

## REACTIONS INVARIANTES INDUISANT LA DENSIFICATION DES VARISTANCES ZnO

*N. Achard<sup>1</sup>, J. J. Counioux<sup>1</sup>, G. Marichy<sup>2</sup> et A. Marchand<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Laboratoire d'Energétique et Synthèse Inorganique, ESA CNRS 5079, 43, bd du 11 Novembre 1918  
F-69622 Villeurbanne Cedex

<sup>2</sup>Sté Ferraz, rue Vaucanson, F-69720 St Bonnet de Mure, France

(Reçu le 6 Avril 1999)

### Abstract

The electrical properties of ZnO varistors are induced by a sintering step. The phenomena occurring during this thermal treatment have been studied through model systems whose nature and composition are well defined. The pure BiSbO<sub>4</sub> and Bi<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub> phases have been synthesised by Direct Oxidation of a Precursory Alloy (DOPA) and characterized using XRD method. Each one of these phases can react with zinc monoxide through an invariant isobaric reaction in the ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system:



These thermodynamic considerations can explain the thermal domain of the sintering reaction described in the literature.

**Keywords:** binary and ternary oxides, DOPA, sintering reaction, ZnO varistors

### Introduction

Les varistances ZnO sont des céramiques à microstructure polycristalline multi-phasée. Leurs performances électriques telles que le coefficient de non linéarité  $\alpha$  ou la tension de seuil  $V_s$ , sont fortement influencées par les conditions de frittage mises en oeuvre. Ce traitement thermique a pour rôle de densifier convenablement le matériau et de faire apparaître dans les zones intergranulaires les phases cristallines indispensables au bon fonctionnement de l'élément.

Ce travail, qui entre dans le cadre d'une étude plus générale sur l'élaboration des varistances par Oxydation Directe d'un Alliage Précurseur (O.D.A.P.) [1–7], a pour but de préciser les phénomènes présidant à la densification du matériau.

## Elaboration des réactifs

Les oxydes mixtes  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  et  $\text{BiSbO}_4$  ont été synthétisés par O.D.A.P. [6, 8] selon le protocole opératoire schématisé par la Fig. 1. Des alliages homogènes sont d'abord obtenus par fusion des constituants purs (Zn : 99,9%, Bi : 99,99%, Sb : 99,8%). Ils contiennent en proportions stoechiométriques tous les éléments métalliques de l'oxyde mixte. Ils sont préparés au four électrique, dans un tube de

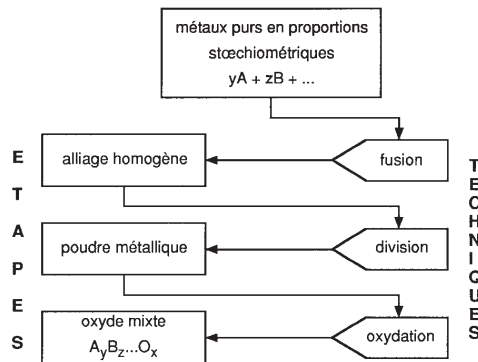


Fig. 1 Schéma synoptique d'élaboration d'oxydes mixtes par O.D.A.P.

