



HAL
open science

Structures granulaires à couche superficielle dans les céramiques à base d'oxyde de fer

J. Suchet

► **To cite this version:**

J. Suchet. Structures granulaires à couche superficielle dans les céramiques à base d'oxyde de fer. J. Phys. Phys. Appl., 1957, 18 (S3), pp.10-18. 10.1051/jphysap:0195700180301000 . jpa-00212668

HAL Id: jpa-00212668

<https://hal.science/jpa-00212668>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

STRUCTURES GRANULAIRES A COUCHE SUPERFICIELLE DANS LES CÉRAMIQUES A BASE D'OXYDE DE FER

Par J. SUCHET,

Ingénieur aux laboratoires de la S. A. Philips (*)

L'industrie radioélectrique utilise depuis quelques années des matériaux semi-conducteurs à base d'oxyde de fer, élaborés suivant la technique céramique [1]. Cette technique, dite également de « frittage », comporte généralement une réaction à l'état solide, une densification et, éventuellement, un grossissement de grain. Le présent article se propose de dégager une interprétation physique cohérente des phénomènes intervenant au cours de la densification, et notamment de l'influence du cycle thermique et des atmosphères oxydantes. Elle concerne deux types de matériaux produits industriellement : l'hématite avec induction de valence par TiO_2 et la ferrite mixte de manganèse / zinc, les conclusions tirées pour cette dernière étant également applicables à la ferrite mixte de nickel / zinc.

1. Position du problème. — La structure hétérogène de ce type de matériau a été révélée par la dispersion en fonction de la fréquence de la résistivité et de la permittivité, cette dernière pouvant atteindre en basse fréquence des valeurs extrêmement élevées. Koops a publié en 1951 les résultats relatifs à la ferrite mixte de nickel / zinc et a proposé d'en rendre compte à l'aide d'un modèle de régions conductrices séparées par des barrières isolantes [2]. Verwey et Volger ont peu après apporté de nouveaux résultats relatifs à des ferrites ou des manganites et proposé diverses explications pour ces couches superficielles [3]. Fairweather et Frost développèrent ensuite les calculs relatifs à cette dispersion [4]. Plus tard, Morin a fait allusion dans son étude de l'oxyde de nickel à l'éventualité de couches superficielles [5], et l'auteur a montré qu'une telle structure pouvait expliquer une anomalie de la conductibilité des céramiques à base d'oxydes de manganèse et de nickel [6]. Enfin Volger a récemment publié des résultats relatifs aux manganites semi-conducteurs ferromagnétiques [7].

Dans le cas général du frittage d'un matériau conducteur ou semi-conducteur, il serait logique de considérer que, durant la densification, la surface des zones de contact intergrains augmente avec la température de frittage, tandis qu'au contraire

(*) Actuellement au Centre des Recherches des produits Chimiques de la C^{te} Saint-Gobain

l'épaisseur des couches de soudure à réseau irrégulier diminue. La pente de la courbe résistivité/température de frittage $\rho(t_f)$ devrait donc être négative, sous réserve qu'il n'y ait pas encore trace de dissociation et que l'atmosphère soit neutre. Nous allons voir qu'il en est rarement ainsi.

La dissociation de l'hématite dans le vide commence, d'après Walden [8], à 1 100 °C et les valeurs de la pression d'oxygène données par la

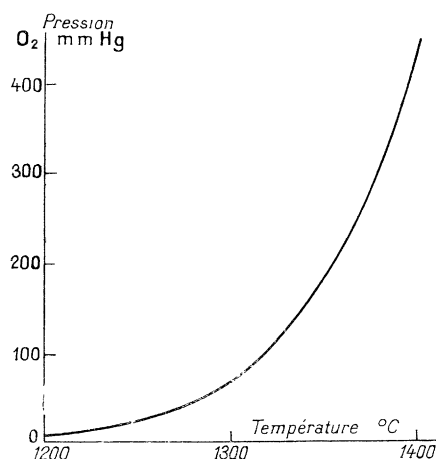
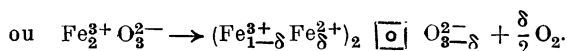
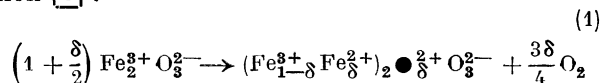


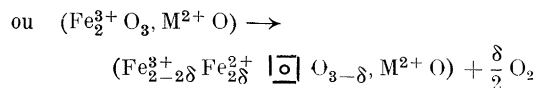
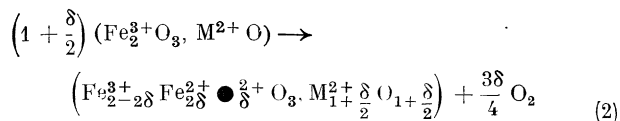
FIG. 1.

courbe de la figure 1 montrent qu'elle équilibre la pression partielle de l'oxygène dans l'air à 1 350 °C laissant prévoir l'apparition d'une deuxième phase de magnétite cubique dans les céramiques frittées dans l'air à des températures supérieures et refroidies suffisamment vite. Au-dessous de cette température, sans qu'il y ait séparation d'une seconde phase, il est connu que des défauts de structure apparaissent néanmoins dans le réseau de l'hématite, sans que l'on puisse déterminer de façon certaine s'il s'agit de cations

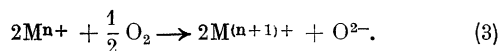
en position interstitielle ● ou de vacances d'anion □ :



La diffusion de ces défauts est suffisamment rapide aux températures de frittage de l'ordre de 1 200 à 1 300° C pour que la concentration en cations ferreux soit alors homogène. Dans le cas des ferrites Fe_2O_3MO la dissociation n'interviendrait qu'à des températures de frittage très élevées, mais l'apparition de cations ferreux suppose, comme ci-dessus, l'existence de défauts de structure :



