



**HAL**  
open science

# Étude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersöide alumine-zircone

Patrick Orleans

► **To cite this version:**

Patrick Orleans. Étude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersöide alumine-zircone. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987. Français. NNT : 1987INPG4203 . tel-00845464

**HAL Id: tel-00845464**

**<https://theses.hal.science/tel-00845464>**

Submitted on 17 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

présentée par

**Patrick ORLANS**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : **GENIE DES PROCEDES**)

**ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES**

**DE ZIRCONIUM ET DU DISPERSOIDE**

**ALUMINE - ZIRCON**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 30 septembre 1987

*composition du jury :*

Monsieur	P. FIERENS	Président
Messieurs	P. IACCONI A. NEGRO M. RENAUD	Rapporteurs
Messieurs	M. CAILLET B. GUILHOT M. SOUSTELLE D. URFFER	Examineurs



# THESE

présentée par

**Patrick ORLANS**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

**(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)**

**ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES**

**DE ZIRCONIUM ET DU DISPERSOIDE**

**ALUMINE - ZIRCON**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 30 septembre 1987

*composition du jury :*

Monsieur	P. FIERENS	Président
Messieurs	P. IACCONI A. NEGRO M. RENAUD	Rapporteurs
Messieurs	M. CAILLET B. GUILHOT M. SOUSTELLE D. URFFER	Examineurs



## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. Philippe SAINT RAYMOND  
Directeur des Etudes et de la formation : M. Jean CHEVALIER  
Directeur des Recherches : M. MUDRY  
Secrétaire Général : M. J. Claude PIATEK

---

### PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
GOUX	Claude	Métallurgie
LE COZE	Jean	Matériaux
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
PERRIN	Michel	Géologie
PEROCHE	Bernard	Informatique
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
VERCHERY	Georges	Matériaux

### PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. LADET	Pierre	Entreprise et Travaux
PLA	Jean Marie	Mathématiques
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

### DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

### MAITRES DE RECHERCHE

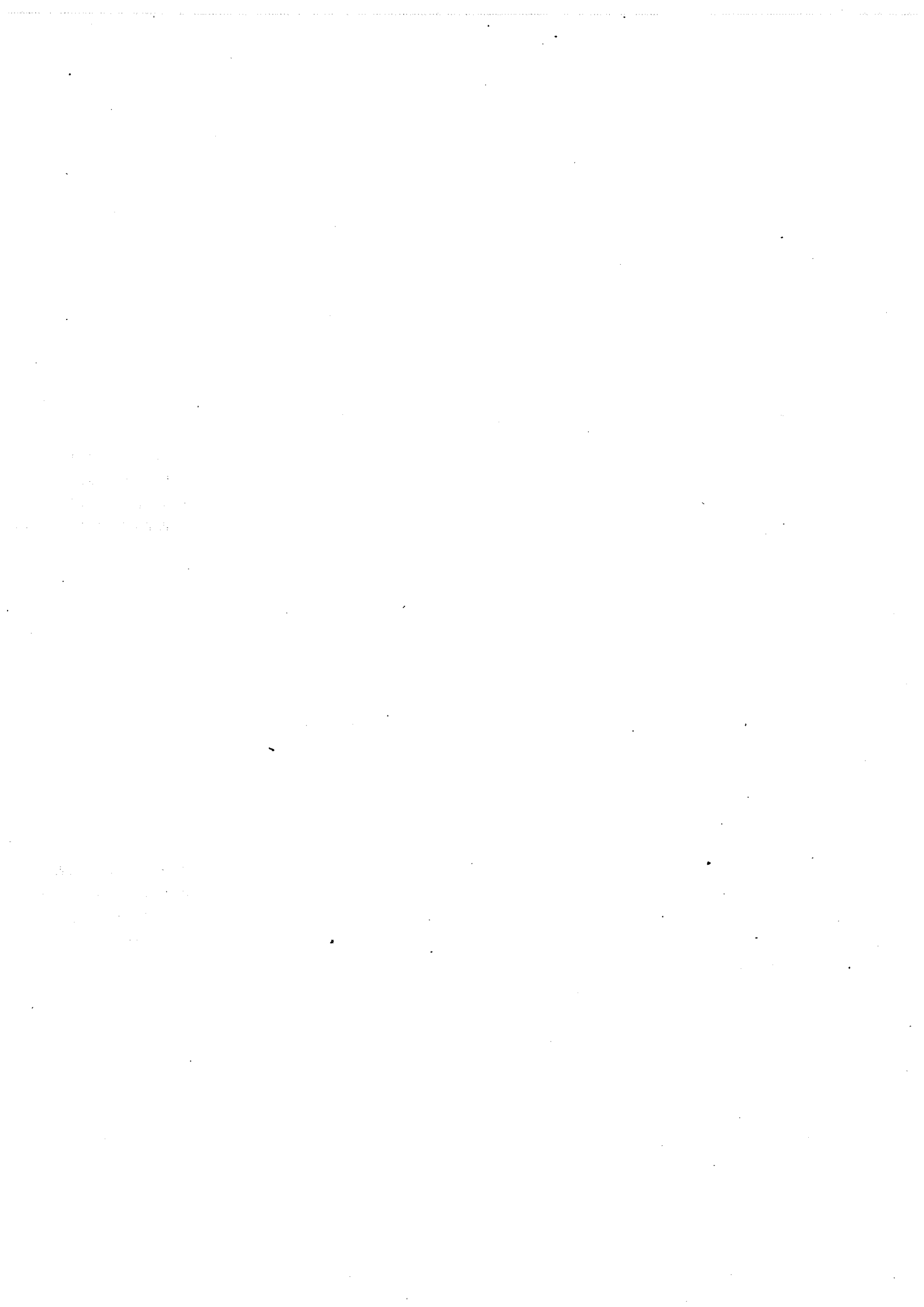
MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
CONRAD	Francis	Informatique
DAVUINE	Philippe	Géologie
DRIVER	Julian	Matériaux
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GIRARDOT	Jean Jacques	Informatique
GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
MONTHEILLET	Franck	Matériaux
TRAN MINH	Canh	Chimie

### PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. CURNIL	Michel	Chimie
MAGNIN	Thierry	Matériaux
THOMAS	Gérard	Chimie

### PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET  
R. CARRE  
H. CHERADAME  
J.M. PIERRARD

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESPINARD	Georges	ENSHG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LONGUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
BLOCH	Daniel	ENSIEG	LOUCHET	François	ENSEEG
BOIS	Philippe	ENSHG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BONNIER	Etienne	ENSEEG	MOREAU	René	ENSHG
BOUVARD	Maurice	ENSHG	MORET	Roger	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
BRUNET	Yves	ENSIEG	OBLÉD	Charles	ENSHG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CAILLERIE	Denis	ENSHG	PAUTHENET	René	ENSIEG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG	PERRET	Robert	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHG
CHERADAME	Hervé	UERM CPP	POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	POUPOT	Christian	ENSERG
CHIAVERINA	Jean	UERM CPP	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
COHEN	Joseph	ENSERG	RENAUD	Maurice	UERM CPP
COUMES	André	ENSERG	ROBERT	André	UERM CPP
DURAND	Francis	ENSEEG	ROBERT	François	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERM CPP	SCHLENKER	Michel	ENSIEG
GAUBERT	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SILVY	Jacques	UERM CPP
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis	CHATELIN	Françoise
---------	-------	----------	-----------

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	DAVID	René	Maître de recherche
CAILLET	Marcel	"	DEPORTES	Jacques	"
FRUCHART	Robert	"	DRIOLE	Jean	"
JORRAND	Philippe	"	EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
LANDAU	Ioan	"	GIVORD	Dominique	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche	JOUD	Jean-Charles	"
ALLIBERT	Michel	"	KAMARINOS	Georges	"
ANSARA	Ibrahim	"	KLEITZ	Michel	"
ARMAND	Michel	"	LEJEUNE	Gérard	"
BINDER	Gilbert	"	MERMET	Jean	"
BONNET	Roland	"	MUNIER	Jacques	"
BORNARD	Guy	"	SENATEUR	Jean-Pierre	"
CALMET	Jacques	"	SUERY	Michel	"
			WACK	Bernard	"





**Personnalités agréées à titre permanent à diriger  
des travaux de recherche (Décision du conseil scientifique)**

**E.N.S.E.E.G**

BERNARD CAILLET CHATILLON CHATILLON COULON DIARD	Claude Marcel Catherine Christian Michel Jean-Paul	FOSTER GALERIE HAMMOU MALMEJAC MARTIN GARIN NGUYEN TRUONG	Panayotis Alain Abdelkader Yves Régina Bernadette	RAVAINE SAINFORT SARRAZIN SIMON TOUZAIN URBAIN	Denis Paul Pierre Jean-Paul Philippe Georges
---	---	--	--	---	---

**E.N.S.E.R.G**

BOREL CHOVET	Joseph Alain			DOLMAZON HERAULT	Jean-Marc Jeanny
-----------------	-----------------	--	--	---------------------	---------------------

**E.N.S.I.E.G**

BORNARD DESCHIZEAUX BLANGEAUD	Guy Pierre François	KOFMAN LEJEUNE	Walter Gérard	MAZUER PERARD REINISCH	Jean Jacques Raymond
-------------------------------------	---------------------------	-------------------	------------------	------------------------------	----------------------------

**E.N.S.H.G**

LEMANY MOIS	Antoine Daniel	DARVE MICHEL	Félix Jean-Marie	ROWE VAUCLIN	Alain Michel
----------------	-------------------	-----------------	---------------------	-----------------	-----------------

**E.N.S.I.M.A.G**

BERT CALMET	Didier Jacques	COURTIN COURTOIS DELLA DORA	Jacques Bernard Jean	FONLUPT SIFAKIS	Jean Joseph
----------------	-------------------	-----------------------------------	----------------------------	--------------------	----------------

**U.E.R.M.C.P.P**

CHARUEL	Robert
---------	--------

**C.E.N.G**

DADET DOEURE DELHAYE DUPUY	Jean Philippe Jean-Marc Michel	JOUVE NICOLAU NIFENECKER	Hubert Yvan Hervé	PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Paul Jean-Claude Maurice Marc
-------------------------------------	---	--------------------------------	-------------------------	---	--

Laboratoires extérieurs :

**C.N.E.T**

EMOULIN EVINE	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL PAULEAU	Gérard Yves
------------------	------	--------	--------	--------------------	----------------

\*\*\*\*\*



*A Bertine.*

*A Mes Parents.*



## Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur le Professeur **M. SOUSTELLE**, Directeur de ce département, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur **B. GUILHOT**, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **P. FIERENS** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **A. NEGRO** pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer au jury comme rapporteur.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **P. IACCONI** qui a bien voulu examiner ce mémoire et accepter d'être rapporteur et membre du jury.

Que Monsieur **M. CAILLET** trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa participation au jury.

Je remercie également Monsieur **D. URFFER** du centre de recherches de la S.E.P.R. pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **M. RENAUD** qui a bien voulu juger ce travail en tant que rapporteur.



Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, et en particulier Monsieur **D. TURPIN** et Monsieur **D. DAVILLER**. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour la fructueuse collaboration dont ils m'ont fait bénéficier.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **J.P. LECOMPTE** pour sa gentillesse et ses compétences ainsi que pour les discussions que nous avons eues ensemble.

Que Mademoiselle **L. MONTANARO** du Politecnico de Turin trouve ici toute ma reconnaissance pour l'aide et la collaboration dont j'ai bénéficié.

