

RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix-Travail-Patrie*

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



REPUBLIC OF CAMEROON

*Peace-Work-Fatherland*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

HIGHER TEACHERS' TRAINING  
COLLEGE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE INORGANIQUE DE L'EN.S

*INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY OF E.N.S*

**CONTRIBUTION A L'ELABORATION ET AUX  
PROPRIETES DE THERMISTANCE A COEFFICIENT  
DE TEMPERATURE NEGATIF (CTN) DE LA  
PEROVSKITE  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$**

*Mémoire présenté en accomplissement partiel des conditions requises pour l'obtention du  
Diplôme de professeur de l'enseignement Secondaire Deuxième Grade  
(D.I.P.E.S.II) en Chimie*

Par :

**NGAYAM HAMAN Casimir**

*Matricule : 04Y166*

*Licencié en Chimie et titulaire du D.I.P.E.S. I*

*Université de Yaoundé I*

Sous la direction de :

**Dr. Ing. NGUETEU KAMLO Alexis**

**Chargé de cours**

Juin 2016

## DEDICACE

*Je dédie ce travail à :*

- à mon oncle, le Commandant de Bataillon des Armées Camerounaises *DJOBALAO Georges et sa Femme LOUMOUDA Jacqueline ;*

- à titre posthume à mon père *HAMANA Pascal;*

- à ma mère *LOUMOUDA Thérèse.*

*Aucun mot ne saurait exprimer la profondeur de mes sentiments pour votre dévouement à faire de moi l'homme que je suis devenu aujourd'hui.*

## CERTIFICATION

Je soussigné, Dr. Ing. **NGUETEU KAMLO Alexis**, Chargé de Cours, certifie que les travaux effectués par l'étudiant **NGAYAM HAMAN Casimir**, matricule **04Y166**, portant sur "**la contribution à l'élaboration et aux propriétés de thermistance a coefficient de température négatif (CTN) de la pérovskite  $\text{YCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$**  ", sont ses propres travaux et ont été effectués sous ma direction et dans le respect de l'art scientifique.

En foi de quoi, le présent certificat lui est délivré pour servir et valoir ce que droit.

Yaoundé le.....

**Dr. Ing. NGUETEU KAMLO Alexis**

**Chargé de Cours**

## REMERCIEMENTS

*Il m'est difficile de trouver des mots pour témoigner ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail ; mes pensées vont particulièrement :*

*au Dr-Ing Ngueteu Kamlo Alexis, qui a accepté diriger ce travail. Sa disponibilité a été primordiale dans l'accomplissement de ce mémoire ;*

*au Dr-Ing David Houivet, Directeur de l'école d'ingénieurs de Caen, Basse-Normandie et Responsable de l'Equipe Céramique et Capteurs du Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC). Où Certains analyses ont été effectués dans le cadre des travaux du Dr-Ing NGUETE au LUSAC.*

*Au Dr.Tcheka Constant et Dr. Mbéné Kenneth, qui, par leurs conseils et leurs encouragements sans cesse renouvelés, ont permis l'aboutissement de ce travail ,*

*à tout le corps Enseignant des Départements de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé I et de l'Université de Ngaoundéré, pour le savoir qu'il a bien voulu me transmettre.*

*Je souhaite adresser des sincères remerciements à mon oncle Goudougou Justin et au Dr. Bello pour leurs conseils et leurs soutiens, de toute nature.*

*Je tiens à remercier mon oncle Dobina Daniel, sa femme Fimandi Marie et à titre posthume mon oncle Moudelsou Joseph, pour leur contribution indéniable à mon éducation.*

*Mes vifs remerciements à mes collègues du Lycée Classique et Moderne de Ngaoundéré, et plus particulièrement à Monsieur Alfaki Dogo, Soua Joseph, Dong Myriam épouse Seke, Dobe Narcisse, Safiatou Mamoudou, Gaoussou François, Gazissou Roger, Mme Moloudou Adama pour les bons rapports professionnels que nous avons eus à partager.*

*Un spécial remerciement à mes amis: Filobbo. Modeste, Arong Honore, Fissou Gilbert, Gapna André, Sadou, Amin Dada, Tegasne Catherine, pour leur soutien et leur présence dans les moments difficiles.*

*A tous mes camarades et amis de l'ENS de Yaoundé I, particulièrement à Chocha Gaston, Gnintedeng Cédric, Nke Josiane, Mistre Pamela, Zoua Fred, Hamadou Beidi, pour leur complicité.*

*Je remercie chaleureusement, tous mes proches : mes très chers parents, mes frères et sœurs, mes beaux-frères et belles sœurs, mes neveux et nièces, ainsi que tous mes amis et mes camarades, qui ont toujours été là pour me soutenir et m'encourager dans mes choix.*

## TABLE DES MATIÈRES

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
RESUME.....	vi
ABSTRACT .....	vii
LISTE DES ABREVIATIONS .....	viii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	x
I.1. GENERALITES SUR LES PEROVSKITES .....	3
I.2. GENERALITES SUR LES CAPTEURS DE TEMPERATURE.....	3
I.2.1. Quelques types de capteurs de température .....	4
II.1. MATIÈRES PREMIÈRES .....	10
II.1.1. Pesées des matières premières .....	10
II.1.2. Organigramme d'élaboration des matériaux .....	10
II.2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....	11
II.2.1. Mélangeage et broyage des poudres .....	11
II.2.2. Séchage et desagglomération.....	12
II.2.3. Chamottage .....	12
II.2.4. Mise en forme .....	13
II.2.5. Frittage.....	13
II.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES	13
II.3.1. Caractérisations des poudres .....	13
II.3.2. Caractéristiques structurales et microstructurales .....	14
II.3.3. Caractérisations électriques .....	16
III.1. CARACTERISATIONS DES MATIERES PREMIERES.....	17

III.1.1. Vérification de la pureté des oxydes précurseurs.....	17
III.1.2. Granulométrie et morphologie des précurseurs .....	19
III.2. MÉTHODOLOGIE DU CHOIX DE LA TEMPÉRATURE DE CHAMOTTAGE. .	20
III.2.1. Diffraction des rayons .....	21
III.2.2. Analyse dilatométrique du mélange des poudres.....	22
III.2.3. Micrographie de poudre chamottée à 1200 °C.....	22
III.2.4. Caractérisations des pastilles frittées.....	24
III.2.4.1. Caractérisations structurales.....	24
III.2.4.2. Caractérisations microstructurales .....	25
III.2.4.3. Caractérisations électriques.....	25
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	29

## RESUME

Le travail consistait à synthétiser et à caractériser la pérovskite  $\text{YCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  à partir des métaux d'oxydes d'Yttrium, de Manganèse et de Chrome ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et d'étudier ses propriétés CTN (Capteur de Température à Coefficient Négatif).

Cette étude a montré que la poudre chamottée a une structure pérovskite à partir de 1200 °C, qui est considérée comme la température de chamottage. Les analyses effectuées ont révélé que la température de frittage du matériau se situe autour de 1600 °C.

Les analyses (caractérisations électriques) ont montré que le matériau élaboré présente une décroissance avec l'augmentation de la température, caractéristique principale de la CTN (Coefficient de Température Négatif). L'indice de sensibilité du matériau élaboré est de 3420 °K, valeur supérieure à la plupart des thermistances CTN (2500 °K), mais légèrement inférieure à 3500 °k, valeur trouvée par certains auteurs. Ces caractéristiques montrent qu'on a un bon candidat pour capteur de température céramique.

**Mots clés :** Pérovskite, Chamottage, Frittage, Recuit, CTN.

## ABSTRACT

This research consisted of the synthesis and characterization of perovskite from metals oxides Yttrium, manganese, and chromium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and study its NTC properties.

This study have shown that calcinated powder has a perovskite structure as from 1200 °C, which is the calcination temperature. Various analyses revealed that the sentering temperature of the material is around 1600 °C.

The analysis showed that the electrical proprties of the elaborated material decreases when increase the temperature, which is a principal characteristic of NTC (Negative Temperature Coefficient). Sensibility index of elaborated material was 3420 K, value greater than most of the NTC (2500 K), but slightly less than 3500 K, reported by some authors. These characteristics show that we had a potential material for ceramic captor of temperature.

**Key Words :** Pérovskite, Chamotage, Frittage, Recuit, CTN.



## LISTE DES ABREVIATIONS

- RTD :** Resistance Temperature Detectors
- CTN :** Capteur de Température Négatif
- CTP :** Capteur de Température Positif
- ES :** Electron Secondaire
- MEB :** Microscope Electronique à Balayage
- DRX :** Diffraction des Rayons X
- JCPDF:** Joint Committee on Powder Diffraction file
- Pt 100 :** Platine-100
- mm :** Millimètre

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique $ABO_3$ .....	3
Figure 2. Thermistances .....	6
Figure 3. Caractéristique d'une CTN .....	7
Figure 4. Organigramme d'élaboration des matériaux.....	11
Figure 5. Schéma de principe et différents accessoires de l'attriteur de laboratoire.....	12
Figure 6 : Montage selon la configuration type $\theta - 2\theta$ .....	15
Figure 7. Cycle de cuisson céramique-électrode.....	15
Figure 8. Porte échantillons pour caractérisations CTN à basse température .....	16
Figure 9. Diffractogramme des précurseurs .....	18
Figure 10. Granulométries et micrographies des précurseurs .....	20
Figure 11. Diffractogrammes du mélange des poudres chamottées à différents températures.....	20
Figure 12. courbe dilatométriquedu mélange des matières premières crues.....	21
Figure 13. Images MEB de la poudre chamottée à 1200 °C.....	22
Figure 14. Courbe dilatométrique de poudre chamottée .....	23
Figure 15. diffractogramme des la poudere chamotée à 1600 °C .....	24
Figure 16. Micrographie MEB de la poudre chamottée à 1600 °C.....	25
Figure 17. Résistivité en fonction de la température.....	26
Figure 18. Détermination de la constante du matériau.....	26

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Caractéristiques simplifiées des thermocouples .....	4
Tableau 2. Provenance, pureté des précurseurs.....	10
Tableau 3. Système cristallin des précurseurs.....	19

## INTRODUCTION GENERALE

La température est un paramètre physique dont la connaissance présente un très grand intérêt dans divers domaines. Qu'il s'agisse de notre confort de vie ou du bon fonctionnement des différents procédés industriels, la température doit être contrôlée. Ce contrôle nécessite la mise en œuvre des dispositifs de mesure fiables et reproductibles. A cet effet, plusieurs possibilités s'offrent à nous notamment les thermocouples, les thermomètres, les capteurs infrarouges, les sondes Pt100, les thermistances à coefficient de température négatif (CTN), etc. Le choix d'une de ces possibilités va être guidé par les facteurs environnementaux et / ou économiques.