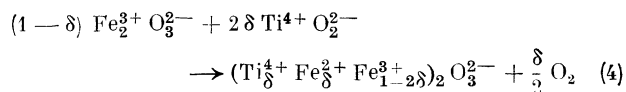
Lorsque le matériau se refroidit, nous savons que les gaz composant l'atmosphère de frittage ont la possibilité de pénétrer dans le matériau, l'écart entre la densité apparente et la densité cristallographique révélant toujours une certaine porosité, c'est-à-dire l'existence de pores gazeux et de zones intergrains à réseau irrégulier et à faible densité où la diffusion est facile (par exemple, pour la ferrite mixte étudiée ici, 4,8/5,3 soit une porosité de 9 %). Cette pénétration a lieu dès que la température s'abaisse et l'oxygène diffuse à partir des pores le long des limites intergrains. Reprenant l'interprétation proposée antérieurement [6], nous supposons que l'oxygène peut être fixé sous forme ionique de manière à prolonger le réseau, suivant le processus de chimisorption connu dans le domaine de la catalyse, sous réserve que le passage simultané de cations métalliques à une valence supérieure rétablisse la neutralité du réseau :



La structure homogène résultant d'un début de dissociation à la température maxima de frittage va donc se trouver modifiée au cours du refroidissement en atmosphère oxydante mais, la vitesse de diffusion des défauts de structure étant réduite, cette modification n'affectera que la surface des grains de la céramique et plus particulièrement ceux de la surface de la pièce, d'où une double hétérogénéité microscopique et macroscopique. Les résultats rapportés ci-dessous seront interprétés en fonction de ce schéma. Nous verrons que cette interprétation conduit à envisager, pour la ferrite comme pour l'hématite, la possibilité d'un mécanisme d'oxydation autre que la chimisorption, et rendant compte d'anomalies dans les propriétés électriques et magnétiques.

2. Étude du semi-conducteur Fe_2O_3/TiO_2 . — L'addition d'oxyde de titane à l'hématite et l'augmentation de conductibilité qui en résulte (phéno-

mène d'induction de valence) ont été signalées par Verwey et ses collaborateurs en 1948 [9] :



Morin [10], [11] et Grunewald [12] ont étudié en détail le comportement de ce semi-conducteur en fonction de la teneur en titane, mais pour des conditions de frittage uniformes (respectivement 1 100 et 1 300° C). La série d'expériences rapportée ici montre l'influence des conditions de préparation et notamment de la température de frittage.

Nous avons utilisé une hématite de synthèse obtenue par attaque de déchets de tôles, précipitation, séchage, et calcination à 1 000° C suivie d'un broyage. La poudre présente une courbe granulométrique de répartition en poids de maximum entre 3 et 4 microns de diamètre apparent et fraction au-dessus de 12 microns négligeable. L'induction de valence était réalisée par une teneur moléculaire de 0,5 % en oxyde de titane finement broyé. Après un broyage humide de deux heures destiné à assurer un mélange intime, la poudre a été agglomérée par filage à l'aide d'un liant organique, coupée à longueur constante, puis frittée dans l'air à haute température. Les extrémités des bâtonnets ont alors été métallisées au cuivre, munies de connexions et trempées dans un bain de soudure plomb-étain. Le four employé était un four à passage continu où la vitesse de passage était élevée (cycle complet en une heure).

Les propriétés des bâtonnets ont été étudiées en fonction de leur température de frittage entre 1 250 et 1 400° C. Résistance et capacité ont été mesurées sur un pont d'impédances à diverses fréquences et une dispersion analogue à celle signalée par Koops pour la ferrite de nickel/zinc a été observée. La figure 2 donne en fonction de la température de frittage d'une part la résistivité en ohms-cm, d'autre part la permittivité apparente, pour les deux fréquences de 65 et 10 000 c/s (la chute rapide de ces valeurs a lieu pour des fréquences de relaxation de l'ordre de 500 à 1 000 c/s, sauf en ce qui concerne les très basses résistivités de la zone C). Les courbes en traits pointillés sont relatives à un mélange comprenant 95 % d'hématite et 5 % de silice en poudre fine.

La température de frittage correspondant au pic de résistivité (ici 1 370° C) dépend de la température de calcination de l'hématite synthétique utilisée : il peut varier de 1.390° C (poudres calcinées vers 900/950° C ayant le maximum de la courbe granulométrique entre 1 et 2 microns) à 1 350° C (poudres calcinées au-dessus de 1 100° C, maximum au delà de 10 microns). Ce pic est aigu lorsque la poudre est homogène (diamètres des grains sensiblement identiques) et aplati dans le cas contraire.

Il correspond toujours à un minimum pour la permittivité. Par ailleurs la présence de silice le déplace vers les températures plus basses. En uti-

lisant une hématite naturelle broyée dont les grains avaient un diamètre apparent de l'ordre de 10 à 30 microns, nous avons pu observer directement une modification du réseau à la température correspondant à l'anomalie de résistivité. La figure 3 reproduit la courbe moyenne de retrait prise sur plusieurs filages avec différents teneurs en titane ; elle met en évidence une anomalie à la température de 1 400° C pour laquelle la résistivité était maxima.

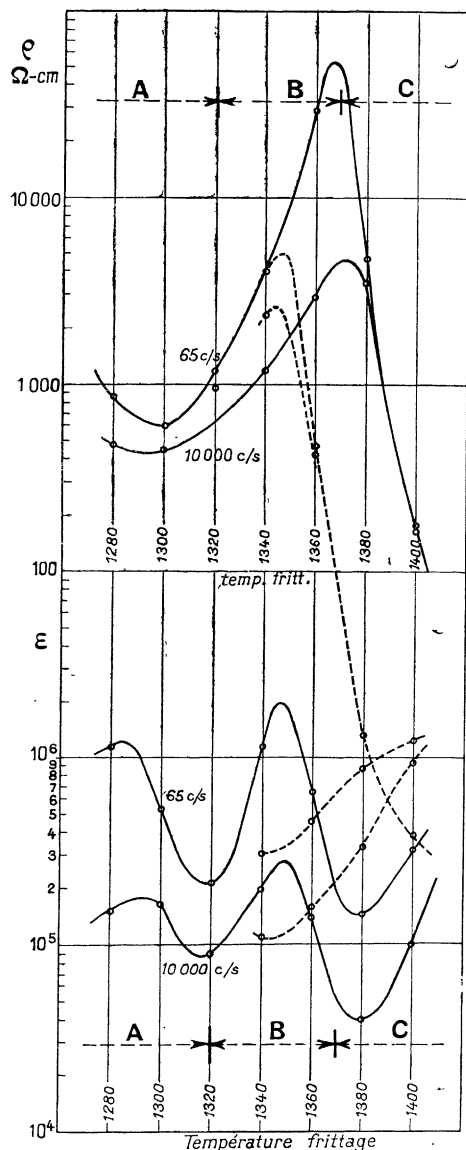


FIG. 2.

