

Camille PERRIERE

2016

Étude de l'amélioration du frittage du dioxyde d'étain (SnO_2) grâce à l'utilisation d'adjuvants

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction | 4 |
| 1. Objectifs | 4 |
| 2. Techniques expérimentales et d'analyse | 5 |
| 2.1. Préparation des échantillons | 5 |
| 2.1.1. Mélange et broyage..... | 5 |
| 2.1.2. Humidification | 5 |
| 2.1.3. Pressage..... | 6 |
| 2.2. Détermination de la masse volumique apparente: | 7 |
| 2.3. Cuissons:..... | 8 |
| 2.4. Mesure de la résistance:..... | 8 |
| 2.5. Détermination des effets moyens de facteurs | 9 |
| 3. Expérimentation et résultats | 10 |
| 3.1. Dopage avec l'oxyde de bismuth:..... | 10 |
| 3.1.1. Composition ELB-01 :..... | 10 |
| a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs | 10 |
| b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson. | 12 |
| c. Étude de la résistance..... | 14 |
| 3.1.2. Composition ELB-02 :..... | 15 |
| a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs | 15 |
| b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson | 16 |
| 3.1.3. Composition ELB-03 :..... | 18 |
| a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs | 18 |
| b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson | 20 |
| 3.1.4. Conclusion sur l'effet du dopage par l'oxyde de bismuth sur le frittage :..... | 22 |
| 3.2. Dopage avec le dioxyde de cérium: | 23 |
| 3.2.1. Composition ELD-01 : | 23 |
| a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs. | 23 |

| | | |
|-------------------------|--|-----------|
| b. | Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson | 25 |
| c. | Étude de la résistance..... | 26 |
| 3.2.2. | Composition ELD-02 : | 26 |
| a. | Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs. | 26 |
| b. | Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson | 27 |
| 3.2.3. | Conclusion sur l'effet du dopage par l'oxyde de cérium sur le frittage :..... | 28 |
| 3.3. | Dopage avec carbonate de lithium: | 28 |
| 3.3.1. | Composition ELE-01 :..... | 29 |
| a. | Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs. | 29 |
| b. | Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson | 30 |
| c. | Étude de la résistance..... | 32 |
| 3.3.2. | Composition ELE-02 :..... | 32 |
| a. | Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs. | 33 |
| b. | Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson..... | 34 |
| 3.3.3. | Conclusion sur l'effet du dopage par le carbonate de lithium sur le frittage :..... | 36 |
| 3.4. | Conclusion sur les différentes masses volumiques apparentes en fonction des dopants : .. | 37 |
| Conclusion | | 38 |
| Remerciements | | 38 |
| Table des illustrations | | 39 |

Introduction

Le dioxyde d'étain (ou oxyde d'étain (IV)) a pour formule chimique SnO_2 . Il se trouve généralement sous la forme d'une poudre cristallisée blanche. Le dioxyde d'étain est un semi-conducteur: sa conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. La conductivité électrique d'un semi-conducteur peut être contrôlée par dopage en introduisant une petite quantité d'impureté dans le matériau afin de produire un excès ou un déficit d'électron. La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. SnO_2 est utilisé dans diverses applications telles que dans les électrodes de batterie, les photo-électrodes, les capteurs, les catalyseurs hétérogènes. Cependant des études ont révélés que l'aptitude au frittage du dioxyde d'étain seul est médiocre. Le frittage est l'opération effectuée en métallurgie des poudres pour réaliser par chauffage une agglomération des produits traités afin de leur donner une cohésion et une rigidité suffisante sans avoir recours à une fusion complète. Le frittage d'un matériau dépend de la nature chimique du matériau et peut donc être amélioré par additions de dopants.

Lors de ce projet, le dioxyde d'étain sera dopé avec différents dopants afin d'améliorer cette aptitude au frittage. Il sera dopé avec l'oxyde de bismuth, l'oxyde de cérium(IV) et avec du carbone de lithium. L'oxyde de bismuth (III) qui est présent sous la forme d'une poudre cristallisée jaune a pour formule chimique Bi_2O_3 . Ce composé est un polymorphe: il existe sous différentes structures cristallographiques. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est utilisé dans les piles à combustible du fait de sa bonne conductivité ionique. Son point de fusion est à 817°C et son point d'ébullition est à 1890°C . SnO_2 sera également dopé avec l'oxyde de cérium(IV). Sa formule chimique est CeO_2 . Ce composé est également retrouvé dans les piles à combustible. Son point de fusion se trouve à 3500°C . Son point d'ébullition se trouve à 2400°C . Pour finir, SnO_2 sera dopé avec du carbone de lithium, de formule chimique Li_2CO_3 . Comme les autres carbonates inorganiques, le carbonate de lithium est polymérique. Son point de fusion est à 723°C et son point d'ébullition à 1310°C . Ces dopants auront pour rôle d'améliorer le frittage de l'oxyde d'étain et de voir s'ils ont une influence sur la conductivité électrique du dioxyde d'étain.

1. Objectifs

L'objectif de cette étude est l'amélioration du frittage de l'oxyde d'étain par l'ajout de différents dopants. Le but de cette étude sera également de trouver le dopant et ses proportions, ainsi que les paramètres de frittage qui favoriseront au mieux la densification de SnO_2 . Dans un premier temps, la préparation des pastilles et la vérification de la répétabilité du processus utilisé pour la création des échantillons seront étudiés. L'étude de la masse volumique apparente et de l'humidité donneront ces informations. Après la cuisson, les résultats de la densité apparente et de la perte de masse seront étudiés. À l'aide de ces données, les effets moyens des différents facteurs seront calculés. L'analyse précédente permettra alors de déterminer les cycles de cuisson optimaux pour obtenir le meilleur frittage possible.

Diverses compositions seront réalisées afin de connaître les meilleurs dopants ainsi que leur concentration à introduire au sein de la composition chimique. Enfin une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) pourrait permettre d'explicitier et de mieux comprendre la microstructure étudiée.

2. Techniques expérimentales et d'analyse

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Mélange et broyage

Pour commencer, les différents composants sont pesés. Pour cela, une balance à quatre décimales est utilisée pour peser l'alcool polyvinylique (PVA) et une balance à deux décimales pour les autres composants ainsi que pour l'eau est utilisée.

Chaque composant est ensuite introduit dans une jarre. Cette jarre, contenant la composition et des billes d'alumine qui serviront de corps broyant, sera mise au broyeur planétaire pendant 1h à 260 tr/min. Le mélange est ensuite séché dans une étuve de laboratoire avec recirculation d'air à 110°C pendant 24 heures, en remuant le mélange fréquemment. Une fois sèche, la composition est broyée de manière manuelle et est tamisée à l'aide d'un tamis de 600µm.

2.1.2. Humidification

Procédé d'humidification :

La poudre est ensuite humidifiée à hauteur de 5%. Après que le mélange soit passé à l'étuve, l'humidité de la poudre est nulle. La quantité, notée A, d'eau à ajouter à la poudre afin que celle-ci atteigne 5% d'humidité se calcule grâce à l'équation suivante :

$$A = m \frac{1 + \frac{h_f}{100}}{1 + \frac{h_i}{100}} - m$$

Où m est la masse initiale de l'échantillon déterminée avec une précision de ±0.1g.

L'humidification est effectuée par pulvérisation d'eau sur toute la surface de la poudre en utilisant un humecteur (pistolet de pulvérisation). La poudre humide est gardée dans un sac plastique au moins 60 minutes afin qu'elle puisse s'homogénéiser. Pour favoriser cette homogénéisation une agitation énergique de l'échantillon est effectuée pendant environ 30 secondes. Cette agitation est effectuée avant et après les 60 minutes de repos.

Une fois que la poudre est préparée, le calcul de son humidité, h_i , est effectué à l'aide d'une balance à infrarouges.

Si l'humidité est d'environ 5%, la poudre peut être utilisée pour être pressée. Dans le cas où elle est très inférieure à 5 %, elle doit être humidifiée de nouveau. Si elle est très supérieure à 5% elle doit être séchée.

Procédé de séchage :

La quantité d'eau à éliminer se calcule en utilisant l'équation suivante :

$$A = m - m \frac{1 + \frac{h_f}{100}}{1 + \frac{h_i}{100}}$$

Le séchage se fera à l'air libre, en remuant l'échantillon à l'aide d'une cuillère. Une fois la poudre séchée, le procédé à réaliser est le même que pour l'humidification.

Ensuite, une vérification pour que la poudre ait l'humidité souhaitée est faite. Si ce n'est pas le cas, une nouvelle humidification ou un séchage est effectué. L'eau qui doit être ajoutée ou être éliminée se calculera de nouveau grâce aux équations précédentes.



Figure 1 : Balance infrarouge

2.1.3. Pressage

Le pressage est effectué grâce à une presse manuelle (Robima S.A). La pression utilisée est de 250 kg/cm² au niveau de la poudre. On calcule la pression au niveau de la presse avec la formule suivante :

$$P_{\text{presse}} = P_{\text{poudre}} \frac{D_{\text{pistonpoudre}}^2}{D_{\text{pistonpresse}}^2}$$

Le moule doit être nettoyé après chaque utilisation avec de l'acétone. La poudre (4g) est introduite dans ce moule et trois pressages sont nécessaires pour chaque échantillon. La troisième fois, il faut maintenir la pression pendant 3 secondes. Les échantillons sont alors obtenus sous forme de pastille cylindrique d'une épaisseur d'environ 5 mm.

Finalement, l'échantillon pressé est démoulé et pesé afin d'obtenir la masse humide des échantillons.



Figure 2 : Moule utilisé pour le pressage



Figure 3 : Presse manuelle

Les échantillons sont ensuite placés à l'étuve pendant plusieurs heures et sont de nouveau pesés afin d'obtenir leur masse sèche.

2.2. Détermination de la masse volumique apparente:

Afin de déterminer la valeur de la masse volumique apparente, le mercure liquide est utilisé. En raison de sa forte toxicité, le port de gants est obligatoire. Les manipulations doivent être effectuées sous une hotte qui doit être activée aussi bien pendant le déroulement de la manipulation que lors du nettoyage du mercure. En effet, le mercure a des effets néfastes sur la santé humaine : ses effets toxiques peuvent causer des dommages au cerveau, aux reins et aux poumons. Le mercure est également dangereux pour l'environnement. C'est pourquoi la gestion des déchets est importante : les déchets générés par le nettoyage du mercure sont placés dans un récipient prévu à cet effet.

Mercure

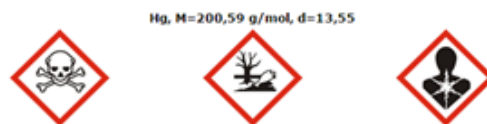


Figure 4 : Pictogramme d'information sur le mercure

La détermination de la masse volumique apparente d'un échantillon est effectuée de la manière suivante :

Le récipient contenant le mercure est placé sur une balance fixe de précision $1 = \pm 0,004\text{g}$ ($K = 2$). Le système d'immersion se déplace verticalement jusqu'à ce que le pointeur soit en contact avec la surface du mercure. La balance est alors tarée. Puis le système d'immersion est relevé et l'échantillon, qui doit être à la température ambiante, est déposé dans le récipient sans toucher les bords de celui-ci. L'échantillon est alors plongé dans le mercure à l'aide du système d'immersion jusqu'à ce que le pointeur de celui-ci touche la surface du mercure. La valeur inscrite sur la balance est alors relevée.



Figure 5 : Balance et système d'immersion des échantillons dans le mercure

Une fois le test terminé, le mercure doit être nettoyé par décantation.

Les échantillons doivent alors être placés dans l'étuve située dans le laboratoire où est manipulé le mercure pendant plusieurs heures. Cette étape permet l'évaporation du mercure et donc la manipulation des pastilles sans risques.

La masse volumique apparente des échantillons est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{ap} = W_1 * d_{Hg} / W_2$$

Avec

D_{ap} = masse volumique apparente (g/cm^3)

W_1 = masse de l'échantillon (g)

W_2 = masse de l'échantillon immergé dans le mercure (g)

d_{Hg} = masse volumique du mercure = $13,53 \text{ g}/\text{cm}^3$

Les pastilles, qui ont été mise à l'étuve, sont pesées à l'aide d'une balance à 4 décimales.

2.3. Cuissons:

Afin d'éviter la contamination des fours lors des cuissons, les échantillons sont déposés sur un support réfractaire. Pour certains matériaux, ce matériau réfractaire est protégé à l'aide d'une couche de poudre : la cuisson des échantillons contenant de l'oxyde d'étain (SnO_2) est effectuée avec un matériau réfractaire recouvert d'une fine couche de SnO_2 . De plus, les cuissons d'échantillons de différentes compositions sont effectuées séparément afin d'éviter leur contamination par les vapeurs.