Bien que les capteurs infrarouges, contrairement aux autres méthodes suscitées, soient une méthode de mesure sans contact et permettent d'atteindre des températures supérieures à 2000 °C, la précision reste faible car celle-ci dépend de l'émissivité du corps cible.

Les thermistances CTN, contrairement aux thermocouples, ne permettent pas d'atteindre des températures élevées ( $T > 1000$  °C) mais sont très compétitifs en termes de sensibilité thermique et de coût... Ce qui leur confère des applications dans les domaines du médical, de l'automobile, de l'aéronautique, de l'électroménager, etc. Les capteurs de température à Coefficient de Température Négatif sont généralement des matériaux céramiques semi-conducteurs à structure spinelle ou pérovskite qui voient leur résistance décroître avec l'augmentation de la température. Pour des applications basses températures (inférieure à 300 °C), les matériaux à structure spinelle et plus particulièrement les manganites répondent au cahier de charges. Au-delà de cette température, ceux-ci deviennent inopérants et laissent place aux matériaux à structure pérovskite.

La pérovskite  $YCrO_3$ , est un bon candidat pour les applications hautes températures. Cependant, la densification reste très difficile. Dans le but de pouvoir réduire la température de frittage, en substituant une partie du chrome par le manganèse, ce travail qui s'est inspiré des travaux de Houivet (Houivet et *al.* 2004) et de Ngueteu Kamlo (Ngueteu et *al.* 2011), vise à améliorer le taux de densification. Le choix de la substitution du chrome par le manganèse se base sur le fait que les deux éléments sont très proches dans le tableau périodique et peuvent adopter en fonction des conditions opératoires le même degré d'oxydation.

L'objectif de ce travail est donc de synthétiser la pérovskite  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  et d'étudier ces propriétés de capteurs CTN. Cette recherche s'articulera autour de trois chapitres, et sera abordée comme suit :

Dans le premier chapitre, intitulé Revue de la Littérature, après avoir fait un bref rappel sur la pérovskite et les autres types de capteurs de température, les généralités sur les thermistances CTN seront présentées.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les techniques d'élaboration et de caractérisation.

Dans le troisième chapitre, seront présentés et discutés les différents résultats.

Nous terminerons par les différentes conclusions et perspectives.

## CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

### I.1. GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral  $CaTiO_3$  qui présente une structure cristalline analogue (Haussonne 1996). Il fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustave Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe, Le Comte Lev Aleksevich Von Perovski (Lamrani 2011).

La maille typique (figure 1) d'une pérovskite a une symétrie orthorhombique. La composition chimique est très souvent constituée d'un cation alcalino-terreux (A), d'un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxydes ( $A^{II}B^{IV}O_3$ ), correspondant à la structure de référence  $CaTiO_3$  qui est orthorhombique est cubique (Livage 1994).

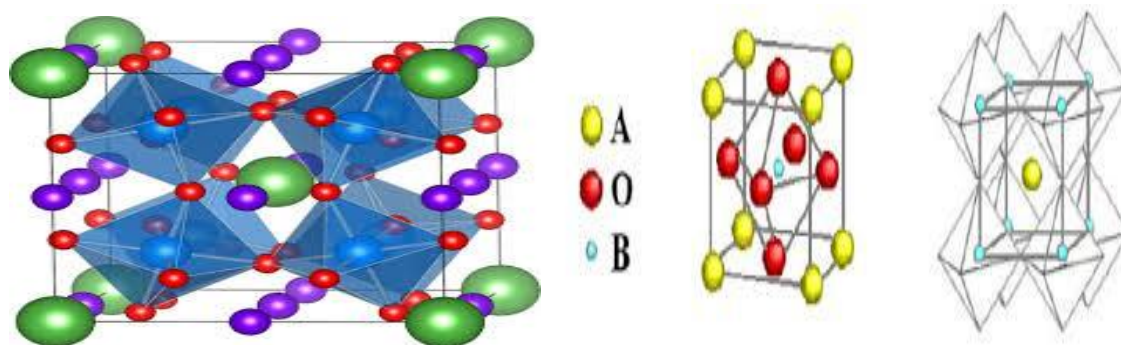


Figure 1. Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$

### I.2. GENERALITES SUR LES CAPTEURS DE TEMPERATURE

Différents composants peuvent être utilisés pour mesurer la température (Ichinose 1990, Cheatle 2006). Ils se distinguent par leur coût, leur précision ainsi que leur temps de réponse. Les types de capteurs les plus couramment utilisés sont : les sondes RTD (Resistance Temperature Detectors), les thermocouples, les capteurs de température infrarouge, les thermomètres, les thermistances... (Sahraoui 2013). Bien que ce document traite des thermistances céramiques de type CTN (Coefficients des Températures Négatif), il nous semble utile de donner quelques précisions succinctes sur quelques types de capteurs de température.

## I.2.1. Quelques types de capteurs de température

### I.2.1.1. Les Sondes RTD (Resistance Temperature Detectors)

Les éléments utilisés pour les RTD incluent le nickel (Ni) et le cuivre (Cu), etc. Mais le platine (Pt) est de loin le plus courant, en raison de l'étendue de sa gamme de température, de sa précision et de sa stabilité.

Les RTD fonctionnent sur le principe de variation de la résistance électrique des métaux purs et se caractérisent par une modification positive linéaire de la résistance en fonction de la température. Une fois chauffé, la résistance du métal augmente et inversement lorsqu'il est refroidie.

### I.2.1.2. Les thermocouples

Très utilisés pour la mesure de température, les thermocouples sont constitués deux conducteurs A et B formant entre eux deux jonctions aux températures  $T_1$  et  $T_2$ . Ce circuit induit une force électromotrice  $E$  (f.é.m.), qui dépend d'une part de la nature des conducteurs A et B et d'autre part des températures  $T_1$  et  $T_2$ . En générale l'une des températures est fixe, connue et sert de référence ( $T_1 = T_{réf}$ ) ; tandis que la température  $T_2$  est celle cherchée. Cette tension thermoélectrique  $E$  est connue sous le nom de tension de Seebeck (Jaworski 2011). C'est dans cette perspective que le tableau 1 répertorie quelques-uns des thermocouples selon la nomenclature de l'**American National Standards Institute (ANSI)**.

**Tableau 1.** Caractéristiques simplifiées des thermocouples

Code littéral	Couple	Usage continu	Précision en %	Remarque
		Usage intermittent		
<b>K</b>	Nikel-Chrome Nikel-Aluminium	0 °C à 110 °C	1.5	Bien adapté aux milieux oxydants
		-180 °C à 1300 °C		
<b>T</b>	Cuivre Cuivre-Nickel	-185 °C à 300 °C	0.5	
		-250 °C à 400 °C		
<b>J</b>	Fer Cuivre-Nickel	20 °C à 700 °C	1.5	Pour milieu réducteur
		-180 °C à 750 °C		

<b>E</b>	Nickel-Chrome Cuivre-Nickel	0 °C à 800 °C -40 °C à 900 °C	1.5	Utilisation sous vide ou milieu légèrement oxydant
<b>R</b>	Platine-13% Rhodium Platine	0 °C à 1600 °C 0 °C à 1700 °C	1	
<b>S</b>	Platine-10% Rhodium Platine	0 °C à 1550 °C 0 °C à 1700 °C	1	Résistance à l'oxydation et à la corrosion

### 1.2.1.3. Les thermomètres

Le thermomètre est un instrument qui consiste à mesurer la température d'un milieu avec lequel il doit être en équilibre thermique. Son fonctionnement est basé sur la variation des propriétés physiques (dilatation thermique, pression, etc.) en fonction du changement de température (Javelle et *al.* 2000). Il utilise une grandeur thermométrique dont les variations associées à une échelle de mesure permettent de repérer des températures (Garnier et *al.* 1998).

Les différents thermomètres les plus utilisés sont : le thermomètre à alcool, le thermomètre à mercure, le thermomètre infrarouge, le thermomètre à capteur électronique.

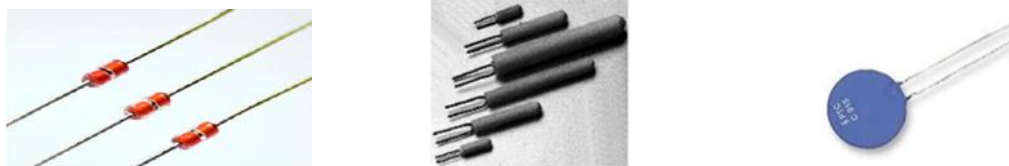
### 1.2.1.4. Les thermistances

Une thermistance est un agglomérat d'oxydes métalliques frittés, c'est-à-dire consolidés par frittage dont la résistance est fonction de la température. A titre d'exemple, on peut citer :  $Fe_2O_3$  (oxyde ferrique) ;  $MgAl_2O_4$  (aluminate de magnésium) ;  $Zn_2TiO_4$  (titane de zinc). Les thermistances peuvent se présenter sous forme de disque, d'anneau, de perle, etc. Ils sont protégés par un enrobage ou un encapsulage (Sahraoui 2013). La figure 2 présente quelques formes.

Il existe deux types de thermistance :

- les thermistances à coefficient de température positif (CTP) ;
- les thermistances à coefficient de température négatif (CTN).





