
Préparation de varistances SnO₂ par le procédé ODAP

Renaud Metz* — **Jonathan Morel*** — **Olivier Duclos*** — **Mourad Houabes*** — **Mazen Elkhatib*** — **Ramon Puyané**** — **Mehrdad Hassanzadeh ****

* *Laboratoire Hydrazines et Procédés - Lyon1,
UMR 5179 – Lyon1-CNRS-ISOCHEM (Groupe SNPE),
Bât. Berthollet - 22 avenue Gaston Berger - 69622 Villeurbanne.
metz@univ-lyon1.fr*

** *Areva T&D,
1340 Rue du Pinville,
34965 Montpellier.*

RÉSUMÉ. L'oxydation Directe d'un Alliage Précurseur permet de préparer des poudres céramiques homogènes par atomisation et trempe d'un alliage homogène fondu. En utilisant cette approche, de nouvelles varistances à base de dioxyde d'étain ont été préparées. Ces composants présentent des propriétés électriques similaires voire supérieures aux varistances à base de monoxyde de zinc et ceci malgré un dopage de la matrice 10 fois plus faible.

ABSTRACT. Direct Oxidation of an Alloy Precursor allows the preparation of homogeneous ceramic powders from the atomization and quench of a molten homogeneous alloy. By this approach, new varistors containing tin dioxide were prepared. These components present similar electric properties even higher than the varistors containing zinc monoxide and this in spite of a doping of the matrix 10 times weaker.

MOTS-CLÉS: varistances – SnO₂

KEYWORDS: varistors – SnO₂

1. Introduction

Les céramiques à base d'oxyde de zinc trouvent des applications comme varistances. Montées en parallèle sur l'élément électrique à protéger, elles sont utilisées comme dispositif de protection. Au repos, la varistance présente une impédance très élevée et ne modifie pas les caractéristiques du circuit électrique à protéger. En présence d'une impulsion transitoire, l'impédance de la varistance chute très fortement et protège le circuit situé en aval en le court-circuitant. Dans ces conditions, la varistance limite la tension à sa valeur nominale.

La densité de courant (J) est relié au champ électrique (E) par la relation : $J = C E^\alpha$ où C est une constante et α le coefficient de non linéarité. En pratique, le coefficient de non linéarité, α , est calculé grâce à la formule suivante : $\alpha = \log(J_2/J_1) / \log(E_2/E_1)$, où J_2 et J_1 ($J_2 > J_1$) sont respectivement les densités de courants à 0,1mA et 1 mA. Le champ pour une densité de 1mAcm^{-2} , représente le champ de seuil E_s . A cette densité de courant, le champ est relié à la microstructure de la céramique : $E_s = V_s/d$ où V_s est la tension moyenne aux joints de grains et d le diamètre moyen des grains. Une varistance de composition massique : 91,17 % ZnO, 2,69 % Bi₂O₃, 3,36 % Sb₂O₃, 0,51 % MnO₂, 1,39 % Co₃O₄ et 0,88 % Cr₂O₃, frittée à 1573K, présente typiquement un couple [α , E_s : 45, 335 Vmm⁻¹].

Afin de préparer des céramiques toujours plus performantes, c'est à dire capable d'absorber des énergies plus élevées (>200Jcm⁻³), les innovations portent sur la préparation soit de mélanges de poudres céramiques toujours plus homogènes, soit de nouvelles matrices céramiques.

Après le succès rencontré par la voie de l'Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP – figure 1) pour préparer des poudres homogènes de varistances à base de ZnO (Metz *et al.*, 2004 – Metz *et al.*, 2001 – Clayton *et al.*, 2004 – Metz *et al.*, 2004), nous reportons dans cette publication une transposition du procédé à une nouvelle matrice à base de dioxyde d'étain. Ce dioxyde est en effet susceptible de concurrencer à terme les varistances à base de monoxyde de zinc (Pianaro *et al.*, 1995).

La composition massique choisie pour tester la faisabilité de l'obtention de céramiques semi-conductrices par ce procédé est la suivante : 99,361 % SnO₂, 0,499 % CoO, 0,089 % Nb₂O₅ et 0,051 % Cr₂O₃. Développée pour la première fois en 1995, cette composition offre en effet des propriétés électriques intéressantes ($\alpha = 41$ et $E_s = 400 \text{Vmm}^{-1}$) [5-6].

