisation de solution de chlorures ou de sulfates.

En définitive, et compte tenu des questions de prix et de disponibilités, les sels généralement utilisés sont les nitrates. Lorsque le processus de dissolution des sels a été mis au point, il reste à résoudre le problème du dosage des différents cations en présence ; en effet, les nitrates métalliques cristallisent avec un nombre de molécules d'eau qui est fonction du cation, mais le degré réel d'hydratation ne correspond pas toujours à la stoechiométrie. En fonction de ces remarques, nous procédons de la façon suivante :

- dissolution des différents nitrates dans les proportions théoriques.
- analyse des cations par volumétrie, absorption atomique, fluorescence X, gravimétrie ...
- en fonction des résultats de l'analyse, ajustage de la solution.
- dernière analyse de confirmation.

Aux débuts de l'étude d'une solution, on est amené à procéder à deux ou trois ajustages. L'expérience aidant, il suffit d'une seule rectification pour obtenir les concentrations cationiques voulues.

A titre d'exemple, nous allons décrire la méthode de préparation des solutions utilisées comme point de départ pour la synthèse de solutions solides de zirconates-titanates de plomb à structure pérovskite. Leur formule chimique s'écrit $Pb [Zr_{1-x}Ti_x] O_3$ ou PZT en abrégé. Dans un premier temps, on dissout du nitrate de plomb $Pb (NO_3)_2$ (*) et du nitrate de zirconyle $ZrO (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**) dans de l'eau. On prépare séparément une solution d'un dérivé organométallique du titane le tétra n-butyl orthotitanate $(n-C_4H_9O)_4Ti$ (x), dans un mélange eau-acide nitrique, et on verse le tout sous agitation dans le récipient contenant les nitrates de plomb et de zirconium. De cette façon, nous obtenons une solution parfaitement claire dont l'acidité n'est pas excessive, son pH est voisin de 1, et à partir de laquelle on peut synthétiser environ 180 grammes de poudre de PZT par litre. Nous avons également pu en vérifier la stabilité dans le temps, puisque trente litres d'une de ces solutions ont été stockés pendant près de deux mois : aucune ségrégation ni précipité n'ont été observés.

Rappelons également que l'un des avantages de ce type de procédé réside dans la possibilité de doper à volonté, et de façon homogène, des oxydes simples ou mixtes : en rajoutant par exemple du lanthane sous forme de nitrate, obtenu par dissolution de La_2O_3 dans l'acide nitrique, aux solutions de PZT et en densifiant la poudre qui en résulte, on fabrique des céramiques transparentes de PZT dopé au lanthane, ou PLZT en abrégé.

Séchage et calcination

Si l'on évapore lentement une solution de PZT, par exemple, il arrivera un moment où l'on observera un précipité blanc : cela est dû à l'hydrolyse qui provoque la formation de $TiO_2 \cdot nH_2O$. Cette façon de procéder détruit l'homogénéité cristalline de la solution et ne présente donc aucun intérêt. Nous nous sommes donc tournés vers des méthodes du type séchage par atomisation ; leur principe consiste à fractionner la solution en fines gouttelettes, de diamètres compris entre 1 et 10 microns, qui sont violemment projetées dans une enceinte chauffée. L'action de la température s'effectue brutalement sur un ensemble de gouttes, qui sont elles-mêmes de petites solutions dont le volume individuel n'excède pas quelques centaines de microns-cube, et qui reproduisent fidèlement à leur échelle la combinaison chimique souhaitée. En reprenant l'exemple du PZT, la décomposition

(*) Produit MERCK

(**) Produit ALFA, Ventron corp.
Beverly, Massachussets

des nitrates de plomb et de zirconium s'effectue à une vitesse comparable à celle de l'hydrolyse du sel de titane. On peut donc raisonnablement considérer que chaque gouttelette de solution ainsi traitée se transforme en grains de poudre d'oxyde mixte homogène ; l'analyse de cette poudre par diffraction des rayons X confirme que nous sommes en présence de la seule phase PZT à structure pérovskite. En ce qui concerne la sélection de la technologie à mettre en oeuvre pour appliquer ce procédé de séchage-calcination par atomisation de solutions, nous avons le choix entre deux possibilités. On pouvait, en premier lieu, utiliser le matériel existant dans le commerce, c'est-à-dire un "spray-drier". Malheureusement ces appareils ne travaillent pas, en général, à des températures supérieures à 500°C : cette limite ne leur permet de délivrer à la sortie qu'un semi-produit incomplètement décomposé ; il faut calciner ce dernier soit en four statique, soit en four tournant, si l'on veut travailler en continu. Aussi avons-nous opté pour la seconde alternative qui consiste à concevoir, faire fabriquer et mettre au point un appareillage original. Il en est résulté une unité de fabrication intégrant dans un réacteur unique, porté à haute température, les opérations de séchage et de calcination et fonctionnant en continu.

