

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 581 638

②1 N° d'enregistrement national :

86 06634

⑤1 Int Cl⁴ : C 04 B 35/46 // H 01 B 3/12, 19/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 mai 1986.

③0 Priorité : US, 9 mai 1985, n° 732.116.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 14 novembre 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *SPRAGUE ELECTRIC
COMPANY, constituée selon les lois de l'Etat de Massa-
chusetts. — US.*

⑦2 Inventeur(s) : Galeb Hamid Maher.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Procédé de production de céramique diélectrique.

⑤7 L'invention concerne un procédé de production de tita-
nate de néodyme et de baryum dopé au bismuth.

Les oxydes d'un titanate de néodyme et de baryum, avec de
l'oxyde de bismuth, sont mélangés, calcinés, façonnés en un
corps et frittés à une température ne s'élevant qu'à 1 200 °C
pour former un corps céramique diélectrique mûr et dense. Le
bismuth, considéré en tant qu'oxyde, constitue 0,25 à moins
de 1,5 mole % de la totalité des oxydes de départ, ce qui
entraîne un abaissement important de la température de frit-
tage.

Domaine d'application : fabrication de condensateurs cérami-
ques plats.

FR 2 581 638 - A1

L'invention concerne un procédé de production d'un diélectrique constitué de titanate de néodyme et de baryum, dopé au bismuth, à bas point de cuisson, et plus particulièrement un procédé dans lequel une
5 quantité particulière et faible de bismuth est incorporée dans les matières de départ pour provoquer une forte baisse de la température minimale de frittage qui produit une céramique diélectrique dense et à maturation.

De nombreux fabricants de condensateurs
10 céramiques utilisent un titanate de néodyme et de baryum avec divers additifs pour former un corps possédant un faible coefficient de température de la constante diélectrique, par exemple $\pm 30.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Certains des additifs utilisés dans l'art antérieur comprennent des zir-
15 conates, des stannates et des titanates de métaux alcalino-terreux. Du titanate de bismuth est également ajouté; le bismuth entre généralement, en tant qu'oxyde, à raison de 1,8 à 4,7 moles % des oxydes de tous les cations présents dans le corps. D'autres fabricants ont ajouté
20 des oxydes de bismuth, de plomb et de silicium à une poudre précuite ou calcinée de titanate de néodyme et de baryum avant le frittage pour abaisser la température de frittage.

Cependant, ces formulations à faible coeffi-
25 cient de température; contenant un nombre relativement grand et des quantités importantes d'additifs, rendent difficile la maîtrise de la composition et des propriétés

diélectriques dans la fabrication.

Une caractéristique de l'invention est qu'elle propose un procédé pour produire un titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth, dans lequel une quantité
5 faible et particulière de bismuth de dopage provoque une forte baisse de la température minimale de frittage de la céramique. Une autre caractéristique de l'invention est qu'elle propose un procédé dans lequel les oxydes réels des cations présents dans la céramique sont utili-
10 sés comme matières de départ pour produire plus sûrement une réactivité lors de la calcination des ingrédients de départ.

Conformément à l'invention, on produit un titanate de néodyme et de baryum à basse température
15 de cuisson en préparant un mélange de précurseurs en poudre d'un titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth, en procédant à une calcination pour faire réagir les précurseurs, en pulvérisant les précurseurs calcinés, en formant un corps des précurseurs pulvérisés et en
20 frittant le corps à pas plus de 1200°C pour former un corps céramique dense, à maturation. Les précurseurs en poudre, c'est-à-dire les matières de départ, sont tous des oxydes, ou des équivalents d'oxydes tels que des carbonates, des hydroxydes, des hydrates et des
25 oxylates. La quantité de précurseur contenant du bismuth, en considérant l'oxyde, est comprise entre 0,25 et 1,5 mole % de la somme molaire de tous les précurseurs considérés comme oxydes.