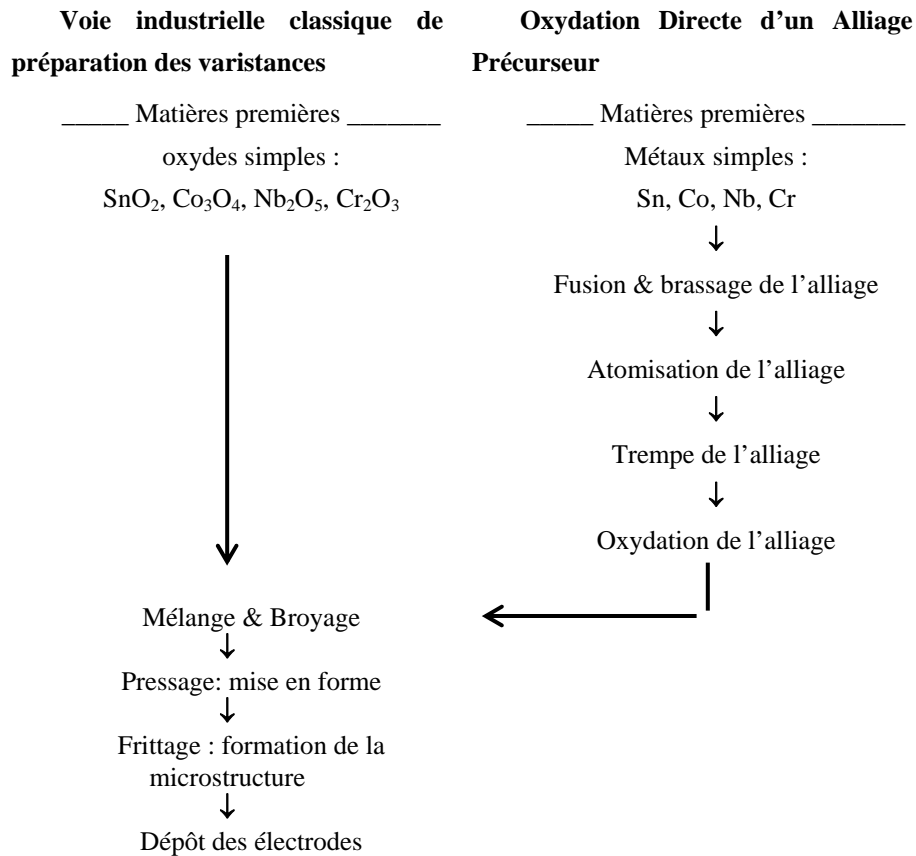


Figure 1. Comparaison de l'enchaînement des étapes unitaires relatives au procédé de préparation des varistances par la voie céramique industrielle classique et par la voie de l'Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (ODAP)

2. Résultats expérimentaux

2.1. Préparation de l'alliage

Les matières premières utilisées sont relativement pures. L'étain sous forme de granulés présente une pureté de 99.9 % (Fischer Labosi). Le cobalt sous forme d'une poudre noire est fourni par la société Strem Chemicals. Sa pureté est de 99.8 %. Le

chrome provient de la société Laurylab avec une pureté de 99 %. Enfin le niobium, de la société Aldrich, présente une pureté de 99.8 %.

L'alliage est réalisé dans une ampoule en silice scellée sous vide. Les pourcentages massiques de chaque métal introduit dans ce dispositif sont donnés dans le tableau 1.

	Sn	Co	Nb	Cr
% massique théorique	99.38	0.5	0.08	0.04
% massique obtenu	99.55	0.4	0.02	0.03
différence en %		-20	-75	-25

Tableau 1. Analyse quantitative de l'alliage obtenu

L'ampoule est ensuite chauffée à 1273K pendant 72 heures puis à 1473K pendant 24 heures, de façon à dissoudre progressivement les éléments d'addition dans l'étain. Après traitement, l'ampoule en silice est trempée dans l'air liquide afin de figer l'alliage obtenu. Une partie de ce dernier est alors récupérée et dosée par spectrométrie (ICP) afin de quantifier les dopants réellement introduits dans l'étain. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1. Ce dernier montre des écarts importants entre les pourcentages massiques désirés et obtenus, notamment pour le niobium. Malgré plusieurs essais de dopage en excès et des traitements thermiques plus longs, il n'a pas été possible d'améliorer ces valeurs.