Je suis reconnaissant à Messieurs **F. THEVENOT** et **J.P. BACH** pour leur précieuse collaboration.

Je tiens à remercier Madame **A.A. FOURNIER** pour son aide constante et pour sa contribution essentielle à la réalisation technique de ce mémoire.

Je remercie Madame **A.M. VERNAY** pour sa précieuse contribution à la réalisation technique de l'exposé.

Que toutes les personnes qui m'ont aidé au cours de ce travail trouvent dans ces mots toute ma gratitude.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant à Madame **J. LE THIESSE** de l'efficacité et du soin qu'elle a apportés à la dactylographie de ce manuscrit.





## SOMMAIRE

	pages
Chapitre I INTRODUCTION .....	1
Chapitre II TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	4
II.1. CARACTERISATION DES GELS .....	4
II.1.1. Mesure du potentiel électrocinétique	4
II.1.2. Propriétés rhéologiques	6
II.1.3. Granulométrie	7
II.1.4. Analyse chimique	11
II.2. CARACTERISATION DES POUDRES .....	11
II.2.1. Diffraction des rayons X	11
II.2.2. Thermoluminescence	13
II.2.3. Analyse thermique différentielle	15
II.2.4. Mesure de surfaces spécifiques	15
II.2.5. Microscopie électronique à balayage	15
II.2.6. Analyse chimique	16
Chapitre III L'OXYDE DE ZIRCONIUM .....	17
III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	17
III.2. ZIRCONES INDUSTRIELLES .....	17
III.2.1. Mode d'obtention	22



III.2.2.	Importance de l'origine des zircons	23
III.2.3.	Importance des traitements thermiques	27
III.2.4.	Importance des traitements mécaniques	31
III.3.	ZIRCONES SYNTHETISEES PAR PRECIPITATION DE GELS .....	38
III.3.1.	Protocole opératoire	41
III.3.2.	Température de synthèse	46
III.3.3.	Etape de lavage	47
III.3.4.	Le séchage	49
III.3.5.	Choix du pH de fin de neutralisation	54
III.3.6.	Influence de la température de calcination	56
Chapitre IV	DISPERSOÏDE ALUMINE-ZIRCONÉ .....	66
IV.1.	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	66
IV.2.	INTERACTION ALUMINE-ELEMENT DOPANT .....	70
IV.3.	SYNTHESE DU COMPOSITE ALUMINE-ZIRCONÉ .....	73
IV.3.1.	Propriétés physicochimiques du composé alumine-zirconé	75
IV.4.	MISE EN EVIDENCE DE LA DOUBLE INTERACTION ENTRE L'ALUMINE ET LA ZIRCONÉ .....	77
Chapitre V	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	84
Annexe I	UTILISATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X POUR LE DOSAGE DES PHASES DANS LA ZIRCONÉ .....	87
Annexe II	ELARGISSEMENT DES RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X ....	92
AII.1.	RAPPELS DE LA TECHNIQUE .....	92
AII.2.	METHODE DE DE KEIJSER ET AL. ....	93
AII.3.	ANALYSE DU PIC DE DIFFRACTION .....	96

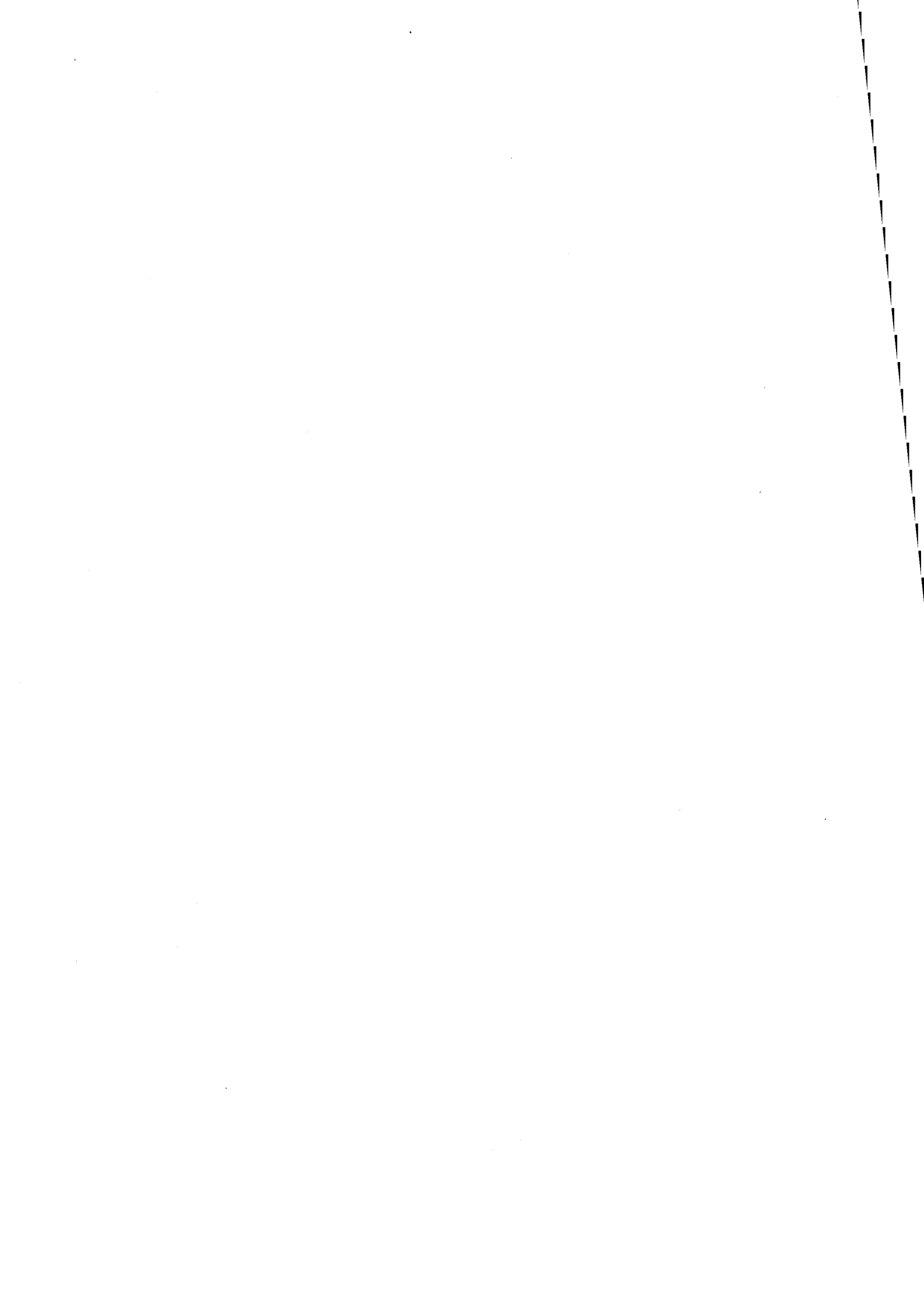


Annexe III	PRESENTATION ET EXPLOITATION DE LA THERMOLUMINESCENCE.....	99
AIII.1.	DESCRIPTION GENERALE DES MECANISMES DE LUMINESCENCE .....	99
AIII.2.	MODELISATION DES PHENOMENES DE PHOSPHORESCENCE ET DE THERMOLUMINESCENCE .....	100
AIII.2.1.	Cinétique de premier ordre	102
AIII.2.2.	Cinétique du second ordre	104
AIII.2.3.	Cinétique d'ordre général	105
AIII.3.	DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UN PROFIL DE THERMOLUMINESCENCE .....	106
AIII.4.	AJUSTEMENT D'UN PROFIL THEORIQUE SUR UNE COURBE EXPERIMENTALE .	108
AIII.5.	PRINCIPE DE LA METHODE .....	109
AIII.5.1.	Ajustement du profil théorique sur un pic expérimental de thermoluminescence	110
AIII.5.2.	Application au problème de désomation des pics	114
Annexe IV	PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCONNE .....	116
BIBLIOGRAPHIE	.....	118



# ***CHAPITRE 1***





## Chapitre I

### INTRODUCTION

Les mutations technologiques, que traverse l'industrie en cette fin du 20ème siècle, sont le résultat de différents éléments, à savoir :

- la nécessité d'économiser l'énergie,
- la protection de l'environnement,
- la recherche d'une indépendance par rapport aux matériaux stratégiques,
- la nécessité de ralentir la consommation de certaines matières premières,
- l'augmentation de la compétitivité et de la productivité.

Dans ce contexte, l'innovation dans le domaine des matériaux occupe une place primordiale et affecte de nombreux secteurs (automobile, aérospatial, bâtiment, génie civil, énergie, biomédical, ...). Les progrès scientifiques et techniques réalisés dans ces différents domaines conditionnent la régression ou le développement de certaines grandes filières industrielles. C'est le cas notamment des matériaux céramiques.

Au sens étymologique, le terme céramique désigne un objet en terre cuite ; ainsi, depuis longtemps, les céramiques occupent une place importante dans la vie quotidienne. Pour le profane, elles n'évoquent que faïences, grès, porcelaines, tuiles ou briques, regroupées généralement sous la désignation de céramiques traditionnelles.

Cependant, depuis plusieurs années, face à la concurrence d'autres matériaux, en particulier des matières plastiques, les céramistes ont dû se tourner vers d'autres secteurs. Les matériaux développés actuellement sont essentiellement des oxydes, des carbures, des nitrures, des oxynitrures, des borures et des sulfures et sont appelés néocéramiques ou céramiques techniques. Le prix de ces céramiques est élevé en raison :



- de la pureté des matières premières, de leur composition et de leur microstructure,
- des procédés de mise en forme plus sophistiqués,
- de la valeur ajoutée.

Mais elles occupent cependant des positions de plus en plus fortes dans divers secteurs de pointe :

- électrique (isolants diélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques, semi-conducteurs),
- magnétique (ferrites),
- optique (matériaux translucides ou luminescents),
- mécanique (dureté, résistance à l'abrasion et aux effets thermiques),
- thermique (verres et fibres céramiques, réfractaires),
- biologique (matériaux biodégradables ou inertes),
- nucléaire (combustibles, modérateurs).

Dans différents pays (Etats-Unis, Japon, Europe Occidentale), les budgets consacrés à la recherche et au développement témoignent de l'intérêt considérable porté au marché des céramiques structurales.

Il n'existe pas de céramique idéale adaptée à tous les usages ; chaque application doit être traitée comme un cas particulier. Au-delà du choix du matériau, les obstacles au développement des céramiques avancées sont liés à des problèmes techniques tels que la fabrication en grande série, le contrôle des pièces industrielles, la reproductibilité des caractéristiques et à des problèmes économiques qu'il reste à résoudre.

Afin de faire disparaître peu à peu son aspect artisanal, pour devenir une industrie de pointe, l'industrie céramique doit restructurer ses moyens de recherche et développement en prenant un aspect pluridisciplinaire. Dans cette optique, plusieurs disciplines se sont développées :

- la chimie-physique du solide pour la caractérisation des poudres et le suivi des mécanismes réactionnels (par exemple : le frittage),
- la chimie des solutions indispensable lors de la synthèse de poudre (procédé sol-gel),



- la minéralogie qui intervient lors de la purification des matières premières,
- le génie chimique pour la transposition des résultats de laboratoire au stade industriel.