L'invention sera décrite plus en détail
30 en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels :

la figure 1 est une coupe transversale d'un condensateur plat comportant un corps selon l'invention;

la figure 2 est un graphique donnant la
35 température minimale de frittage en fonction de la quan-

tité de bismuth de dopage pour un groupe de formulations de titanate de néodyme et de baryum ;

la figure 3 est un graphique donnant les courbes de retrait-maturation-frittage, une fonction du temps de frittage, et la température de frittage pour des corps de titanate de néodyme dopés par diverses quantités de bismuth ;

la figure 4 est un graphique donnant la température de frittage en fonction du dopage au bismuth, d'après la figure 3, à 6,5 % de retrait pour chaque composition ;

la figure 5 est un graphique donnant le retrait en fonction du dopage au bismuth, à partir de la figure 3, à 3 heures et demie de frittage pour chaque composition ;

la figure 6 est une coupe transversale d'un condensateur multicouche selon l'invention ; et

la figure 7 est un graphique donnant le pourcentage de la densité théorique de corps en titanate de néodyme et de baryum, tous cuits à la même température, en fonction de la quantité de bismuth de dopage.

En général, l'invention reconnaît que l'inclusion de bismuth en petite quantité particulière dans les cristaux para-électriques de matière du type titanate de néodyme et de baryum réduit notablement la température de frittage de cette matière. L'invention reconnaît également qu'il ne se produit qu'une faible ou aucune réaction au frittage d'un mélange de titanate de néodyme et de baryum calciné et de composés contenant du bismuth tels que de l'oxyde de bismuth et du titanate de bismuth. Il est donc également essentiel, dans le procédé de l'invention, que le bismuth soit présent dans les matières de départ pour la formation de titanate de néodyme et de baryum afin de produire le dopage au bismuth voulu.

Un certain nombre de condensateurs expérimentaux, du type plat, tels qu'illustrés sur la figure 1, ont été fabriqués. Les corps plats ont d'abord été mis en forme par les étapes classiques qui comprennent l'association de précurseurs céramiques de départ en poudres, un broyage à l'état mouillé pendant 2 heures, un séchage, une granulation et une calcination à 1200°C pendant 2 heures. Ceci est suivi d'un broyage ou d'une pulvérisation par jets jusqu'à une dimension moyenne des particules d'environ 1 à 1,5 micromètre. La poudre fine est combinée à un véhicule organique et des carrés d'environ 0,635 mm d'épaisseur sont formés par moulage. Ces carrés ou tranches ont des températures minimales de frittage comprises entre 1100 et 1350°C. Une pâte d'argent pour électrode est appliquée sur les deux surfaces principales de chaque tranche de céramique mûrie. Les tranches revêtues des électrodes sont cuites à 800°C pour former des condensateurs plats comportant chacun des corps 10 et des électrodes 11 et 12, comme montré sur la figure 1.

Les températures minimales de frittage, données à intervalles de 50°C pour la densification de chaque céramique, sont indiquées dans le tableau I, avec les compositions correspondantes de céramique pour une série de condensateurs plats expérimentaux. Aucun fluide de frittage n'est utilisé et tous les ingrédients de départ réagissent ensemble lors de la calcination.

Les ingrédients de départ comprennent en particulier du carbonate de néodyme, du carbonate de baryum, de l'oxyde de titane, du trioxyde de bismuth, de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de zinc. Cependant, que ces matières soient des carbonates, des hydroxydes, des hydrates, des oxalates ou des oxydes, elles finissent toutes, en fait, par constituer un groupe d'oxydes ayant

réagi après le frittage. Les formes particulières choisies parmi les matières de départ précitées et leurs analogues n'ont pas de conséquence quant à la composition et aux propriétés de la céramique frittée. Dans le tableau I ci-dessous, les compositions de céramique sont données, pour plus de commodité, en quantités molaires des formes oxyde des matières de départ.

TABLEAU I

Composition (m %)

	Ex.	TiO ₂	Nd ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃	BaO/PbO	Température minimale de frittage
10	1	67,5	17,0/0,0	15,5/0,0	1350°C
	2	67,5	15,5/1,5	15,5/0,0	1250°C
	3	67,5	14,0/3,0	15,5/0,0	1300°C
	4	67,5	17,0/0,0	14,0/1,5	1250°C
15	5	67,5	17,0/0,0	12,5/3,0	1250°C
	6	67,5	17,0/0,0	11,0/4,5	1200°C
	7	67,5	15,5/1,5	12,5/3,0	1200°C
	8	71,44	14,73/0,0	14,28/0,0	1250°C
	9	71,44	12,78/1,5	14,28/0,0	1150°C
20	10	71,44	12,78/1,5	12,78/1,5	1200°C
			<u>BaO/ZnO</u>		
	11	71,44	14,28/0,0	12,78/1,5	1250°C
	12	71,44	14,28/0,0	11,28/3,0	1250°C
	13	68,75	15,75/1,25	14,25/0,0	1150°C

25 Dans les exemples 1 à 7, la céramique est fondamentalement (17Nd₂O₃). (15,5BaO). (67,5TiO₂). Les compositions des exemples 1, 2 et 3 présentent des quantités croissantes de Bi₂O₃ substitué au Nd₂O₃. La quantité intermédiaire de bismuth de dopage de l'exemple 2 donne
30 une température minimale de frittage sensiblement plus basse, de 1250°C.