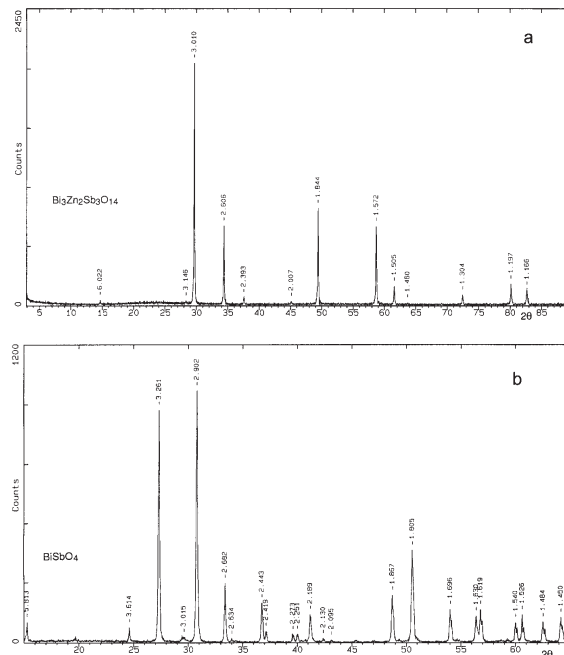


Fig. 2 Diagrammes de diffraction de rayons X de (a) –  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$  et (b) –  $\text{BiSbO}_4$ , synthétisés par O.D.A.P. [6] ( $d$  en Å)

silice scellé sous vide. Les poudres métalliques (diamètre  $<80\ \mu\text{m}$ ), obtenues par cryoabrasion d'un lingot [1] ou atomisation de l'alliage [6, 8], sont ensuite oxydées dans un four programmable. Le gaz réactif est de l'air introduit au contact des précurseurs à oxyder après avoir été saturé en eau à 20%. Les diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes obtenus selon cette méthode sont présentés dans la Fig. 2.

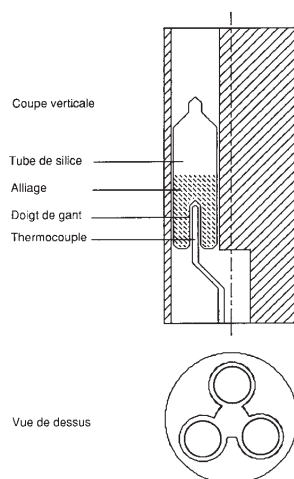
Le diagramme de poudres de  $\text{BiSbO}_4$  a été comparé à celui répertorié par JCPDS (fiche n°30-177) et permet d'identifier les raies caractéristiques de ce composé. Pour le composé quaternaire  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ , tous les pics peuvent être attribués à la structure pyrochlore. Le diagramme de diffraction est constitué de 13 pics: tous ont été indexés. Le paramètre de maille est de  $1.0429 \pm 0.0003\ \text{nm}$  pour une densité théorique de  $7.9\ \text{g cm}^{-3}$  [8].

## Techniques expérimentales et conditions opératoires

### *Analyses thermiques différentielle et directe*

Cette technique a été utilisée pour déterminer les températures de réaction entre oxydes. Nous avons enregistré en fonction du temps la température d'un échantillon, ainsi que la différence de température entre un second échantillon et un produit témoin, constitué d'alumine  $\alpha$ .

L'appareil utilisé, réalisé au laboratoire, permet d'enregistrer simultanément les courbes d'analyse thermique directe et différentielle. Il est constitué d'un four vertical Eraly pouvant atteindre  $1200^\circ\text{C}$ . La température est pilotée à l'aide d'un régulateur Eurotherm 818 à seize pas de programme, associé à un thermocouple de type K (chromel – alumel). Les thermocouples de mesure sont raccordés à un enregistreur graphique Séfram type 8800. Le porte échantillon est représenté sur la Fig. 3.



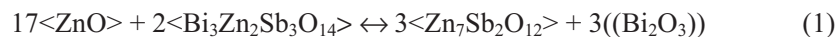
**Fig. 3** Porte échantillon d'analyses thermiques différentielle et directe

### Diffraction de rayons X

Les poudres d'oxydes obtenues sont analysées par diffraction de rayons X. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 piloté par ordinateur, en acquisition et en traitement de données. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie  $K_{\alpha}$  d'une anticathode en cuivre :  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha})=0,15406$  nm. Les diagrammes sont analysés à l'aide d'un logiciel informatique Diffrac At installé sur IBM PC.