Les cuissons ont été effectuées dans le four HC5 (figure 6). Les échantillons (qui sont totalement secs) sont soumis à un cycle de cuisson qui dépend du type de matériau et du produit final que l'on souhaite obtenir. Les cycles de cuissons réalisés par le four HC5 ont été programmés de manière manuelle.

Il est impératif d'utiliser des gants résistant à la chaleur afin de sortir les échantillons du four.



Figure 6 : Four HC5

Ensuite, la mesure de la masse des échantillons cuits est effectuée à l'aide d'une balance à quatre décimales. Pour réaliser cette mesure, les échantillons (encore chauds) sont déposés sur un matériel réfractaire afin de ne pas endommager la balance.

2.4. Mesure de la résistance:

Un dispositif a été créé afin de réaliser la mesure des résistances des échantillons. Il est composé d'un multimètre, d'un système de maintien de l'échantillon et de câbles, comme présenté ci-dessous :



Figure 7 : Dispositif de mesure des résistances

Pour chaque échantillon, dix mesures de résistances ont été effectuées afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Une moyenne des dix mesures est ensuite réalisée.

Finalement, les techniques expérimentales décrites ci-dessus permettent l'obtention de la masse humide, sèche et cuite des échantillons, ainsi que l'obtention de la résistance des échantillons. Ces valeurs permettront par la suite de calculer l'humidité des échantillons en cru, ainsi que la masse volumique des échantillons en cru.

2.5. Détermination des effets moyens de facteurs

Afin d'étudier l'influence des paramètres de cuisson sur le frittage, la méthode de détermination des effets moyens de facteurs a été réalisée. Les facteurs sont au nombre de trois (la température, la vitesse de montée en température et la durée du palier de cuisson) et disposent chacun de deux combinaisons possibles. Ces paramètres sont codés de la façon suivante :

Tableau 1 : codage des effets moyens des facteurs

| Vitesse de montée en température (°C/min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | Code | | |
|---|-----------|---------------------|---|-----------|---------------------|
| | | | Vitesse de montée en température (°C/min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) |
| | | | x1 | x2 | x3 |
| 5 | 1100 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 5 | 1100 | 4 | -1 | -1 | 1 |
| 5 | 1300 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 5 | 1300 | 4 | -1 | 1 | 1 |
| 15 | 1100 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 15 | 1100 | 4 | 1 | -1 | 1 |
| 15 | 1300 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 15 | 1300 | 4 | 1 | 1 | 1 |

Les valeurs de la montée en température (5; 15 °C/min) de la température maximale (1100; 1300 °C) et du temps de palier (1; 4 heures) sont assimilées au code (-1; 1).

Afin de connaître les valeurs des effets principaux, le calcul suivant a été réalisé :

$$\text{Efecto}_i = 0,25 * \text{SUMMEPROD}(x_i; y_i) \quad \text{Equation 1}$$

Où: X_i : est la valeur de l'effet à la ligne i.

Y_i : est la valeur de la différence de densité à la ligne i.

Par la suite, des colonnes supplémentaires sont ajoutées pour obtenir les interactions entre les effets moyens des facteurs. Ces colonnes sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : codage des effets moyens des facteurs

| Code | | | x12 | x13 | x23 | x123 |
|---|-----------|---------------------|-----|-----|-----|------|
| Vitesse de montée en température (°C/min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | | | | |
| x1 | x2 | x3 | | | | |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Dans cette table, x_{12} représente l'interaction entre l'effet principal 1 de la montée en température et l'effet principal 2 de la température maximale. Chaque valeur de x_{12} est le résultat du produit entre x_1 et x_2 .

Les interactions entre les effets se calculent par la même méthode que le calcul des effets principaux en utilisant la colonne correspondante à chaque interaction.

Ainsi, cette méthode présente les résultats des différents effets moyens des facteurs et, par conséquent, l'influence de chacun des effets sur le résultat final.

3. Expérimentation et résultats

3.1. Dopage avec l'oxyde de bismuth:

En premier lieu, l'effet de l'oxyde de bismuth sur le frittage de SnO_2 a été testé. Pour cela trois compositions ont été proposées (Tableau 1). Les composés présents sont le dioxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), l'alcool polyvinylique (PVA) et l'eau. Les proportions en dioxyde d'étain et en oxyde de bismuth sont différentes suivant les compositions.

Tableau 3 : Compositions des mélanges à base de bismuth et d'oxyde d'étain

| | | ELB-01 | ELB-02 | ELB-03 |
|-------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| | | (g) | (g) | (g) |
| SnO_2 | Quimialmel | 193,9 | 188,1 | 190,9 |
| Bi_2O_3 | Fluka | 6,1 | 11,9 | 91 |
| PVA | Mowiol 4-88 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| H_2O | | 200 | 250 | 250 |

3.1.1. Composition ELB-01 :

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs

Après la mise en forme des échantillons par pressage uniaxial, les masses humides et sèches des échantillons ont été mesurées. Leur humidité peut donc être déterminée grâce à l'équation suivante :

$$\% \text{humidité} = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} \cdot 100$$

La masse volumique apparente des échantillons en sec ($d_{\text{apparente},c}$) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), est calculée grâce à l'équation suivante:

$$d_{\text{apparente},c} = \frac{m_{\text{sèche}}}{\text{masse de mercure déplacé}} \cdot 13,53$$

Les valeurs de masse volumique apparente des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été reportées dans la figure 1.

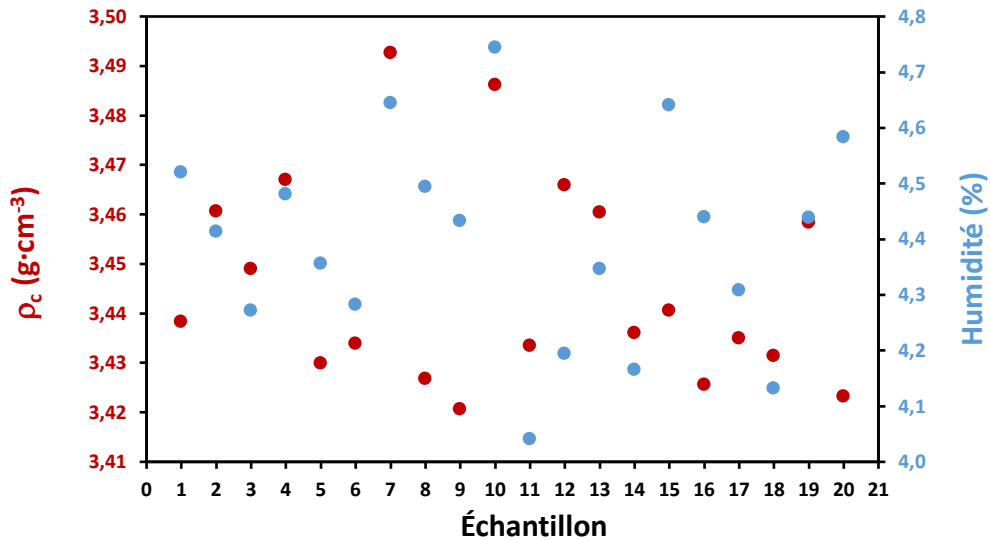


Figure 8 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELB-01.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,42 g/cm³ et 3,49 g/cm³. Les humidités sont comprises entre 4,04 % et 4,74%. La distribution des valeurs présente un caractère aléatoire. La distribution de ces valeurs apparaît comme être homogène et aucune de ces valeurs ne semble être aberrante. Les différences observables entre les différents échantillons sont dues à l'opérateur et à la méthode de mise en forme: le pressage manuel.

La masse volumique apparente moyenne en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculée. Ces valeurs ont permis le calcul de fréquences en fonction des écarts de la moyenne aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec (Figure 2).

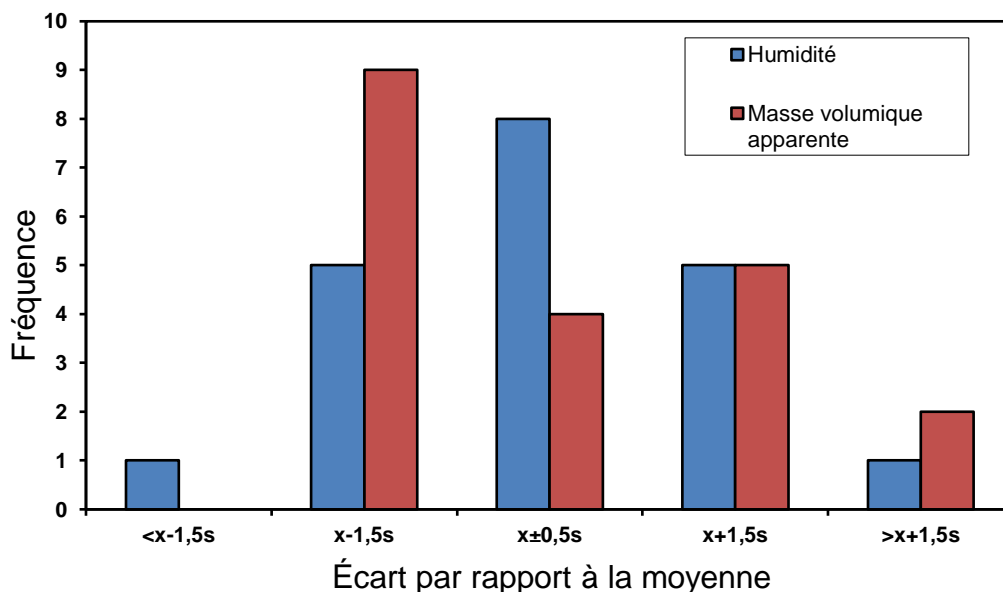


Figure 9 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELB-01

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre un résultat homogène. En effet, peu de valeurs sont situées au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$ (s est l'écart type de mesure).

Grâce à l'analyse de la distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette ainsi que celle du graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons, nous pouvons dire que le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable, elle permet d'obtenir des échantillons ayant des caractéristiques qui se ressemblent.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson.

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire. Chaque cycle de cuisson a été effectué par deux échantillons. Les échantillons sont choisis de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 2 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELB-01.

Tableau 4 : Cycles de cuissons des échantillons ELB-01 :

| | Vitesse de montée en température (°C /min) | Tmax (°C) | Durée du palier(h) | ELB-01 | |
|----------|--|-----------|--------------------|--------|------|
| Cycle 01 | 5 | 1300 | 4 | 1-1 | 1-14 |
| Cycle 02 | 15 | 1100 | 4 | 1-3 | 1-17 |
| Cycle 03 | 5 | 1100 | 4 | 1-20 | 1-15 |
| Cycle 04 | 5 | 1300 | 1 | 1-16 | 1-9 |
| Cycle 05 | 15 | 1100 | 1 | 1-8 | 1-19 |
| Cycle 06 | 15 | 1300 | 4 | 1-5 | 1-13 |
| Cycle 07 | 5 | 1100 | 1 | 1-18 | 1-2 |
| Cycle 08 | 15 | 1300 | 1 | 1-11 | 1-12 |

Après la cuisson, la masse cuite des échantillons est mesurée et la masse volumique apparente cuite est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit permet d'évaluer la densification. Ainsi le tableau 5 montre que le cycle de cuisson : 1300-15-4 est celui où la différence de masse volumique apparente est la plus grande donc où la densification est la plus grande.

Tableau 5 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-01 suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Durée du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ⁻³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,46 | 3,47 | 0,01 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,43 | 3,45 | 0,02 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,44 | 3,48 | 0,04 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,42 | 3,45 | 0,03 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,43 | 3,46 | 0,03 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,46 | 3,50 | 0,04 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,45 | 3,48 | 0,03 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,43 | 3,49 | 0,06 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,42 | 4,67 | 1,25 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,43 | 4,68 | 1,25 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,44 | 4,70 | 1,26 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,44 | 4,67 | 1,23 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,43 | 4,96 | 1,53 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,47 | 4,98 | 1,51 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,43 | 5,07 | 1,64 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,46 | 5,11 | 1,65 |

Donc le tableau 5 révèle des différences de masse volumique plus importante pour une température de cuisson de 1300°C. Afin de déterminer les paramètres de cuissons influençant le plus la densification, une étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a été effectuée (Tableau 6). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique. La vitesse de montée en température a un effet plus faible.