Une augmentation de température devrait permettre d'améliorer le dopage de cet alliage. Mais le dispositif d'ampoule en silice sous vide utilisé pour cette préparation ne permet pas de travailler à des températures plus élevées. Les concentrations obtenues représentent donc les limites de solubilité des dopants utilisés dans les conditions expérimentales présentées.

L'alliage précédent est atomisé dans un dispositif en silice. Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : la pression et le débit du gaz atomisant (azote) sont fixés respectivement à 2bar et 30L/min. L'atomisation est réalisée à 973K soit 369K au dessus de la température de fusion de l'étain.

L'histogramme brut et celui rapporté à l'intervalle de taille, sont donnés en figure 2.

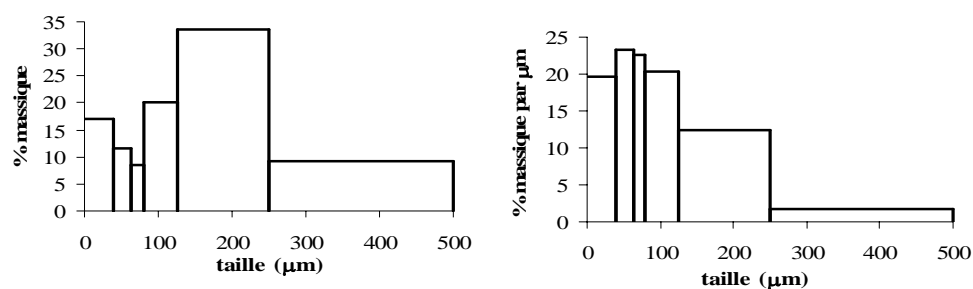


Figure 3. Histogrammes brut et rapporté à l'intervalle de taille de la poudre d'alliage atomisée à 973K sous 2bars et 30L/min.

La coupe granulométrique correspondant aux particules de taille inférieure à 40 μm a été retenue pour les étapes suivantes du procédé. En effet, la poudre est ainsi composée de particules homogènes, facteur essentiel pour les étapes ultérieures du procédé, notamment le frittage.

Des analyses réalisées par ICP (tableau 2) permettent de doser les quatre métaux et de comparer les valeurs obtenues à celles de l'alliage avant atomisation :

	Sn	Co	Nb	Cr
% massique théorique	99.38	0.5	0.08	0.04
% massique alliage massif	99.55	0.4	0.02	0.03
% massique poudre atomisée	99.676	0.3	0.004	0.02
différence en %		-40	-95	-50

Tableau 2. Compositions théorique et expérimentales (alliage massif et poudre atomisée)

Ces résultats montrent que l'atomisation provoque encore une diminution du pourcentage des dopants au sein de l'alliage. Il manque en effet 40 % de cobalt, 95 % de niobium et 50 % de chrome. Cette évolution s'explique par la température

relativement faible de l'atomisation : mesurée au niveau de la buse, elle est d'environ 973K ce qui provoque la séparation des métaux.

3.2. Oxydation de l'alliage

Les particules d'alliage de taille inférieure à 40 μm sont oxydées à l'air selon le cycle thermique suivant. Tout d'abord, une montée en température de 3K par minute de 298 à 1173K suivi d'un palier isotherme de 5 heures à 1173K et enfin une descente en température de 3°C par minute de 1173 à 298K.

Ce cycle permet la conversion totale (100 % d'oxydation) et relativement rapide de la poudre métallique en poudre d'oxyde.