Appareillage - (figure 1)

La solution de nitrates est stockée dans une cuve surmontée d'une pompe doseuse dont on règle le débit entre 2 et 5 litres par heure, en général, ce qui correspond à une production de poudre de l'ordre de 300 à 900 grammes par heure pour le PZT. La solution pompée arrive au système d'atomisation : celui-ci est constitué d'une buse de pulvérisation dans laquelle le jet de liquide est fractionné par un filet d'air sous pression qui l'attaque tangentiellement. On crée ainsi un brouillard composé de gouttelettes dont on peut contrôler la taille, dans une certaine mesure, en agissant sur les débits respectifs de la solution et de l'air de pulvérisation. Le liquide est atomisé au sommet d'une tour de trois mètres de hauteur que l'on porte à une température comprise entre 600 et 1000°C à l'aide de résistances chauffantes. Au bas de ce réacteur, on sépare la poudre d'oxyde mixte des gaz de décomposition, essentiellement des vapeurs nitreuses et de l'eau, à l'aide de barrières poreuses. La poudre est recueillie en continu tandis que les effluents gazeux acides, issus de la décomposition des nitrates, sont neutralisés par une solution alcaline qui circule à contre-courant dans une colonne d'absorption garnie d'anneaux. En général, cette unité travaille en semi-continu à raison de 7 à 8 heures par jour ; il nous est également arrivé de la faire fonctionner en continu pendant une soixantaine d'heures d'une manière très satisfaisante.

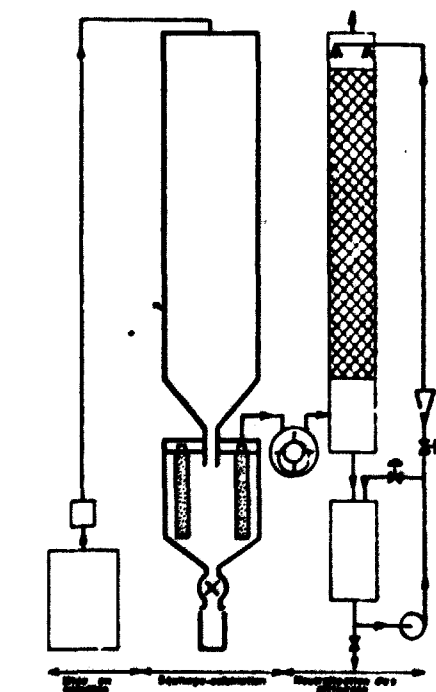


Fig.1 Schéma de principe

CARACTERISTIQUES DES POUDRES

Morphologie des grains

Le procédé de séchage-calcination par atomisation décrit ci-dessus, confère aux grains des poudres qui en sont issues une morphologie particulière en sphérules creuses, révélée par observation au microscope électronique à balayage. Cette structure particulière s'explique par le fait que la surface d'une gouttelette de solution sèche très rapidement, mettant ainsi à nu une croûte cristalline sphérique qui emprisonne du liquide ; celui-ci s'évapore ensuite en crevant cette croûte par l'un de ses points faibles et crée la sphérule creuse. On conçoit aisément qu'une telle morphologie de grains ne favorise pas particulièrement ces poudres du point de vue du frittage. Aussi, préalablement à toute mise en forme, on procède à un broyage dans le but de détruire efficacement cette structure sphérolaire.

Caractéristiques physico-chimiques

Les poudres d'oxydes mixtes sont contrôlées d'abord à l'aide de leurs spectres de diffraction aux rayons X afin de vérifier que seule la phase recherchée est présente. On procède ensuite à la mesure de différents paramètres, tels que :

- surface spécifique selon B.E.T.
- diamètre moyen des particules par mesure de la vitesse d'écoulement d'un gaz à travers une pastille de poudre de porosité connue. On dispose à cette fin des perméamètres de FISHER, BLAINE ou KAMACK.

Certains autres paramètres de la poudre comme la densité en vrac, la densité tassée, la facilité d'écoulement à travers un orifice calibré... bien que moins rigoureusement mesurables que les précédentes n'en sont pas moins utiles sur le plan technologique.

Grâce à ces différentes mesures, on peut évaluer l'influence des divers réglages des variables du procédé de séchage-calcination décrit au chapitre précédent. Nous donnerons quelques valeurs numériques typiques sous forme de tableaux, qui synthétisent des résultats obtenus sur des poudres de compositions chimiques variées.