**Figure 2. Quelques formes de thermistances**

### **a) Les thermistances CTP**

Le matériau de base est le titanate de baryum dopé avec de l'yttrium (en substitution du baryum) ou du niobium (en substitution du titane). Généralement c'est un semi-conducteur. Toutefois sous air, le matériau devient isolant, les dopants ionisés étant alors compensés par les lacunes cationiques (Boch 2001). Un tel matériau, fritté sous air, présente à la température ambiante une résistivité d'environ  $10^{13}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ . Celle-ci diminue faiblement lorsque la température augmente puis croit très rapidement, de plusieurs ordres de grandeur, à partir de  $120$   $^{\circ}\text{C}$ , température de curie du matériau noté  $T_c$ . C'est la partie à fort coefficient en température positif (CTP  $20$ - $30\%/K$ ) qui est intéressante pour les applications. (Boch 2001)

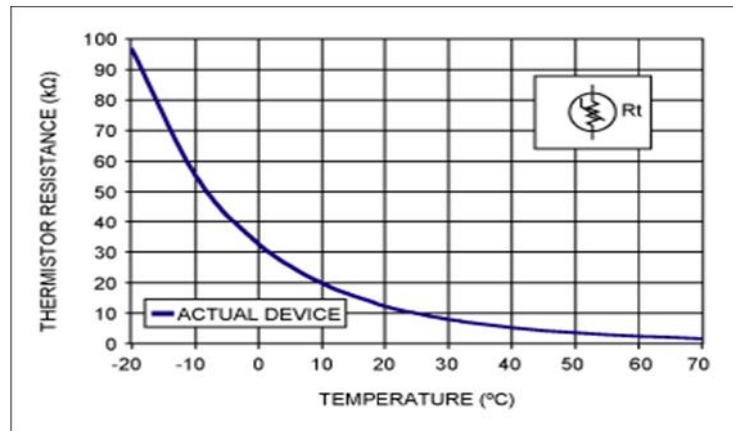
Le matériau est préparé à partir de l'oxyde de titane et de carbonate de baryum avec un léger excès de  $\text{TiO}_2$  ( $1$  mol%) et une faible teneur en dopant ( $0,2$ - $0,3$  mol%). L'ajout de certains éléments de transition en faible quantité augmente considérablement le saut de résistance

Le frittage est réalisé sous air à environ  $1300$   $^{\circ}\text{C}$ , en phase liquide, ce qui facilite l'incorporation du dopant par un mécanisme de dissolution-recristallisation des grains. Il est encore possible de moduler la température  $T_c$  en utilisant des solutions solides :  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (abaissement de  $T_c$ ) ou encore  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  (augmentation de  $T_c$ ). (Boch 2001). Les thermistances CTP sont peu utilisés, car elles sont très sensibles mais peu précises ; leur domaine de variation de température est très faibles contrairement aux thermistances CTN.

### **b) les thermistances CTN**

La thermistance CTN (Coefficient de Température Négatif) est un capteur de température passif. C'est un matériau qui est généralement réalisé à partir d'oxydes de métaux de transition. Deux familles de matériaux sont principalement utilisées : les solutions solides  $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co} \dots) \text{O}$ , de structure NaCl, dopée au lithium, et  $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \dots)_3\text{O}_4$  de structure spinelle. La conduction s'effectuant par sauts (Boer et *al.* 1932). La concentration des porteurs est fixée par le taux de dopant. Sa résistance varie en fonction de la température : elle

diminue de façon uniforme lorsque la température augmente, et inversement (Veres A et al. 2007, Luo Y et al.2007). La caractéristique principale des CTN est représentée par la figure 3.



**Figure 3. Caractéristique d'une CTN**

Cette courbe montre une décroissance exponentielle de la résistance en fonction de la température. Celle-ci peut se traduire par l'équation d'Arrhenius ci-dessous (Luo X et al. 2006, Park K et al. 2009) :

$$R(T) = R_0 \cdot \exp(B/T).$$

B : indice de sensibilité thermique donnée par le constructeur (en °K), ou souvent constante du matériau.

$R_0$  : résistance à 25°C

$R(T)$  : résistance à une température quelconque en °K

On définit ainsi le coefficient de sensibilité ou coefficient de température négatif par la relation :

$$= \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2}$$

: s'exprime en %

Si l'on connaît la fonction  $R = f(T)$  qui exprime la résistance en fonction de la température de la CTN, on pourra par la suite connaître une température quelconque de la CTN par la mesure de sa résistance (Boch 2001).

#### - Les matériaux utilisés et procédés d'élaboration des CTN

Les thermistances CTN sont normalement réalisées à partir d'oxydes céramiques et sont disponibles essentiellement dans les mêmes formats que les résistances ordinaires (Beale et al. 1986) De par leurs propriétés électriques et leurs applications, les thermistances à structure

spinelle sont généralement limitées pour les applications au-dessous de 300 °C (Deepa M et al. 2012, Zhang B et al. 2012)

Cependant, il existe une autre famille des CTN élaborée à base d'oxydes de terre rares (Sm, Tb, Y etc.) de structure Pérovskite ( $ABO_3$ ). Celle-ci peut mesurer des températures élevées jusqu'à 1000 °C (Houivet D et al. 2004). La conduction de tels oxydes dépend de l'atmosphère et de la densification (LUO et al. 2009). ISMAILZAD et al (Ismailzade et al. 1971) ont montré le rapport entre la structure et les propriétés électriques du Y ( $Cr_{1-x}Mn_x$ ) $O_3$ .

#### - Quelques applications des CTN

On distingue deux types d'applications suivant que la température de la thermistance est celle de l'environnement, ou résulte de son échauffement par effet joule. Les CTN sont utilisées notamment pour les mesures et le contrôle de la température, la surveillance, le contrôle du niveau des fluides, de limiteur d'appel de courant, de compensateur de la dérive thermique des circuits à transistors. (Park et al. 2009). En outre, ils ont également pour rôle, de mesurer une température (sanitaire ou chauffage, température ambiante ou extérieure) et donner cette information à la carte principale de la chaudière ou au régulateur qui ajustera ou stoppera la puissance (la flamme) de manière à obtenir une température conforme à celle voulue. Parfois ils sont également utilisés en sécurité anti refoulement des fumées.

En général, ces résistances sont mesurées par des multimètres et la variation de la résistance en fonction de la température n'est pas linéaire. L'avantage des CTN à haute impédance est que la résistance de ligne des conducteurs est négligeable. On l'utilise dans les constructions de machines et d'équipements industriels et les applications de chauffage, de la climatisation et du conditionnement d'air (Tachiwaki T et al. 2001, Duran A et al. 2010). Les CTN regorgent aussi bien des avantages que d'inconvénients.

#### 1.2.1.5. Avantages et Inconvénients des thermistances

##### ➤ Avantages

- Les thermistances présentent une sensibilité thermique élevée, de l'ordre de 10 fois supérieure à celle des résistances métalliques. En règle générale, les thermistances ont une sensibilité de mesure très élevée ( $\sim 200$  /°C), ce qui les rend très sensibles aux variations de température.
- Leur grande résistivité permet d'obtenir des dimensions réduites (quelques mm) et de réaliser des mesures quasi ponctuelles de la température.
- Le faible flux de chaleur nécessaire pour faire varier leur température, leur permet

d'avoir des temps de réponse très courts. Leur domaine d'utilisation va de  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Cependant, leurs inconvénients ne sont pas négligeables.

➤ **Inconvénients :**

- Les thermistances sont sensibles à la corrosion chimique et aux chocs thermiques.
- Bien qu'elles présentent un taux de réponse de l'ordre de la seconde, les thermistances, contrairement aux thermocouples, ne peuvent être utilisées au-delà de  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- La loi de variation de température n'est pas linéaire.

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

L'élaboration des céramiques nécessite la maîtrise des caractéristiques des précurseurs. Après avoir présenté l'état de l'art au chapitre 1, nous exposerons dans ce chapitre les différents appareillages ayant servis à caractériser aussi bien les oxydes de départ que les céramiques élaborées.

### II.1. MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières utilisées dans le cadre de ce travail, sont des poudres des oxydes dont la provenance, la pureté et les propriétés physiques sont consignées dans le tableau 2.

**Tableau 2. Provenance, pureté des précurseurs**

Oxydes	Provenance	Pureté (%)
$Y_2O_3$	Jonhson Matthey	99,99
$Cr_2O_3$	Riedel-dehäen	> 99
$Mn_2O_3$	Aldrich	> 99

Notre attention étant portée sur la formulation  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ , les proportions massiques ont été calculées à partir du schéma suivant.



#### II.1.1

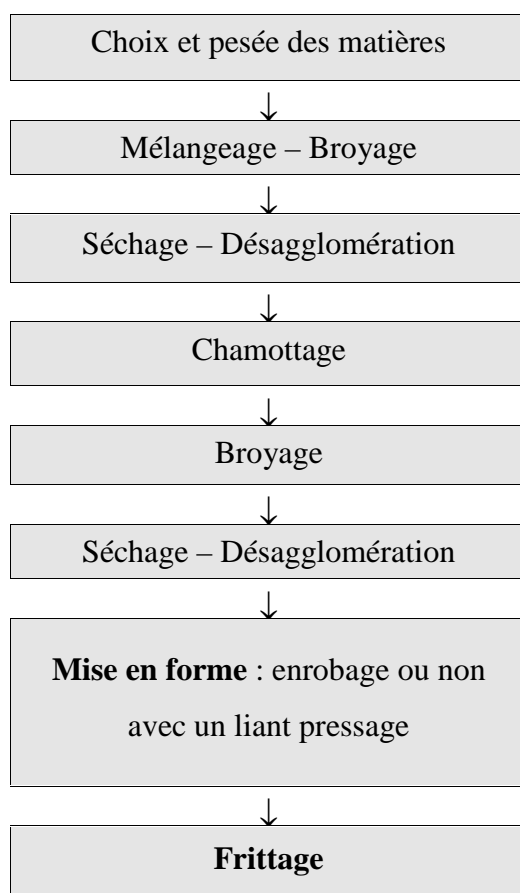
##### . Pesées des matières premières

Pour s'assurer des masses à peser réellement, la première étape a consisté à vérifier la perte au feu. Pour cela les trois oxydes portés à 1000 °C ont révélés chacune une perte de masse inférieure à 0,5 %.

##### II.1.2. Organigramme d'élaboration des matériaux

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, les composants élaborés dans le présent manuscrit sont des matériaux céramiques massifs polycristallins obtenus à partir des différents oxydes pulvérulents. Cela nécessite la mise en œuvre d'une série d'étapes que les céramistes regroupent sous le terme générique de processus ou technologie céramique (Buchman 1986). Ce terme prend en compte les différentes voies de synthèses. Dans ce

manuscrit, seule la voie solide conventionnelle (classique) a été mise en œuvre. Ainsi, l'organigramme présenté à la figure 4 met en évidence les différentes étapes depuis le choix des précurseurs jusqu'au matériau céramique massif. Chacune des étapes présentées va être décrites et discutés.



**Figure 4. Organigramme d'élaboration des matériaux**

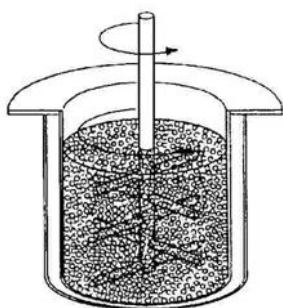
## **II.2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

### **II.2.1. Mélangeage et broyage des poudres**

Le mélangeage-broyage reste une des phases essentielles du cycle d'élaboration des céramiques par voie solide conventionnelle. Comme dans la plupart de broyage effectué au laboratoire, l'attrition apparaît comme la technique la plus utilisée. Il s'agit d'une technique de broyage qui utilise de petites billes très dures et de petits diamètres (Ngueteu et *al.* 2011).