Les photos de Microscopie à Balayage suivantes (figure 4) montrent l'alliage pulvérulent initial et la poudre céramique finale :

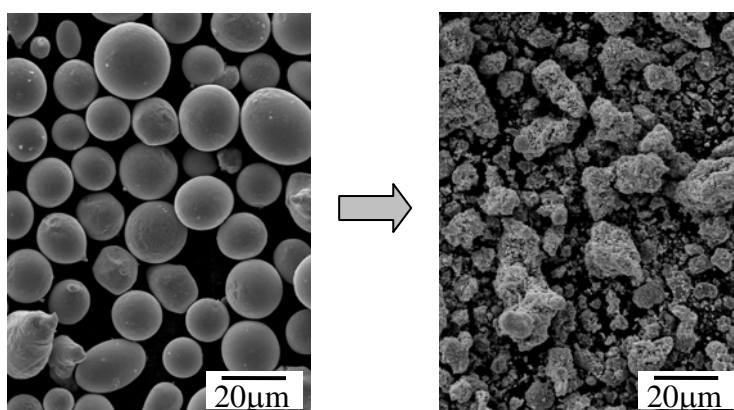


Figure 4. Photos de MEB de la poudre d'alliage de composition massique : 99.676 % Sn, 0.3 % Co, 0.004 % Nb, 0.002 % Cr, avant et après conversion totale (MEB : Hitachi S800 - tension d'accélération : 15kV)

La poudre d'alliage oxydée présente le même aspect que les poudres d'étain pur après oxydation. Elle se compose de particules et d'agrégats poreux résultant de la dégradation des particules initiales au cours de l'oxydation. Mais, contrairement à la poudre de dioxyde d'étain pur qui est de couleur blanc cassé, celle correspondant à l'alliage oxydé présente une coloration verte témoignant du dopage réalisé.

L'analyse par diffraction X de cette poudre (figure 5) indique la présence unique des pics de diffraction de l'oxyde d'étain SnO_2 , ce qui est prévisible étant donné les faibles pourcentages des dopants présents (<0.3 %) et la prise en compte du seuil de détection des rayons X :

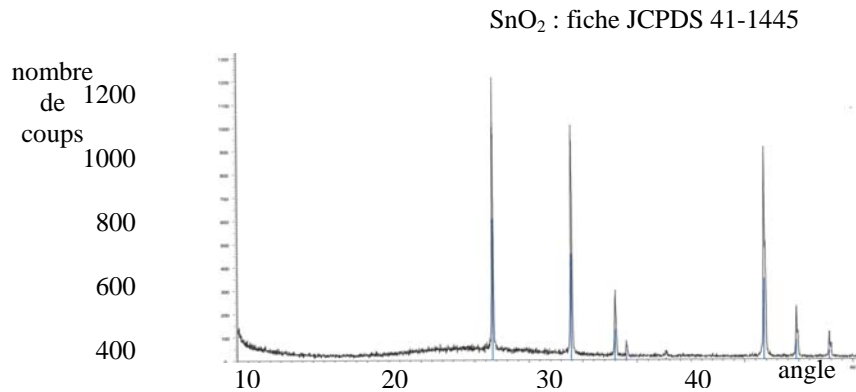


Figure 5. Diffractogramme X de la poudre d'alliage oxydée (anticathode de cuivre (raie $K\alpha_1$) : $\lambda = 0.154\text{nm}$ - vitesse de déplacement de 0.02s^{-1})

3.3. Préparation de la céramique massive

La poudre d'alliage oxydée est maintenant traitée pour obtenir un matériau dense. Elle est tout d'abord intimement mélangée à un liant organique (rhodoviol 4/20) qui favorise la cohésion du comprimé avant frittage.

La poudre est ensuite mise en forme (sous un poids de 8 tonnes environ) par compression uniaxiale dans une matrice équipée de deux cylindres mobiles. Le comprimé (de masse 1g environ) ainsi formé est solide et massif. Ce dernier subit alors un cycle de frittage à 1623K pendant 2 heures avec une montée et une descente en température de 120K/heure.

La microstructure des céramiques, ainsi obtenue, est mise en évidence par Microscopie Electronique à Balayage. Les photos suivantes (figure 5) représentent la microstructure d'une céramique obtenue après frittage, pour différents grossissements. Les moyennes des densifications obtenues avant et après frittage sont respectivement de 70 % et 73 %. Ces valeurs sont faibles et confirment les problèmes de frittage de l'oxyde d'étain SnO₂ décrits dans la bibliographie (Varela *et al.*, 1992 – Vareral *et al.*, 1999)