Cette recherche pluridisciplinaire crée un certain nombre d'interfaces et implique donc une bonne coordination des différents groupes. Cet aspect pluridisciplinaire constitue la richesse du monde des céramiques et leur développement est tributaire des progrès réalisés en amont c'est-à-dire lors de la synthèse chimique et de la caractérisation des poudres.

Dans cet ordre d'idée, nous avons au cours de cette étude caractérisé d'un point de vue physicochimique différents oxydes de zirconium. Nous les avons ensuite synthétisés au laboratoire par une méthode de précipitation de gel. Ce procédé a ensuite été étendu à la synthèse du dispersoïde alumine-zircone. Une mesure des propriétés mécaniques, nous a permis de moduler la synthèse afin d'obtenir des poudres dont les propriétés doivent être proches de celles définies par le céramiste.



## ***CHAPITRE 2***





## Chapitre II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude peuvent être classées en deux groupes.

- D'une part, celles caractérisant le comportement de la phase liquide et les propriétés des particules présentes en suspension lors de la synthèse des gels :

Potentiel Zéta, rhéologie des suspensions, granulométrie et microgranulométrie, analyse chimique.

- D'autre part, les techniques permettant de caractériser et de suivre l'évolution des paramètres physicochimiques d'une phase solide :

Diffraction des rayons X, thermoluminescence, analyse thermique différentielle, surface spécifique, microscopie électronique, analyse chimique.

#### II.1 CARACTERISATION DES GELS

##### II.1.1. Mesure du potentiel électrocinétique

Une des propriétés importantes requises par un gel est d'être stable durant un laps de temps suffisamment long, pour être utilisable dans les étapes ultérieures d'un procédé. L'étude de la stabilité des suspensions par la mesure du potentiel Zéta est donc importante.

L'immersion d'un solide dans un liquide, selon les conditions de pH, conduit à l'existence de charges superficielles sur le solide. Celles-ci sont

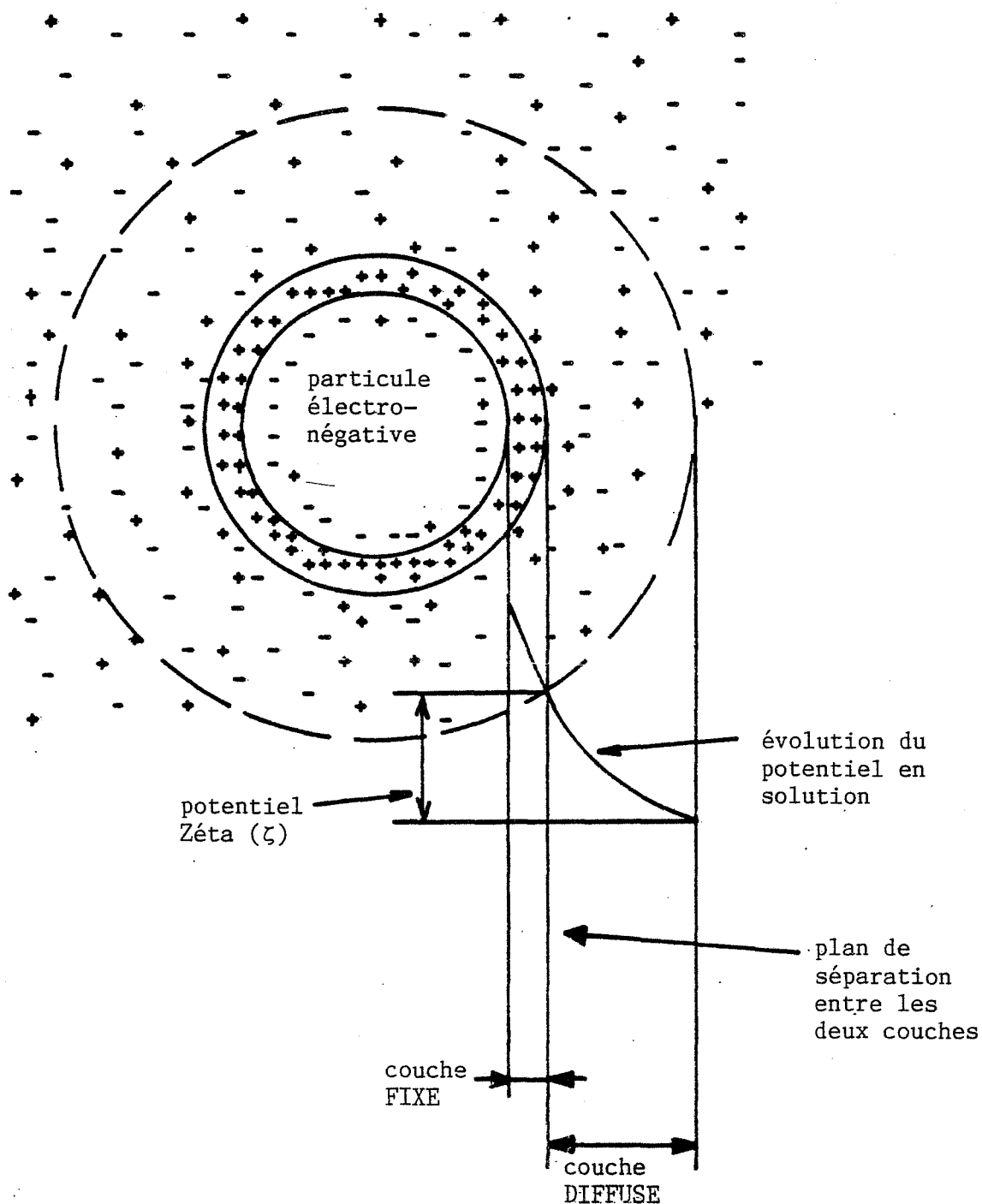


Figure II.1 Concept du potentiel Zéta :  
cas d'une particule électro-négative

compensées par des charges de signe opposé du côté de la solution afin de préserver l'électroneutralité. La distribution des ions en solution peut être représentée grâce au modèle de STERN (figure II.1) selon une double couche électrochimique.

- Une couche monomoléculaire compacte, fixe et liée au solide (couche de HELMOLTZ ou STERN)
- Une couche diffuse (couche de GOUY) dans laquelle les ions sont répartis de façon aléatoire.

Dans une telle répartition des charges, l'évolution du potentiel électrique en fonction de l'éloignement de la particule est linéaire dans la couche compacte et exponentielle dans la couche diffuse.

Le potentiel Zéta ( $\zeta$ ) ou potentiel électrocinétique de FREUNDLICH est la valeur du potentiel du plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile.

La stabilité d'une suspension colloïdale augmente lorsque son potentiel électrocinétique est important en valeur absolue. Par la définition même du potentiel Zéta, cette condition est satisfaite si la couche diffuse est importante, de telle façon que les forces de répulsion s'accroissent.

La méthode de mesure du potentiel Zéta est fondée sur le principe de l'électrophorèse. Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , une particule se déplace avec une vitesse  $\vec{V}$  proportionnelle à  $\vec{E}$

$$\vec{V} = u \cdot \vec{E}$$

Le facteur de proportionnalité  $u$  est appelé mobilité électrophorétique et est relié au potentiel Zéta par la formule de HELMOLTZ.

$$\zeta = \frac{u \eta}{\epsilon K}$$

- $K$  : facteur de proportionnalité dépendant de la forme de la particule
- $\epsilon$  : constante diélectrique du milieu
- $\eta$  : viscosité du milieu.