### Réaction de frittage

En 1975, Wong [9] est le premier auteur à signaler au cours du frittage une réaction haute température faisant réagir une phase de type pyrochlore de formule  $\text{Bi}_2\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_6$ , formée in situ à partir des précurseurs ZnO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , avec le monoxyde de zinc en excès pour faire apparaître une phase de type spinelle de formule  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  et un liquide constitué principalement de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Quatre ans plus tard, Inada [10] propose la formule  $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ , cubique de paramètre  $a=1,045$  nm, et définit un intervalle de température de réaction avec ZnO allant de 950 à 1050°C [11].



Le monoxyde de zinc est le composé majoritaire de la microstructure, mais les phases de type pyrochlore, spinelle et l'oxyde de bismuth, bien que minoritaires, jouent un rôle primordial dans la constitution de la varistance et par conséquent sur ses caractéristiques électriques.

La phase pyrochlore (Py) a pour effet de retarder d'au moins 120°C l'apparition de l'oxyde de bismuth liquide au cours du cycle thermique de frittage. Le composé de formule  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  (Sp) retarde la densification en limitant la croissance des grains d'oxyde de zinc [12]. Il se forme au cours de la réaction (1) mais peut aussi être présent avant cette réaction, lorsque la proportion d'antimoine est élevée. L'oxyde de bismuth pur fond à 824°C et, en présence de monoxyde de zinc, il formerait un

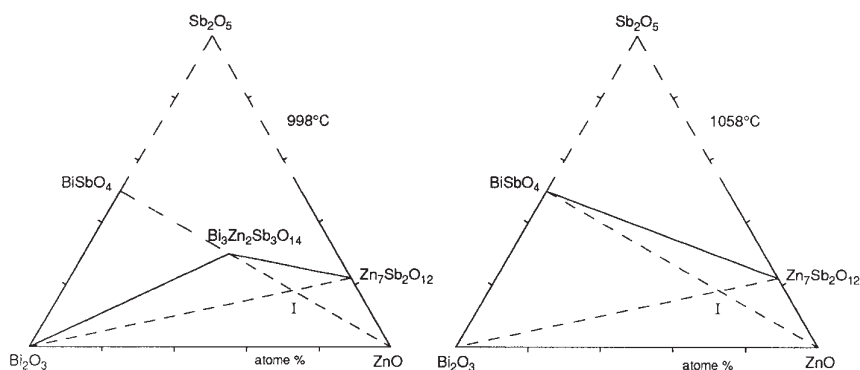


Fig. 4 Transformations transitoires du systèmes ternaire ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

eutectique à 740°C [13, 14]. Il intervient dans la diffusion des différents constituants au sein du matériau et sa présence favorise la croissance des grains de monoxyde de zinc [15].  $\text{BiSbO}_4$  (BS) est un composé défini du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$  mais cet oxyde mixte de bismuth et d'antimoine n'a jamais été signalé comme réactif intervenant dans la formation des varistances.

## Résultats expérimentaux

En vue de mieux comprendre les processus de formation de la microstructure, nous avons fait réagir les oxydes mixtes synthétisés par O.D.A.P. avec le monoxyde de zinc.

Dans les conditions de cette étude, les oxydes mixtes stables correspondants ne font intervenir que l'antimoine au degré d'oxydation +V et les phénomènes peuvent être décrits dans le diagramme ternaire  $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$  (Fig. 4).

### Réactivité de la phase pyrochlore

La réaction de frittage,  $17\text{ZnO} + 2\text{Py} \rightarrow 3\text{Sp} + 3\text{Bi}_2\text{O}_3$ , met en jeu quatre phases et la variance isobare du système est nulle. La réaction transitoire ne peut donc s'étendre sur un domaine de température comme le signale Inada [11], mais au contraire, dans les conditions d'équilibre, elle doit s'effectuer à une température définie.