Les compositions des exemples 4, 5 et 6 ne contiennent pas de bismuth, mais du plomb est ajouté aux dépens du baryum. Ces quantités croissantes de plomb

de dopage abaissent également la température minimale de frittage, bien qu'aucune quantité optimale de plomb ne soit évidente. Cependant, bien que l'abaissement de la température de frittage dû à l'addition de plomb soit faible, l'addition de plomb peut être utile, car elle a pour effet de rendre plus positif le coefficient de température de la capacité. L'addition supplémentaire de bismuth, comme dans l'exemple 7, à la matière dopée au plomb de l'exemple 5 produit moins d'effet sur la température minimale de frittage que celui obtenu dans la matière de l'exemple 2 où aucun plomb n'est présent.

Le titanate de néodyme et de baryum (avec une composition de $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 5\text{TiO}_2$) de l'exemple 8 présente une température minimale de frittage relativement basse, même sans dopage au bismuth ou au plomb. Néanmoins, une addition de 1,5 mole % de Bi_2O_3 dans l'exemple 9 fait chuter de 100°C cette température de frittage. L'addition supplémentaire de plomb dans l'exemple 10 élève de façon surprenante la température de frittage. L'addition de zinc plutôt que de plomb, aux dépens du baryum dans les exemples 11 et 12, n'a aucun effet apparent sur la température de frittage.

Toutes les compositions de titanate de néodyme et de baryum décrites ci-dessus donnent une céramique présentant un diagramme de diffraction de rayons X du $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$. Cette observation conduit à un essai dans lequel une céramique 1.1.4 contenant de l'oxyde de bismuth substitué à une certaine partie du néodyme est produite, c'est-à-dire $14,4\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 16,6\text{BaO} \cdot 66,67\text{TiO}_2$. Cette matière possède la basse température prévue de frittage et un examen au microscope à balayage électronique ne montre pratiquement aucune seconde phase riche en titane, à la différence de toutes les autres compositions dans lesquelles une seconde phase est prédominante. Cette composition essentiellement à une seule phase

peut avoir des avantages particuliers sur les autres compositions, bien que d'autres travaux soient nécessaires pour s'en assurer.

5 Les essais précédents suggèrent qu'il se passe quelque chose d'inhabituel, qui n'a pas été totalement explicité par les exemples précédents, dans les matières du type titanate de néodyme et de baryum lorsqu'elles sont dopées à 1,25 mole % de Bi_2O_3 .

10 Un graphe composite de la température minimale de frittage en fonction de la quantité de Bi_2O_3 incorporée dans la composition céramique est donné par la courbe 13 sur la figure 2. Ce graphe prend en considération les températures minimales de frittage des trois compositions fondamentales de titanate de néodyme et de baryum représentées par les groupes des exemples 15 1-7, 13 et 8-12, respectivement. Les groupes pris dans cet ordre ont une température minimale de frittage décroissante, avec un type et une quantité donnés de dopes. Ainsi, le phénomène indiqué par le graphique de la figure 20 2, pour une température minimale de frittage, apparaissant avec une addition de 1,25 mole % de Bi_2O_3 , porte sur toutes les compositions fondamentales de titanate de néodyme et de baryum du type répandu, riche en titane, qui comprennent au moins 25 % en poids de chacun des 25 Nd_2O_3 et TiO_2 . L'échelle verticale particulière utilisée sur le graphique de la figure 2 correspond à la matière de base des exemples 1-7. Ces essais conduisent à une autre série d'essais visant à déterminer plus étroitement les effets, sur la température de frittage, du dopage 30 au bismuth du titanate de néodyme et de baryum.