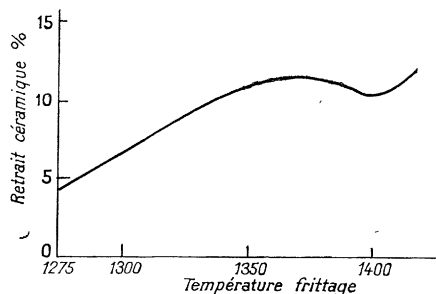


FIG. 3.

3. **Étude de la ferrite mixte Mn/Zn.** — Les conditions de frittage des ferrites ont été étudiées par de nombreux auteurs. Une publication assez ancienne de Hendricks et Albrecht, relative à la ferrite de cobalt, signale que la spinelle ferromagnétique devient paramagnétique par oxydation et que l'on observe simultanément un élargissement des raies caractéristiques sur les clichés obtenus aux rayons X [13]. Mais c'est surtout Snoek qui dégaga les règles essentielles de leur préparation et fut l'un des premiers à attirer l'attention sur l'importance fondamentale de la teneur en oxygène des produits frittés pour leur qualité magnétique et leurs pertes [14]. Il mentionna notamment la possibilité d'une suroxydation de la ferrite mixte de manganèse /zinc ainsi que le phénomène de « désaccommodation » qu'elle présente. Un remarquable travail de Okamura et Simoizaka a étudié ensuite les variations de la résistivité et des propriétés magnétiques de la ferrite de nickel en fonction de la température et de la durée du frittage pour différentes pressions d'oxygène [15]. Ces auteurs ont montré l'étroite relation qui existe entre l'oxydation de cette ferrite et sa résistivité en courant continu ou son aimantation à saturation, mais n'ont envisagé ni la possibilité de phénomènes distincts à la température maxima de frittage et au cours du refroidissement, ni l'existence de couches superficielles sur les grains de la céramique. Ils ont pour ces raisons éprouvé quelques difficultés à interpréter leurs résultats en accord avec le modèle de semi-conducteur de Wilson.

Enfin, plus récemment, Parker s'est efforcé d'interpréter les résultats de Volger sur les manganites alcalino-terreux. Se basant sur les mesures de dispersion de résistivité en fonction de la fréquence ainsi que celles de magnéto-résistance de cet auteur, il a émis l'opinion que, dans une région superficielle formée par oxydation, la matière n'est pas spontanément aimantée [16]. En d'autres termes, si l'on n'est pas trop éloigné du point de Curie, la désorganisation du réseau cristallin peut atténuer suffisamment l'intégrale d'échange des deux sous-réseaux ioniques de la ferrite pour que l'on ait une écaille paramagnétique à la surface de chaque grain et plus particulièrement de ceux situés à la surface de la pièce.

Nous avons utilisé ici, comme pour la prépa-

ration du semi-conducteur Fe_2O_3/TiO_2 , une hématisation de synthèse, ce que l'on sait être avantageux pour la préparation des ferrites [17] et décomposé le frittage en deux temps, la ferrite mixte se formant dans les conditions étudiées par Kedesdy et Katz [18]. Nous avons utilisé un four à chargement discontinu ayant un cycle thermique assez

port moléculaire $MnO/ZnO = 1,68$ et des teneurs moléculaires en Fe_2O_3 allant de 50 à 54 %. Sncok a en effet montré que la perméabilité maxima est obtenue lorsqu'un léger excès de Fe_3O_4 , de magnétostriction positive, compense la faible magnétostriction négative de la ferrite mixte [14], et cette présence de cations ferreux en régit — comme dans le cas de l'hématite au paragraphe précédent — la conductibilité. Les poudres ont été agglomérées par compression en forme d'anneaux minces de 36 mm de diamètre, frittées dans l'air ou l'azote après quoi la perméabilité a été mesurée au perméamètre 1 minute après désaimantation puis, les anneaux ayant été munis de connexions (quelques spires de fil de cuivre sur une zone graphitée), leur résistance et leur capacité parallèle ont été mesurées au pont d'impédances à 65 et 10 000 c/s. Les figures 4 et 5 indiquent ces dernières valeurs. La première les rapporte aux diverses températures de frittage et la seconde aux diverses teneurs en Fe_2O_3 .

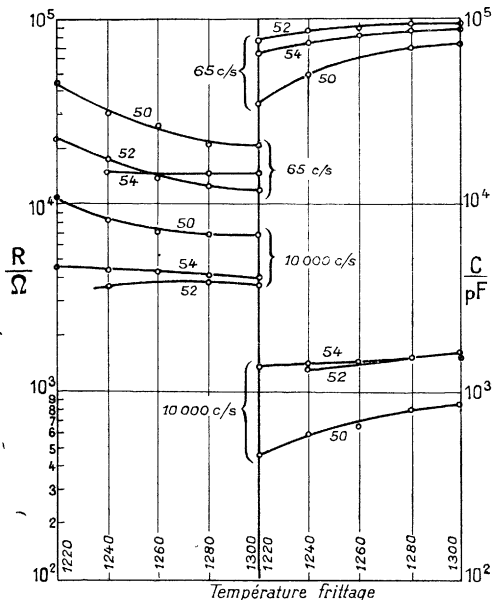


FIG. 4.