Influence de la température

t(°C)	600 - 800	800 - 900	900 - 1 000
surface B.E.T. (m ² /g)	20 à 30	10 à 15	1 à 5
densité tassée (g/cm ³)	1 à 1,05	1,1 à 1,2	1,2

Influence des paramètres d'atomisation

pression de l'air (bars)	2	4	6
surface B.E.T. (m ² /g)	2,5	3	2,8
diamètre FISHER (µm)	0,6	0,8	1,4
densité tassée (g/cm ³)	1,15	1,25	1,45

Des ajouts, en quantités modérées, de produits organiques dans les solutions de nitrates ont des effets parfois très spectaculaires sur les caractéristiques des poudres d'oxydes finales :

ajouts	Néant	urée	acide citrique	alcool polyvinylique
surface B.E.T. (m ² /g)	3	20	20 à 30	5 à 10
diamètre KAMACK (µm)	0,5	0,1 à 0,2	0,07 à 0,15	0,1 à 0,4

2-2-6

Compte tenu de la morphologie en sphérules creuses observée sur les poudres élaborées par notre procédé d'atomisation, on peut prévoir qu'un broyage doit en modifier les caractéristiques physico-chimiques. C'est bien ce qui ressort du tableau suivant :

	surface B.E.T. (m^2/g)						densité tassée (g/cm^3)						
avant broyage	1,3	2,6	3,3	8,7	12,4	18	0,44	0,54	0,77	0,78	1,18	1,26	1,9
après broyage	2,5	3,8	4,8	13,6	19,4	20	0,83	!	1,68	1,57	2,03	2,04	2,05

Résultats après frittage

Il va de soi que les poudres synthétisées à partir de solutions de nitrates atomisées ont un comportement au frittage sensiblement différent de celui d'une poudre plus classique, obtenue par mélange-broyage et calcination des oxydes composants par exemple. La méthode de densification utilisée dans notre laboratoire est un frittage sous charge sans matrice dont les paramètres de mise en oeuvre varient suivant l'origine de la poudre. Par exemple, pour le PZT :

	PZT classique ex-oxydes	PZT ex-nitrates (notre procédé)
pression (bars pour $t = 1100 - 1200^\circ C$)	150 - 200	100 - 150

Les pièces frittées de PZT fabriquées à partir de poudres issues de notre procédé ont des caractéristiques piézoélectriques supérieures à celles des céramiques PZT élaborées plus classiquement, comme le tableau suivant le fait ressortir.

	nos céramiques (x)	Céramiques classiques (1)
t_c	$(385 \pm 5)^\circ C$	386 $^\circ C$
ϵ_T	1100 à 1400	730
ϵ_3	0,7 à 0,9 %	0,4 %
$tg\delta_3$	0,57 à 0,60	0,53
k_p	250 à 330 pC/N	223 pC/N
d_{33}	850 à 1100	500
Q_M		

CONCLUSIONS

La méthode d'élaboration de poudres d'oxydes mixtes par atomisation à haute température de solutions de nitrates est suffisamment souple pour être adaptée à une très grande variété de compositions chimiques, pures ou dopées. Elle satisfait au critère fondamental d'homogénéité chimique de la poudre finale, que nous avons posé comme préalable indispensable à la réussite du procédé. Ce point a été vérifié grâce à la fabrication de nombreux lots de PZT, de ferrites, etc... dont les propriétés physiques des poudres et des céramiques sont reproductibles dans un intervalle de variation très satisfaisant. Ce procédé permet également de jouer sur la réactivité de l'oxyde final, mesurée par les différentes surfaces spécifiques, en faisant varier la température du four et/ou en ajoutant des produits organiques qui accélèrent la décomposition des nitrates. Il présente l'avantage de travailler en continu, donc de permettre l'élaboration de lots importants d'une poudre homogène et réactive. Néanmoins, la morphologie en sphérules creuses des grains est un inconvénient inhérent au procédé lui-même ; les espoirs que nous avons fondés sur la possibilité d'éclater ces sphérules par des ajouts

2-2-7

organiques, même en quantités importantes, ne se sont pas concrétisés. Aussi, nous avons dû recourir aux moyens classiques de broyage pour obtenir des poudres qui se densifient correctement. Moyennant cette complication du procédé initial, il a été possible d'élaborer des céramiques très denses aux propriétés physiques supérieures à la normale. Nous pouvons considérer que le procédé de synthèse de poudres, mis au point dans notre laboratoire, appliqué avec précautions et discernement doit permettre des améliorations intéressantes de la qualité de céramiques d'oxydes mixtes de compositions chimiques variées.

Références

1. W.R. COOK, JR and H. JAFFE "Piezoelectric ceramics" p. 146
Academic Press, London and New York (1971)



(*) Nos céramiques sont commercialisées
sous la marque CEA : CRISTAL TEC