En utilisant le procédé décrit pour la fabrication des corps plats des exemples 1 à 13, on a préparé les matières des exemples 14 à 22, matières dont les compositions en moles % sont données dans le tableau 35 II.

TABLEAU II

Ex.	Composition (moles %)		
	TiO ₂	Nd ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃	BaO
14	68,75	17,00/0,0	14,25
5 15	68,75	16,25/0,85	14,25
16	68,75	15,75/1,25	14,25
17	68,75	15,25/1,75	14,25
18	68,75	14,75/2,25	14,25
19	68,75	14,25/2,75	14,25
10 20	68,75	13,75/3,25	14,25
21	68,75	13,25/3,75	14,25
22	68,75	12,75/4,25	14,25

Comme précédemment, le bismuth est mis volontairement en réaction, au commencement, avec les précurseurs du titanate de néodyme et de baryum de base. Cependant, un frittage est effectué pour chaque corps, un à la fois, dans un dilatomètre dans lequel on mesure en continu l'épaisseur de chaque corps pendant que la température est élevée de 6,7°C par minute, maintenue pendant 30 minutes à 1200°C, puis élevée à la même vitesse jusqu'à 1300°C. Le profil de frittage ainsi produit est illustré pour chaque exemple sur la figure 3 où le numéro de désignation de chaque courbe correspond au numéro de l'exemple. La courbe 23 donne la température du four.

Un corps fritté obtenu à partir de chaque formulation est examiné au microscope à balayage électronique. Pour les corps ayant des quantités de dopage à l'oxyde de bismuth supérieures à 3,25 moles %, une seconde phase constituée de titanate de bismuth commence à apparaître, indiquant une solubilité et une affinité très limitées du titanate de néodyme et de baryum pour le bismuth.

A partir des informations d'essai présentées sur la figure 3, on a établi des points de données sur

les graphiques des figures 4 et 5. Sur le graphique de la figure 4, une courbe 25 a été tracée en suivant les points de données correspondant à la température de frittage à laquelle un retrait de 6,5 % se produit, en fonction de la teneur en Bi_2O_3 de dopage. Sur le graphique de la figure 5, la courbe 27 suit les points de données correspondant au pourcentage de retrait après 3 heures et demie de frittage. Ces courbes soulignent remarquablement l'avantage extraordinaire obtenu dans ce système céramique de dopage avec environ 1,5 mole % de Bi_2O_3 .

En outre, le creux de la courbe 25, centré à environ 1,25 mole % de Bi_2O_3 , est faible et très étroit. En fait, les meilleurs résultats sont obtenus avec des quantités de dopes inférieures à 1,5 mole % de Bi_2O_3 et avantageusement inférieures à 1,4 mole %. Une quantité de 1,25 mole % de Bi_2O_3 de dopage correspond à des températures de frittage inférieures à celles pouvant être obtenues avec toute autre quantité de Bi_2O_3 de dopage, comme indiqué par la courbe de la figure 4.

Une analyse de certains des corps frittés des exemples 1 à 12 au microscope à balayage électronique et à microsonde a permis d'observer que les corps présentent de petites taches d'une seconde phase riche en titane dans une matrice dominante de titanate de néodyme et de baryum, sauf que pratiquement aucune seconde phase n'est apparente dans les corps de l'exemple 13. Les nombres (N) de cations dans le titanate de néodyme et de baryum de base suivent de très près la relation

$$3 (N_{\text{Nd}} + N_{\text{Ba}}) = 2 N_{\text{Ti}}$$

où, en substituant à certains des cations Nd un grand nombre de cations Ba pour chaque cation Nd retiré du cristal, on obtient encore une composition de cristal à une seule phase. Etant donné que l'utilisation de compositions à une seule phase (évitant les secondes

phases) conduit à un système plus simple et plus aisé à comprendre, elle conduit également à une meilleure maîtrise de la fabrication et est préférée. Le maintien de la quantité molaire de l'un quelconque de ces trois cations majeurs dans l'intervalle de 5 ou 6 % de celle indiquée par la relation de phase unique ci-dessus semble assez serré pour l'obtention de l'avantage précité de maîtrise.