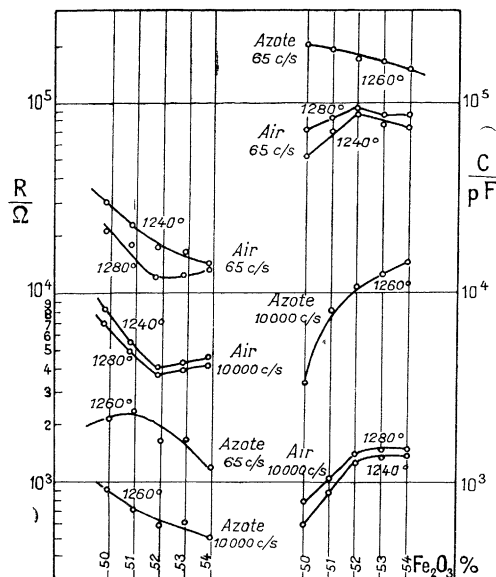


FIG. 5.

long (24 heures) dans le but d'accentuer les phénomènes d'oxydation — moins importants que dans l'hématite — durant le refroidissement et d'étudier ainsi plus facilement leurs effets. Les résultats diffèrent donc de ceux obtenus en fabrication normale. La composition chimique comporte un rap-

4. **Dissociation à haute température.** — Conformément au schéma indiqué § 1, nous pouvons nous attendre à ce que la concentration des ions ferreux liée aux défauts de structure apparus au cours du frittage soit une fonction exponentielle de la température maxima atteinte. Ces ions ferreux s'ajoutent à ceux préexistant dans le matériau, soit qu'ils aient été créés par le mécanisme de l'induction de valence (hématite), soit qu'ils résultent de la présence d'un excès d'oxyde de fer dans la composition (ferrite). Si nous n'avions à tenir compte que de la dissociation à haute tempé-

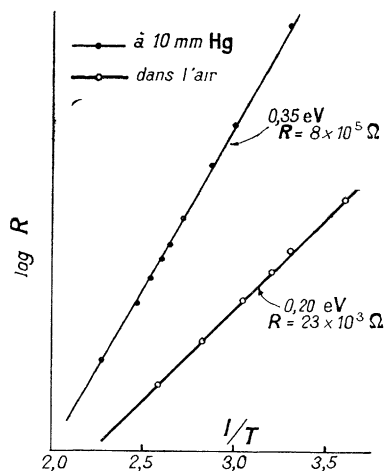


FIG. 6.

rature, sans réoxydation ultérieure, la pente de $\rho(t_f)$ devrait donc être négative et croître en valeur absolue à mesure que la température maxima atteinte au cours du frittage s'élève : c'est effectivement le résultat obtenu en atmosphère d'azote,

et on note également une pente négative en atmosphère oxydante pour des températures relativement basses (hématite, fig. 2, ferrite fig. 4).

Okamura et Simoizaka ont vérifié sur la ferrite de nickel que pour une même température de frittage la diminution de la pression de l'atmosphère (air) entraîne une diminution simultanée de la résistivité et de l'énergie d'activation apparente [15]. La loi de Meyer s'applique donc à l'influence de la concentration en ions ferreux (fig. 6, d'après O. et S.). Les auteurs japonais ont également noté une influence de la durée du palier à la température maxima (900 et 1 000° C), influence qui disparaît sans doute aux températures supérieures, les vitesses de diffusion des défauts étant plus élevées. Si l'on prend en considération, pour une température de frittage donnée, la teneur moléculaire en Fe_2O_3 avant frittage, se référant ainsi à la concentration initiale en cations ferreux, on doit donc trouver une pente négative $\rho(\text{C}_{\text{Fe}^{2+}})$. C'est ce que confirment sur la figure 5 les courbes relatives au frittage dans l'azote ainsi que le début (faibles concentrations) de celles relatives au frittage dans l'air.

Les clichés Debye-Scherrer des échantillons de ferrite de manganèse/zinc n'ont en aucun cas révélé aux températures de frittage utilisées une dissociation suffisante pour entraîner l'apparition d'une phase nouvelle. Par contre, ceux des échantillons d'hématite avec valence induite montrent la présence d'une phase spinelle dans la zone C de la figure 2, très nette dès 1 400° C. Les bâtonnets correspondants sont d'ailleurs attirables à l'aimant, et la chute rapide de la résistivité, conformément aux lois de Lichtenecker sur le mélange de deux phases, confirme qu'il s'agit bien de magnétite. Ceci est en parfait accord avec les prévisions faites au § 1.

5. Premier stade d'oxydation. — Suivant le modèle mathématique simple utilisé par Koops, Volger, Fairweather et Frost ainsi que par l'auteur, et schématisé par la figure 7, il vient :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{hf}} &= \rho_1 & \epsilon_{\text{hf}} &= \epsilon_1 \\ \rho_{\text{bf}} &= x\rho_2 + \rho_1 & \epsilon_{\text{bf}} &= \epsilon_1 \frac{x\rho_2^2 + \rho_1^2}{(x\rho_2 + \rho_1)^2} \end{aligned} \quad (5)$$

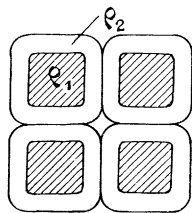


FIG. 7.

les indices hf et bf désignant deux fréquences haute et basse situées de part et d'autre de la fréquence de relaxation et suffisamment éloignées de celle-ci. x est le rapport, supposé très inférieur à l'unité, de l'épaisseur de la couche résistante au diamètre moyen des grains et sa valeur peut être calculée en fonction de ρ_{hf} , ρ_{bf} , ϵ_{hf} et ϵ_{bf} :

$$x = \frac{\epsilon_{\text{bf}}}{\epsilon_{\text{hf}}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{hf}}}{\rho_{\text{bf}}}\right)^2. \quad (6)$$

Pour la résistivité, qui intervient seulement dans le terme correctif, on peut prendre à la rigueur pour hf et bf les fréquences de 10 000 et 65 c/s utilisées ici, mais la dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence fait décroître notablement celle-ci au delà de 10 000 c/s de sorte que nous calculerons la variation de x/ϵ_{hf} en fonction de la température de frittage sans préjuger de la valeur constante à donner à ϵ_{hf} , indépendante de la teneur en ions ferreux.