Tableau 6 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-01

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|------|------|------|-------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 1,3825 | 0,175 | 0,0375 | 0,09 | 0,16 | 0,03 | 0,035 |

Afin d'illustrer ce résultat, le graphique représentant les effets de chaque paramètre du cycle de cuisson sur différence de masse volumique apparente a été réalisé. (Figure 3)

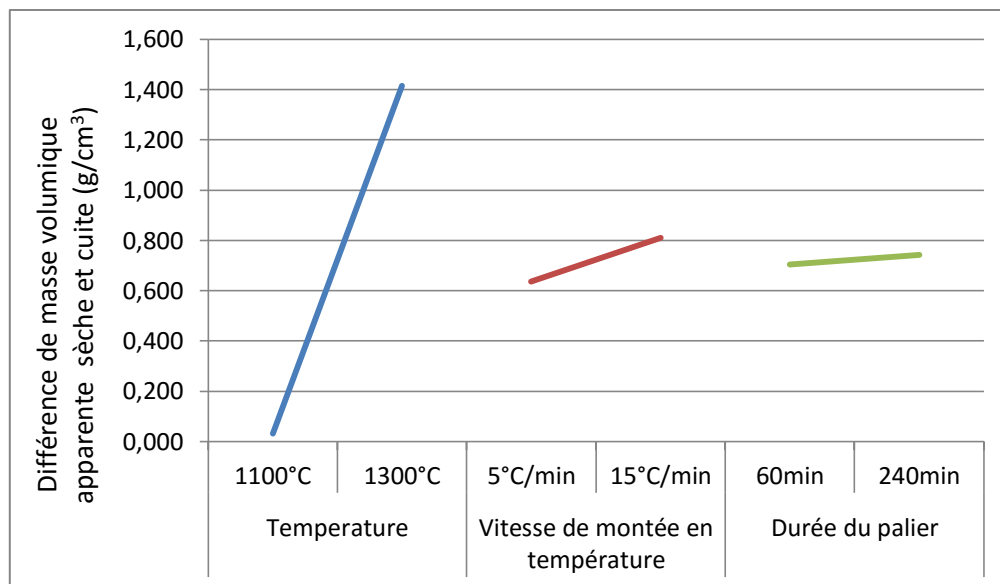


Figure 10 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-01

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la différence de densité apparente. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de chauffe et une durée du palier de température plus importantes.

Afin de compléter l'étude du frittage, les pertes de masse entre les échantillons crus secs et les échantillons cuits ont été calculées. L'effet des paramètres de cuisson sur la perte de masse des échantillons cuits a ensuite été étudié. À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la perte de masse avant et après cuisson de nos pastilles.

Tableau 7 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELB-01 après cuisson

| Type d'effet | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|-------|--------|--------|
| | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 2,741 | -0,473 | 1,085 | -0,502 | 0,727 | -0,388 | -0,375 |

Cette étude montre que le paramètre ayant le plus grand effet sur la perte de masse est la température. La durée du palier a également un effet important sur la perte de masse. Donc plus on augmente la température et la durée du palier, plus la perte de masse est importante.

c. Étude de la résistance

La valeur de la résistance pour chacun des échantillons de composition ELB-01 a été relevée (suivant la méthode mesure de la résistance). Les valeurs étant toutes supérieures à 50MΩ, nous pouvons conclure que les échantillons ne sont pas conducteurs.

3.1.2. Composition ELB-02 :

La composition ELB-02 diffère de la ELB-01 de par ses proportions en bismuth et en dioxyde d'étain. La composition ELB-02 est réalisée avec une quantité de bismuth supérieure à celle de la ELB-01. De plus, la quantité d'eau a également été augmentée car la première composition apparaissait trop compacte.

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs

Les valeurs de masse volumique apparente des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été reporté dans la figure 11.

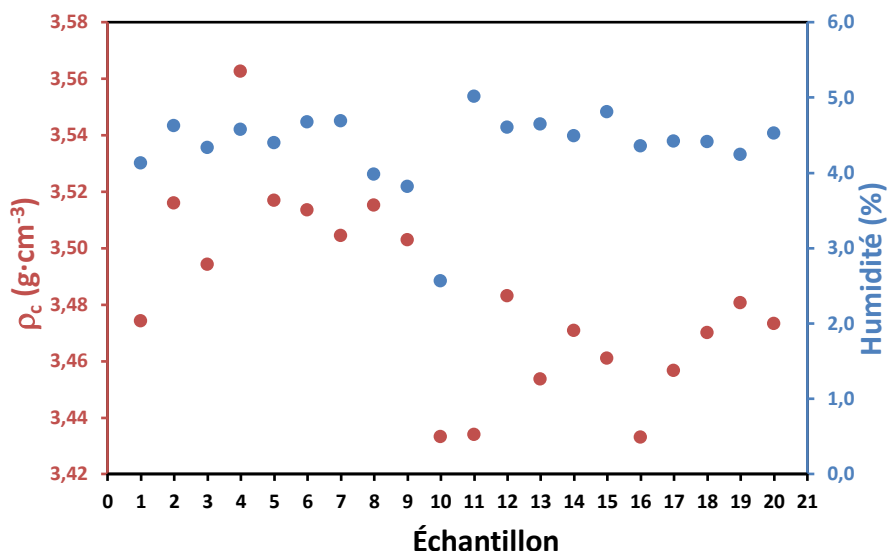


Figure 11– Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELB-02.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,43g/cm³ et 3,56g/cm³. La distribution des valeurs présente un caractère aléatoire cependant les masses volumiques des échantillons n°10 et plus sont plus faibles que les 10 premiers échantillons, cela étant probablement dû à la force appliquée par l'opérateur lors du pressage (fatigue). Les humidités sont comprises entre 2,56 % et 4,81 %. La distribution de ces valeurs apparaît comme homogène et aucune de ces valeurs ne paraît être aberrante.

La masse volumique apparente moyenne en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculée, ainsi que les fréquences en fonction des écarts de la moyenne (Figure 12).

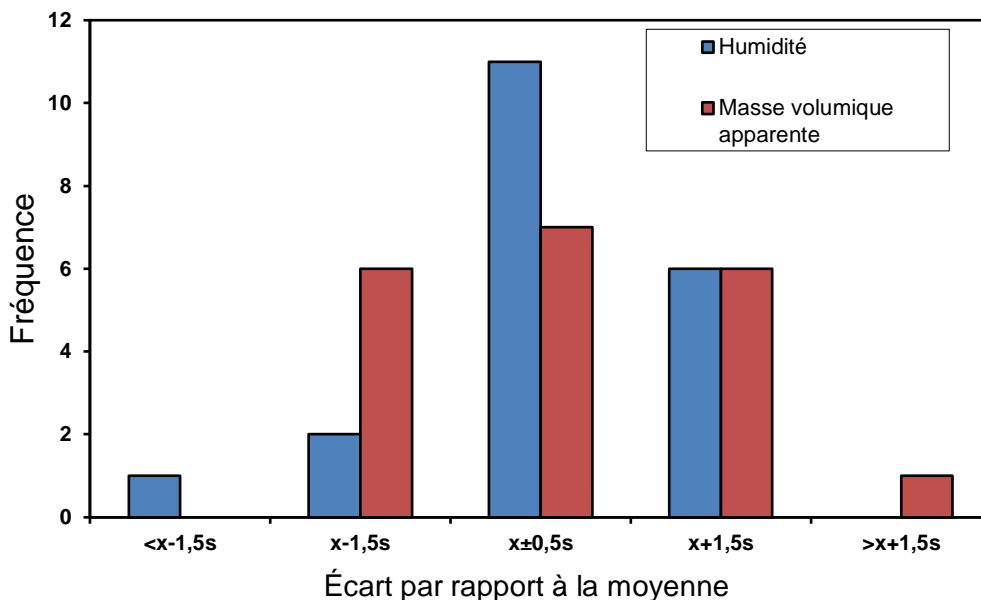


Figure 12– Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELB-02

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre également un résultat homogène pour cette composition. En effet, peu ou pas de valeurs sont situées au-delà de $x\pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x\pm 0,5s$.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Le tableau 8 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELB-02.

Tableau 8 : Cycles de cuissons des échantillons ELB-02 :

| | Vitesse de montée en température (°C/min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELB-02 | |
|----------|---|-----------|---------------------|--------|------|
| Ciclo 01 | 5 | 1300 | 4 | 2-1 | 2-14 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 4 | 2-16 | 2-19 |
| Ciclo 03 | 5 | 1100 | 4 | 2-10 | 2-12 |
| Ciclo 04 | 5 | 1300 | 1 | 2-11 | 2-3 |
| Ciclo 05 | 15 | 1100 | 1 | 2-13 | 2-9 |
| Ciclo 06 | 15 | 1300 | 4 | 2-17 | 2-7 |
| Ciclo 07 | 5 | 1100 | 1 | 2-15 | 2-6 |
| Ciclo 08 | 15 | 1300 | 1 | 2-18 | 2-8 |

La masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente cuite est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit permet d'évaluer l'efficacité du frittage.

Tableau 9 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-02 suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Durée du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,513 | 3,555 | 0,041 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,461 | 3,499 | 0,038 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,433 | 3,491 | 0,058 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,483 | 3,528 | 0,045 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,503 | 3,573 | 0,070 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,454 | 3,521 | 0,067 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,433 | 3,500 | 0,067 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,481 | 3,545 | 0,064 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,494 | 4,662 | 1,168 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,434 | 4,563 | 1,129 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,474 | 4,637 | 1,163 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,471 | 4,601 | 1,131 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,515 | 4,850 | 1,335 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,470 | 4,798 | 1,328 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,504 | 4,987 | 1,482 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,457 | 4,919 | 1,462 |

Ainsi le tableau 9 montre que le cycle de cuisson : 1300-15-4 est celui où le frittage est le plus efficace.

L'étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a ensuite été effectuée (Tableau 10 et figure 13). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique. La vitesse de montée en température a également un effet significatif sur la différence de masse volumique.

Tableau 10 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-02

| | Tmax(°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|----------|---|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Efecto | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Efectos media | 1,219 | 0,138 | 0,037 | 0,116 | 0,033 | 0,032 | 0,039 |

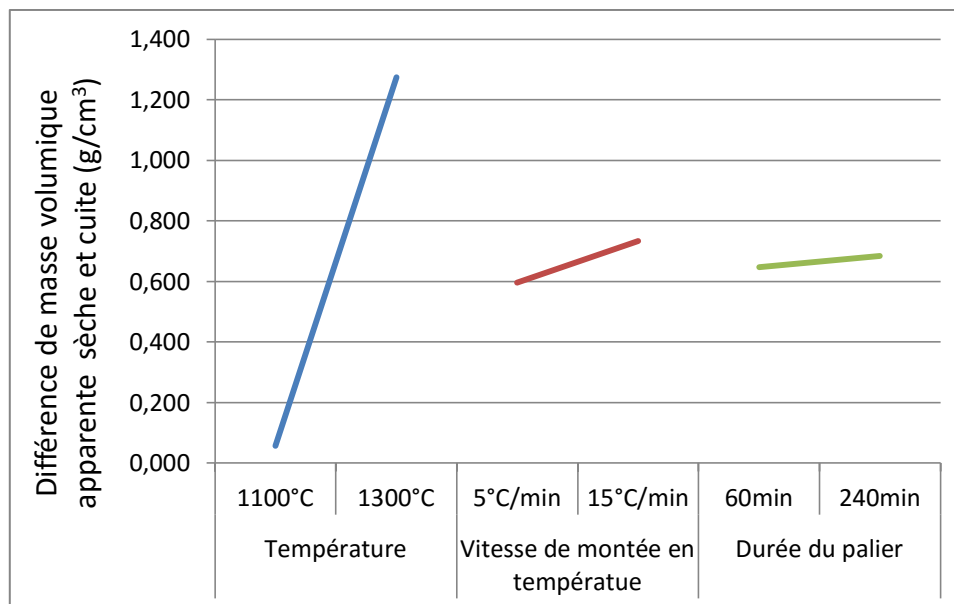


Figure 13 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-02

Donc la température est le paramètre ayant le plus grand effet sur la différence de densité des échantillons crus et cuits. La densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et une durée du palier de température plus importantes.

Les pertes de masse entre les échantillons crus secs et les échantillons cuits ont été calculées. L'effet des paramètres de cuisson sur la perte de masse des échantillons cuits a ensuite été étudié dans le tableau 11.

Tableau 11 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELB-02 après cuisson

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|-------|--------|--------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 3,805 | -0,163 | 1,371 | -0,216 | 0,978 | -0,048 | -0,135 |

Cette étude montre que la température, la durée du palier ont un effet très important sur la perte de masse. La vitesse de montée en température a également un effet significatif. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés pour les échantillons ELB-01. La perte de masse est donc plus importante pour un cycle de cuisson : 1300°C - 5°C /min - 4h.

3.1.3. Composition ELB-03 :

La composition ELB-03 est une composition avec des proportions intermédiaires à celle de ELB-01 et ELB-02.

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs

Les valeurs de masse volumique apparente des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été reportés dans la figure 14.