Pour utiliser de façon optimale les compositions précitées de titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth dans la fabrication de condensateurs céramiques monolithiques à électrodes argent-palladium peu coûteuses, il est souhaitable d'ajouter un fondant à la suspension de céramique verte pour réduire un peu plus la température de frittage. Classiquement, on utilise ainsi l'alliage 70Ag/30Pd (en poids), dont la température de fusion est de 1160°C, pour lequel une température de frittage de condensateur ne devrait pas dépasser 1150°C afin d'éviter la fusion des électrodes enfouies. Les électrodes à teneur en argent plus élevée fondent à des températures encore plus basses, mais sont évidemment moins coûteuses.

Tous les condensateurs monolithiques expérimentaux ont été produits par les étapes classiques suivantes. De la poudre calcinée et pulvérisée de céramique à haut point de cuisson (à savoir $68,75 \text{ TiO}_2 \cdot 15,75 \text{ Nd}_2\text{O}_3 \cdot 1,25 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 14,25 \text{ BaO}$) est mélangée à un fondant à bas point de fusion et, dans certains cas, à un autre additif dans un milieu de support et de liaison constitué de térébenthine de 6 % d'essence de pin et de 5 % de lécithine. La suspension contenant environ 70 % en poids de matières solides est broyée pendant environ 6 heures.

Des couches successives de la suspension broyée sont appliquées sur un substrat de verre, chaque

couche étant séchée à son tour, et une pâte de formation d'électrode, constituée de 70 % d'argent et 30 % de palladium, est appliquée par sérigraphie sur la couche séchée coulée. Avant l'application de la couche diélectrique immédiatement suivante, on laisse sécher le dessin sérigraphié de la pâte d'électrode. Comme montré sur la figure 6, le corps 30, qui comporte des électrodes enfouies 31 et 32, est découpé de l'empilage et est cuit jusqu'à maturité à 1100°C pendant 2 heures et demie. Une pâte d'argent est ensuite appliquée sur chaque extrémité du corps 30, où les bords des électrodes enfouies sont à découvert. Le corps est cuit à 150°C pendant quelques minutes pour former des bornes en argent 35 et 36.

La composition des corps céramiques de ces condensateurs monolithiques expérimentaux, exemples 23 à 29, est donnée dans le tableau III, ainsi que les données concernant le coefficient de température de la capacité (CTC) et le facteur de dissipation (FD).

TABLEAU III

Ex.	Nd Ba		Composition (% en poids)		CTC (10 ⁻⁶)	FD (%)
	Ti	Bi	Fondant et additifs			
23	97		3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	N65	0,01
25	24	95	3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	N50	0,012
			2	Bi ₂ Ti ₂ O ₇		
25	93		3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	P7	0,007
			4	PbTiO ₃		
26	92		3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	N4	0,015
			3	PBTiO ₃		
			2	BaTiO ₃		
27	92		3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	N27	0,009
			5	BaTiO ₃		
28	98,5		1,5	BaO.2B ₂ O ₃	N47	0,003
35	29	97,75	2,25	BaO.B ₂ O ₃	N54	0,007
			30	68		
			3	CdO.2ZnO.B ₂ O ₃	N750	0,01

Tous ces corps de condensateurs sont essentiellement non poreux et denses, ayant été frittés à 1100°C. La constante diélectrique de tous les corps est comprise entre 75 et 90. Le facteur de dissipation (FD) est mesuré à 1 kHz. De petites quantités de plomb et/ou de baryum apparaissent être le moyen efficace pour ajuster le coefficient de température de la capacité (CTC).

Les additifs à haut point de cuisson, le titanate de plomb, le titanate de baryum, le titanate de bismuth et le titanate de strontium, semblent présenter une réactivité faible ou nulle, lors du frittage, avec le titanate de néodyme calciné. D'autres additifs comprenant des stannates et des zirconates de métaux alcalino-terreux ont été utilisés avec un effet similaire. Comme noté précédemment, ils sont utiles pour ajuster le coefficient de température du corps, mais ils ont par ailleurs relativement peu d'effet sur les autres propriétés. Par exemple, les constantes diélectriques des corps céramiques des exemples 23 à 29 sont comprises entre 60 et 80 et celle de l'exemple 30 est d'environ 90. L'effet de ces additifs sur la température minimale de frittage est pratiquement nul.