Ces billes sont mises en mouvement avec la poudre à broyer en milieu humide. La poudre est broyée par choc ou par cisaillement entre les billes.

L'attriteur de laboratoire, est constitué d'un bol en Téflon et d'un axe vertical, relié à un moteur électrique et équipé de bras perpendiculaires (figure 5). L'axe et les bras sont recouverts de Téflon pour éviter les pollutions métalliques. Le bol est rempli de petites billes d'attrition en zircon, de diamètre 0,8 à 1 mm. La poudre est placée dans le bol, avec les billes et l'axe, le milieu dispersant est ajouté de façon qu'il surnage légèrement au-dessus des billes. Le moteur assure à l'axe un mouvement de rotation de 100 à 200 tours/mn. La capacité du bol, les quantités de billes et de milieu dispersant sont adaptées en fonction des quantités de poudres à broyer et de la charge en solide de la barbotine désirée. Typiquement les barbotines réalisées à l'attriteur le seront avec une charge en solide de 25%. Après broyage, la barbotine est séparée des billes par tamisage et rinçage avec le milieu dispersant.



**Figure 5. Schéma de principe et différents accessoires de l'attriteur de laboratoire**

### **II.2.2. Séchage et desagglomération**

Après l'opération de mélangeage-broyage, la barbotine est séparée des billes via un tamis de maille convenable. Elle est récupérée dans les fonds de tamis. Elle est ensuite séchée grâce aux lampes à infrarouges. La poudre ainsi récupérée est désagglomérée manuellement dans un mortier.

### **II.2.3. Chamottage**

Le chamottage est une opération qui a pour but de transformer un mélange de poudre en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité (Haussonne 2002). Il consiste à faire subir au mélange de poudre un cycle thermique. Au cours de celui-ci, elles vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline

recherchée. Dans notre cas, faisant objet de cette étude, les proportions des oxydes précurseurs doivent correspondre à la stéochiométrie  $\text{YCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ .

#### **II.2.4. Mise en forme**

La technique de mise en forme utilisée ici est le pressage uniaxial. Préalablement au pressage et en fonction de la taille des échantillons, les poudres sont enrobées avec un liant organique. Le rôle du liant est d'assurer la cohésion de la pièce crue. Ce liant, l'Optapix<sup>®</sup> (un alcool polyvinylique en solution aqueuse), est ajouté manuellement à la poudre à raison de 1% en masse de liant sec par rapport à la masse de poudre sèche. Le mélange ainsi obtenu est alors séché à l'étuve puis désaggloméré au mortier.

#### **II.2.5. Frittage**

Le dispositif est un four tubulaire pouvant travailler de la température ambiante jusqu'à 1700 °C. Le tube en alumine est un cylindre autour duquel sont placés les éléments chauffants en chromite de lanthane de manière verticale. Les deux extrémités du four sont équipées d'un système permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Le flux de gaz est contrôlé par un débitmètre massique de type Bronkhorst High-Tech. Dans le cadre de ce travail, nous avons travaillé sous flux d'oxygène

### **II.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATIONS, ANALYSES ET APPAREILLAGES**

Dans cette partie, il est question de présenter les différents outils et moyens d'analyses qui ont permis de caractériser les poudres et matériaux massifs élaborés.

#### **II.3.1. Caractérisations des poudres**

##### **II.3.1.1. Analyses granulométriques**

L'appareil utilisé est un granulomètre Laser type Frish. Cet appareil permet de mesurer les tailles de particules dans la plage 0,04  $\mu\text{m}$  à 4000  $\mu\text{m}$ . Il est équipé de deux types de laser, ce qui lui confère la possibilité de couvrir une large gamme de taille de particules.

La technique de mesure est basée sur différents types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser. Quant au principe de mesure, celui-ci est basé sur deux théories : la théorie de Fraunhofer et la théorie de Mie. Pour Fraunhofer, il considère que si les tailles des particules sont supérieures à la longueur d'onde du rayonnement, le faisceau est diffracté et dans ce cas, l'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules (Fournier J. et *al* 2012). Pour la théorie de



Mie, il faut prendre aussi en compte les composantes de réflexion et de diffusion du faisceau lumineux : à cet effet, la connaissance des propriétés optiques des poudres et celles du solvant deviennent nécessaires (Haussonne 2002).

Pour la mesure, les poudres sont préalablement dispersées dans une solution et soumis aux ultrasons. On prélève ensuite une quantité suffisante de la solution très diluée que l'on introduit dans la cuve. Une circulation entraîne ensuite la poudre en suspension dans la cellule optique traversée par le Laser (Tsegai et al. 2008).

### **II.3.1.2. Analyses dilatométriques**

L'analyse dilatométrique est une méthode d'analyse qui permet de suivre la variation relative de la longueur d'un échantillon ainsi que sa vitesse au cours du traitement thermique (Hook et al. 1995). Le plus souvent, on suit l'évolution d'une pastille «cruée», en fonction de la température et du temps. La dilatométrie permet de déterminer les températures de début de retrait, de vitesse de retrait maximum, d'apparition éventuelle de porosité secondaire. Elle permet donc d'adapter le cycle de frittage en fonction de la réactivité de la poudre.

Le dilatomètre utilisé est un appareil de configuration verticale type Setaram TMA92, permettant de travailler jusqu'à 1600 °C, sous atmosphère contrôlée. En pratique, un palpeur vertical (tige en alumine) est maintenu en contact avec l'échantillon posé sur un support également en alumine, le tout se trouvant à l'intérieur d'un four. Une petite pression doit être appliquée pour que le palpeur reste en contact avec l'échantillon quel que soit le retrait. Un capteur de position et un système permettant d'appliquer au cours de l'analyse un poids constant sont couplés au palpeur. Afin d'éliminer l'effet de la dilatation du palpeur et de la tige alumine qui soutient le support échantillon, il faut soustraire une analyse dit «blanc», réalisée sans échantillon, et enregistrée dans les mêmes conditions de vitesse de montée en température et d'atmosphère.

### **II.3.2. Caractéristiques structurales et microstructurales**

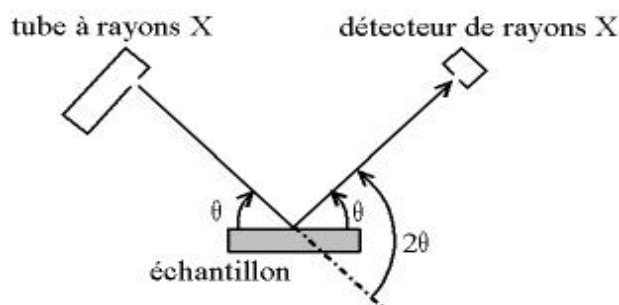
#### **II.3.2.1. Analyses structurales : diffraction par rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer d'une part la nature des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa structure et sa microstructure.

Le principe consiste à irradier un échantillon par un faisceau de rayons X (figure 6).

Si l'échantillon est cristallisé, il émet alors des ondes diffractées dont la distribution spatiale d'intensité renseigne sur la structure du matériau étudié (Liu et *al*, 2000 ; Chattopadhyay et *al*, 2002). La longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau monochromatique est reliée la distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ) par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$



**Figure 6. Montage selon la configuration type  $\theta - 2\theta$**

Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un diffractomètre Bruker **D5005**<sup>®</sup> équipé d'un tube à anticathode de cuivre. Les rayons X sont émis en bombardant sous une différence de potentiel de 40 kV l'anticathode de cuivre par des électrons. On utilise la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 0.15406$  nm. Les mesures sont effectuées selon la configuration  $\theta - 2\theta$ .

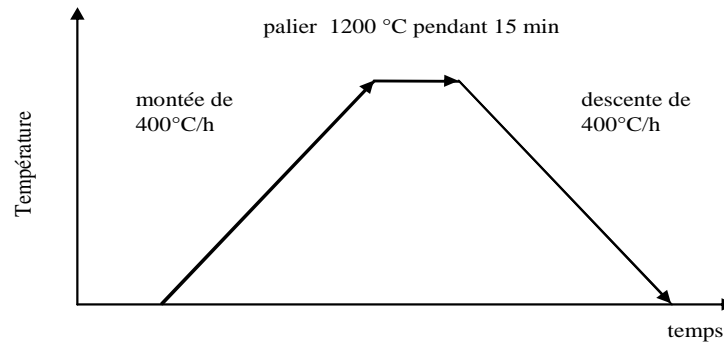
### II.3.2.2. Analyses microstructurales : Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière (Zhao. Q et *al*, 2014). Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X (Beale et *al*, 1986). Le MEB utilisé est un **Hitachi S 2460-N**<sup>®</sup> à filament de tungstène équipé d'un système de micro-analyse des rayons X (EDX) de marque Thermo.

### II.3.3. Caractérisations électriques

#### II.3.3.1. Préparation des échantillons

Pour les pastilles pour CTN, les deux surfaces de la pastille cylindrique sont métallisées. L'encre utilisée est une encre platine constituée d'un solvant et d'un liant organique. Pour favoriser l'adhésion Céramique- Métal, les échantillons métallisés sont recuits suivant le cycle de la figure 7:

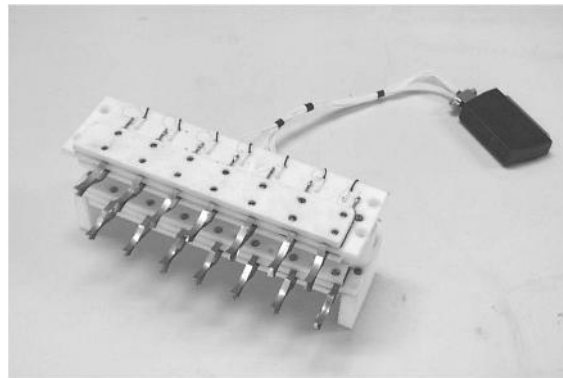


**Figure 7. Cycle de recuisson céramique-électrode**

Pour les matériaux pour capteurs d'humidité, un motif en forme de peignes imbriqués a été sérigraphié en surface à l'aide d'une pâte d'or : montée 400 °C / h, palier 850 °C, pendant 15 min, descente 400 °C / h.

#### II.3.3.2. Caractérisation à basse température de 25 à 150 °C

Les mesures sont réalisées dans une même enceinte climatique. Cependant le porte échantillon est constitué de deux étages à 7 ports (figure 8), dont chacun est constitué de deux lames métalliques faisant contact par pincement de l'échantillon à mesurer.