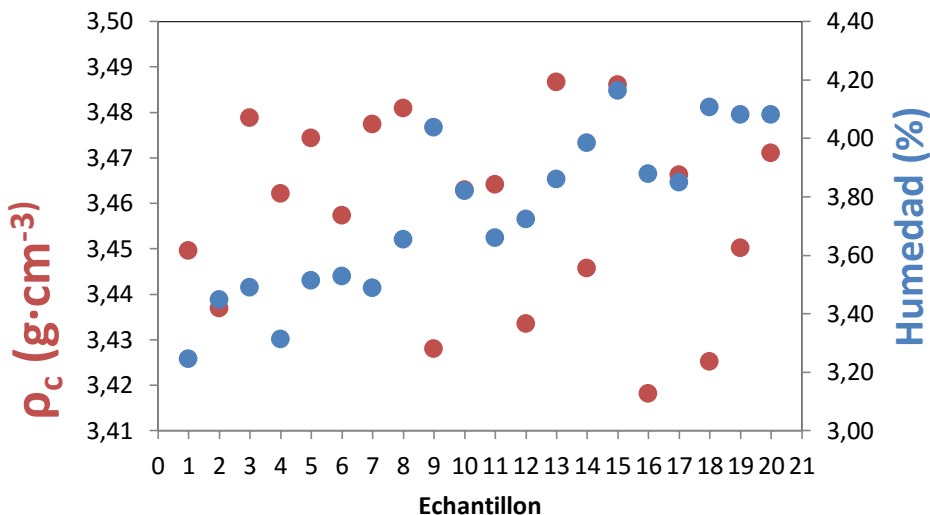


Figure 14 – Distribution de la densité apparente en sec et de l’humidité de chaque éprouvette de composition ELB-03.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,42g/cm³ et 3,49g/cm³. La distribution des valeurs de masses volumiques présente un caractère aléatoire. La distribution de ces valeurs apparaît être homogène et aucune de ces valeurs ne paraît être aberrante. Les humidités sont comprises entre 3,31 % et 4,16%. Les valeurs d’humidité augmentent progressivement. Cela peut être dû à l’opérateur lors du pressage.

La masse volumique apparente moyenne en sec et l’humidité moyenne ont ensuite été calculée, ainsi que les fréquences en fonction des écarts de la moyenne (Figure 15).

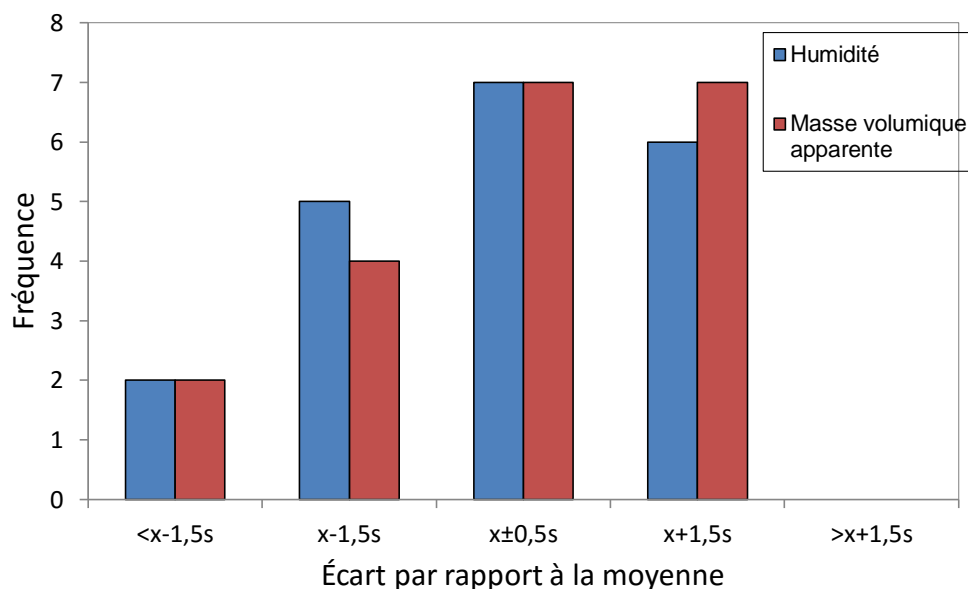


Figure 15 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons ELB-03.

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre également un résultat homogène pour cette composition. En effet, peu ou pas de valeurs sont situées au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$ est présente.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Le tableau reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELB-03.

Tableau 12: Cycles de cuissons des échantillons ELB-03 :

| | Vitesse de montée en température (°C/min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELB-03 | |
|----------|---|-----------|---------------------|--------|------|
| Ciclo 01 | 5 | 1300 | 4 | 3-12 | 3-11 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 4 | 3-2 | 3-17 |
| Ciclo 03 | 5 | 1100 | 4 | 3-14 | 3-20 |
| Ciclo 04 | 5 | 1300 | 1 | 3-1 | 3-5 |
| Ciclo 05 | 15 | 1100 | 1 | 3-19 | 3-7 |
| Ciclo 06 | 15 | 1300 | 4 | 3-6 | 3-3 |
| Ciclo 07 | 5 | 1100 | 1 | 3-4 | 3-8 |
| Ciclo 08 | 15 | 1300 | 1 | 3-10 | 3-15 |

La masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente cuite est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit permet d'évaluer l'efficacité du frittage.

Tableau 13: Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-03 suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Durée du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,46 | 3,50 | 0,04 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,48 | 3,53 | 0,05 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,45 | 3,50 | 0,05 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,47 | 3,52 | 0,05 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,48 | 3,54 | 0,06 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,45 | 3,52 | 0,07 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,44 | 3,51 | 0,07 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,47 | 3,54 | 0,07 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,45 | 4,83 | 1,38 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,47 | 4,81 | 1,34 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,46 | 4,67 | 1,21 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,43 | 4,56 | 1,13 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,49 | 5,03 | 1,54 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,46 | 5,01 | 1,55 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,48 | 5,14 | 1,66 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,46 | 5,12 | 1,66 |

Le tableau révèle des différences de masse volumique plus importante pour une température de cuisson de 1300°C. Afin déterminer les paramètres de cuissons influençant le plus la densification,

une étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a été effectuée (Tableau 14). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique. La vitesse de montée en température et la permanence ont un effet plus faible.

Tableau 14 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-03.

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|-------|--------|-------|-------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 1,375 | 0,180 | -0,015 | 0,160 | -0,023 | 0,077 | 0,077 |

Pour compléter la recherche, le graphique représentant les effets de chaque paramètre du cycle de cuisson sur différence de masse volumique apparente a été réalisé (Figure 16).

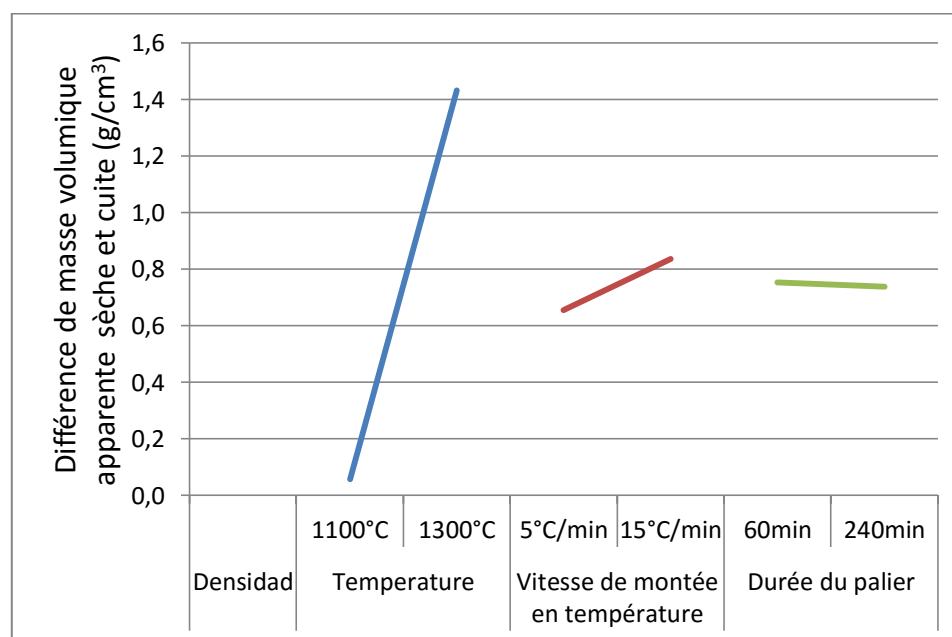


Figure 16 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-03

Donc la température est le paramètre ayant l'effet plus grand la différence de densité des échantillons crus et cuits.

Les pertes de masse entre les échantillons crus secs et les échantillons cuits ont été calculées. L'effet des paramètres de cuisson sur la perte de masse des échantillons cuits a ensuite été étudié dans le tableau 15.

Tableau 15 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELB-03 après cuisson

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|---------|--------|--------|--------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 3,2333 | 0,1043 | 1,0022 | -0,0863 | 0,7697 | 0,0878 | 0,0946 |

Cette étude montre que la température, la vitesse de montée en température et le palier ont tous un effet. Pour ces échantillons la perte de masse sera la plus grande pour une température maximale, une vitesse de montée en température la plus grande et une durée du palier de cuisson le plus long.

3.1.4. Conclusion sur l'effet du dopage par l'oxyde de bismuth sur le frittage :

Dans chacune des compositions ELB, la teneur en Bi_2O_3 est différente avec la plus faible teneur pour ELB 01, la plus forte pour ELB -02 et la composition ELB-03 possède une teneur en Bi_2O_3 intermédiaire aux deux autres compositions.

Les répartitions des valeurs d'humidité et de masse volumique apparente des échantillons secs avant cuisson sont acceptables. En effet, la distribution des valeurs des échantillons pour ces deux paramètres présente un caractère aléatoire et les valeurs sont comprises dans un intervalle de valeur proche de la moyenne des valeurs. Ainsi la méthode de préparation des échantillons est valide.

Les variations des paramètres des cycles de cuisson influence la densification, le tracé des effets moyens a révélé que la température semble être un effet dominant, la vitesse de montée en température et la durée du palier ont également un effet sur la densification. Pour une température maximale de 1300°C , une vitesse de montée en température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de palier de 240 minutes, la différence de masse volumique apparente semble être la plus grande.

Afin de comparer l'effet des proportions en bismuth sur le frittage, le graphique 17 a été tracé. Celui-ci montre que l'ajout de bismuth augmente la densification mais qu'un ajout trop élevé de bismuth a un effet inverse : la composition 2 comportant 11,9g de bismuth possède une différence de masse volumique apparente plus faible que les échantillons comportant 6,1g et 9,1g de bismuth. Ainsi parmi les trois compositions étudiées, les échantillons de composition ELB-03 sont ceux ayant une densification la plus grande.

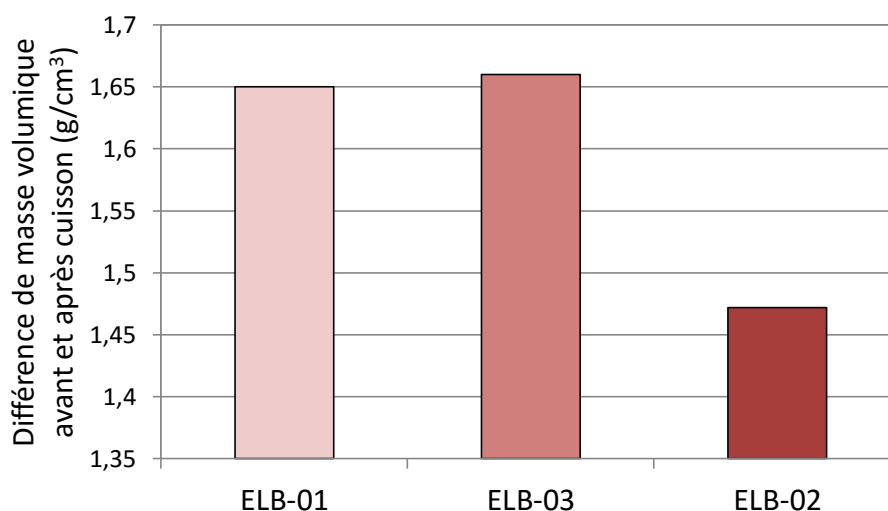


Figure 17 : Différence de masse volumique apparente avant et après cuisson des échantillons ELB-01, ELB-02 et ELB-03 cuits à une température maximale de 1300°C , une vitesse de montée en température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ et un temps de palier de 240 minutes

De plus lors de l'ajout de bismuth, on observe une perte de masse après cuisson plus grande (figure 18). En effet, le bismuth étant un élément volatil, la perte de masse est due essentiellement à l'évaporation du bismuth présent dans les échantillons. L'autre partie de la perte de masse est due à l'évaporation du PVA. L'étude des effets moyens a révélé que la température et la durée du palier

avaient un effet important sur la perte de masse des échantillons. En effet, augmenter la température de cuisson et la durée du palier de température maximale augmente la perte de masse.