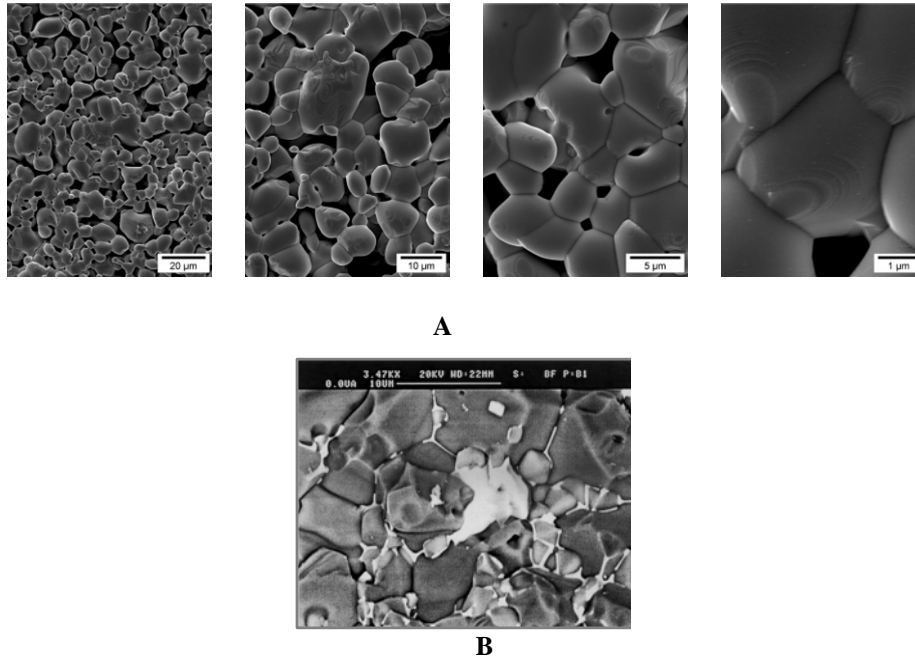


Figure 5. *A : Microstructure monophasée d'une céramique SnO₂ dopée obtenue par le procédé ODAP et B : microstructure polyphasée d'une céramique à base de ZnO (MEB: Hitachi S800 - tension d'accélération : 15kV)*

Ces photos permettent néanmoins de montrer que les céramiques sont homogènes et monophasées. (A titre indicatif, la microstructure hétérogène d'une varistance à base de ZnO est reportée sur la figure 5)

3.4. Caractérisation électriques des céramiques

Des électrodes d'argent sont sérigraphiées sur les deux faces planes opposées des céramiques afin d'assurer un bon contact électrique. Déposées sous forme de suspension liquide, elles subissent un premier cycle de séchage puis un second de cuisson afin de garantir un bon contact ohmique associé à de bonnes propriétés mécaniques.

L'apparition de la non-linéarité est mesurée à l'aide d'un générateur de courant continu Kepco à 298K. L'électromètre (Keithley 6514) permet de mesurer des courants de 10^{-12} à 20×10^{-3} A.

Les valeurs moyennes des caractéristiques électriques obtenues sont : $\alpha = 11$ et $E_s = 280 \text{Vmm}^{-1}$. Un exemple de caractéristique courant-tension relatif à cette

formulation est également reporté sur la figure 6. Malgré non seulement un dopage médiocre du dioxyde d'étain mais aussi une faible densification, les caractéristiques électriques des varistances sont honorables ($\alpha > 10$). Il est cependant difficile de comparer ces valeurs à celles, obtenues par la voie traditionnelle, indiquées dans la bibliographie (Pianaro *et al.*, 1995), tant les écarts de dopage sont importants.