**Figure 8. Porte échantillons pour caractérisations CTN à basse température**

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Au chapitre 2, les différentes méthodes d'investigation utilisées pour la caractérisation des céramiques crues, chamottés, frittés et recuites ont été mises en exergue. Les résultats obtenus via ces différentes méthodes seront donc déroulés et discutés simultanément dans ce troisième chapitre. Ainsi après avoir présenté les résultats de la caractérisation des matières premières, seront exposés les caractérisations structurales, microstructurales et électriques des céramiques élaborées.

### III.1. CARACTERISATIONS DES MATIERES PREMIERES

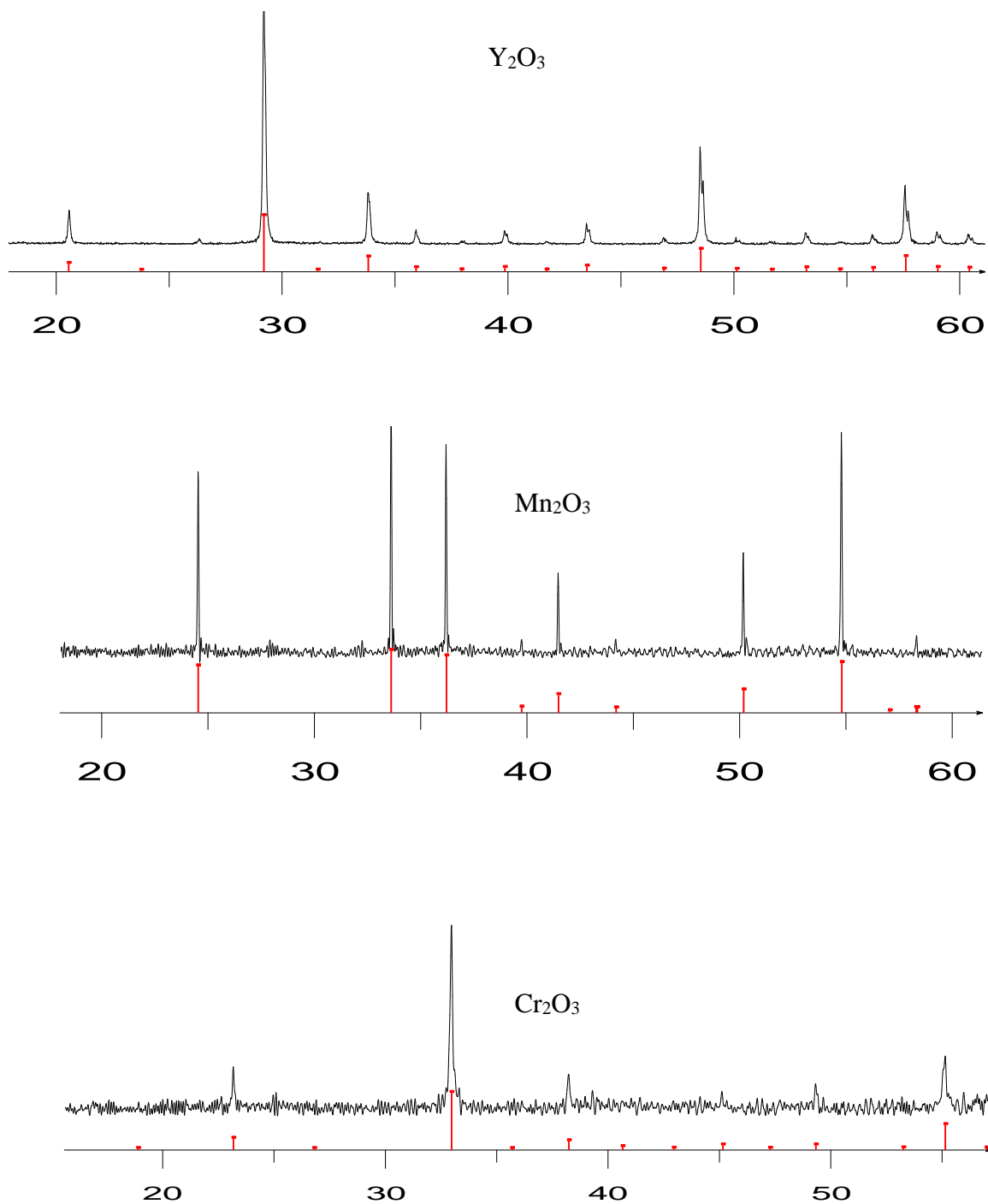
Dans les procédés d'élaboration des céramiques, il est bien connu que les propriétés des produits sont influencées par la « nature » des matières premières. Par « nature », il faut entendre la pureté des phases et la granulométrie des matières premières. Ces paramètres constituent une des phases incontournables dans l'étape de synthèse.

#### III.1.1. Vérification de la pureté des oxydes précurseurs.

Lors de l'extraction ou de la synthèse des matières premières, les impuretés peuvent se retrouver dans celles-ci. Ces impuretés peuvent s'insérer dans la structure et modifier les paramètres de mailles. Elles peuvent aussi conduire à la formation de nouvelles phases. Leur incidence sur les propriétés finales peut être non négligeable. Ainsi la pureté de la phase a été vérifiée par la technique de diffraction des rayons X dont les diagrammes sont rassemblés à la figure 9. Les diffractogrammes représentent l'intensité diffracté, en unité arbitraire en fonction de l'angle  $2\theta$  où  $\theta$  est l'angle de diffraction. L'unité arbitraire est utilisée simplement pour traduire le fait que la hauteur du pic peut changer d'un utilisateur à l'autre en fonction de la taille de la fente utilisée pour faire passer les rayons X. Toutefois il convient de dire que la position de la raie ne varie pas.

Comme on peut le voir sur la figure 9. Les bâtonnets en rouge représentent les diffractogrammes théoriques tandis qu'en noir, sont représentés les diffractogrammes réels de nos matières premières.

Comme on peut aussi le constater, il y a une correspondance quasi-nette entre les diffractogrammes théoriques et expérimentales des trois oxydes. Tous les pics sont donc attribués. Et Cela constitue une conséquence de la pureté des phases ou d'absence de phases secondaires.



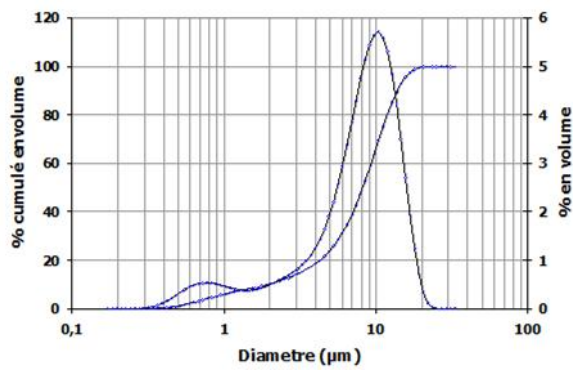
**Figure 9. Diffractogrammes des précurseurs**

**Tableau 3. Système cristallin des précurseurs**

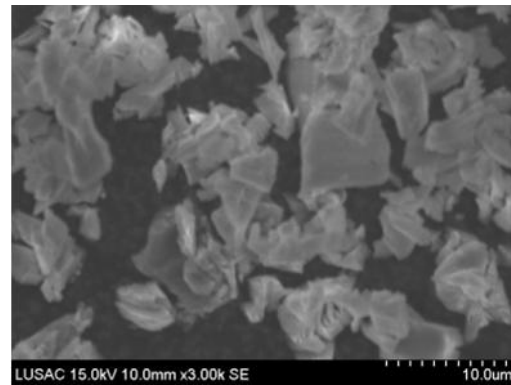
Oxydes	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$
Système cristallin	Cubique (01-086-1326)	Rhomboédrique (01-082-1484)	Cubique (03-041-1442)

### III.1.2. Granulométrie et morphologie des précurseurs

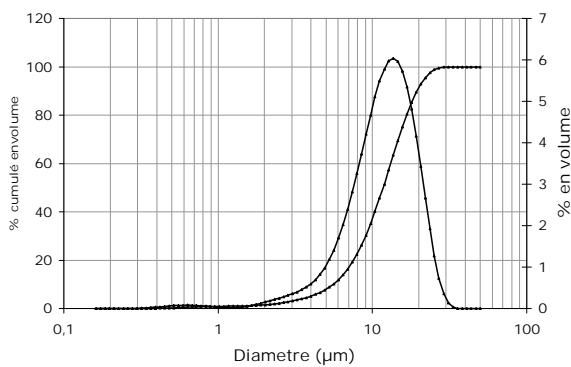
La taille des grains des précurseurs ainsi que leur morphologie contrôlent la réactivité, la microstructure et les propriétés de la céramique finale. La figure 10 montre la répartition granulométrique et les morphologies des précurseurs. La courbe granulométrique représente le pourcentage cumulé en volume en fonction du diamètre des particules. Comme on peut lire sur les courbes, les diamètres médians des  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sont respectivement 8, 11 et  $5\mu\text{m}$ . Pour chacun des oxydes, la micrographie correspondante montre que les agglomérats et des particules dont les tailles ne sont pas en accord avec les résultats granulométriques. De plus, la forme des grains sont très loin sphérique. Une des bases de calcul utilisées en analyses granulométriques. Cet écart entre les deux méthodes montre que contrairement à ce que l'on pouvait attendre, la granulométrie ici ne donne pas la taille des grains mais celle des agglomérats et des agrégats comme le confirme les images de Microscopie Electronique à Balayage.