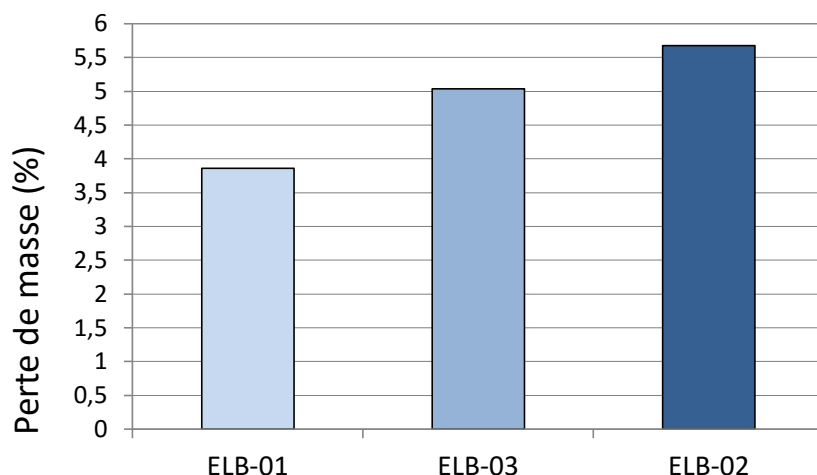


Figure 18 : Perte de masse des échantillons ELB-01, ELB-02 et ELB-03 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes

3.2. Dopage avec le dioxyde de cérium:

L'effet du dioxyde de cérium (CeO_2) sur le frittage de SnO_2 a ensuite été étudié. Pour cela deux compositions ont été proposées (Tableau 16). Les composés présents sont le l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de cérium (CeO_2), l'alcool polyvinylique (PVA) et l'eau. Les proportions en oxyde d'étain et en dioxyde de cérium sont différentes suivant les compositions.

Tableau 16: Compositions des mélanges à base de dioxyde de cérium et d'oxyde d'étain

| | | ELD-01 | ELD-02 |
|---------|-------------|--------|--------|
| | | (g) | (g) |
| SnO_2 | Quimialmel | 197,72 | 195,44 |
| CeO_2 | panreac | 2,28 | 4,56 |
| PVA | Mowiol 4-88 | 1,6 | 1,6 |
| H_2O | | 250 | 250 |

3.2.1. Composition ELD-01 :

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs.

De la même manière que pour les échantillons de composition ELB, les masses humides et sèches des échantillons mis en forme (par pressage uniaxial) ont été mesurées. Les valeurs des masses volumiques apparentes des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été calculées et reportées dans la figure 19.

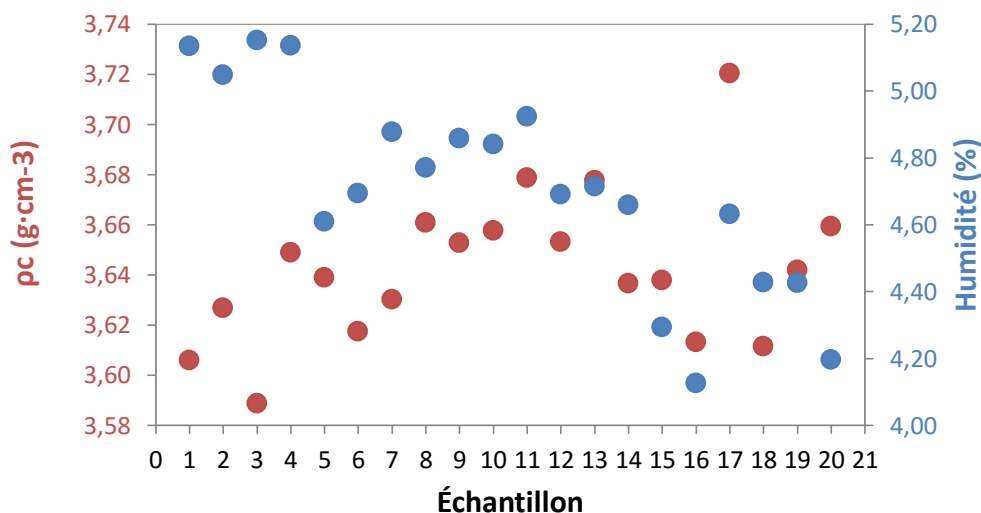


Figure 19 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELD-01.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,59g/cm³ et 3,72 g/cm³. La distribution des valeurs présente un caractère aléatoire. La distribution de ces valeurs apparaît être homogène, l'échantillon 17 présente cependant une valeur de masse volumique supérieure aux autres. Les humidités sont comprises entre 4,13% et 5,14%. Les pourcentages d'humidité décroissent légèrement aux fils des échantillons. Cette décroissance peut être due à l'opérateur et à la répétabilité de la méthode de mise en forme : le pressage manuel.

Les masses volumiques apparentes moyennes en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculée. Ces valeurs ont permis le calcul de fréquences en fonction des écarts de la moyenne aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec (Figure 20).

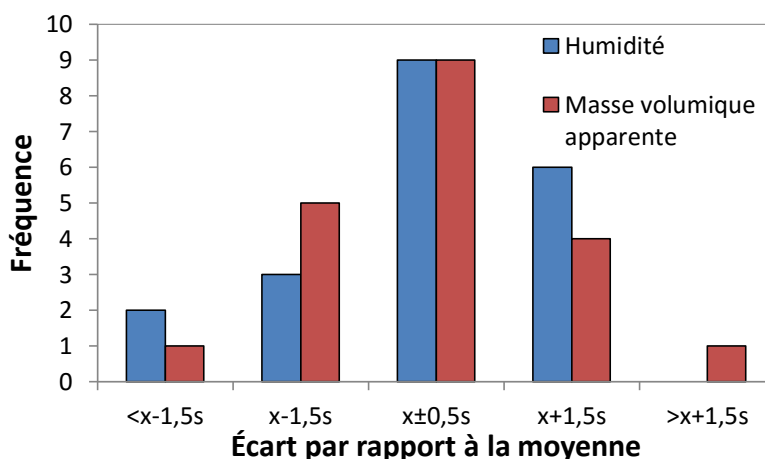


Figure 20 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELD-01

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre un résultat homogène. En effet, peu ou pas de valeurs sont situées au-delà de x±1,5s. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de x±0,5s. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est recevable.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Ces cycles de cuissons sont les mêmes que celles effectuées pour les échantillons ELB afin de pouvoir comparer les effets entre le bismuth et l'oxyde de cérium. Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour la cuisson des échantillons de composition ELB, chaque cycle de cuisson a été effectué par deux échantillons choisis. Le tableau 17 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELD-01.

Tableau 17 : Cycles de cuissons des échantillons ELD-01 :

| | Vitesse de montée en température (°C /min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELD-01 | |
|----------|--|-----------|---------------------|--------|------|
| Ciclo 01 | 5 | 1300 | 4 | 1-18 | 1-19 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 4 | 1-16 | 1-4 |
| Ciclo 03 | 5 | 1100 | 4 | 1-6 | 1-9 |
| Ciclo 04 | 5 | 1300 | 1 | 1-2 | 1-12 |
| Ciclo 05 | 15 | 1100 | 1 | 1-7 | 1-10 |
| Ciclo 06 | 15 | 1300 | 4 | 1-14 | 1-20 |
| Ciclo 07 | 5 | 1100 | 1 | 1-15 | 1-8 |
| Ciclo 08 | 15 | 1300 | 1 | 1-5 | 1-13 |

Puis la masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente des échantillons cuits est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit est calculée et reportée dans le tableau 18.

Tableau 18: Valeur des masses volumiques apparentes suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Durée du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,66 | 3,66 | 0,00 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,64 | 3,64 | 0,00 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,62 | 3,62 | 0,00 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,65 | 3,66 | 0,00 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,63 | 3,63 | 0,00 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,66 | 3,67 | 0,01 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,65 | 3,66 | 0,01 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,61 | 3,61 | 0,00 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,63 | 3,65 | 0,02 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,65 | 3,68 | 0,03 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,61 | 3,65 | 0,03 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,64 | 3,67 | 0,03 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,64 | 3,66 | 0,02 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,68 | 3,70 | 0,02 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,64 | 3,69 | 0,05 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,66 | 3,70 | 0,04 |

Les valeurs des différences entre les masses volumiques des échantillons crus et cuits sont très faibles. Le cycle de cuisson : 1300-15-4 est celui où la différence de masse volumique apparente est la plus grande mais celle-ci reste très faible. Ainsi le dopage de SnO₂ par l'oxyde de cérium ne permet pas l'amélioration du frittage.

L'étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a tout de même été effectuée (Tableau 19). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique.

Tableau 19 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELD-01

| | Tmax(°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|----------|---|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| Efecto | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Efectos media | 0,028 | 0,003 | 0,007 | 0,001 | 0,008 | 0,001 | 0,015 |

c. Étude de la résistance

La valeur de la résistance pour chacun des échantillons de composition ELD-01 a été relevée (suivant la méthode mesure de la résistance). Les valeurs étant toute supérieures à 50MΩ, nous pouvons conclure que les échantillons ne sont pas conducteurs.

3.2.2. Composition ELD-02 :

La composition ELD-02 diffère de la ELD-01 de par les proportions en oxyde de cérium et en oxyde d'étain. La composition ELD-02 est réalisée avec une quantité d'oxyde de cérium supérieure à celle de la ELD-01.

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs.

Les masses humides et sèches des échantillons ont été mesurées. Les valeurs de masse volumique apparente des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été calculés et reportée dans la figure 21.

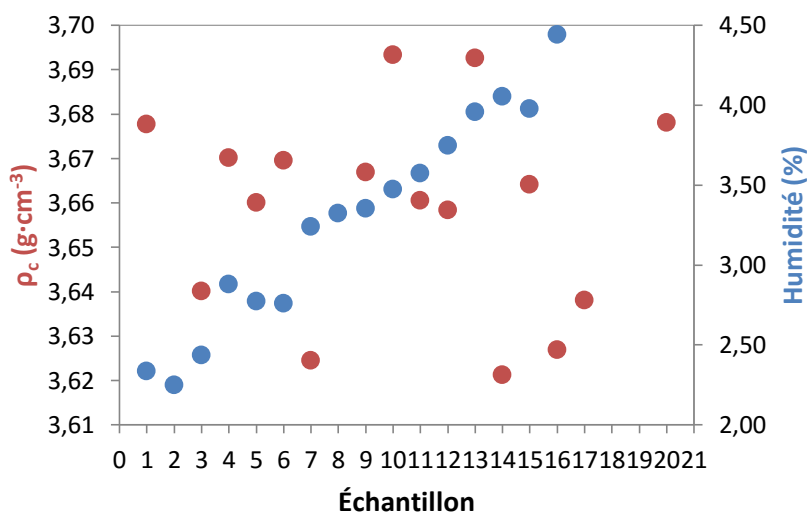


Figure 21– Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELD-01.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre $3,62\text{g/cm}^3$ et $3,69\text{g/cm}^3$. La distribution des valeurs présente un caractère aléatoire. La distribution de ces valeurs apparaît être homogène et aucune de ces valeurs ne paraît être aberrante. Les valeurs d'humidités sont comprises entre 2,25% et 4,4%. Les valeurs d'humidité augmentent progressivement. Cela peut être dû à l'opérateur lors du pressage.

La masse volumique apparente moyenne en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculés, ainsi que les fréquences en fonction des écarts de la moyenne (Figure 22).

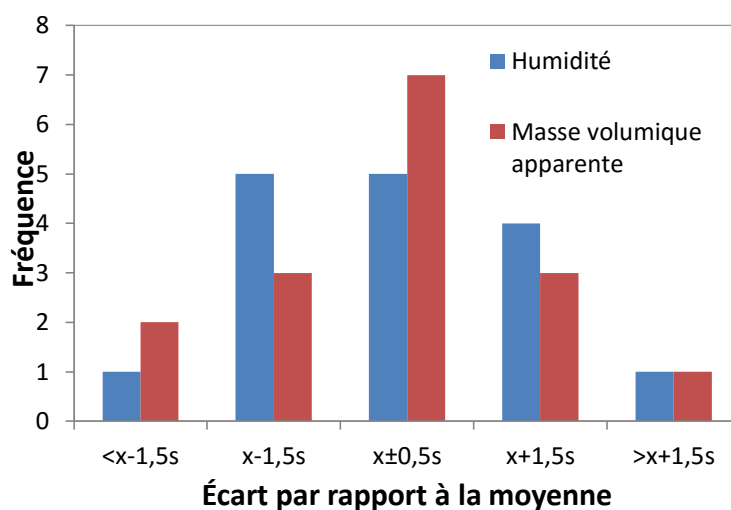


Figure 22 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons ELD-02

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre également un résultat homogène pour cette composition. En effet, peu ou pas de valeurs sont situées au-delà de $x\pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x\pm 0,5s$.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Le tableau 20 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELD-02.