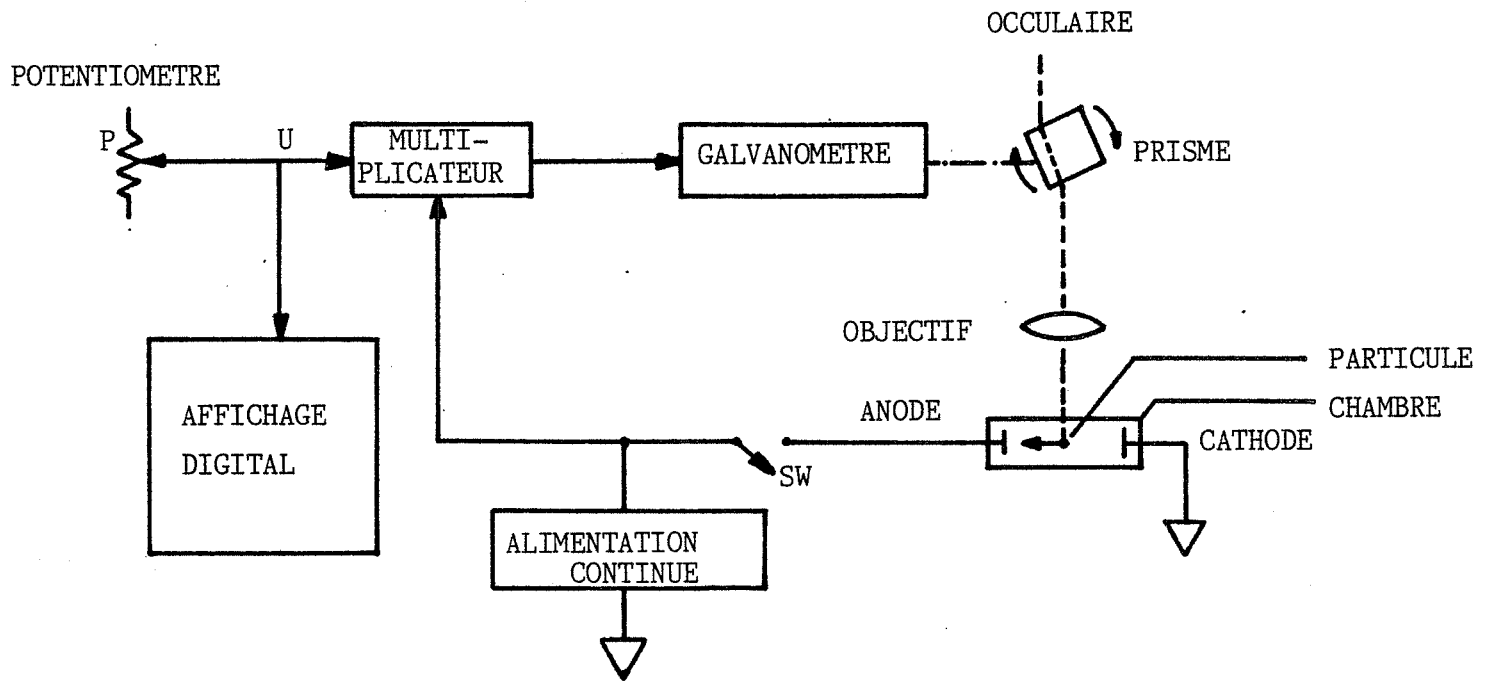


Figure II.2 Appareil de mesure du potentiel Zéta

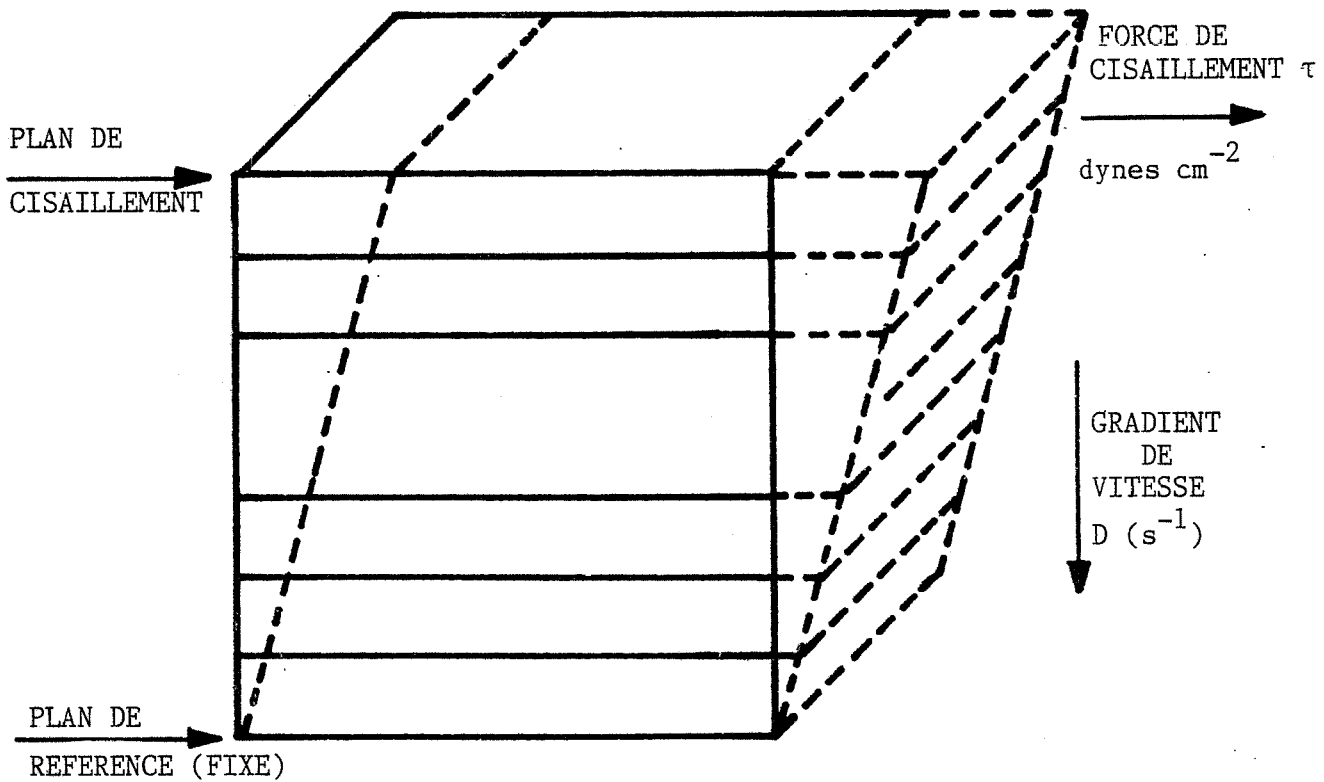


Figure II.3 Concept de la viscosité

L'appareil utilisé lors de notre étude est un PEN KEM LAZER ZEE METER MODEL 500 (figure II.2).

D'un point de vue pratique, la dispersion à mesurer (concentration 3 %) est placée dans une cellule à deux compartiments comportant chacun une électrode. Lorsqu'une différence de potentiel de l'ordre de 100 V est appliquée, les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La direction du mouvement dépend du signe de la charge alors que son amplitude est directement proportionnelle à la vitesse des particules.

La rotation d'un prisme, situé dans le système optique du microscope, permet d'annuler le mouvement des particules qui paraissent être stationnaires dans le champ de vision.

L'appareil permet de faire une mesure directe du potentiel Zéta.

### II.1.2. Propriétés rhéologiques

Lorsque le gel est synthétisé il doit présenter une faible teneur en phase aqueuse et être suffisamment fluide pour être utilisable dans l'étape ultérieure de séchage. Par une étude des propriétés rhéologiques, nous avons obtenu un bon compromis entre ces deux nécessités.

La rhéologie est définie comme étant la science de l'écoulement et elle étudie les réactions d'un matériau lorsqu'il est soumis à des forces déformantes.

Considérons un cube de matière dont la surface inférieure est prise comme plan de référence fixe (figure II.3). Si une force  $\tau$  est appliquée à la surface supérieure, les différentes couches parallèles à ces deux faces se déplacent dans la même direction mais à des vitesses qui décroissent progressivement jusqu'au plan fixe.

Un gradient de vitesse  $D$  perpendiculaire au plan de base s'établit. La relation de proportionnalité entre la force de cisaillement  $\tau$  et la vitesse de cisaillement  $D$  est donnée par

$$\tau = \eta D$$

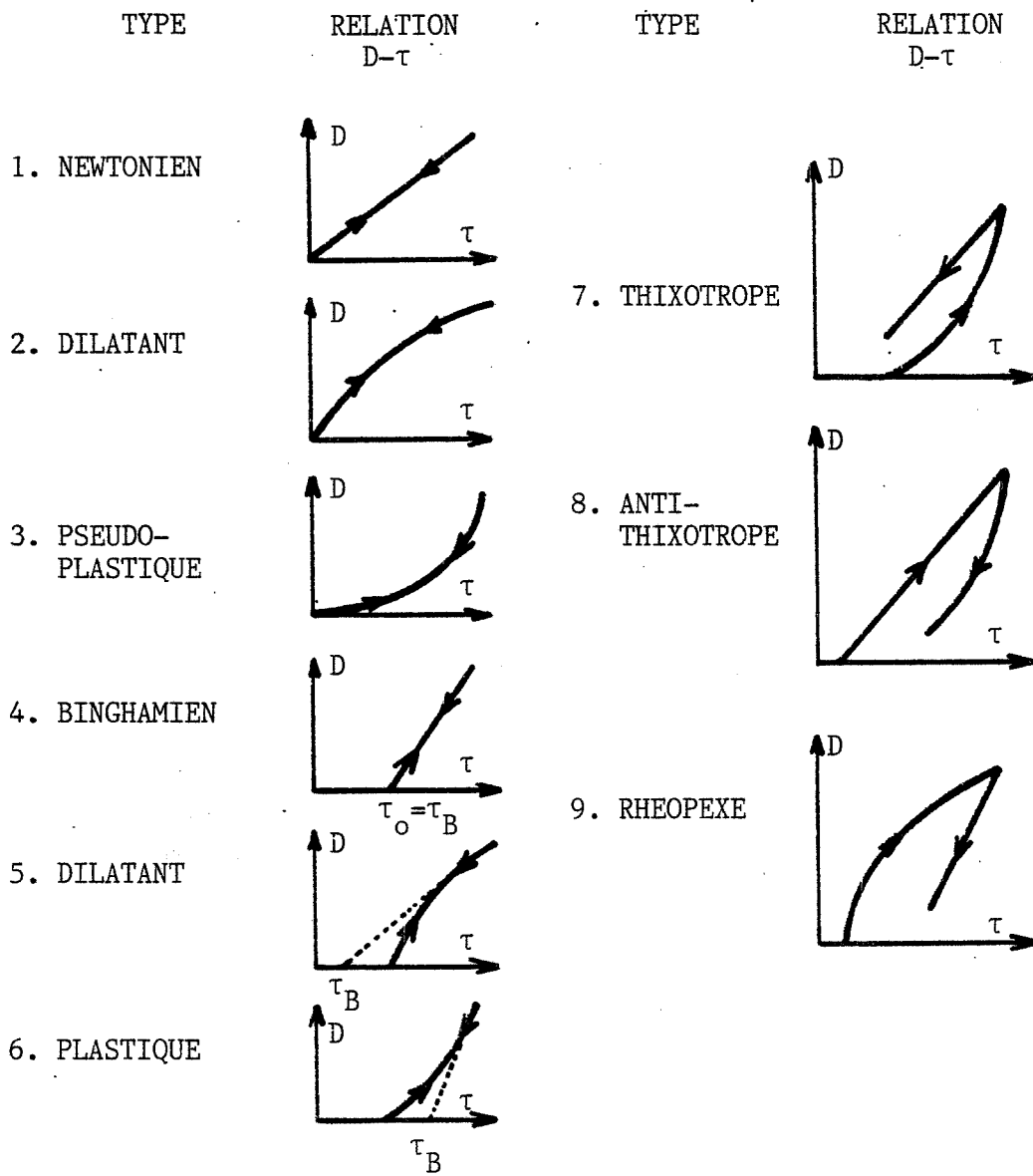


Figure II.4 Classification des fluides

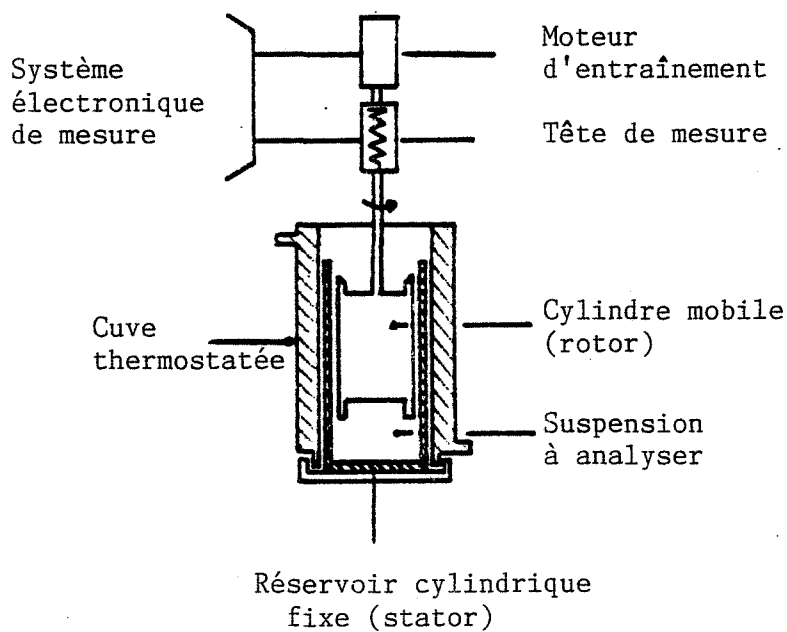


Figure II.5 Schéma du viscosimètre

où  $\eta$  est la viscosité du fluide.

Cette relation implique une viscosité constante et n'est valable que pour un liquide (ou un écoulement) "Newtonien".

Dans la plupart des cas pratiques, les fluides sont non-newtoniens et sont classés en trois grandes catégories (figure II.4). Les fluides rigides présentent une force limite en-dessous de laquelle il n'y a pas d'écoulement. Pour un Binghamien, le seuil d'écoulement  $\tau_0$  permet de relier les deux grandeurs  $\tau$  et  $D$  par la relation

$$\tau = \tau_0 + \eta D$$

Afin de pouvoir comparer nos matériaux et les résultats obtenus sur différents viscosimètres, nous donnons toujours deux caractéristiques

- la viscosité apparente à un gradient de vitesse donné,
- la limite de fluidité de Bingham  $\tau_B$  définie comme étant l'intersection de la droite des viscosités constantes avec l'axe des abscisses.

Pour mesurer ces deux grandeurs, l'appareil utilisé est un viscosimètre HAAKE ROTOVISCO RV 12 à cylindres coaxiaux (figure II.5). La vitesse imposée au rotor ainsi que la déformation du ressort qui résulte de l'opposition du fluide à l'écoulement sont contrôlées électroniquement.

Les paramètres géométriques du rotor type MVI

$$A = 3.22 \text{ Pa}$$

$$M = 2.34 \text{ min/s}$$

permettent de déduire la viscosité apparente à partir de la relation

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{A \cdot S}{M \cdot n}$$

où la vitesse de rotation  $n$  est de 512 tours/min et  $S$  est le signal donné par l'enregistrement.