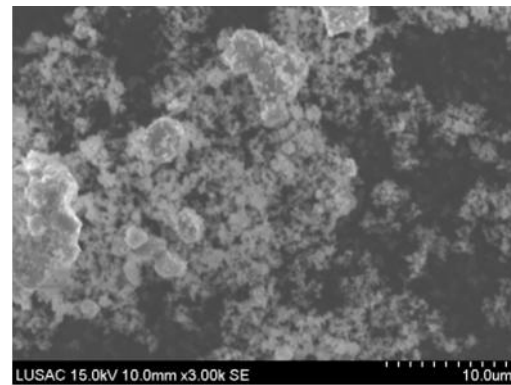
$Y_2O_3$



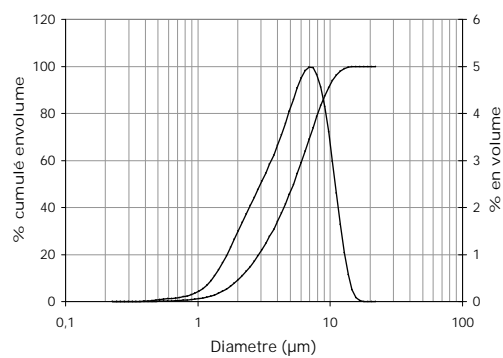
$Y_2O_3$



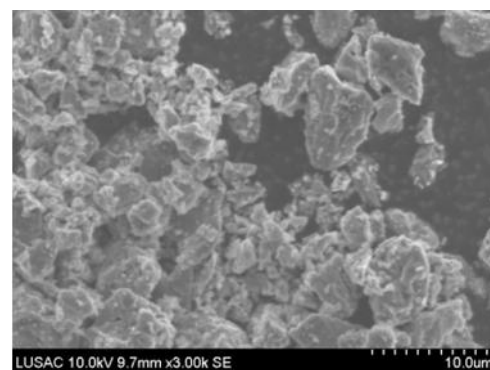
$Cr_2O_3$



$Cr_2O_3$



$Mn_2O$



$Mn_2O_3$

**Figure 10. Granulométries et micrographies des précurseurs**

### III.2. MÉTHODOLOGIE DU CHOIX DE LA TEMPÉRATURE DE CHAMOTTAGE.

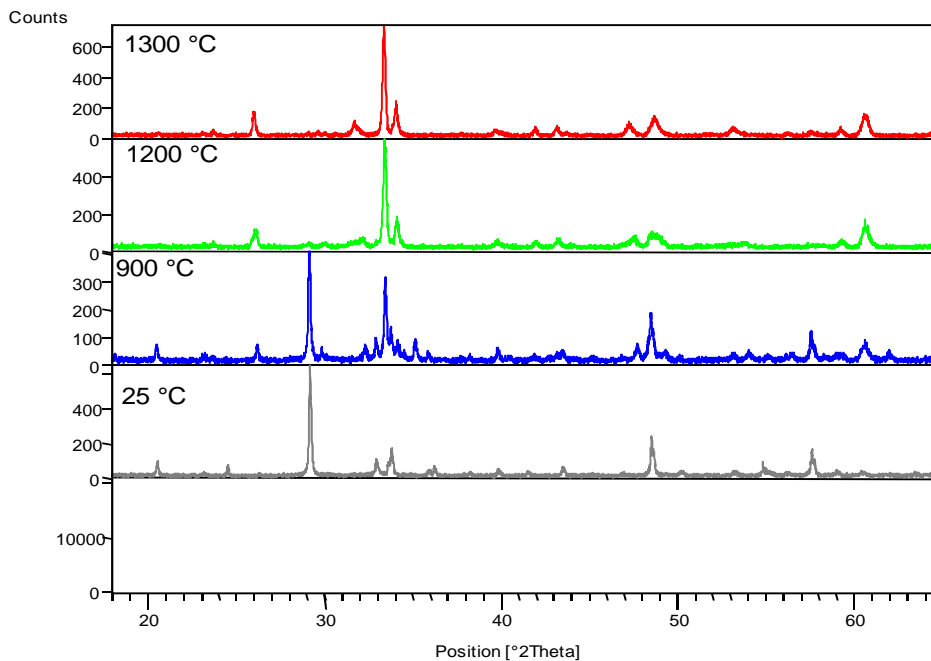
Comme il a été indiqué au chapitre 2, le chamottage est cette étape d'élaboration qui consiste en un traitement thermique dont le but est l'obtention de la phase ou de la structure désirée. Pour cela, en fonction des propriétés intrinsèques de la phase, deux méthodes

complémentaires sont utilisées : la diffraction des rayons X et la dilatométrie.

### III.2.1. Diffraction des rayons

L'estimation de la température de chamottage par la méthode de diffraction consiste à suivre l'évolution des phases en fonction de la température. La figure 11 montre l'évolution des pics du mélange des trois oxydes avec l'évolution de la température. De 25 °C (le mélange cru) à 1300 °C, il y a apparition et disparition de certains pics. Cela est une preuve de la formation ou de la disparition de certaines phases. Même si l'on peut relever une différence en termes d'intensité des pics sur les diffractogrammes des poudres chamottées à 25 et 900 °C, il n'en demeure pas moins que ces deux présentent les mêmes pics. Ceux des poudres à 1200 et 1300 °C sont quasiment identiques. Ceci traduit la formation de la nouvelle phase. La recherche de cette phase montre que la structure est identique à la pérovskite  $YCrO_3$  (fiche JCPDF 00-034-0365). La conséquence directe de ce résultat traduit l'incorporation du manganèse sur certains sites du chrome. Il vient donc que la phase élaborée  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  est une solution solide de substitution. Au regard du coût supplémentaire d'énergie, pour atteindre 1300 °C la température de chamottage a été donc fixée de 1200 °C.

Pour confirmer ce résultat une analyse dilatométrique a été effectuée.



**Figure 11. Diffractogrammes du mélange des poudres chamottées à différentes températures.**



### III.2.2. Analyse dilatométrique du mélange des poudres.

En guise de rappel, l'analyse dilatométrique permet de suivre la variation de la longueur relative en fonction de la température. La figure 12 étant donc la courbe obtenue, Celle-ci laisse apparaître plusieurs étapes :

- De 200 jusqu'à 1000 °C, la courbe reste constante en fonction de la température : ceci montre qu'il n'y a eu aucune variation de longueur. Ce résultat est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X précédemment présentés.
- A partir de 1000 °C, on note une dilatation positive qui atteint son palier à 1200 °C : cela suggère qu'à cette température la phase est formée.

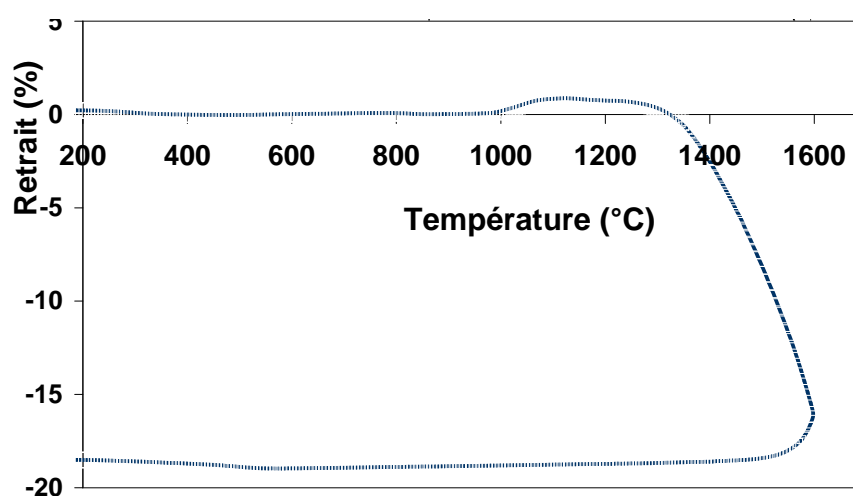
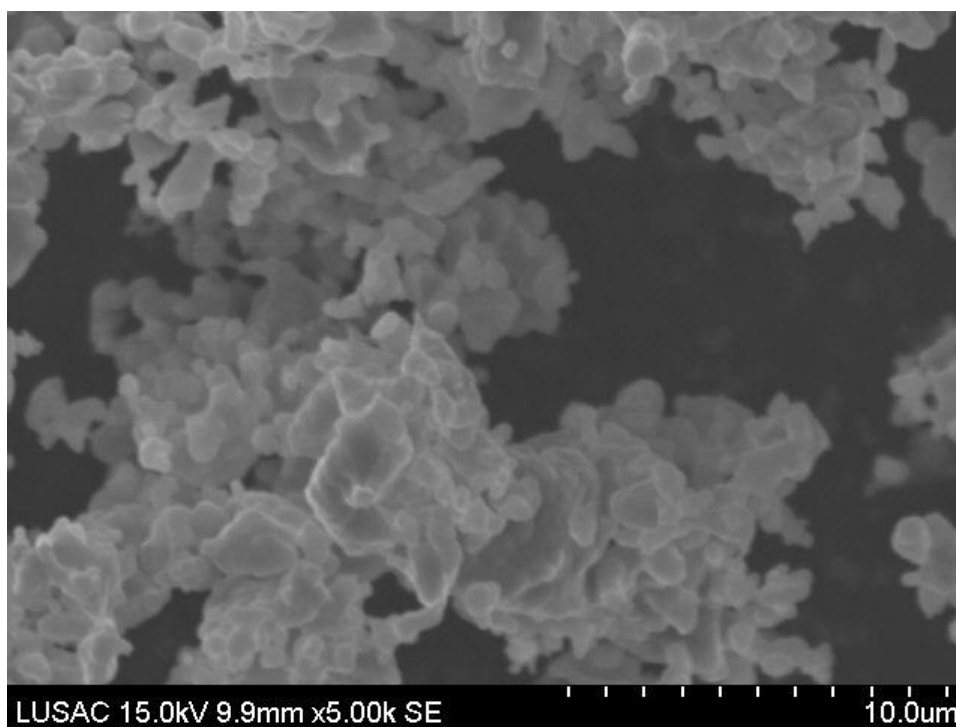


Figure 12. Courbe dilatométrique du mélange des matières premières crues.

### III.2.3. Micrographie de poudre chamottée à 1200 °C

La figure 14 montre le début de la formation des joints entre les grains : ceci annonce la deuxième phase du frittage après celle de l'arrangement des grains.



**Figure 13. Images MEB de la poudre chamottée à 1200 °C**

En guise de conclusion partielle, il ressort des analyses diffractométrique et dilatométrique que la température de chamottage est de 1200 °C. Cette étape ouvre la voie à la mise en forme de la poudre donc l'étape de frittage.

### **III.2.3.1. Détermination de la température de frittage**

Dans ce cas, la dilatométrie reste une des méthodes les plus utilisées. La figure 15 montre qu'il n'y a pas de variation relative de longueur jusqu'à 1200 °C. Au-delà de 1200 °C on observe un important retrait qui s'achève à 1600 °C, température maximale d'utilisation du four. A partir de cette température on retourne à 200 °C sans aucune variation de longueur : c'est le refroidissement.

Pour les précurseurs sous forme d'oxydes, un retrait de 24% traduit généralement la température de frittage. Ainsi, ayant atteint la température de frittage à 1600 °C avec un palier de huit heures. Ces pastilles sont caractérisées.