Dans un autre essai (exemple 23A), on a produit une matière similaire à celle décrite dans l'exemple 23, sauf qu'on n'a pas utilisé de bismuth dans la formation du titanate de néodyme et baryum calciné. A la place, on a associé 4,25 % en poids de Bi_2O_3 à 3% en poids du fondant au borate de cadmium et de zinc afin que les constituants de ce groupe expérimental (exemple 23A) soient les mêmes (par exemple l'oxyde de bismuth s'élève à 1,25 mole % du titanate de néodyme et de baryum) que ceux des corps céramiques de l'exemple 23. Les corps verts des deux exemples 23 et 23A sont frittés pendant 2 heures et demie à 1050°C. Les corps de l'exemple 23A

sont poreux, non totalement densifiés et possèdent de mauvaises propriétés électriques (par exemple $FD=0,14\%$), alors que ceux de l'exemple 23 sont denses et ne peuvent pas non plus, autrement, être distingués de ceux du même groupe qui ont été frittés à 1100°C .

Les fondants au borate de baryum des exemples 28 et 29 s'avèrent être les plus efficaces pour abaisser la température de frittage et donner un faible FD. D'autres fondants ayant été essayés sont le borate de magnésium et le silicate de cadmium. Les silicates s'avèrent les moins efficaces à abaisser la température de frittage, et les fondants au borate sont préférés.

Dans un autre essai, un titanate calciné et en poudre de néodyme et de baryum, dopé au bismuth, à savoir $17\text{Nd}_2(\text{CO}_3).13,75\text{BaCO}_3.1,25\text{Bi}_2\text{O}_3.68\text{TiO}_2$, est mélangé à 4% en poids de PbTiO_3 et à 3% en poids d'un fondant ou auxiliaire de frittage en poudre constitué de $\text{CdO}.2\text{ZnO}. \text{B}_2\text{O}_3$. Une suspension de ce mélange est utilisée pour former la partie diélectrique d'un groupe de condensateurs céramiques monolithiques. Les électrodes enfouies sont composées d'un alliage $70\text{Ag}/30\text{Pd}$. Après que le liant organique a été éliminé à environ 700°C , les condensateurs céramiques sont placés dans un creuset en alumine avec un couvercle étanche, et frittés à 1100°C pendant 2 heures et demie.

La capacité de chaque condensateur est de 1000 picofarads. A 1 kHz, le facteur de dissipation FD est inférieur à $0,01\%$ et, à 10 MHz, il est d'environ $0,05\%$. La constante diélectrique est de 80 ± 2 . La résistance de l'isolation est supérieure à 10^6 mégohms et le coefficient de température de la capacité est de $0\pm 10.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, de -55°C à $+125^{\circ}\text{C}$. Ces propriétés ne se sont pas dégradées après 200 heures de sollicitation sous 160 volts par épaisseur de diélectrique de $0,025\text{ mm}$ à 150°C . Il convient de noter que ce titanate

de néodyme et de baryum satisfait les critères précités selon lesquels le triple de la somme des atomes de néodyme et de baryum est en deçà de 6 % du double du nombre d'atomes de titane, et le constituant titanate est essentiellement une matière à une seule phase.

Les essais précédents ont comparé les propriétés des différentes matières céramiques avec l'introduction de diverses quantités d'oxyde de bismuth dans les ingrédients de départ, où l'oxyde de bismuth est substitué mole pour mole à l'oxyde de néodyme. On a découvert qu'en introduisant les mêmes quantités d'oxyde de bismuth aux dépens de l'oxyde de titane, ces mêmes additions de bismuth sont encore plus efficaces dans l'abaissement de la température minimale de frittage. Par conséquent, en substituant du bismuth au titane, la stoechiométrie semble plus nettement préservée et le frittage plus aisément réalisé. Pour la phase 1:1:4 précitée, la composition peut être exprimée par $(1-x)\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$.

En utilisant le même procédé décrit ici pour la fabrication des corps plats des exemples 1 à 13, hormis l'introduction de bismuth aux dépens du titane, on a fabriqué cinq groupes de tranches en céramique correspondant aux exemples 31 à 35, ayant les compositions de céramique données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Ex.	Composition (moles %)		
	BaO	Nd_2O_3	$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$
31	14,25	17,00	68,75/0,00
32	14,25	17,00	68,00/0,75
33	14,25	17,00	67,50/1,25
34	14,25	17,00	67,00/1,75
35	14,25	17,00	66,50/2,25

Des tranches de chaque groupe sont frittées dans des creusets séparés à 1250°C, température à laquelle on est sûr que toutes les tranches se densifient. Ont été également frittées de façon similaire des tranches représentatives provenant des groupes d'essais 14 à 18 dans lesquels les additifs au bismuth remplacent le néodyme. Le degré de retrait est déterminé pour chacune des tranches souhaitées et le pourcentage de densité théorique de chacune d'elles est calculé sur la base d'une détermination qu'une densité théorique à 100 % correspond à 5,67 g par cm³ pour ces matières.