Tableau 20 : Cycles de cuissons des échantillons ELD-D2 :

| | Visse de montée en température (°C /min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELD-02 | |
|----------|--|-----------|---------------------|--------|------|
| | | | | | |
| Ciclo 01 | 5 | 1300 | 4 | 2-7 | 2-15 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 4 | 2-16 | 2-9 |
| Ciclo 03 | 5 | 1100 | 4 | 2-17 | 2-6 |
| Ciclo 04 | 5 | 1300 | 1 | 2-3 | 2-4 |
| Ciclo 05 | 15 | 1100 | 1 | 2-12 | 2-1 |
| Ciclo 06 | 15 | 1300 | 4 | 2-5 | 2-20 |
| Ciclo 07 | 5 | 1100 | 1 | 2-11 | 2-13 |
| Ciclo 08 | 15 | 1300 | 1 | 2-8 | 2-10 |

La masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente cuite est calculée.

Tableau21 : Valeur des masses volumiques apparentes suivant différents cycles de cuisson des échantillons ELD-02.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Temps du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,66 | 3,65 | 0,01 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,69 | 3,69 | 0,01 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,67 | 3,66 | 0,00 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,64 | 3,64 | 0,00 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,68 | 3,67 | 0,01 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,66 | 3,65 | 0,01 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,67 | 3,66 | 0,01 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,63 | 3,62 | 0,01 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,64 | 3,60 | 0,04 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,67 | 3,67 | 0,00 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,62 | 3,63 | 0 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,66 | 3,68 | 0 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,69 | 3,69 | 0,01 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,62 | 3,62 | 0,01 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,68 | 3,61 | 0,06 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,66 | 3,68 | 0,001 |

Les valeurs des différences entre les masses volumiques des échantillons crus et cuits sont très faibles voir nulles. Ainsi le dopage de SnO₂ par l'oxyde de cérium ne permet pas l'amélioration du frittage.

3.2.3. Conclusion sur l'effet du dopage par l'oxyde de cérium sur le frittage :

La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit permet d'évaluer l'efficacité du frittage. Durant cette étude, cette différence est restée faible pour les échantillons de composition ELD-01 et également pour ceux de composition ELD-02. De ce fait, les variations des paramètres des cycles de cuisson ne vont que peu influencer sur le frittage. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit est légèrement supérieure pour les échantillons ELD-01, donc ceux possédant le moins d'oxyde de cérium. Ainsi, l'oxyde de cérium n'est pas un dopant adéquat pour améliorer le frittage. De plus, le matériau obtenu n'est pas conducteur.

3.3. Dopage avec carbonate de lithium:

L'effet du carbonate de lithium (Li₂CO₃) sur le frittage de SnO₂ a ensuite été étudié. Pour cela deux compositions ont été proposées (Tableau 22). Les composés présents sont le l'oxyde d'étain (SnO₂), Le carbonate de lithium (Li₂CO₃), l'alcool polyvinylique (PVA) et l'eau. Les proportions en oxyde d'étain et en carbonate de lithium sont différentes suivant les compositions.

Tableau 22 : Compositions des mélanges à base de carbonate de lithium et d'oxyde d'étain

| | | ELE-01 | ELE-02 |
|---------------------------------|-------------|--------|--------|
| | | (g) | (g) |
| SnO ₂ | Quimialmel | 199,0 | 198,0 |
| Li ₂ CO ₃ | panreac | 1,0 | 2,0 |
| PVA | Mowiol 4-88 | 1,6 | 1,6 |
| H ₂ O | | 250 | 250 |

3.3.1. Composition ELE-01 :

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs.

De la même manière que pour les échantillons de composition ELB et ELD, les valeurs des masses volumiques apparentes des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été calculées et reportées dans la figure 23.

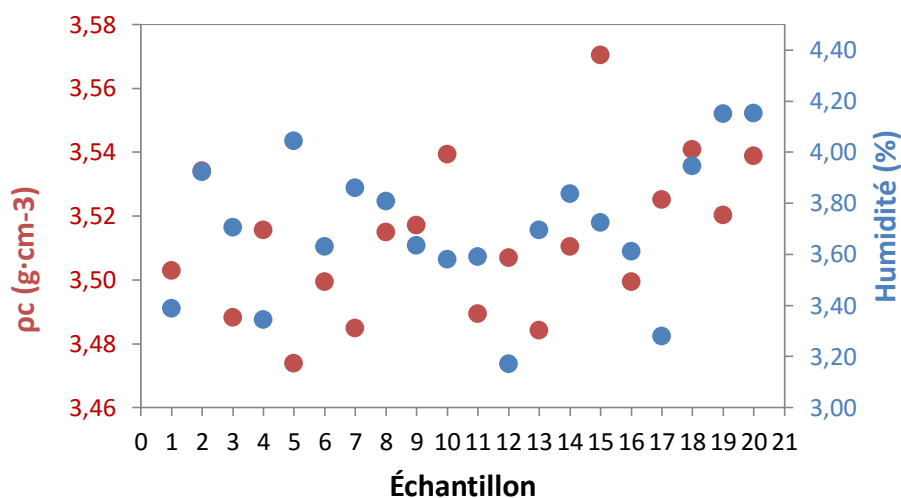


Figure 23 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELE-01.

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,47g/cm³ et 3,57 g/cm³. La distribution des valeurs présente un caractère aléatoire. La distribution de ces valeurs apparaît être homogène. Les humidités sont comprises entre 3,34% et 4,15%.

Les masses volumiques apparentes moyennes en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculées. Ces valeurs ont permis le calcul de fréquences en fonction des écarts de la moyenne aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec (Figure 24).

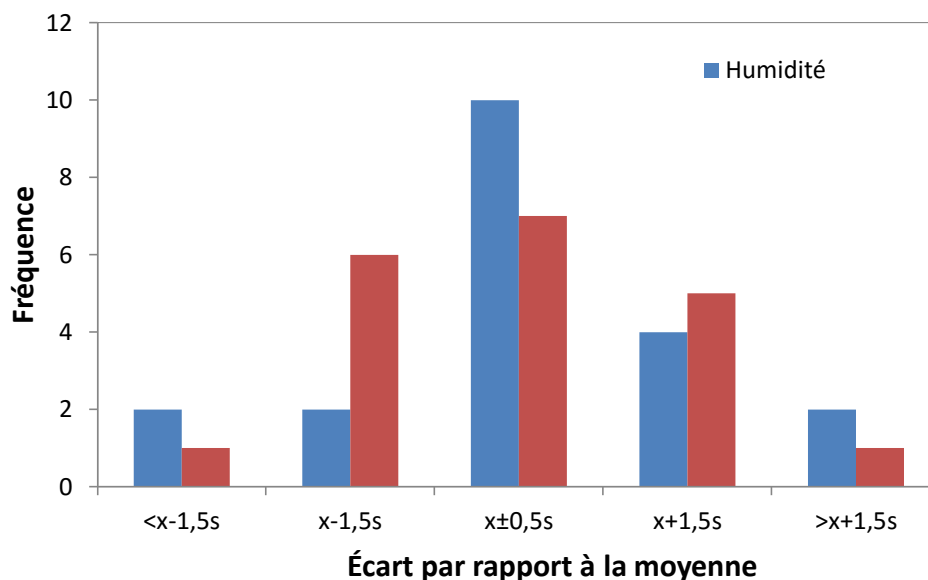


Figure 24 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELE-01

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre un résultat homogène. En effet, peu de valeurs sont situées au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Ces cycles de cuissons sont les mêmes que ceux effectués pour les échantillons ELB et ELD afin de pouvoir comparer les effets entre le bismuth, l'oxyde de cérium et le carbonate de lithium. Pour les mêmes raisons que celle évoquées pour la cuisson des échantillons de composition ELB, chaque cycle de cuisson a été effectué par deux échantillons choisis. Le tableau 23 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELE-01.

Tableau 23 : Cycles de cuissons des échantillons ELE-01 :

| | Vitesse de montée en température (°C /min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELE-01 | |
|----------|--|-----------|---------------------|--------|------|
| Ciclo 01 | 5 | 1100 | 1 | 1-7 | 1-8 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 1 | 1-3 | 1-4 |
| Ciclo 03 | 15 | 1300 | 4 | 1-11 | 1-9 |
| Ciclo 04 | 15 | 1100 | 4 | 1-16 | 1-19 |
| Ciclo 05 | 5 | 1100 | 4 | 1-6 | 1-17 |
| Ciclo 06 | 5 | 1300 | 1 | 1-1 | 1-2 |
| Ciclo 07 | 15 | 1300 | 1 | 1-12 | 1-20 |
| Ciclo 08 | 5 | 1300 | 4 | 1-14 | 1-10 |

Puis la masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente des échantillons cuits est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon en cru et celle de l'échantillon cuit est calculée et reportée dans le tableau 24.

Tableau 24: Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELE-01 suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax | Vitesse de montée en température | Durée du palier | dcru | dcuit | Δd |
|------|----------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,485 | 4,870 | 1,39 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,515 | 4,908 | 1,39 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,499 | 5,441 | 1,94 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,525 | 5,482 | 1,96 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,488 | 5,020 | 1,53 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,515 | 5,063 | 1,55 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,499 | 5,502 | 2,00 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,520 | 5,533 | 2,01 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,503 | 6,433 | 2,93 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,534 | 6,423 | 2,89 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,539 | 6,352 | 2,81 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,510 | 6,319 | 2,81 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,507 | 6,374 | 2,87 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,539 | 6,383 | 2,84 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,517 | 6,359 | 2,84 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,489 | 6,364 | 2,87 |

Les différences de masse volumique entre les échantillons crus secs et cuits sont plus élevées que celle relevées pour les échantillons dopés à l'oxyde de bismuth. La densification paraît donc être plus grande pour les échantillons dopés au carbonate de lithium. De plus, la densification paraît plus grande lorsque les échantillons sont cuits à une température la plus élevée.

Afin déterminer les paramètres de cuissons influençant le plus la densification, une étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a été effectuée (Tableau 25). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique. La durée du palier a également un effet sur la densification.

Tableau 25 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-01

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|--------|-------|-------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 1,137 | 0,051 | 0,233 | -0,054 | -0,281 | 0,002 | 0,048 |

Pour compléter la recherche, le graphique représentant les effets de chaque paramètre du cycle de cuisson sur différence de masse volumique apparente a été réalisé. (Figure 25)

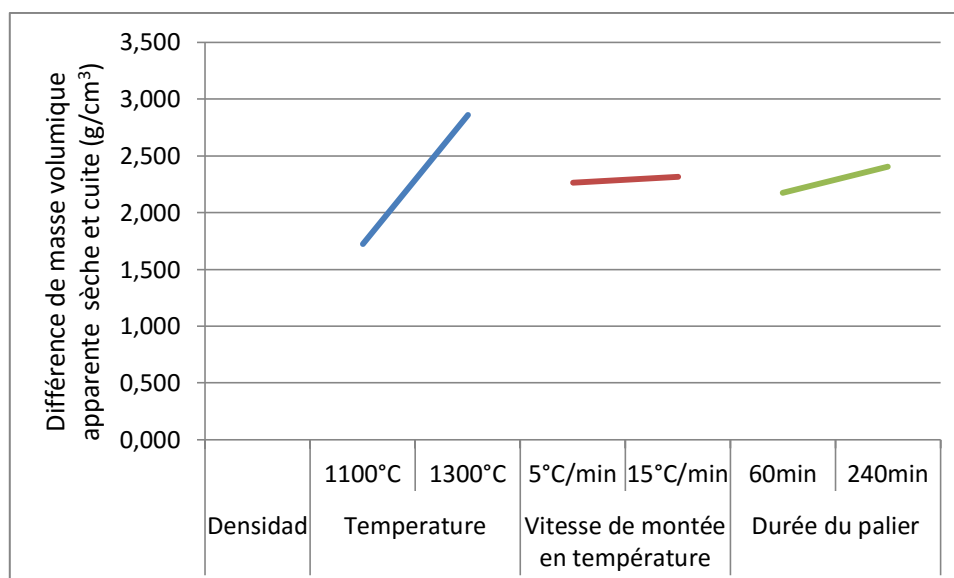


Figure 25 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-01

Ce graphique confirme que la température a un effet considérable sur la différence de densité apparente.

Afin de compléter l'étude du frittage, les pertes de masse entre les échantillons crus secs et les échantillons cuits ont été calculées. À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la perte de masse avant et après cuisson de nos pastilles.

Tableau 26 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELE-01 après cuisson

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|-------|-------|--------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 0,161 | -0,079 | 0,003 | -0,016 | 0,059 | 0,108 | -0,063 |

Cette étude montre que le paramètre de cuisson ayant un effet sur la perte de masse est la température. À la vue de ces résultats la perte de masse sera la plus grande pour une température maximale de 1300°C et pour une durée du palier de température le plus grand : 4h.

c. Étude de la résistance

La valeur de la résistance pour chacun des échantillons de composition ELE-01 a été relevée (suivant la méthode mesure de la résistance). Les valeurs étant toute supérieures à 50MΩ, nous pouvons conclure que les échantillons ne sont pas conducteurs.