### II.1.3. Granulométrie

La caractérisation de l'homogénéité et de la microstructure d'une poudre passe par la connaissance de sa granulométrie. Celle-ci est tributaire





entre autres de la dimension et de la distribution des particules dans le gel.

Deux techniques sont à notre disposition pour mesurer ces deux paramètres :

- la granulométrie laser,
- la microgranulométrie.

#### II.1.3.1. La granulométrie laser

La mesure est basée sur le phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique cohérente et monochromatique par le contour des particules en suspension dans un liquide. L'appareil utilisé est un granulomètre laser MALVERN 2200/3300 composé de trois parties :

- le laser à gaz hélium-néon émet un faisceau lumineux rouge de longueur d'onde  $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$ ,
- le porte échantillon est une cellule à faces parallèles et transparentes contenant la suspension à analyser. L'agitation de celle-ci est assurée par un agitateur magnétique,
- un ensemble de détecteurs photoélectriques recueillent l'intensité lumineuse de chaque anneau de diffraction. L'analyse et le traitement de ces données sont ensuite effectués par un microordinateur.

Pour les particules dont la taille est comprise entre 2 et 200  $\mu\text{m}$  cette technique est bien appropriée. Pour les grains de dimension inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , nous avons recours à la microgranulométrie.

#### II.1.3.2. La microgranulométrie

L'utilisation de la microscopie ou des techniques classiques basées sur les phénomènes de diffraction et de sédimentation sont trop coûteuses et difficiles de mise en oeuvre pour l'étude des suspensions de particules submicroniques. Par contre, une mesure basée sur la technique de spectroscopie de corrélation de photons s'est avérée avantageuse.

La focalisation d'un faisceau laser sur une suspension contenant des particules animées d'un mouvement Brownien produit une superposition de l'onde de lumière diffusée par chaque particule individuelle.

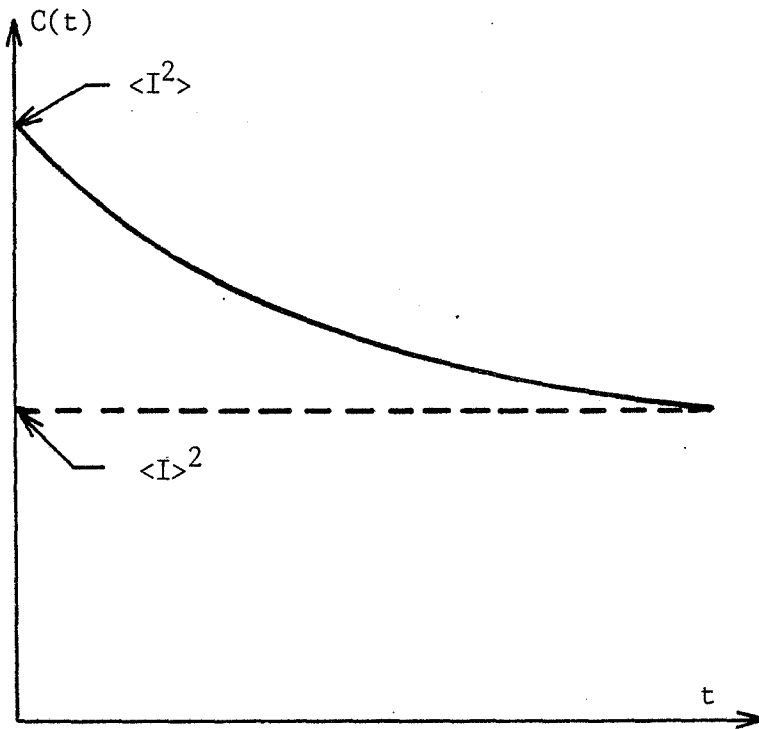


Figure II.6 Fonction d'autocorrélation

Sous ces effets d'interférence, l'intensité lumineuse totale reçue par un photomultiplicateur fluctue autour d'une valeur moyenne  $\langle I \rangle$ .

La fonction d'autocorrélation est donnée par

$$\langle I(0) I(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t-\tau) dt$$

où T est la durée totale de l'expérience et est divisée en intervalles de temps Z pour qu'une fluctuation déterminée retourne vers la valeur moyenne.

Pour  $\tau = 0$ , la fonction d'autocorrélation est donnée par la valeur moyenne du carré des intensités

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I(0) I(\tau) \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t-\tau) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t) dt \\ &= \langle I^2 \rangle \end{aligned}$$

Lorsque  $\tau$  est très grand, la corrélation est perdue

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(0) I(\tau) \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t-\tau) dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} I(\tau) \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \\ &= \langle I(\tau) \rangle \langle I(0) \rangle \\ &= \langle I \rangle^2 \end{aligned}$$

La fonction d'autocorrélation est donc décroissante avec le temps (figure II.6) et pour une suspension de particules sphériques de taille uniforme, elle est donnée par

$$c(t) = A e^{-t/\tau} + B$$

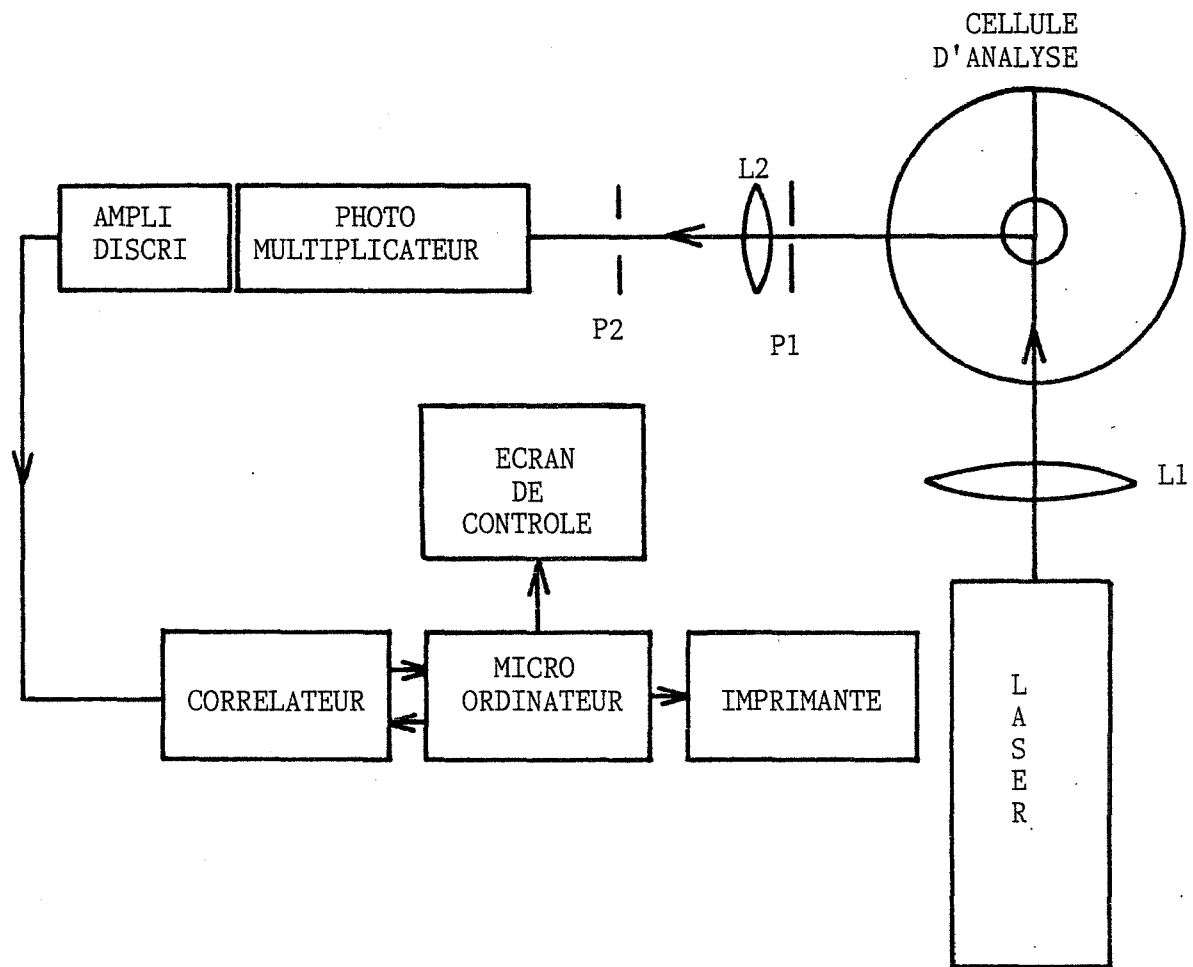


Figure II.7 Schéma du microgranulomètre

où les constantes A et B ainsi que le temps caractéristique de relaxation  $\tau$  sont déterminés par l'expérience.

L'équation de STOKES-EINSTEIN permet de calculer le diamètre des sphères :

$$d = \frac{K_B T}{3\pi \eta D_T}$$

où  $K_B$  est la constante de Boltzmann, T la température,  $\eta$  la viscosité du solvant et  $D_T$  le coefficient de diffusion. Celui-ci est déterminé à partir de la relation

$$D_T = \frac{\lambda_o^2}{32 \pi^2 n^2 \tau \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

où nous connaissons  $\tau$ ,  $\lambda_o$  la longueur d'onde de la source lumineuse, n l'indice de réfraction du liquide et  $\theta$  l'angle de diffusion de la lumière.

L'appareil utilisé est un microgranulomètre NICOMP Model 270 et son principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7.

Un faisceau lumineux ( $\lambda_o = 632.8$  nm) issu d'un laser à gaz Hélium-Néon est focalisé par une lentille  $L_1$  sur une cellule contenant la suspension à analyser. La température est contrôlée à  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  car c'est un paramètre susceptible de faire varier la viscosité et l'indice de réfraction du milieu. La lumière diffusée à  $90^\circ$  est collectée ( $P_1, P_2$ ) et focalisée ( $L_2$ ) sur un photomultiplicateur. Un amplificateur discriminateur transforme le signal reçu en impulsions électriques qui varient avec le temps.

Un corrélateur établit la fonction d'autocorrélation dont les paramètres sont constamment réajustés à l'aide d'un logiciel.

La valeur de la taille des particules, calculée automatiquement à l'aide des formules décrites précédemment, est donnée sur différents périphériques (imprimante et écran de contrôle).