La courbe 29 de la figure 7 représente le pourcentage de densité théorique des tranches des exemples 14 à 18 (tableau II). Un tracé similaire pour les tranches des exemples 31 à 35 (tableau IV) est donné par la courbe 30 sur la figure 7. Il ressort clairement de ces courbes que la substitution du bismuth au titane (courbe 30) est plus efficace, et que des quantités de bismuth de dopage encore inférieures à celles indiquées par les exemples dans lesquels le néodyme a été remplacé, illustrés par la courbe 29, aboutissent à un abaissement important de la température minimale de frittage. Il est évident qu'à une densité théorique d'environ 85 %, il faut 0,5 % de Bi₂O₃ pour déplacer le néodyme, mais qu'environ 0,25 mole % de Bi₂O₃ peut déplacer du titane pour produire cette même densité à laquelle le frittage est considéré convenable. Ainsi, des quantités d'oxyde de bismuth aussi faibles que 0,25 mole % peuvent provoquer l'abaissement important de la température de frittage, caractéristique de l'invention.

Il va de soi que de nombreux modifications peuvent être apportées au procédé décrit et représenté sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'une céramique diélectrique, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange de précurseurs, en poudre, d'un titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth, chacun des précurseurs étant un oxyde ou un équivalent d'oxyde, ledit bismuth, considéré sous la forme Bi_2O_3 , s'élevant à plus de 0,25 et moins de 1,5 mole % de la somme molaire des oxydes desdits précurseurs, les nombres relatifs N de cations dans ledit titanate de néodyme et de baryum respectant la relation $3(N_{\text{Nd}} + N_{\text{Ba}}) = 2 N_{\text{Ti}}$ dans la mesure où chacun de ces trois nombres N de cations est en fait en deçà de 4 % de celui indiqué par cette équation, à calciner le mélange pour faire réagir les précurseurs et produire un titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth, à broyer et pulvériser le titanate calciné, et à former un corps dudit titanate calciné et pulvérisé, le corps étant fritté à une température ne dépassant pas 1250°C pour former un corps céramique mûr et dense.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le Bi_2O_3 s'élève à moins de 1,4 mole % de ladite somme molaire.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'équivalent d'oxyde est choisi parmi des carbonates, des hydroxydes, des hydrates, des oxylates et des associations de ceux-ci.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à mélanger au titanate calciné et pulvérisé un fondant de frittage en poudre pour abaisser davantage la température de frittage à moins de 1160°C, la formation du corps comprenant l'enfouissement, dans celui-ci, de couches d'une pâte d'argent et de palladium pour électrodes, le palladium n'atteignant pas plus de 30 % en poids de l'argent et du palladium, et le frittage du corps à moins de 1600°C

afin de former des électrodes enfouies qui ne fondent pas ni ne s'écoulent du corps pendant le frittage.

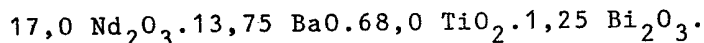
5 Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le fondant comprend un élément constitutif du verre choisi parmi le bore, le silicium et des associations de ceux-ci.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la quantité de fondant ne dépasse pas environ 3 % en poids dudit titanate pulvérisé et calciné.

10 Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le titanate pulvérisé et calciné comprend un composé en poudre à haut point de fusion choisi parmi des titanates, des zirconates, des stannates et des associations de ceux-ci, pour modifier le coefficient de température de la constante diélectrique sans affecter
15 notablement une variation de la température minimale de frittage des corps.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les titanates, zirconates et stannates
20 calcinés en poudre sont choisis parmi le baryum, le calcium, le strontium, le bismuth et le plomb.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition molaire du titanate de néodyme et de baryum, dopé au bismuth, exprimée par
25 les oxydes précurseurs, est :



10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le titanate de néodyme et de baryum dopé au bismuth, exprimé par les oxydes précurseurs,
30 est :