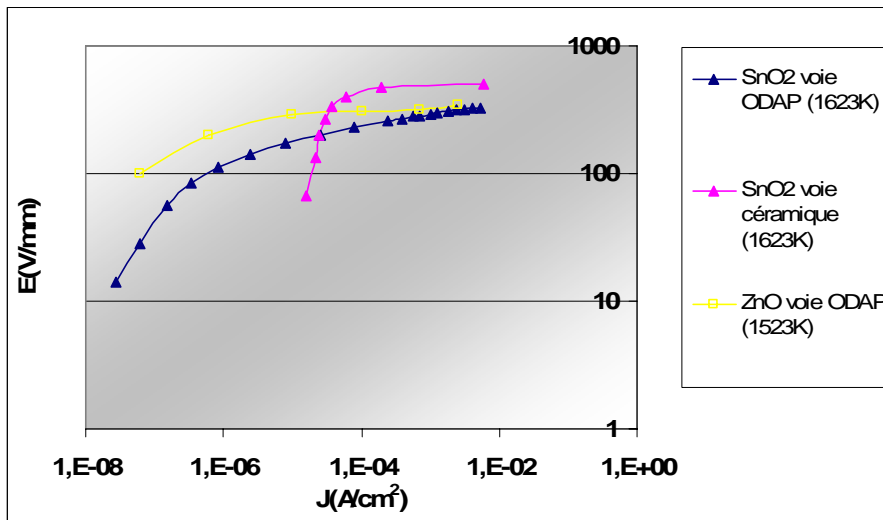


Figure 7. Caractérisation électrique d'une varistance de composition massique 99,361 % SnO_2 , 0,499 % CoO , 0,089 % Nb_2O_5 , 0,051 % Cr_2O_3 , [α , E_s : 12, 293Vmm⁻¹] préparée par voie ODAP et par voie céramique [α , E_s : 50, 480Vmm⁻¹] et enfin ZnO préparé par voie ODAP (91,17 % ZnO , 2,69 % Bi_2O_3 , 3,36 % Sb_2O_3 , 0,51 % MnO_2 , 1,39 % Co_3O_4 et 0,88 % Cr_2O_3 - [α , E_s : 45, 335Vmm⁻¹]).

Cette étude montre la faisabilité de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques non-linéaires par la voie ODAP. Toutefois, les limitations technologiques liées aux températures de fusion élevées des trois dopants principaux ($T_f(\text{Co}) = 1768\text{K}$, $T_f(\text{Nb}) = 2741\text{K}$ et $T_f(\text{Cr}) = 2130\text{K}$) ne permettent pas d'atteindre les taux de dopage préconisés pour une densification et des propriétés électriques satisfaisantes.

4 Conclusion

La faisabilité de préparation de varistances grâce à la voie de l'oxydation directe d'un alliage d'étain est démontrée. L'intérêt et le potentiel des varistances à formulation SnO_2 dopé est confirmé. Outre des couples (α , E_s) supérieurs aux

varistances industrielles à base de ZnO, les microstructures sont homogènes et monophasées, ce qui offre un fort potentiel d'optimisation des propriétés électriques.

Bibliographie

- Bueno P.R., Varela J.A., Barrado C.M., Longo E. and Leite E.R., "A comparative study of thermal conductivity in ZnO-and SnO₂- based varistor systems", *J.Am.Ceram.Soc.*, vol. 88, No.9, 2005, pp. 2629-2631.
- Clayton J., Takamura H., Metz R., Tuller H., Wuensch B., " The electrical and defect properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ pyrochlore: A grain-boundary phase in ZnO-based varistors", *Journal of Electroceramics*, vol.7, No.2, 2001, pp. 113-120.
- Metz R., Delalu H., Vignalou J.R., Achard N., Elkhatib M., " Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 63, 2000, pp. 157-162.
- Metz R., Machado C., Elkhatib M., Counieux JJ., Delalu D., Al Abdullah K., "Thermal stability of intermediate compounds during sintering of ZnO varistors", *Silicates Industriels*, vol.66, No.1-2, 2001, pp.15-22.
- Metz R., Machado C., Hassanzadeh M. and Puyane R., "Direct oxidation of alloy precursor. Complete oxidation of bismuth and zinc powder", *Journal of Electroceramics*, vol. 13, 2004, pp. 825-827.
- Pianaro S.A., Bueno P.R., Longo E. and Varela J.A., "A new SnO₂-based varistor system", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, 1995, pp. 692-694.
- Varela J.A., Cerri J.A., Leite E.R., Longo E., Shamsuzzoha M. and Bradt R.C., "Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics", *Ceramics International*, vol. 25, 1999, pp. 253-256.
- Varela J.A., Gouvea D., Longo E., Dolet N., Onillon M. and Bonnet J.P., "The effect of additives on the sintering of tin oxide", *Solid State Phenomena*, vol.25&26, 1992, pp.259-268.