Le tableau I donne les valeurs trouvées pour l'hématite :

TABLEAU I

tp frittage	1 280	1 300	1 320	1 340	1 360	1 380° C
$10^7 x/\epsilon_{\text{hf}}$	1,6	1,0	1,0	4,2	11,9	2 ^e phase

Nous voyons que dans une première zone de températures, jusqu'à 1 320° C (zone A de la fig. 2), l'épaisseur de la couche superficielle reste sensiblement constante, pour augmenter ensuite très rapidement (zone B). Remarquons toutefois que, si l'on suppose que le diamètre moyen des grains correspond à celui des grains de la poudre d'hématite utilisée (4 microns), l'ordre de grandeur vraisemblable de quelques angströms pour la couche superficielle correspondrait à $\epsilon_{\text{hf}} = \text{env. } 1\,000$, alors que si l'on adopte $\epsilon_{\text{hf}} = 20$ on est conduit à admettre un grossissement de grains très improbable de 4 à 200 microns. En fait, les bâtonnets préparés avaient une densité apparente de 4,7 soit une porosité relativement faible de 9,5 % : dans ces conditions la pénétration à l'intérieur du matériau a été réduite et l'hétérogénéité macroscopique est la plus importante. Déduction faite de la capacité correspondant à une couche résistante à la surface de la pièce, on trouverait sans doute une permittivité 50 à 100 fois plus faible.

Pour la ferrite étudiée, on trouve de même $10^7 x/\epsilon_{\text{hf}}$ uniformément de l'ordre de l'unité, et pour la même raison (porosité 9 %). Si l'on applique toutefois la relation (6) aux résultats obtenus par Koops sur des disques rectifiés de ferrite mixte $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [2], on obtient les ordres de grandeur indiqués par le tableau II :

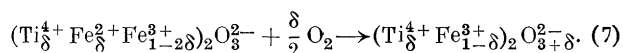
Les deux premiers cas indiquent une chimisorption d'oxygène, évidemment plus marquée avec frittage dans l'oxygène. Les deux derniers,

TABLEAU II

FRITPAGE A 1 300° DANS	REFROIDISSEMENT	% Fe ²⁺ APRÈS FRITPAGE	10 ⁷ x/ε _{hf}	ÉPAISSEUR (GRAINS 1μ ET ε _{hf} = 20)
—	—	—	—	—
air	brusque ds air	0,42	50	1,0
oxygène	brusque ds air	0,38	270	5,4
air	lent ds air	0,07	1 000	20
oxygène	lent ds oxygène	0,1	1 600	32

par contre, correspondant à des épaisseurs dix fois plus grandes pour la couche superficielle, indiquent un mécanisme d'oxydation plus complet abaissant notablement la teneur en ions ferreux.

6. Deuxième stade d'oxydation. — Considérons d'abord l'hématite avec induction de valence. Si les courbes figurant dans la zone A de la figure 2 sont bien compatibles avec le mécanisme de chimisorption, nous avons par contre apparition d'un phénomène nouveau dans la zone B. Nous avons vu au paragraphe précédent que l'allure des courbes de résistivité et de permittivité suggère un accroissement important de l'épaisseur de la couche superficielle pour les températures de frittage supérieures à 1 320° C. La concentration en défauts augmente d'ailleurs exponentiellement avec la température maxima atteinte durant le cycle thermique, et l'anomalie dans la variation du retrait obtenue pour une hématite naturelle révèle une importante désorganisation du réseau. Le phénomène de l'induction de valence étant étroitement lié à l'arrangement régulier du réseau cristallin, nous pouvons avancer que l'augmentation brusque de la résistivité est due à sa suppression au cours du refroidissement, d'abord dans la couche superficielle (1 350° C maximum de permittivité), puis dans tout le matériau (1 370° C maximum de résistivité et minimum de permittivité) :

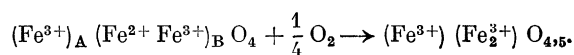


Ceci suppose la pénétration dans le réseau des ions oxygène excédentaires.

La température correspondant au pic de résistivité se trouverait ainsi liée à la concentration en défauts dans le réseau de l'hématite, et donc au degré de perfection initial du réseau dans le cas d'un cycle thermique court, ce pic se produisant pour une température plus basse lorsque le réseau était déjà imparfait au départ. Ceci est en accord avec l'expérience, les hématites synthétiques calcinées à haute température ayant évidemment acquis une concentration en défauts plus élevée comme le montre leur couleur plus foncée. De même on conçoit que l'incorporation de substance étrangères telles que la silice contribue à désorganiser le réseau.

Dans le cas de la ferrite, nous émettrons de

même que pour l'hématite l'hypothèse que les ions oxygène excédentaires diffusant aux limites des grains peuvent y pénétrer sur une distance de quelques mailles en raison des nombreuses vacances ioniques apparues, si la température maxima atteinte a été suffisamment élevée. Si la concentration en ions ferreux est suffisante, cette pénétration donne naissance à une structure superficielle stable comparable à celle de l'hématite cubique formée à partir de la magnétite :



Michel a en effet montré que la stabilité des composés obtenus par oxydation des magnétites substituées était nettement supérieure à celle de l'hématite γ [19], de sorte qu'il n'est pas anormal de trouver leur trace dans le cas de la ferrite alors que dans le cas du semi-conducteur Fe₂O₃/TiO₂ il n'existe aucun indice d'oxydation analogue de la magnétite formée dans la zone C (le refroidissement y était d'ailleurs beaucoup plus rapide). Il n'y a évidemment plus dans cette structure de possibilités d'échange d'électrons entre ions des sites B, d'où une importante augmentation de la résistance et, d'autre part, la modification ainsi apportée au sous-réseau B entraîne la disparition du ferrimagnétisme. L'influence de la concentration en ions ferreux sur la stabilité de la structure obtenue est clairement illustrée par la pente positive de la courbe résistivité/teneur en Fe₂O₃ (figure 5, air, teneurs > 52 %; observable seulement à 1 280° C pour les basses fréquences; absente naturellement dans l'azote). La disparition du ferrimagnétisme semble donc liée au passage à la valence trois des cations ferreux des sites B.