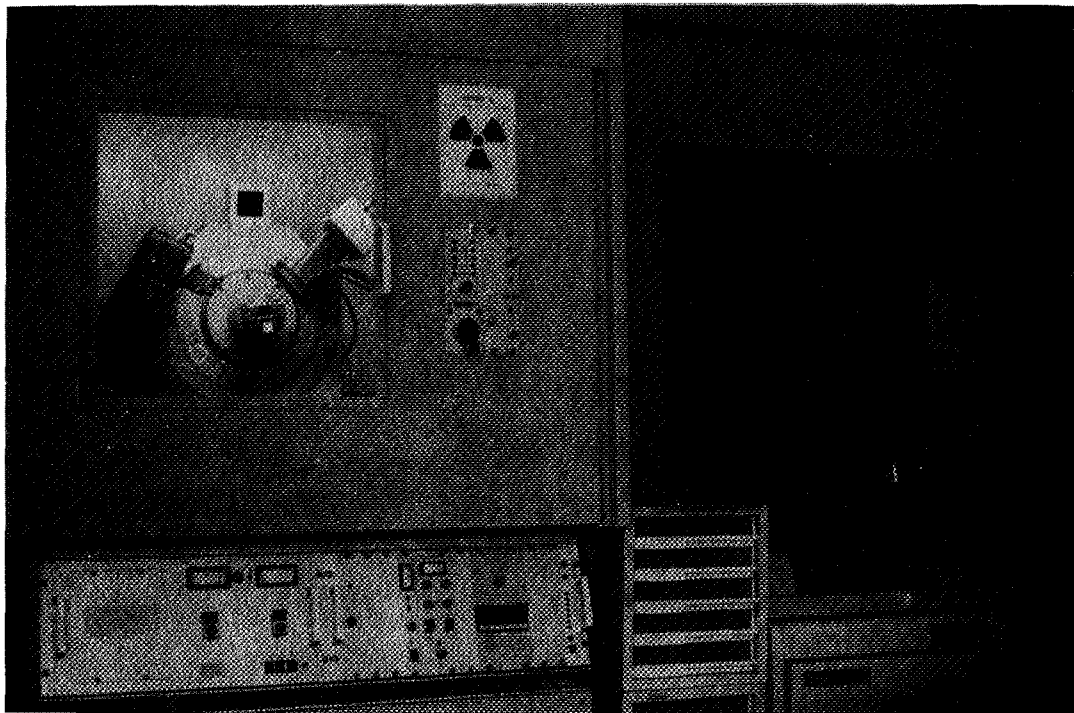


Figure II.8 Diffractomètre automatisé

#### II.1.4. Analyse chimique

La présence d'ions chlorures comme impureté principale dans les gels est liée à l'utilisation de chlorures comme précurseur. La zirconite étant très peu soluble, nous n'avons pas pu doser le chlore par les méthodes classiques d'analyse.

Nous avons donc déterminé le pourcentage d'ions chlorures dans les eaux de lavage par potentiométrie. Par différence, nous avons ensuite calculé le pourcentage d'ions chlorures contenu dans nos solides.

### II.2. CARACTERISATION DES POUDRES

#### II.2.1. Diffraction des rayons X (D.R.X.)

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D 500 couplé à un ordinateur DIGITAL PDP 11/23 (figure II.8). Ce dernier assure à la fois la rotation automatique du goniomètre, l'enregistrement du fichier des données de comptage et son exploitation.

Le calculateur donne le spectre sous forme d'un tableau de résultats rassemblant pour chaque pic l'angle de diffraction (mesuré en degré  $2\theta$ ), la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  correspondante et les intensités relatives (en surface et en hauteur).

Le générateur de rayons X possède un tube scellé à anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et le montage effectué (méthode de BRAGG-BRENTANO) permet d'obtenir des clichés par réflexion.

Quatre études distinctes sont réalisées à l'aide de cette technique.

##### II.2.1.1. Dosage de phase sur la zirconite

Pour calculer le pourcentage des différentes phases cristallographiques présentes dans la zirconite, de nombreuses formules sont données





dans la littérature. Nous les présentons de façon plus détaillée dans l'annexe I qui comprend également des précisions sur la relation que nous avons établie.

Le pourcentage de phase monoclinique (m) est donné par:

$$X_m = \frac{1,318 (I_m(11\bar{1}) + I_m(111))}{1,318 (I_m(11\bar{1}) + I_m(111)) + I_q(111)} \quad \text{II.1}$$

- avec  $I_m(11\bar{1})$  : Intensité diffractée par le plan  $(11\bar{1})$  dans le système monoclinique  
 $I_m(111)$  : Intensité diffractée par le plan  $(111)$  dans le système monoclinique  
 $I_q(111)$  : Intensité diffractée par le plan  $(111)$  dans le système quadratique  
 $X_m$  : Pourcentage de phase monoclinique.

Le pourcentage de phase quadratique (q) est donné par différence.

#### II.2.1.2. Dosage de phase sur l'alumine

La caractérisation des différentes alumines de transition étant difficile, seule la phase  $\alpha$  est dosée dans les produits de calcination. Le dosage est effectué sur trois pics bien définis de l'alumine

$$(d_{113} = 2,08 \text{ \AA}, d_{024} = 1,74 \text{ \AA}, d_{116} = 1,60 \text{ \AA})$$

En supposant que l'intensité  $I_p$  de chaque pic p est reliée directement avec la proportion de phase  $\alpha$ , l'étalonnage sur des produits connus (100 %  $\alpha$ ) permet de déterminer trois intensités maximales  $I_{M_{113}}$ ,  $I_{M_{024}}$ ,  $I_{M_{116}}$ .

La détermination de la teneur pondérale en alumine  $\alpha$  dans les produits calcinés est donnée par la valeur moyenne des trois résultats

$$I_{113}/I_{M_{113}}, I_{024}/I_{M_{024}}, I_{116}/I_{M_{116}}.$$



#### II.2.1.3. Diffraction X à haute température

A température croissante, les clichés de diffraction des rayons X ont permis de suivre la transformation polymorphique de l'oxyde de zirconium en fonction de la température.

Cette étude a nécessité l'utilisation d'une chambre haute température ANTON PAAR. L'élément chauffant est un barreau en platine et la température est donnée par un thermocouple platine-platine rhodié 10 % soudé au porte-échantillon en platine. La relation II.1 est utilisée pour le dosage des différentes phases.

#### II.2.1.4. Elargissement des raies de diffraction des rayons X

D. TURPIN a mis au point au laboratoire une méthode basée sur l'élargissement des raies de diffraction des rayons X et permettant de suivre l'évolution de la taille des cristallites et des microdistorsions au cours du broyage. L'objet de l'annexe II est de rappeler les traitements que nous effectuons sur un pic de diffraction et de présenter les modifications que nous avons apportées.

#### II.2.2. Thermoluminescence (T.L.)

La réactivité d'un solide vis-à-vis d'un gaz, d'un liquide ou d'un autre solide peut être reliée à la présence de défauts. L'apport de la thermoluminescence en physicochimie permet de fournir des renseignements sur les niveaux pièges des solides.

Cette technique est basée sur les phénomènes accompagnant le retour à l'équilibre après une perturbation. Celle-ci crée des paires électrons-trous qui peuvent être captées par leurs pièges correspondants. Il est possible de tendre à nouveau vers l'équilibre par une stimulation thermique qui donne lieu à un processus radiatif.



Dans l'annexe III, nous décrivons les différents phénomènes de luminescence cristalline ainsi que les modèles mathématiques qui les caractérisent.

La thermoluminescence donne une mesure de l'intensité lumineuse émise par un échantillon lorsqu'il est soumis à une modification de la température.

L'appareillage se compose de différents éléments :

- Un dispositif porte-échantillon,

Le corps en acier inoxydable contient un circuit de refroidissement et une résistance chauffante sur laquelle un logement pour la poudre a été prévu. Un programmeur de température DIGITEC permet des montées linéaires de l'ambiante à 500°C. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel.

- Un dispositif d'excitation,

Une lampe à décharge de mercure ORIEL 6036 alimentée par une source haute tension ORIEL 6047 permet d'irradier nos produits.

- Un dispositif de détection,

Il comporte un photomultiplicateur EMI 6094 S. La température qui lui est appliquée est fournie par une alimentation EMI type PM 25 A. L'intensité lumineuse émise est transformée en un signal électrique dont la mesure est donnée par un picoampèremètre KEITHLEY 414 S.

L'ensemble des dispositifs est couplé à un microordinateur HP 86 B. Le mode opératoire suivant a été adopté. La poudre mise en suspension dans l'acétone puis déposée sur une coupelle en inox est ensuite irradiée pendant cinq minutes.

Au terme de ces opérations, la lampe U.V. est remplacée par le photomultiplicateur. L'échantillon est alors chauffé à raison de 1°C/s jusqu'à 500°C. Le signal de thermoluminescence est ensuite analysé par un traitement informatique que nous avons mis au point et décrit dans l'annexe III.

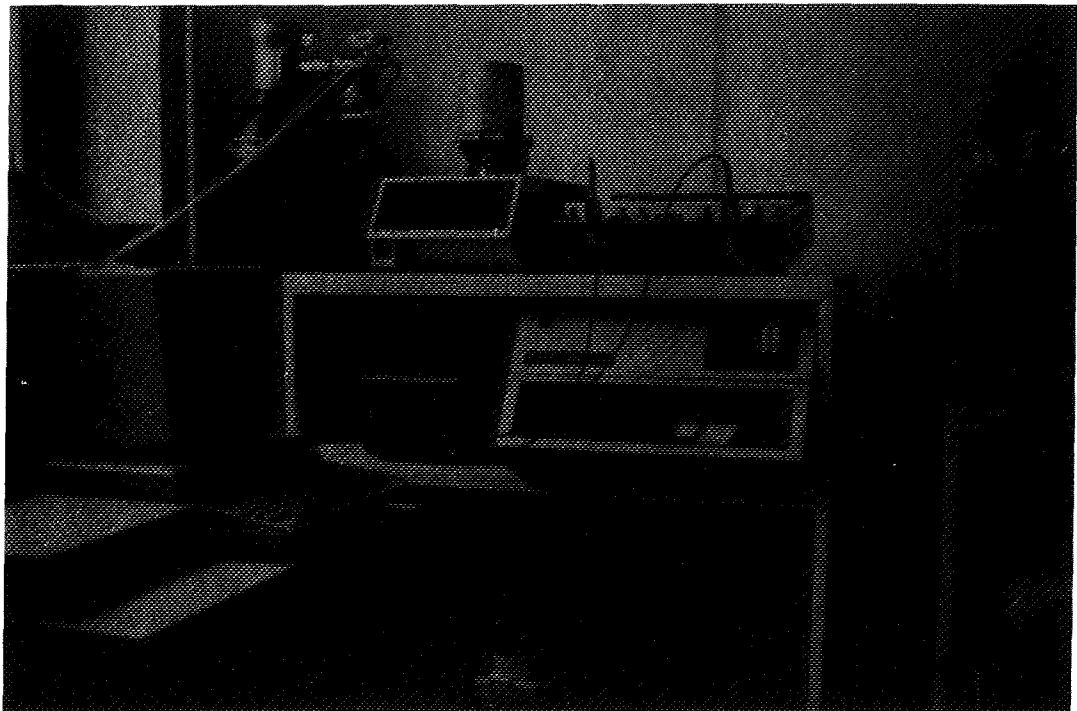


Figure II.9 Analyse thermique différentielle

### II.2.3. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Les solides que nous étudions subissent sous l'influence de la température des transformations telles que : la déshydratation, la précipitation de phases, l'évolution de la morphologie, les transformations polymorphiques. Ces phénomènes physicochimiques se déroulent avec dégagement ou absorption de chaleur mais sans évolution massique (excepté pour la déshydratation).

L'analyse thermique différentielle est donc une technique de choix pour caractériser le comportement des systèmes étudiés. Elle est basée sur une mesure de la différence de température entre l'échantillon et le corps inerte de référence qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage.

L'appareillage utilisé (figure II.9) est un ensemble PERKIN ELMER constitué par :

- un module de contrôle SYSTEM 7/4,
- un module d'analyse DTA 1700,
- un enregistreur à double voie SEFRAM TGM 164.

Le produit (environ 50 mg) est étudié dans un domaine de température allant de 40°C à 1400°C sous balayage de gaz (air, argon, oxygène, débit 0,5 cm<sup>3</sup>/s). La vitesse de chauffage et de refroidissement est maintenue à 20°C/mn. La référence utilisée est une alumine  $\alpha$  recuite plusieurs fois à haute température.