Afin de déterminer la température de cette transformation invariante, nous avons mélangé de la phase pyrochlore synthétisée par O.D.A.P avec du monoxyde de zinc en proportions stoechiométriques. Ce mélange a été analysé par analyses thermiques directe (AT) et différentielle (ATD) à  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . Au cours de la montée en température, un palier (AT) et un pic endothermique (ATD) se manifestent à 998°C. Après refroidissement du mélange par trempe à l'air, l'analyse du diagramme de diffraction de rayons X (Fig. 5) montre que les composés attendus sont obtenus :  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ( $\beta$ ) orthorhombique et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ ). La présence de la raie la plus intense de la phase

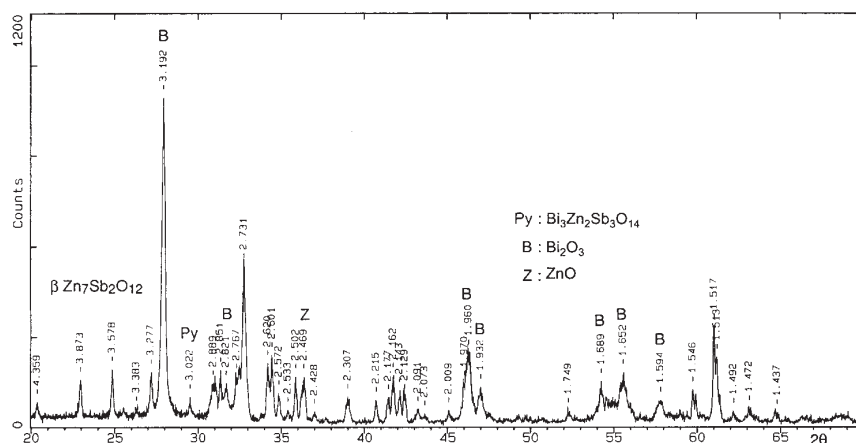
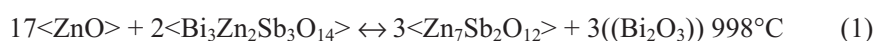


Fig. 5 Diagramme de diffraction de rayons X obtenu après réaction transitoire ( $d$  en Å)

pyrochlore et celle du monoxyde de zinc montre que la trempe à l'air n'est pas suffisamment efficace et qu'il est difficile, dans ces conditions, d'éviter totalement l'inversion de la réaction.

#### *Réactivité de la phase BiSbO<sub>4</sub>*

Dans le même esprit, l'oxyde mixte BiSbO<sub>4</sub> élaboré par O.D.A.P. a été mélangé à du monoxyde de zinc, et une étude identique par analyses thermiques directe et différentielle a été effectuée. Le même type de phénomène thermique est observé, mais à une température de 1058°C. La réaction a lieu à une température supérieure de 60°C par rapport à celle faisant intervenir la phase pyrochlore. Cela signifie d'une part qu'une activation thermique plus élevée est nécessaire pour enclencher cette réaction, et d'autre part que la phase pyrochlore n'est pas un intermédiaire réactionnel. Ces deux réactions sont donc indépendantes, selon :

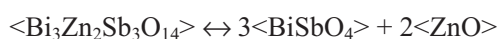


Dans les deux cas, la transformation invariante est observée de façon reproductible à l'échauffement et aucun autre phénomène thermique ne se manifeste.

#### *Interprétation des résultats*

Les compositions globales des deux mélanges soumis à l'analyse thermique sont identiques. Les deux réactions transitoires possèdent en effet le même invariant barycentrique I (Fig. 4), point d'intersection commun des diagonales des quadrilatères d'équilibre tétraphasé.

La Figure 6, qui représente la coupe isopléthique BiSbO<sub>4</sub>-ZnO, permet de suivre l'évolution, en fonction de la température, d'un mélange de composition I. Entre 998 et 1058°C le ΔG de la réaction (1) est négatif et celui de la réaction (2) est positif. Dans ce domaine, la phase pyrochlore est donc métastable ce qui implique l'existence d'un peritectoïde à une température, T<sub>p</sub> < 998°C.