7. Aimantation à saturation et perméabilité. — On sait que l'oxydation d'une pièce de ferrite de manganèse/zinc provoque toujours une diminution de la perméabilité et de l'induction à saturation et que l'enlèvement de quelques millimètres à la surface de la pièce frittée, quand il est possible, ne rétablit que partiellement les valeurs initiales. Attribué primitivement par Snoek à un changement de valence des ions manganèse, cet effet en réalité commun à de nombreuses ferrites a été reconnu ensuite imputable surtout à celui des ions ferreux, son importance grandissant rapidement lorsque la teneur moléculaire initiale en Fe₂O₃

dépasse 50 %. Okamura et Simoizaka ont aussi montré sur la ferrite de nickel qu'aux températures de frittage élevées l'aimantation à saturation de la pièce frittée et la pression d'air durant le frittage variaient en sens opposé [15].

Il est facile de rendre compte de ces observations si l'on admet que le deuxième stade d'oxydation de la céramique supprime le ferrimagnétisme à la surface des grains et à celle de la pièce. Pour un cycle thermique donné, il est courant que l'aiman-

base d'oxydes de manganèse et de nickel [6], et déduit au paragraphe 5 des résultats de Koops (tableau II).

La figure 8 indique, en fonction de la température de frittage, la variation de la perméabilité pour des anneaux de diverses teneurs initiales en Fe_2O_3 frittés dans l'air ou l'azote. La composition correspondant à une magnétostriction nulle et à une perméabilité maxima varie pour le cycle thermique utilisé autour de 51 %, dépendant fortement de la température de frittage. Toujours plus faible dans l'air que dans l'azote, la perméabilité chute rapidement pour les teneurs en Fe_2O_3 supérieures à 52 % pour lesquelles on trouve figure 5 une augmentation de la résistivité. Le fait que la perméabilité diminue en outre fortement pour les températures de frittage de 1 280 et 1 300° C dans l'air montre bien que cette chute n'est pas due à la composition de la ferrite (excès de Fe_3O_4 par rapport à la composition optima) mais principalement à un phénomène d'oxydation.

Wijn a montré comment, aux basses températures de frittage, les zones de soudure intergrains s'opposaient au déplacement des parois de Bloch, d'où une courbe d'aimantation par rotation des spins indépendante de la fréquence [20]. Ce cas se présente pour les ferrites mixtes Mn/Fe, Mn/Zn, et Ni/Zn frittées vers 1 200 / 1 250° C, dont la densité est de l'ordre de 3,8 à 4,5 et la perméabilité initiale inférieure à 400, et la perméabilité aux faibles champs à 60 kc/s s'y trouve fortement diminuée par l'absence de déplacements de parois. Il est logique de supposer que le même effet peut être obtenu aux températures de frittage plus élevées si la grosseur initiale des grains d'oxyde de fer est suffisante pour retarder l'étanchéité et que la présence d'oxygène dans l'atmosphère de frittage amène la formation aux limites des grains de zones superficielles paramagnétiques. Cette interprétation est en accord avec l'expérience, à savoir que, toutes choses égales d'ailleurs, la substitution de l'air à l'azote entraîne une chute beaucoup plus importante de la perméabilité que de l'aimantation à saturation, et qu'elle affecte également les pertes. Le tableau III donne quelques résultats relatifs à la ferrite mixte Mn/Zn de composition indiquée plus haut, mais pour un cycle thermique normal comportant la température maxima de 1 290° C. La chute de la saturation est plus marquée dans le cas de gros grains :

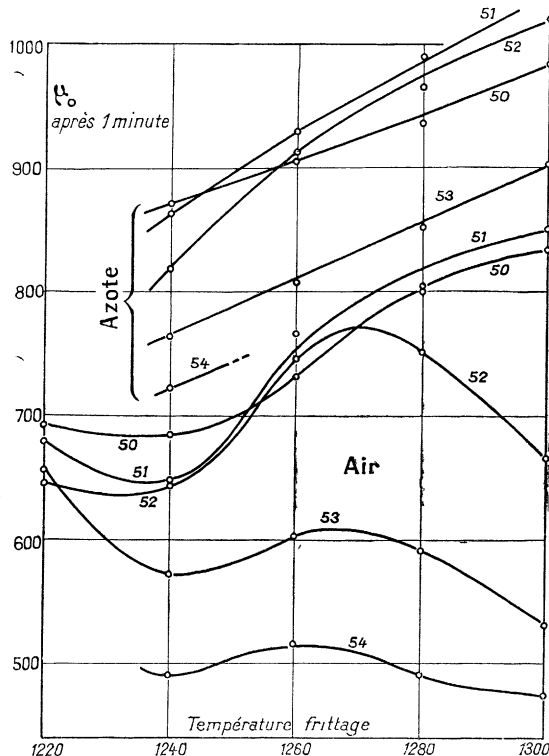


FIG. 8.

tation à saturation soit 5 % plus faible dans l'air que dans l'azote : un calcul rapide nous montre alors que la pièce frittée dans l'air comporte soit sur des grains sphériques de un micron de diamètre une couche oxydée de 85 angströms (hétérogénéité microscopique seule), soit pour un cube fritté étanche de 20 mm de côté une couche oxydée de 0,17 mm (hétérogénéité macroscopique seule). Nous retombons donc dans le cas général sur l'ordre de grandeur de quelques dizaines d'angströms (quelques mailles) déjà envisagé pour les céramiques à