3.3.2. Composition ELE-02 :

La composition ELE-02 diffère de l'ELE-01 de par les proportions en carbonate de lithium et en oxyde d'étain. La composition ELE-02 est réalisée avec une quantité de carbonate de lithium supérieure à celle de la ELE-01.

a. Étude de l'humidité et de la masse volumique apparente des échantillons crus secs.

Les masses humides et sèches des échantillons ont été mesurées. Les valeurs de masse volumique apparente des échantillons secs ainsi que leur humidité ont été calculés et reportée dans la figure 26.

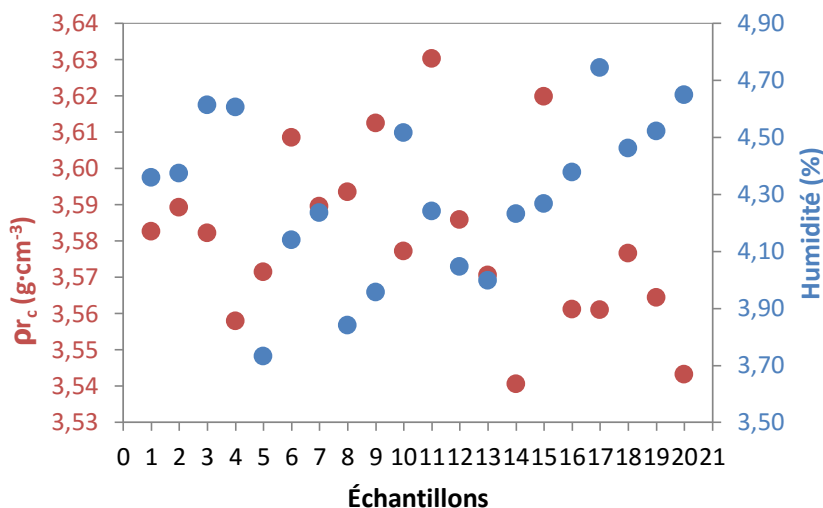


Figure 26 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELE-02

Les masses volumiques apparentes des échantillons secs sont comprises entre 3,54g/cm³ et 3,63g/cm³. Les humidités sont comprises entre 3,73% et 4,74%. La distribution de ces valeurs apparaît être homogène et aucune de ces valeurs ne parait être aberrante.

La masse volumique apparente moyenne en sec et l'humidité moyenne ont ensuite été calculés, ainsi que les fréquences en fonction des écarts de la moyenne (Figure 27).

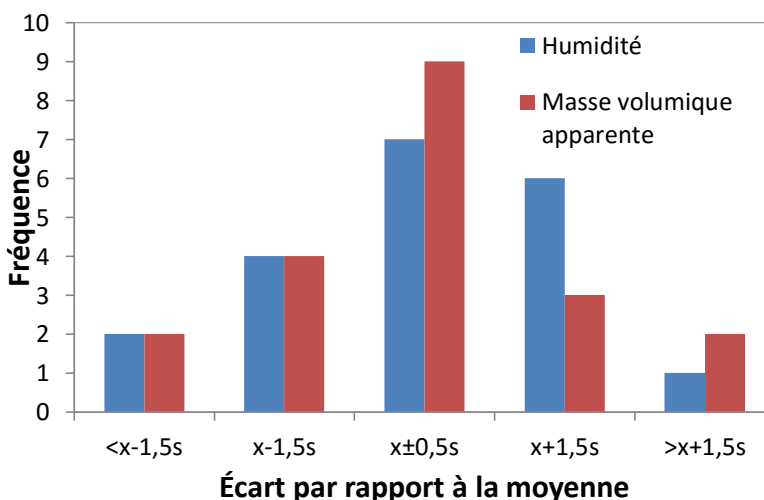


Figure 27 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELE-02

Le graphique reportant les fréquences en humidité et en masse volumique apparente en sec en fonction des écarts par rapport à la moyenne montre également un résultat homogène pour cette

composition. En effet, peu de valeurs sont situées au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$.

b. Étude du frittage des échantillons et de l'influence des paramètres de cuisson

Afin de voir l'effet de température, du temps de palier et de la montée en température, les échantillons ont été cuits suivant différents cycles de cuisson. Le tableau 27 reporte les cycles de cuissons des différents échantillons ELE-02.

Tableau 27 : Cycles de cuissons des échantillons ELE-02 :

| | Vitesse de montée en température (°C /min) | Tmax (°C) | Durée du palier (h) | ELE-02 | |
|----------|--|-----------|---------------------|--------|------|
| Ciclo 01 | 5 | 1100 | 1 | 2-4 | 2-3 |
| Ciclo 02 | 15 | 1100 | 1 | 2-17 | 2-1 |
| Ciclo 03 | 15 | 1300 | 4 | 2-16 | 2-12 |
| Ciclo 04 | 15 | 1100 | 4 | 2-19 | 2-2 |
| Ciclo 05 | 5 | 1100 | 4 | 2-13 | 2-7 |
| Ciclo 06 | 5 | 1300 | 1 | 2-5 | 2-8 |
| Ciclo 07 | 15 | 1300 | 1 | 2-18 | 2-6 |
| Ciclo 08 | 5 | 1300 | 4 | 2-10 | 2-9 |

La masse des échantillons cuits est mesurée et la masse volumique apparente cuite est calculée. La différence entre la masse volumique de l'échantillon sec en cru et celle de l'échantillon cuit permet d'évaluer l'efficacité du frittage.

Tableau 28 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELE-02 suivant différents cycles de cuisson.

| Tmax(°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | dcru | dcuit | Δd |
|----------|---|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| (°C) | (°C/min) | (h) | (g·cm ³) | (g·cm ³) | (g·cm ³) |
| 1100 | 5 | 1 | 3,58 | 4,54 | 0,96 |
| 1100 | 5 | 1 | 3,56 | 4,53 | 0,97 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,59 | 5,06 | 1,47 |
| 1100 | 5 | 4 | 3,57 | 5,03 | 1,46 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,58 | 4,72 | 1,14 |
| 1100 | 15 | 1 | 3,56 | 4,72 | 1,16 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,59 | 5,16 | 1,57 |
| 1100 | 15 | 4 | 3,56 | 5,13 | 1,57 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,57 | 6,41 | 2,84 |
| 1300 | 5 | 1 | 3,59 | 6,42 | 2,83 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,61 | 6,35 | 2,74 |
| 1300 | 5 | 4 | 3,58 | 6,26 | 2,68 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,61 | 6,38 | 2,77 |
| 1300 | 15 | 1 | 3,58 | 6,42 | 2,85 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,59 | 6,35 | 2,77 |
| 1300 | 15 | 4 | 3,56 | 6,34 | 2,78 |

La densification paraît plus grande lorsque les échantillons sont cuits à une température la plus élevée. Afin de confirmer ceci et de déterminer les paramètres de cuisson influençant le plus la densification, une étude des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente a été effectuée (Tableau 29). La température présente l'effet le plus grand sur la différence de masse volumique.

Tableau 29 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-02

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|--------|-------|-------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 1,496 | 0,081 | 0,189 | -0,063 | -0,269 | 0,003 | 0,042 |

Pour compléter la recherche, le graphique représentant les effets de chaque paramètre du cycle de cuisson sur différence de masse volumique apparente a été réalisé. (Figure 30)

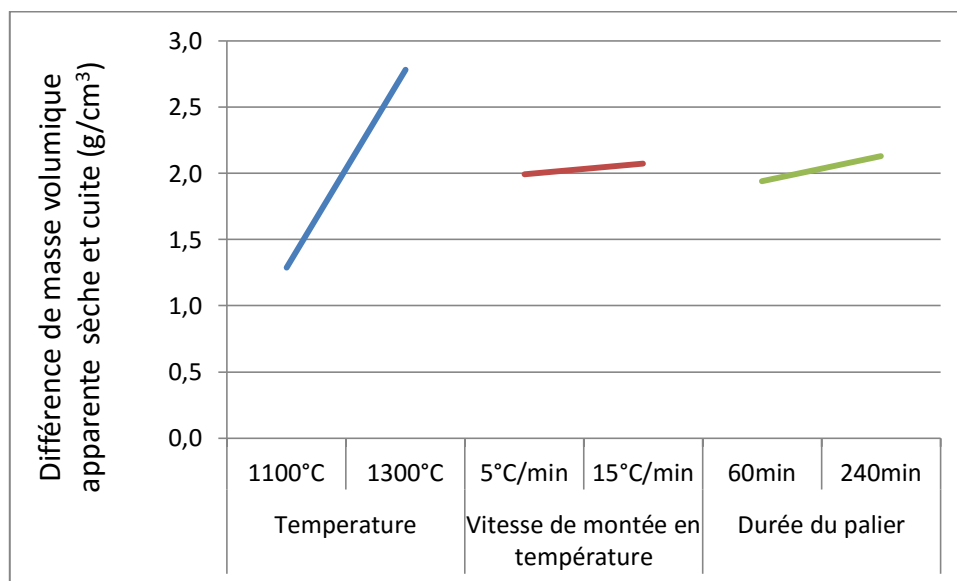


Figure 28 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-02

Donc la température est le paramètre ayant l'effet le plus grand sur la différence de densité des échantillons crus et cuits. La densité sera plus grande pour une température de 1300°C.

Les pertes de masse entre les échantillons crus secs et les échantillons cuits ont été calculées. L'effet des paramètres de cuisson sur la perte de masse des échantillons cuits a ensuite été étudié dans le tableau 30.

Tableau 30 : Étude des effets moyens sur la perte de masse après cuisson

| | Tmax (°C) | Vitesse de montée en température (°C/min) | Durée du palier (h) | | | | |
|---------------|-----------|---|---------------------|--------|-------|--------|--------|
| Type d'effet | T | v | t | T.t | T.v | v.t | T.v.t |
| Effets moyens | 0,263 | 0,010 | 0,125 | -0,011 | 0,054 | -0,053 | -0,014 |

Cette étude montre que les échantillons cuits à 1300°C et ayant subi un palier de température pendant 4h auront une perte de masse supérieure à ceux cuits à 1100°C et ayant subi un palier de température de 1h.

3.3.3. Conclusion sur l'effet du dopage par le carbonate de lithium sur le frittage :

Dans chacune des deux compositions ELE, la teneur en Li_2CO_3 est différente. La composition ELE-02 possède une plus grande teneur en Li_2CO_3 .

Les répartitions en humidité et en masse volumique apparente des échantillons secs avant cuisson sont acceptables. En effet, la distribution des valeurs des échantillons pour ces deux paramètres présente un caractère aléatoire et les valeurs sont comprises dans un intervalle de valeur proche de la moyenne des valeurs. Ainsi la méthode de préparation des échantillons peut être validée.

Les variations des paramètres des cycles de cuisson influence la densification, le tracé des effets moyens a révélé que la température semble être un effet dominant sur la densification. Pour une température maximale de 1300°C.

Afin de comparer l'effet des proportions en bismuth sur le frittage, le graphique 29 a été tracé. Celui-ci montre que l'ajout de carbonate de lithium diminue très légèrement la densification. Ainsi, les échantillons des deux compositions différentes ont un bon frittage.

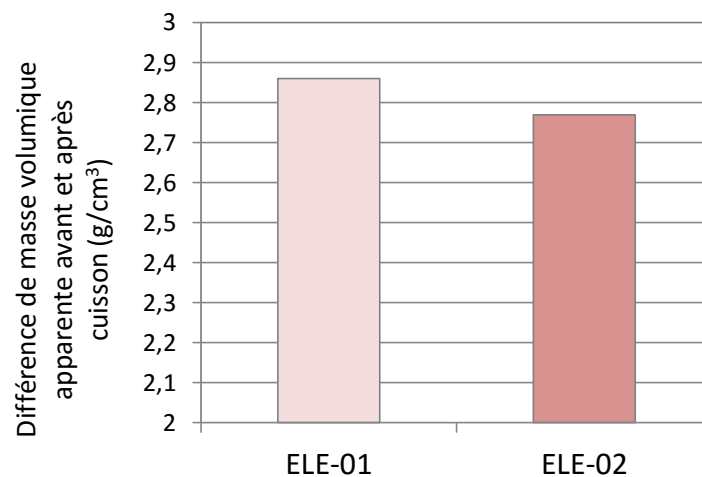


Figure 29 : Différence de masse volumique apparente avant et après cuisson des échantillons ELE-01 et ELE-02 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes

L'analyse de la perte de masse avant et après cuisson des échantillons a révélé une perte de masse de 1,11% et 1,50% pour les compositions ELE-01 et ELE-02 pour un cycle de cuisson de 1300°C-15°C/min-4h. Cette perte de masse est essentiellement due à l'évaporation du PVA, l'autre partie étant très probablement due à une perte de carbonate de lithium car plus l'échantillon contient de Li_2CO_3 plus la perte de masse est importante.