Cette décomposition peritectoïde n'est pas observée expérimentalement et la phase pyrochlore métastable ne se dégrade pas à l'air atmosphérique avant 1280±10°C.

Les deux températures de transformation observées expliquent les résultats de la littérature, annonçant que la réaction de frittage s'effectue dans un domaine de température compris entre 950 et 1050°C [11]. En effet, au cours des traitements thermiques de chamottage, par mélanges d'oxydes simples dans l'approche traditionnelle, BiSbO<sub>4</sub> pourrait apparaître au détriment de la phase pyrochlore. Ces deux composés réagiraient localement à leurs températures respectives pour donner les mêmes phases Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, toutes deux étant présentes dans la microstructure finale.

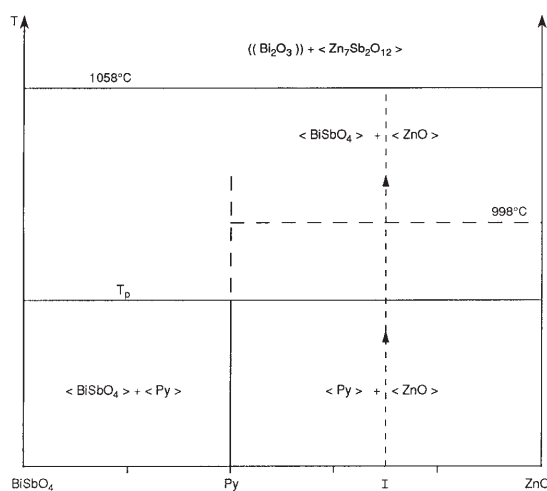


Fig. 6 Coupe isopléthique BiSbO<sub>4</sub>-ZnO

## Conclusion

Les oxydes mixtes purs Bi<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub> (Py) et BiSbO<sub>4</sub> (BS) ont été préparés par O.D.A.P. Ils se combinent l'un et l'autre à l'oxyde de zinc selon deux transformations transitoires pour donner la phase spinelle Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (Sp) et le sesquioxyde de bismuth liquide :



Ces réactions, qui se produisent dans le système ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, impliquent que la phase pyrochlore est métastable avant 998°C, mais sa décomposition péritectoïde n'est pas observée expérimentalement.

En fait, les deux oxydes mixtes étudiés sont très stables thermiquement et leurs présences simultanées dans les mélanges d'oxydes expliquent un étalement en température de la réaction de frittage signalée dans la littérature.

## Bibliographie

- 1 O. Bucher, Thèse de Doctorat, Université Lyon 1, France, 1992, no 272-92.
- 2 A. Marchand, O. Bucher, H. Delalu, G. Marichy et J. J. Counieux, Pub. FR 91.03550.
- 3 O. Bucher, J. J. Counieux, H. Delalu, A. Marchand, G. Marichy et J. Said, Pub. FR 92.08684.
- 4 A. Marchand, O. Bucher, H. Delalu, G. Marichy et J. J. Counieux, Pub. EU 92.420259.1.
- 5 A. Marchand, O. Bucher, H. Delalu, G. Marichy et J. J. Counieux, Pub. US 5, 322, 642.
- 6 N. Achard, Thèse de Doctorat, Université Lyon 1, France, 1996, no87-96.
- 7 A. Marchand, N. Achard, H. Delalu, G. Marichy et J. J. Counieux, Pub. FR. 94. 14888.

- 8 N. Achard, J. J. Counieux, G. Marichy et A. Marchand, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 425.
- 9 J. Wong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 357.
- 10 M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17 (1978) 1.
- 11 M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (1980) 409.
- 12 J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 2581.
- 13 G. M. Sofranov, V. N. Batog, T. V. Stepanyuk and P. M. Fedorov, *Zh. Neorg. Khim.*, 16 (1971) 863.
- 14 J. H. Hwang, T. Mason and V. P. Dravid, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 1499.
- 15 J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 213.