TABLEAU III

GROSSEUR INITIALE GRAINS OXYDE FER	ATMOSPHERE DE FRITTAGE	POROSITE FINALE	B_s 60 kc/s	μ 60 kc	10^3 tg δ 60 kc
env. 0,2 μ (hémat. synth.)	azote	10 %	3 560	830	7,3
	air	10 %	3 460	618	5,3
1 μ	azote	13 %	3 610	865	6,75
	air	13 %	3 410	662	4,3

Remarquons que l'existence de zones de soudure consécutives à un frittage incomplet ou bien des zones oxydées envisagées ci-dessus, en raison de leur plus faible densité, ramène le volume réel des pores gazeux à une valeur inférieure à celui qui peut être déduit de la porosité, de sorte que les valeurs du champ coercitif calculées à partir de la théorie de Néel en fonction de la porosité pèchent par excès. Par ailleurs l'existence de ces zones est probablement liée aux variations de la largeur de la raie d'absorption à la résonance ferromagnétique ainsi qu'au champ interne correctif introduit dans sa théorie pour les ferrites par Okamura [21] et Kojima [22].

8. Désaccommodation et rôle des ions cuivreux.

— On observe dans presque tous les matériaux magnétiques un vieillissement correspondant à une baisse de perméabilité dans le temps, mais qui peut être annulé en soumettant le matériau à un choc magnétique tel que l'action d'un champ alternatif démagnétisant, d'où le nom « vieillissement réversible » (« désaccommodation » ou D. A. dans les travaux néerlandais). Décrit en détail par Webb et Ford [23], ce phénomène a été expliqué

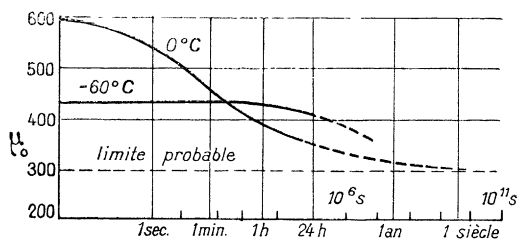


FIG. 9.

par Snoek pour le fer doux et les alliages fer-silicium en fonction du carbone et de l'azote dissous [14]. Dans le cas des ferrites mixtes de manganèse et de zinc, il peut provoquer des dérives importantes ainsi que le montre la figure 9, d'après Snoek. On peut le rencontrer également dans les ferrites mixtes de nickel et de zinc.

Nous désignerons ici par D. A. % la dérive de la perméabilité en 24 heures, rapportée à sa valeur mesurée 1 minute après désaimantation de l'anneau. La figure 10 indique sa valeur en fonction de la température de frittage pour les anneaux ayant diverses teneurs en Fe_2O_3 . Nous constatons que les fortes valeurs de la D. A. coïncident encore avec les teneurs de 52 % et plus où se forme une couche superficielle importante. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que, pour les températures de frittage élevées, la porosité du matériau est plus faible et l'oxydation affecte la surface de la pièce plus que celle de chaque grain. La chute de la perméabilité était liée à l'effet total alors que la D. A. ne dépend très probablement que de l'effet micros-

copique, d'où la légère diminution de cette dernière à 1 300°C alors que l'oxydation totale est pourtant beaucoup plus importante.

Il importe de remarquer que l'application du champ alternatif démagnétisant n'est suivie d'aucune variation appréciable de la résistivité et de la capacité parallèle ni sur la ferrite mixte, ni sur le semi-conducteur $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Les courants de Foucault créés à l'intérieur des grains ne modifient donc pas la concentration des cations ferreux dans la couche superficielle. Il ne semble pas dans ces conditions que le phénomène de D. A. implique une diffusion électronique, mais plutôt un réarrangement des parois de Bloch tenant compte des discontinuités causées par les couches superficielles paramagnétiques.

D'après l'ensemble de résultats rapportés ci-dessus et l'interprétation que nous en avons donné, il apparaît que la formation d'une couche super-

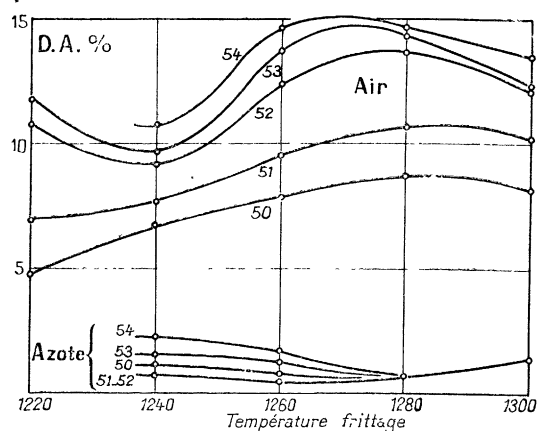


FIG. 10.

ficielle importante dans une céramique à base d'oxyde de fer suppose :

- 1) une température de frittage suffisante pour entraîner une certaine concentration en défauts de structure,
- 2) la diffusion d'oxygène pendant le refroidissement entre les grains d'un matériau poreux,
- 3) le passage des cations fer de la valence deux à la valence trois à la surface des grains.

Si l'on désire empêcher la formation de telles couches, il convient de diminuer simultanément la température de frittage et la porosité, qui varient en sens inverse, de sorte que ce but ne peut être atteint qu'en utilisant des poudres d'oxyde de fer à grains très fins telles que les hématites synthétiques. Quant à la troisième condition, elle ne découle pas nécessairement des deux premières : dans la première série d'éléments de transition, les énergies requises pour le passage d'un ion libre à

la valence supérieure sont — en électrons-volt — les suivantes [1] :

Mn²⁺ 34,2 — Fe²⁺ 30,6 — Co²⁺ 34,0 — Ni²⁺ 36,1 — Cu⁺ 20,3.

Si l'oxydation des cations-fer est plus probable que celle de ses voisins, il n'en est pas de même pour les ions cuivreux et l'on peut espérer que leur introduction dans une céramique à base d'oxyde de fer protégera quelque peu les ions ferreux.