### II.2.4. Mesure de surfaces spécifiques

La mesure de la surface spécifique est basée sur la théorie d'adsorption en multicouches de gaz à basse température (B.E.T.). L'appareil utilisé est un MICROMERITICS 2100D qui permet de déterminer le volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon.

### II.2.5. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

L'examen de la morphologie des poudres est réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL J.S.M. 840.





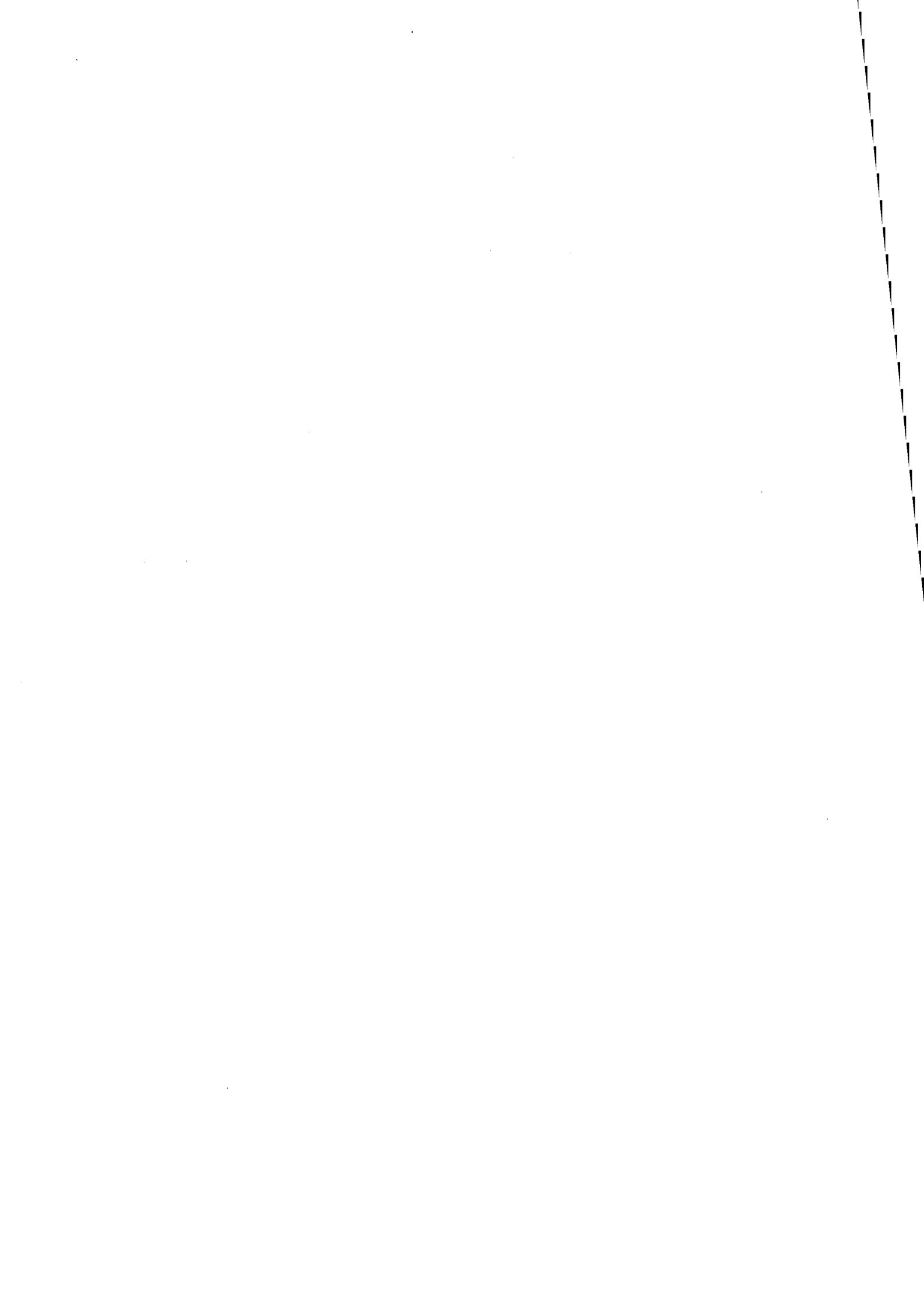
Les échantillons sont préalablement déposés sur un support avant d'être métallisés superficiellement à l'or.

#### II.2.6. Analyse chimique

La spectroscopie de fluorescence X a pour but de vérifier la stoechiométrie des éléments. Le fluorimètre utilisé est un appareil PHILIPS PW 1404.



## ***CHAPITRE 3***



## Chapitre III

### L'OXYDE DE ZIRCONIUM

#### III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le développement des nouvelles technologies a suscité la mise au point de nouveaux matériaux, tel que l'oxyde de zirconium, qui répondent à des besoins particuliers auxquels d'autres solides ne peuvent satisfaire.

Les principales propriétés de la zircone sont :

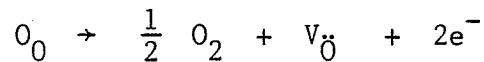
- une température de fusion élevée ( $\sim 2700^{\circ}\text{C}$ ) nettement supérieure à celle de la plupart des oxydes,
- une résistance aux effets corrosifs de différents gaz,
- une conductivité ionique et électronique liées à l'augmentation de la température ou à la présence d'impuretés,
- une dureté acceptable pour un oxyde ( $\approx 8$  dans l'échelle de MOHS).

Compte tenu de ces caractéristiques, l'oxyde de zirconium trouve des applications dans différents domaines (thermique, chimique, électrique, ...) à basse et haute température.

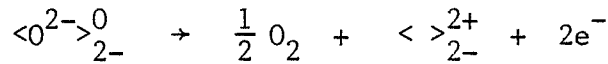
Parmi les divers secteurs industriels utilisant des machines thermiques, et plus précisément en aéronautique, l'emploi d'isolants thermiques s'avère indispensable. Lorsqu'un alliage métallique du type Ni Cr Al Y limite la température de fonctionnement, un revêtement céramique est nécessaire comme barrière thermique (III.1). Il permet non seulement d'accroître le rendement théorique d'une machine thermique, mais résiste aux agents corrosifs tels que la vapeur d'eau, le monoxyde et le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre.

Les applications de la zircone dans les domaines de maîtrise d'énergie sont liées à ses propriétés électriques (III.2). La présence de porteurs de charge à haute température décrits par KROEGER et VINK est





ou selon la notation de BESSON



- $O_0$  : oxygène dans son site,  
 $V_{\ddot{O}}$  : lacune d'oxygène doublement ionisée,  
 $e^-$  : électron.

Ceci induit une conductivité totale qui est la somme des conductivités ionique et électronique.

A basse température, la concentration des défauts peut être modifiée par l'incorporation de dopants. Les impuretés du type CaO, MgO,  $Y_2O_3$ , en solution solide dans  $ZrO_2$  permettent d'accroître la concentration en lacunes d'oxygène ; la conductivité est alors ionique. Un second type d'impuretés tel que l'oxyde de cérium qui présente plusieurs valences permet d'augmenter la conductivité électronique.

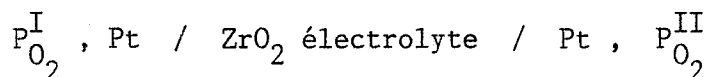
Dès lors, un certain type de conducteur peut être utilisé selon les applications citées ci-dessous

- La zircone yttrée ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ) est utilisée comme élément chauffant dans des fours fonctionnant en atmosphère oxydante à des températures de l'ordre de 2000°C. Le problème de la faible conductivité de  $ZrO_2$  à température ambiante est surmonté en utilisant des éléments préchauffants jusqu'à 1000°C.
- L'oxyde de zirconium s'est avéré intéressant en tant que cathode pour les torches à plasma qui requièrent l'utilisation d'électrodes spéciales soumises à des conditions sévères d'oxydation et des températures pouvant atteindre 2500°C.
- La production de courant provoqué par le passage à grande vitesse d'un gaz ionisé à travers un champ magnétique est possible si des électrodes de zircone dopée à l'oxyde de cérium et de tantale sont utilisées.





- Le contrôle d'un processus de combustion ou de l'atmosphère pour les traitements d'oxydation est réalisé à l'aide d'une sonde à oxygène. L'oxyde de zirconium agit comme une membrane séparant la pression partielle d'oxygène inconnue et la pression partielle d'oxygène de référence



Une force électromotrice E est provoquée par le passage d'ions oxygène à travers l'électrolyte.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^I}{P_{O_2}^{II}}$$

- Dans différents domaines de l'industrie chimique et du nucléaire, la production d'hydrogène est importante. La dissociation de l'eau par effet thermique nécessite des températures de l'ordre de 2000°C à 3000°C ainsi qu'un équilibre entre les différentes concentrations de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H, OH et O. La combinaison de la forte conductivité ionique et de la bonne stabilité ionique de la zircone permet donc l'utilisation de ce matériau comme membrane séparant de façon sélective l'hydrogène de l'oxygène.

D'autres domaines tels que l'optique et la céramique traditionnelle font appel aux propriétés de la zircone.

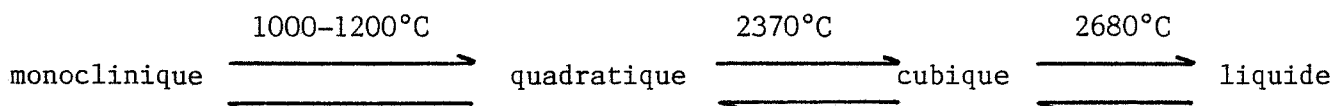
- Les solutions solides Pb(Zr Ti) O<sub>3</sub> et (Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub> sont reconnues pour leurs propriétés piézoélectriques (III.3). Ces matériaux sont largement utilisés en électrooptique : écran vidéo, mémoire optique, photographie.
- Les principaux pigments céramiques sont constitués d'un mélange de ZrO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> dopés avec V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III.4).
- Enfin, l'oxyde de zirconium a d'excellentes propriétés optiques (indice de réfraction : 2,18) qui sont proches de celles du diamant (III.5).



Les propriétés des céramiques à base de zircone résultent des caractéristiques de leur structure électronique. En effet, la solidité des liaisons hybrides ioniques-covalentes au niveau atomique confère au matériau une bonne résistance à la chaleur et aux agents chimiques. Cependant, la nature de ces liaisons est responsable du plus grave défaut des céramiques : la fragilité qui se traduit par une rupture du matériau après propagation catastrophique de fissures.

L'amélioration des propriétés thermomécaniques des céramiques est possible en utilisant la transformation des différentes structures cristallographiques de la zircone.

Le dioxyde de zirconium se présente sous trois variétés polymorphiques ; les formes monoclinique, quadratique et cubique (III.6-III.9) qui sont stables dans certains domaines de température.



C'est la première transformation qui est la plus importante tant d'un point de vue pratique que théorique. RUFF et EBERT (III.10) furent les premiers à la mettre en évidence par une étude de diffraction des rayons X à haute température.

Depuis, d'autres techniques ont été utilisées (A.T.D., M.E.B., spectroscopie, dilatométrie, ... III.11).

WOLTEN (III.12) suggéra que la transformation quadratique-monoclinique était de type martensitique. Ceci se confirma par la suite, compte tenu des similitudes existant avec les transformations ayant lieu dans les métaux et les alliages métalliques.

- Des observations par microscopie optique et électronique (III.13, III.14) ont montré que des matériaux ayant subi cette transformation présentent des distorsions en surface. Celles-ci sont reliées à l'apparition soudaine de la phase quadratique par un mouvement de dislocations des plans atomiques.