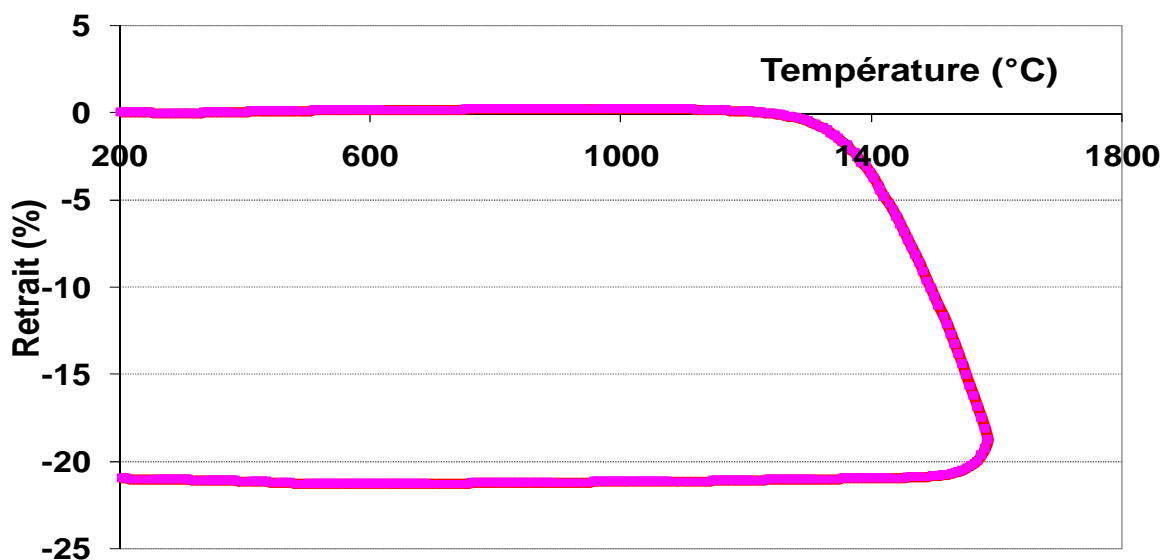


Figure 14. Courbe dilatométrique de poudre chamottée

### III.2.4. Caractérisations des pastilles frittées

#### III.2.4.1. Caractérisations structurales

La figure 15 compare le diffractogramme de la poudre chamottée à celui de la pastille frittée à 1600 °C. Les deux diffractogrammes révèlent la présence de la pérovskite  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ . (Fichier JCPDF 00-034-0365), cependant la pastille frittée montre la présence d'une phase secondaire avec l'apparition d'un pic autour de 32 degrés. Ce pic traduit la présence de  $Y_2O_3$ .

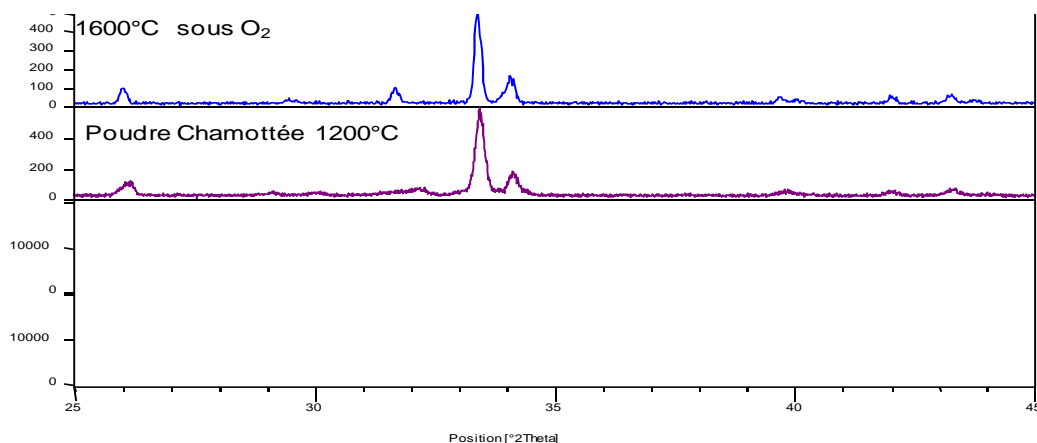
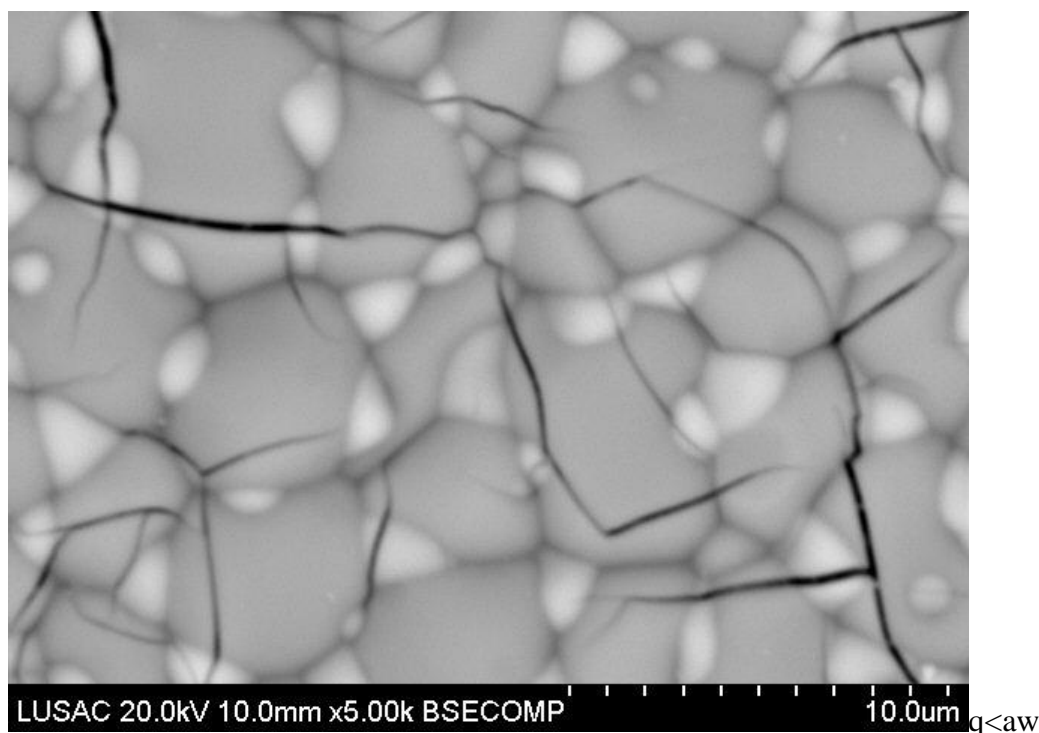


Figure 15: Diffractogramme de la poudre chamottée à 1600 °C

### III.2.4.2. Caracterisations microstructurales

La micrographie ci-dessous (figure 16) révèle la présence de deux phases: une noire et une blanche. L'analyse de la phase blanche montre qu'elle est constituée de l'yttrium: c'est un indice de présence de la phase  $Y_2O_3$ . L'analyse de la phase noire montre qu'elle contient les éléments yttrium, manganèse et chrome : c'est un indice de la présence de la pérovskite  $Y(Cr, Mn)O_3$ . Ces résultats corroborent ceux de diffraction des rayons X.



**Figure 16. Micrographie MEB de la poudre chamottée à 1600°C**

### III.2.4.3. Caractérisations électriques

D'emblée, il faut rappeler que la céramique élaborée peut répondre aux exigences électriques jusqu'à 1000 °C. Mais, étant une phase d'initiation à la recherche, nous n'avons pas pu aller au-delà de 150 °C en caractérisations électriques.

Après l'étape de métallisation, les pastilles sont recuites et leur propriétés électriques sont mesurées. La figure 17 montre une décroissance exponentielle de la résistance en fonction de la température. Ce résultat est en accord avec la loi d'Arrhenius mentionnée dans le premier chapitre. On constate que tous les points sont situés sur la droite de régression. Le coefficient de régression  $r = 0.999$  confirme l'observation précédente. La constante du matériau  $B$  est la pente de la droite, qui est un indicateur de la sensibilité du matériau. On trouve donc  $B$  autour de 3420 K, valeur très supérieure à celles de certaines thermistances où

B est de l'ordre de 2500K. Cependant, on peut trouver quelques thermistances avec des valeurs de l'ordre de 3500K dans cette plage de température.

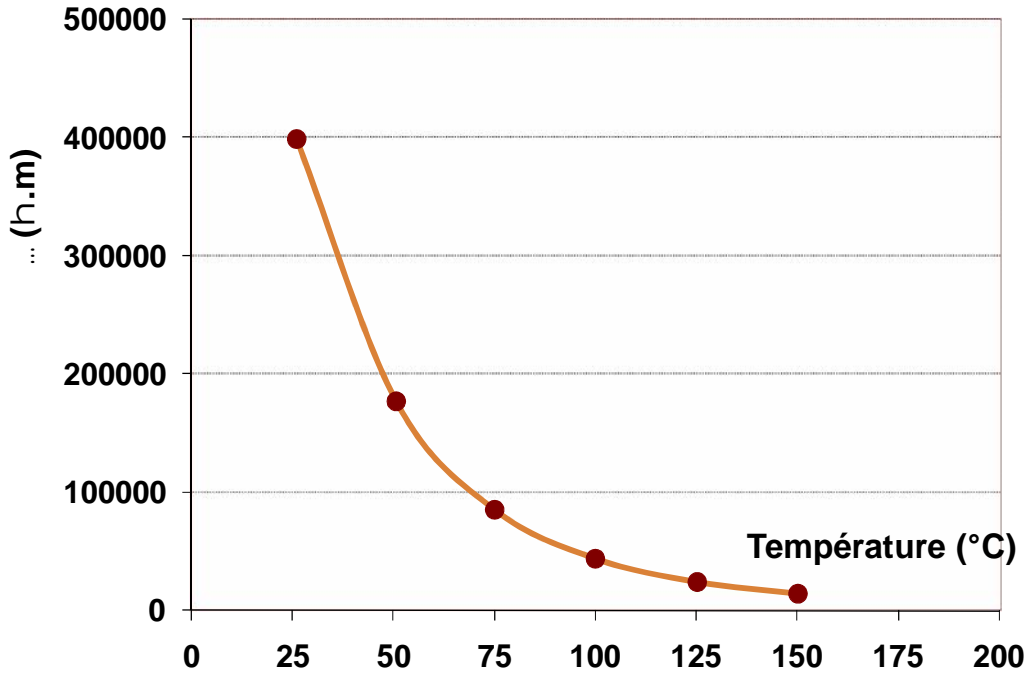


Figure 17. Résistivité en fonction de la température.

Ainsi, en linéarisant la loi d'Arrhenius, on obtient la droite de régression suivante. Comme on peut voir sur la figure 18.