L'expérience confirme assez bien ces pronostics : la valeur de ρ_2 est rapidement abaissée lorsque des teneurs même très faibles d'oxyde cuivreux sont substituées à des teneurs équivalentes en oxyde de manganèse. La dispersion de la résistivité du matériau en fonction de la fréquence est réduite et le facteur correctif carré de la relation (6) tombe à des valeurs assez faibles. La conséquence la plus intéressante est la chute rapide de la D. A. [24]. Par exemple, pour une poudre contenant 51 % d'oxyde de fer en grains relativement gros, la D. A. tombe de 6,5 % à 4,5 % par addition de Cu₂O au préfrittage et à 2,8 % si l'addition n'est faite qu'au frittage définitif, c'est-à-dire si son action est restreinte à la surface des grains formés durant le préfrittage. Cette diminution de la D. A. a été observée pour des cycles thermiques très divers ; pour des teneurs élevées en Fe₂O₃ elle s'accompagne d'un relèvement de la perméabilité initiale. Il est possible, dans certaines conditions, d'amener presque à zéro la D. A. malgré l'utilisation d'atmosphères oxydantes.

9. Conclusion. — En résumé, il ressort de cette étude qu'il y a lieu de distinguer dans les céramiques à base d'oxyde de fer et plus particulièrement dans les ferrites mixtes de zinc et de manganèse, nickel ou cobalt deux types de couches superficielles résistantes, formées par oxydation au cours du refroidissement :

a) une couche de très faible épaisseur, provoquée par la fixation sur le réseau d'ions oxygène excédentaires et le changement de valence simultanément des

ions ferreux à proximité immédiate. Cette couche rend compte de la dispersion de la résistance et de la capacité en fonction de la fréquence. Son mécanisme de formation d'identifie avec le phénomène de chimisorption connu en catalyse ;

b) une couche dont l'épaisseur peut être plus importante, de l'ordre de quelques mailles cristallines, et comportant donc l'insertion d'ions oxygène excédentaires dans le réseau. Dans l'hématite l'induction de valence est supprimée ; dans la ferrite, la structure du sous-réseau B est affectée et le ferrimagnétisme disparaît. La formation de cette couche suppose un certain désordre dans le réseau (température de frittage élevée) et la présence initiale d'ions ferreux qui passent à la valence supérieure.

La présence dans le réseau d'ions cuivreux plus facilement oxydables que les ions ferreux semble protéger ces derniers comme l'indique la chute de la valeur de ρ_2 , le gain obtenu sur l'aimantation à saturation et la perméabilité, ainsi que la diminution importante de la D. A. Ces effets sont particulièrement marqués lorsque les dimensions des grains de l'oxyde de fer utilisé sont relativement importantes, par exemple de l'ordre de grandeur du micron, et qu'il est nécessaire d'augmenter la température de frittage pour atteindre une densification suffisante.

La notion de grains semi-conducteurs à couche superficielle semble précieuse pour l'étude du frittage et des propriétés des matériaux céramiques. Il y a lieu toutefois de bien noter que l'importance de la couche superficielle diminue lorsqu'on s'éloigne de la surface de la pièce frittée et que l'on a donc rarement affaire à des matériaux rigoureusement homogènes : les propriétés moyennes d'un matériau ne peuvent, en général, être définies que pour les pièces frittées de dimensions déterminées.

N. B. Je tiens à remercier mes collègues des laboratoires de la N. V. Philips à Eindhoven pour leurs critiques bienveillantes et leurs suggestions.

(Manuscrit reçu le 19 décembre 1955, publication retardée à la demande de la N. V. Philips.)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SUCHET (J.), *Bull. Soc. Fr. Electr.*, 1955, **5**, 274.
 [2] KOOPS (C. G.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 121.
 [3] *Proc. of the Reading's Conf.* (ed. by H. K. HENISCH), Butterworths Sc. Publ. Ltd. London 1951.
 [4] FAIRWEATHER (A.) et FROST (E. J.), *Proc. I. E. E.*, 1953, **100**, 15.
 [5] MORIN (F. J.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1199.
 [6] SUCHET (J.), *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 417.
 [7] VOLGER (J.), *Physica*, 1954, **20**, 49.
 [8] WALDEN (P. T.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 1350.
 [9] VERWEY (E. J. W.), HAAYMAN (P. W.) et ROMEYN (F. C.), *Chem. Weekblad*, 1948, **44**, 705.
 [10] MORIN (F. J.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1005.
 [11] MORIN (F. J.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 1195.
 [12] GRUNEWALD (H.), *Ann. Physik*, 1954, **14**, 129.
 [13] HENDRICKS (S. B.) et ALBRECHT (W. H.), *Ber. B.*, 1928, **61**, 2153.
 [14] SNOEK (J. L.), *New developments in ferromagnetic materials*. Elsevier, Amsterdam, 1949.
 [15] OKAMURA (T.) et SIMOZAKA (J.), *Sc. Rep. RITU A*, (Jap.), 1950, **2**, 673.
 [16] PARKER (R.), *Physica*, 1954, **20**, 1314.
 [17] N. V. PHILIPS, Brevet français N° 929.710 du 24/6 46.
 [18] KEDESDY (H.) et KATZ (G.), *Ceramic Age*, 1953, **29**.
 [19] MICHEL (A.), Colloque internat. C. N. R. S. « Réactions dans l'état solide », Paris, 1948.
 [20] WIJN (H. P. J.), *Magnetic relaxation and resonance phenomena in ferrites*. Thèse, Leyde, 1953.
 [21] OKAMURA (T.), *Sc. Rep. RITU A*, (Jap.), 1954, **6**, 89.
 [22] KOJIMA, *Sc. Rep. RITU A*, (Jap.) 1954, **6**, 614.
 [23] WEBB (C. E.) et FORD (L. H.), *J. Inst. elect. Eng.*, 1934, **75**, 787.
 [24] S. A. PHILIPS, Brevet français non publié.