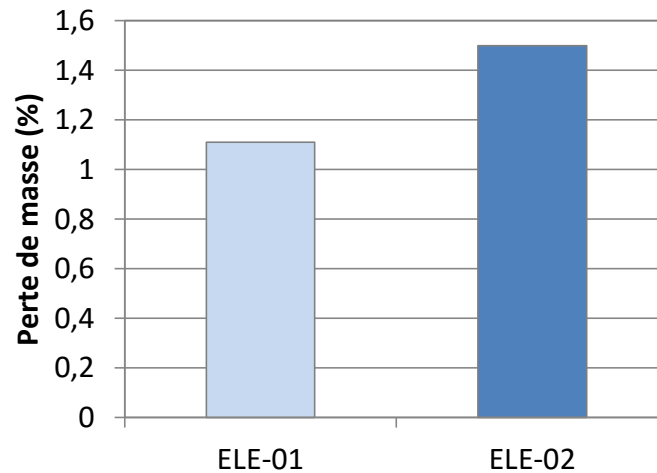


Figure 30 : Perte de masse des échantillons ELE-01 et ELE-02 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes

3.4. Conclusion sur les différentes masses volumiques apparentes en fonction des dopants :

L'étude des différences de masses volumiques des échantillons avant et après cuisson a révélé que le carbonate de lithium est le dopant provoquant une plus grande densification. En effet pour des échantillons réalisés dans les mêmes conditions opératoires, qui ont subi le même cycle de cuisson (1300°C-15°C/min-4h), ceux-ci ne présentent pas la même différence de masse volumique apparente (figure 31).

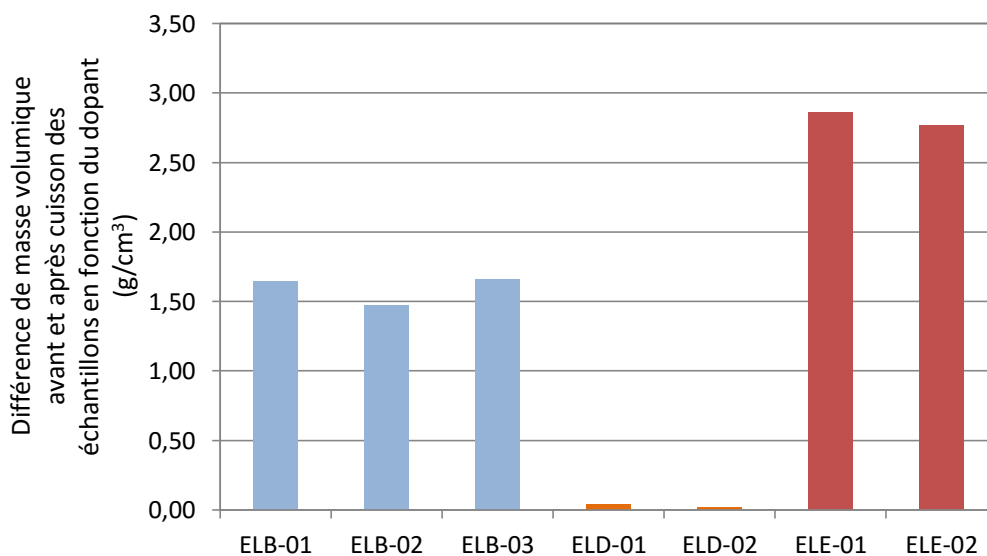


Figure 31 : Comparaison des différences de masses volumique pour les compositions ELB, ELD et ELE

Le carbone de lithium apparaît être le dopant améliorant le mieux le frittage de l'oxyde d'étain. Au contraire, le dioxyde de cérium semble inefficace pour cette amélioration.

Conclusion :

L'étude du frittage de l'oxyde d'étain dopé par différents dopant a été réalisée. Dans un premier temps, la validité du processus de fabrication des échantillons a été vérifiée, la répétabilité et la reproductibilité de ce processus a été confirmé.

Les échantillons composés d'oxyde de bismuth et ceux composés de carbonate de lithium ont révélé une différence de masse volumique apparente avant et après cuisson plus ou moins élevée, ce qui montre le phénomène de densification. À contrario, le dioxyde d'étain dopé à l'oxyde de cérium n'a révélé aucune densification. Donc l'oxyde de bismuth et le carbonate de lithium sont des dopants pouvant améliorer l'aptitude au frittage de l'oxyde de d'étain.

La quantité de dopant dans les échantillons a une influence pour l'amélioration du frittage de SnO_2 . Ceci a été montré pour les échantillons dopé avec du bismuth : des densifications relativement différentes en fonction de la concentration en bismuth ont été obtenues.

Les paramètres de cuissons ont également montré une influence sur l'amélioration du frittage de SnO_2 . Le cycle de cuisson améliorant au mieux le frittage a été recherché grâce à l'étude des effets moyens des facteurs. Pour les échantillons composé d'oxyde de bismuth, le cycle de cuisson $1300^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}/\text{min} - 4\text{h}$ a permis la plus grand densification. Pour les échantillons composés de carbonate de lithium la densification est la plus important pour une température de 1300°C .

La perte de masse des échantillons augmente lorsque la quantité de dopant augmente. L'augmentation de la température de cuisson et l'augmentation du palier de température ont montré une augmentation de la perte de masse des échantillons pendant la cuisson.

Cette étude a donc permis de voir que le carbonate de lithium serait le dopant améliorant le mieux le frittage de SnO_2 et ceux-ci à des température de cuisson de 1300°C . Pour conclure, cette étude a permis de montrée que l'utilisation de dopants améliore l'aptitude au frittage du dioxyde d'étain. Afin de comprendre l'action des différents dopant lors du frittage et donc ce qui conditionne leur efficacité, des analyse de porosité, des analyses des diffractions des rayons X ainsi que des observations aux microscopes électronique pourraient être réalisés.

Remerciements :

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce projet.

En premier lieu, je remercie Monsieur Sergio Mestre Beltran, notre professeur supervisant ce projet qui a su me guider dans mon travail, répondre à mes interrogations et qui m'a aidé à trouver des solutions pour avancer. Je le remercie pour l'aide et le temps qu'il m'a consacré. Je souhaite également remercier Madame Maria Magdalena Lorente-Auza qui m'a accompagnée tout au cours de ce projet en m'apportant de l'aide aussi bien lors des manipulations en laboratoires que sur la rédaction de ce rapport. Je souhaite également remercier ma tutrice Madame Ana Gozalbo Nebot et l'ensemble du personnel de l'institut des technologies céramique (ITC) pour leur aide et leurs conseils lors de la réalisation de ce projet.

Table des illustrations

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Balance infrarouge..... | 6 |
| Figure 2 : Moule utilisé pour le pressage..... | 6 |
| Figure 3 : Presse manuelle | 6 |
| Figure 4 : Pictogramme d'information sur le mercure | 7 |
| Figure 5 : Balance et système d'immersion des échantillons dans le mercure..... | 7 |
| Figure 6 : Four HC5 | 8 |
| Figure 7 : Dispositif de mesure des résistances | 8 |
| Tableau 1 : codage des effets moyens des facteurs | 9 |
| Tableau 2 : codage des effets moyens des facteurs | 9 |
| Tableau 3 : Compositions des mélanges à base de bismuth et d'oxyde d'étain..... | 10 |
| Figure 8 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELB-01..... | 11 |
| Figure 9 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELB-01..... | 11 |
| Tableau 4 : Cycles de cuissons des échantillons ELB-01 : | 12 |
| Tableau 5 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-01 suivant différents cycles de cuisson. | 13 |
| Tableau 6 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-01..... | 13 |
| Figure 10 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-01..... | 14 |
| Tableau 7 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELB-01 après cuisson.... | 14 |
| Figure 11– Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELB-02..... | 15 |
| Figure 12– Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELB-02..... | 16 |
| Tableau 8 : Cycles de cuissons des échantillons ELB-02 : | 16 |
| Tableau 9 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-02 suivant différents cycles de cuisson. | 17 |
| Tableau 10 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite | 17 |
| Figure 13 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-02..... | 18 |
| Tableau 11 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELB-02 après cuisson . | 18 |
| Figure 14 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELB-03..... | 19 |
| Figure 15 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons ELB-03. | 19 |
| Tableau 12: Cycles de cuissons des échantillons ELB-03 : | 20 |
| Tableau 13: Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELB-03 suivant différents cycles de cuisson. | 20 |
| Tableau 14 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-03..... | 21 |

| | |
|--|----|
| Figure 16 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELB-03 | 21 |
| Tableau15 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillon ELB-03 après cuisson | 21 |
| Figure 17 : Différence de masse volumique apparente avant et après cuisson des échantillons ELB-01, ELB-02 et ELB-03 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes | 22 |
| Figure 18 : Perte de masse des échantillons ELB-01, ELB-02 et ELB-03 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes | 23 |
| Tableau 16: Compositions des mélanges à base de dioxyde de cérium et d'oxyde d'étain | 23 |
| Figure 19 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELD-01. | 24 |
| Figure 20 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELD-01 | 24 |
| Tableau 17 : Cycles de cuissons des échantillons ELD-01 : | 25 |
| Tableau 18: Valeur des masses volumiques apparentes suivant différents cycles de cuisson. | 25 |
| Tableau 19 : | 26 |
| Figure 21– Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELD-01. | 26 |
| Figure 22 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons ELD-02..... | 27 |
| Tableau 20 : Cycles de cuissons des échantillons ELD-D2 : | 27 |
| Tableau21 : Valeur des masses volumiques apparentes suivant différents cycles de cuisson des échantillons ELD-02..... | 28 |
| Tableau 22 : Compositions des mélanges à base de carbonate de lithium et d'oxyde d'étain..... | 29 |
| Figure 23 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELE-01..... | 29 |
| Figure 24 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELE-01..... | 30 |
| Tableau 23 : Cycles de cuissons des échantillons ELE-01 : | 30 |
| Tableau 24: Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELE-01 suivant différents cycles de cuisson. | 31 |
| Tableau 25 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-01 | 31 |
| Figure 25 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-01 | 32 |
| Tableau 26 : Étude des effets moyens sur la perte de masse des échantillons ELE-01 après cuisson .. | 32 |
| Figure 26 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette de composition ELE-02..... | 33 |
| Figure 27 – Graphique des fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne des échantillons de composition ELE-02..... | 33 |
| Tableau 27 : Cycles de cuissons des échantillons ELE-02 : | 34 |
| Tableau 28 : Valeur des masses volumiques apparentes des échantillons ELE-02 suivant différents cycles de cuisson. | 34 |

| | |
|--|----|
| Tableau 29 : Étude des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-02..... | 35 |
| Figure 28 : Effet de chacun de paramètres sur la différence de masse volumique apparente sèche et cuite des échantillons ELE-02 | 35 |
| Tableau 30 : Étude des effets moyens sur la perte de masse après cuisson | 35 |
| Figure 29 : Différence de masse volumique apparente avant et après cuisson des échantillons ELE-01 et ELE-02 cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes | 36 |
| Figure 30 : Perte de masse des échantillons ELE-01 et ELE- cuits à une température maximale de 1300°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 240 minutes | 37 |
| Figure 31 : Comparaison des différences de masses volumique pour les compositions ELB, ELD et ELE | 37 |

Bibliography

Yanan yu, Tong Wang, Yingyi Fu, Wen Su, Jingbo Hu, *Platinum nanoparticles ion-implanted-modified indium tin oxide electrode for electrocatalytic oxidation of formaldehyde*, www.sciencedirect.com, 2014

Xueming Chen, Peidond Yao, Dahui Wang, Xingzheng Wu, *Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation*, *Chemical Engineering Journal*, 2008

Yanan Yu, Wen Su, Mengwei Yuan, Yingyi Fu, Jingbo Hu, *Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode*, *Journal of Powder Sources*, 2014

Sumanta Jana, Gopinath Mondal, Bibhas Chandra Mitra, Pulakesh Bera, Anup Mondal, *Synthesis, chracterization and electrocatalytic activity of SnO₂, Pt-SnO₂ thin films for methanol oxidation*, www.elsevier.com, 2014

S.L. Kang, *Sintering Densification, Grain growth and microstructure*, Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005

C.S. Rastomjee, R.S. Dale, R.J. Schaffer, F.H. Jones, R.G. Egdell, G.C. Georgiadis, M.J. Lee, T.J. Tate, L.L. Cao, *An investigation of doping of SnO₂ by ion implantation and application of ion-implanted films as gas sensors*, www.elsevier.com, 1995

George E.P.Box Norman R.Draper, *Empirical model-building and response surfaces*, 1987

George E.P.Box, J.Stuart Hunter, Wiliam G.Hunter, *Estadística para Investigadores Diseño, innovación y descibrimiento*, Secunda edición, 2008

François Louvet, Plans d'expérience, <http://fret87.blogspot.com>