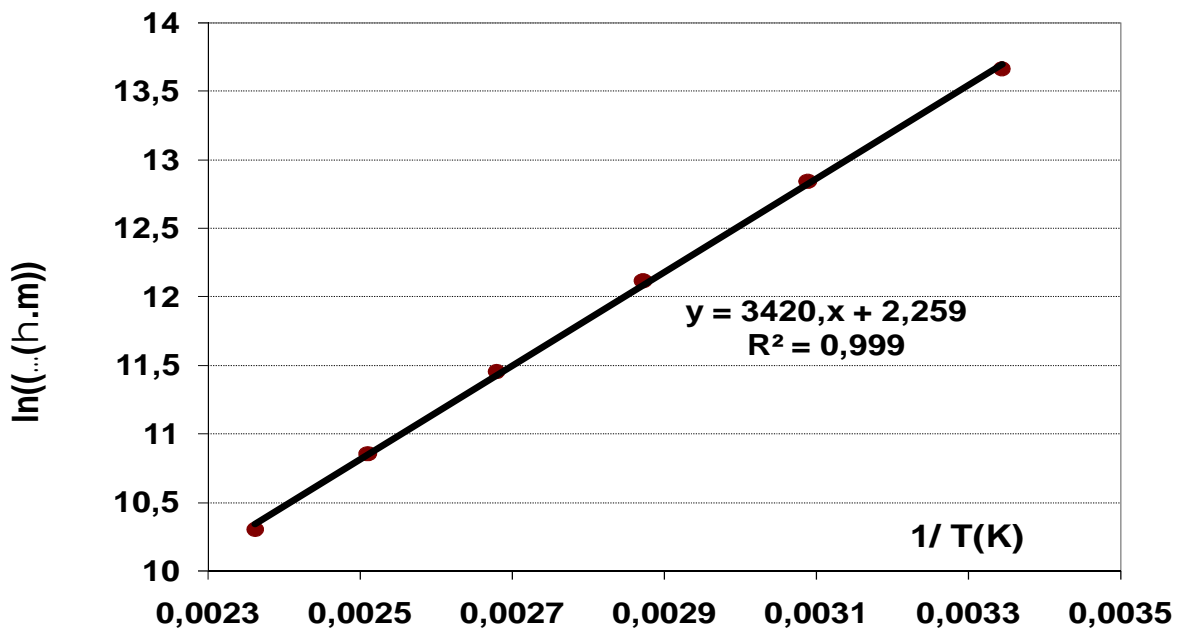


Figure 18. Détermination de la constante du matériau.

## INTERETS PEDAGOGIQUES

La réalisation de ce travail contribue à l'amélioration des capacités intellectuelles et manuelles à savoir: améliorer les connaissances sur les techniques de laboratoire telles que l'utilisation du microscope, le thermomètre, de nous familiariser aux équipements du laboratoire et de pouvoir également s'adapter en cas de manque. Ce qui sera un atout lors des séances des travaux pratiques dans les établissements scolaires.

En outre, ce travail nous a permis de développer des compétences telles que: la démarche scientifique, l'exploitation et la synthèse des documents dont l'utilité n'est plus à démontrer dans la préparation des cours pour les enseignants que nous serons.

Les techniques de laboratoire acquises ont développé en nous, les capacités d'interprétation des résultats. Ce travail nous a amené à nous familiariser avec certains vocabulaires comme chamotage, frittage, ou le contrôle de la température dans un laboratoire d'analyse thermique. A ceci on peut ajouter: l'étude des structures de certains cristaux rares, comme la pérovskite, La familiarisation à la recherche, l'acquisition de l'esprit critique, de synthèse et d'organisation.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail effectué consistait à élaborer et à caractériser la pérovskite  $YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ . Les analyses effectuées sur les précurseurs ont montré que les oxydes de départ sont agglomérés. Les diamètres médians sont 8, 11 et 5  $\mu m$  pour  $Y_2O_3$  ( $T_f=2410$  °C),  $Cr_2O_3$  ( $T_f=2435$  °C) et  $Mn_2O_3$  ( $T_f=940$  °C) respectivement. Les analyses diffractométriques effectuées sur les précurseurs ont révélé que les oxydes de départ sont purs.

Les analyses dilatométriques et diffractométriques effectuées sur le mélange des oxydes de départ porté à différents températures ont montré que la température de chamottage est de 1200 °C. De la même manière, ces analyses ont révélé une température de frittage autour de 1600°C. Cela est confirmé par la forte densification de la pastille. Cette dernière présente une phase secondaire et une phase principale qui est la pérovskite  $Y(Cr, Mn)O_3$

Les caractérisations électriques ont montré que, le matériau utilisé est un bon capteur de température au vu de l'indice de sensibilité thermique  $B = 3420$  °K.

En guise de perspectives, plusieurs pistes restent à employer ; bien que l'objectif de départ soit atteint, il n'en demeure pas moins que les mécanismes de conduction n'ont pas été explorés. Au-delà ce problème, il serait important d'explorer le paramètre temps du palier.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Kamlo A.N., Bernard J., Lelievre C., Houivet D. (2011), Synthesis and NTC properties of  $YCr_{1-x}Mn_xO_3$  ceramics sintered under nitrogen atmosphere, Journal of the European Ceramic Society. 31 1457–1463

BEALE M.I.J., BENJAMIN J.D., UREN. M.J., OHEW, N.G., CULLIS. A.G. (1986).The formation of porous silicon by chemical stain etches, Journal of Cristal Growth vol 75(3):408-414

Boch P. (2001) Propriétés et Applications des céramiques ; Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Hermès science publications. 318 pages

Buchman R. C. (1986). Ceramic materials for electronics. New York: Marcel Dekker inc; Enlarged 2nd edition, p. 532

Chartier T. (2001) Céramiques pour l'électronique dans propriétés et applications des céramiques, Paris, Hermès Science Publications, 141- 243.

Chattopadhyaya S. LIAND. X, BOHN. P.W (2002) In plane n porous silicom produced by metal assisted electroless chemical etching., Journal Apply Physics. 91(9) 6134

Cheatle K.R., (2006) Fundamentals of Test Measurement Instrumentation, ISA Instrumentation, Systems, and Automation Society, USA. p. 329

Deepa M., Rao P.P., Sumi S., Radhakrishnan A.N.P., koshy P.(2010), New Negative Temperature coefficient ceramics in Ca-Ce-Nb-M-O( M = Mo or W) system.Journal of American ceramic society, 93,1576-1579

Duran A., Arevalo-Lopez A., Castillo-Martinez E., Garcia-Guarderrama M., Moran E., Cruz M., Fernandez F., Alario-Franco M. (2010), Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic  $YCrO_3$  prepared by combustion synthesis, Journal of solid state chemistry, 183, 1863-1871

Fournier J., Bonnot-Courtois., Paris R., Voldore O., Le Vot M.(2012), Analyses granulométriques, principes et Méthodes. CNRS, Dinad, p. 99



Garnier D. (1998), Dictionnaire des termes de médecine, Paris, Maloine, p. 973

Haussonne. J. M. (1996) Céramique pour composant électronique, techniques de l'ingénieur, Paris France vol.2 n°E 1820, p. 21

Haussonne J.M. (2002). Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; p. 815

Hook J.R., Hall H.E. (1995). Solid State Physics. 2ème ed. Chichester: John Wiley & Sons. P. 496

Houivet D., Bernard J., Haussonne J.M. (2004), High Temperature NTC ceramic resistors (ambient-1000 °C), Journal of the European ceramic society, 24 1237-1241

Ichinose N., Kobayashi. (1990) Guide pratique des capteurs, Masson, Paris. p.192

Ismailzade I.H., Smolenskii G.A., Nesterenko V. I. F.A(1971). Agaev, Physic. Status Solidification A5 83.

JAVELLE., Jean-Pierre., ROCHAS., Michel., PASTRE., Claude et al. (2000) La météorologie : du baromètre au satellite. - Mesurer l'atmosphère et prévoir le temps. Paris : Edition Delachaux et Niestlé, coll. «La bibliothèque du naturaliste », p.171

Jaworski C M. (2001), yang. J, S. Mock, D. D. Awschalom, R.C. Myers, and J.P. Spin-Seebeck Effect: A phonon Driver Spin Distribution. Heremans physics review letter 106, 186601

Livage J. (1994), « sol-gel synthesis of solides », encyclopaedia of inorganic chemistry, R. Bruce King and John Wiley édition, New-York 3836-3851

Luo X., LIU X., Chen G. (2006) Effet of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on the electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$ -Based NTC thermistors, materials letters, 60 1011-1013

Nouara L.A. (2011) Synthèse et caractérisation de matériaux diélectriques à structures pérovskite complexe de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{AxTi}_{1-y}\text{ByO}_3$  (A=Sr, B=Zr, ...). Thèse de Doctorat, Université de Tizi Ouzou, Faculté des sciences, Algérie.

Park k., Lee J. (2009), The effect of ZnO content and sintering temperature on the electrical properties of Cu-containing  $Mn_{1.95-x}Ni_{0.15}Cu_{0.45}Zn_xO_4$  ( $0 < x < 0.3$ ) NTC thermistors, journal of alloys and compounds, 47, 5513-517

Pellat-Finet., Le Doucen M. (1946) Polarization properties of birefringence gratings. Ecole Nationale Supérieure de télécommunication, Elsevier, Reutlingen, Allemagne, 1995, vol. n° 4

Sahraoui M. (2013) Capteurs et Métrologie : Capteurs de Température et Capteurs de Niveau pp 6-7. Université Mohamed Khider Biskra, faculté des sciences et de la technologie, Algérie.

Tachiwaki T., Kunifusa Y., Hrota K., Yamaguchi O. (2001), Formation, densification, and electrical conductivity of air-sinterable  $Y(Cr_{1-x}Mg_x)O_3$  prepared by the hydrazine method, Material science and Engineering B, 86, 255-259

Tseggai M., Tellgren P., Rundlöf. H., André G., Bourée F.(2008). Synthesis, nuclear, and magnetic properties of  $La(Cr_{1-y}Mn_y)O_3$  ( $y=0,0.1,0.2$  and  $0.3$ ). Journal of Alloys and Compounds; 437:532–40.

Veres A., Noudem J.G., Perez O., Fourrez S., Gailleul G. (2007), The Physical Properties of  $MgGa_{2-x}Mn_xO_4$  spinel type ceramic thermistors, Journal of the European ceramics society 27, 3873-3876

Zhang B., Q. Zhao, A. Chang, J. Yao, P. Zhao, F. Guan, W. Kong(2007), Complex impedance analysis of  $(Y_2O_3+ CeO_2)-YCr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  Journal alloys compound 42,9335-337

Zhao Q., B. Zhang., A. Chang., Y. Liu., Y. Wu J. (2014) (2014). Electrical conductivity anomaly and X-Ray photoelectron spectroscopy investigation of  $YCr_{1-x}Mn_xO_3$  negative temperature coefficient ceramics, Applied physics letters, 104 102-109