- La transformation se produit sans diffusion d'atomes en dehors de la maille élémentaire. Il s'agit seulement d'une réorientation des atomes et d'une modification des longueurs de liaison (III.15-III.17).
- Plusieurs auteurs (III.13, III.17, III.18) ont établi une relation entre les orientations des différents plans de chaque structure cristallographique.
- A l'état de poudre, la phase quadratique de la zirconne ne peut pas être stabilisée par trempe (III.19-III.21).
- L'utilisation de différentes techniques (III.12, III.22, III.23) a permis de montrer que la transformation se déroule dans un domaine assez large de température et est toujours associée à une hystérésis. De plus, dans cet intervalle de température, la proportion relative de phase quadratique n'évolue pas avec le temps mais est uniquement fonction de la température (III.24-III.26).
- Cependant, certains auteurs ont montré que la transformation peut être modifiée par un traitement isotherme des matériaux (III.16). Dans ce cas, l'influence des impuretés, des défauts et de la taille des cristallites semble avoir une importance primordiale. Nous développerons plus particulièrement ce point lors de la présentation des résultats expérimentaux.
- Un des points importants de cette transformation polymorphique de la zirconne est que le passage de la forme quadratique à la forme monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5 % (III.27). De ce fait, la réalisation de matériaux céramiques constitués d'une grande proportion de zirconne est délicate, sans une stabilisation préalable de la phase quadratique ou de la phase cubique à température ambiante.

L'ajout de divers oxydes tels que CaO ou MgO permet de stabiliser à température ambiante les formes haute température de la zirconne (III.28-III.32). Pour une teneur précise en stabilisants, il est possible d'obtenir un matériau biphasé constitué par une matrice en zirconne cubique et une phase dispersée de zirconne quadratique ou monoclinique. Dans ces zirconnes partiellement stabilisées (P.S.Z.), à partir d'une taille critique (10-30 nm), les particules de la phase



dispersée sont susceptibles d'évoluer vers l'état monoclinique et participent ainsi au renforcement de la céramique. Les mécanismes de renforcement basés sur la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique sont détaillés ultérieurement (voir chapitre IV).

L'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) joue également le rôle de stabilisant avec toutefois l'avantage de pouvoir maintenir à l'état métastable des particules de zircone quadratique de taille plus grande que celles évoquées précédemment. Cette particularité facilite quelque peu l'élaboration de matériaux tels que le dispersoïde alumine-zircone que nous explicitons par la suite (voir chapitre IV).

Ces céramiques thermomécaniques contenant de la zircone, concilient généralement des propriétés telles que : résistance mécanique, dureté et résistance aux agents chimiques. Elles sont utilisables en tant que pièces de frottement et d'usure ou outils de coupe dans des domaines aussi variés que l'industrie du textile, la papeterie, l'agriculture et la médecine.

Quel que soit le domaine d'utilisation de l'oxyde de zirconium, le contrôle de la poudre au niveau de sa composition, de la granulométrie, de la pureté et de la microstructure est primordial. Ceci facilitera la compréhension et l'optimisation des étapes ultérieures telles que la mise en forme, les traitements thermiques et le frittage.

Dans cette optique, nous avons dans un premier temps caractérisé différentes zircones synthétisées par des procédés industriels.

### III.2. ZIRCONES INDUSTRIELLES

#### III.2.1. Modes d'obtention

Le zircon ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ) et la baddeleyite ( $ZrO_2$ ) sont les deux plus importantes sources minéralogiques de l'oxyde de zirconium.



	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	HgO <sub>2</sub>
A	0,11	0,30	0,03	0,11	0,06	0,01	—
B	—	—	0,03	0,17	—	—	2,49
C	0,06	0,10	0,03	0,09	0,20	0,04	1,85

Tableau III.1 Teneur en impuretés (en %)

	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /gr)	Ø <sub>50</sub> (µm)
A	2,41	4,2
B	6,68	6,6
C	25,16	1,2

Tableau III.2 Caractéristiques morphologiques

Le choix d'un procédé de synthèse dépend :

- des propriétés physicochimiques requises par le matériau final,
- de l'utilisation des sous-produits de synthèse,
- du coût.

Différents processus sont couramment utilisés dans l'industrie (III.33).

La décomposition thermique du zircon s'effectue à des températures supérieures à 1800°C, soit dans des fours conventionnels soit dans un arc à plasma ou électrique. L'élimination de la silice est réalisée par un traitement à la soude. La décomposition chimique du zircon ou de la baddeleyite se déroule selon un processus de carbo-chloruration avec formation de  $ZrCl_4$ . Ce produit est ensuite hydrolysé pour donner une solution d'oxychlorure de zirconium utilisée comme précurseur dans les procédés de cristallisation ou de précipitation de la zircone.

Par réaction chimique du zircon ou de la baddeleyite avec des composés alcalins, des produits tels que les zirconates et les silicates de sodium ou de calcium sont formés. Ceux-ci sont ensuite traités avec de l'eau ou différents acides.

Les conditions de réaction telles que la température, la nature des réactifs et la concentration de ceux-ci influent sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde final.

### III.2.2. Importance de l'origine des zircons

Parmi toutes les zircons que nous avons à notre disposition, nous en avons choisi deux (A et B) préparées par décomposition thermique et une (C) obtenue par précipitation après décomposition chimique.

Nous pouvons ainsi comparer les propriétés physicochimiques de produits synthétisés par différents procédés. Ces mêmes propriétés pouvant être influencées par la modification des paramètres d'une synthèse donnée, il est important de pouvoir caractériser les oxydes finaux par différentes techniques.

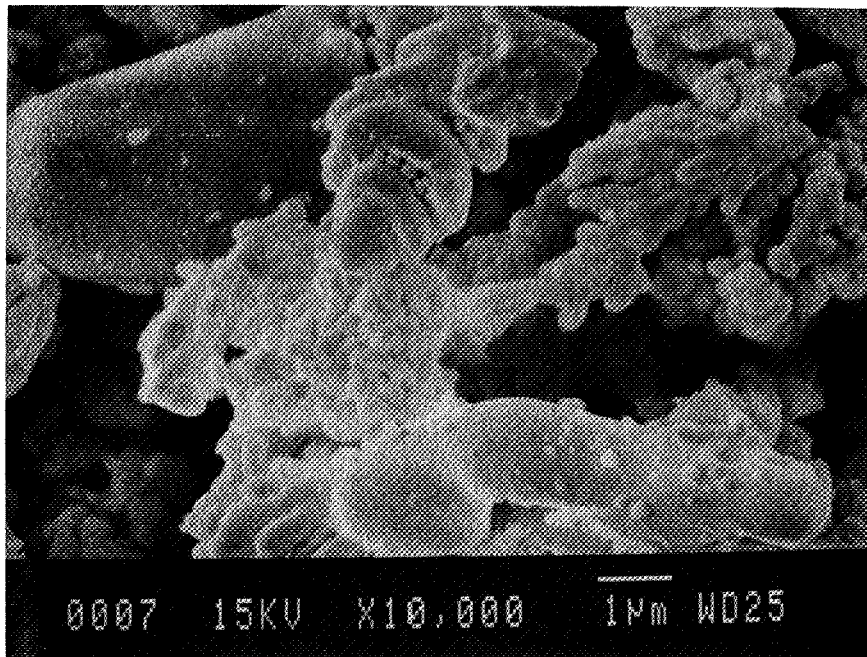
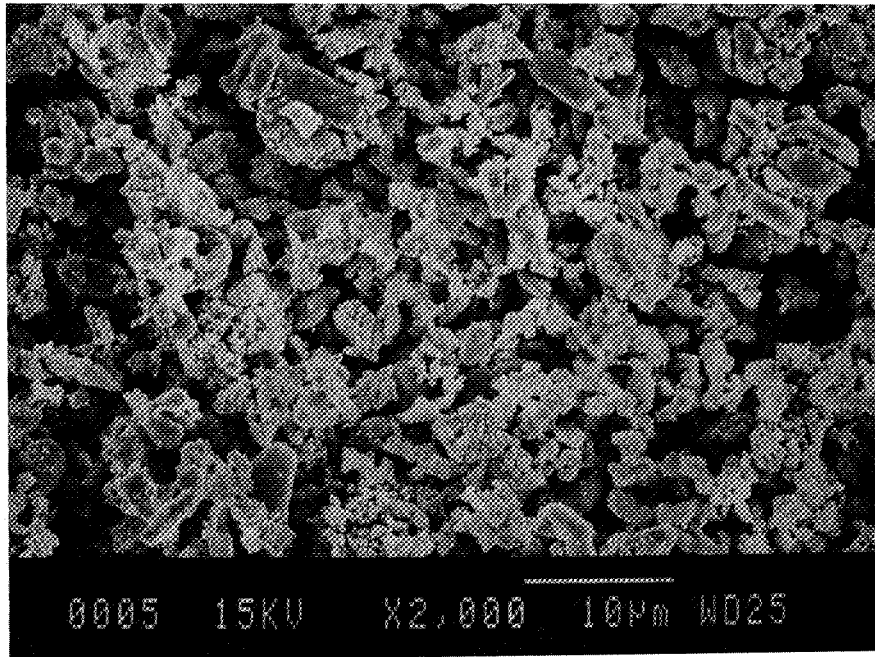


Figure III.1a Photographies M.E.B. du produit A

La diffraction des rayons X ne permet pas de différencier les trois oxydes. A température ambiante, ils sont tous cristallisés sous forme monoclinique. A partir du tableau III.1 donnant les caractéristiques analytiques des différentes zircons, nous constatons une teneur en impuretés généralement plus faible pour l'oxyde A. Le produit C présente néanmoins la particularité de contenir plus de chaux.

La surface spécifique (tableau III.2) mesurée par la méthode B.E.T., d'une zircone "précipitée" est plus élevée que celle d'une zircone "thermique". Nous remarquons qu'il eût été plus judicieux de sélectionner :

- d'une part deux zircons "thermiques" avec un écart de surface spécifique plus important,
- d'autre part une zircone "précipitée" qui aurait pratiquement la même surface spécifique qu'un des deux produits précédents.

Mais bien que disposant d'un lot important d'oxydes de zirconium, nous n'avons pas pu trouver trois zircons répondant aux critères précédents.

Les dimensions des particules à 50 % mesurées par le granulomètre à laser ( $\emptyset$  50) permettent également de faire une distinction entre les deux procédés de synthèse. Ces résultats doivent être pris avec circonspection étant donné la méthode utilisée pour effectuer une telle mesure. En effet, lorsque la zircone est mise en suspension dans le liquide, des charges peuvent apparaître sur la surface des particules et provoquer ainsi une agglomération ou une désagglomération. Dès lors, l'image que nous avons de la granulométrie de la poudre peut être incorrecte.

Néanmoins, les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage (figures III.1) confirment assez bien les mesures de diamètre moyen des particules. La zircone A présente de faibles agglomérats (de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$ ) de formes diverses (sphères, grappes, plaquettes, grains isolés).

Le produit B obtenu également par décomposition thermique est constitué de plus gros agglomérats ( $\approx$  10  $\mu\text{m}$ ) dans lesquels les grains ont une taille avoisinant 1  $\mu\text{m}$ . Pour l'oxyde de zirconium C obtenu par décomposition chimique, des grains de dimension inférieure à 1  $\mu\text{m}$  sont regroupés en agglomérats.

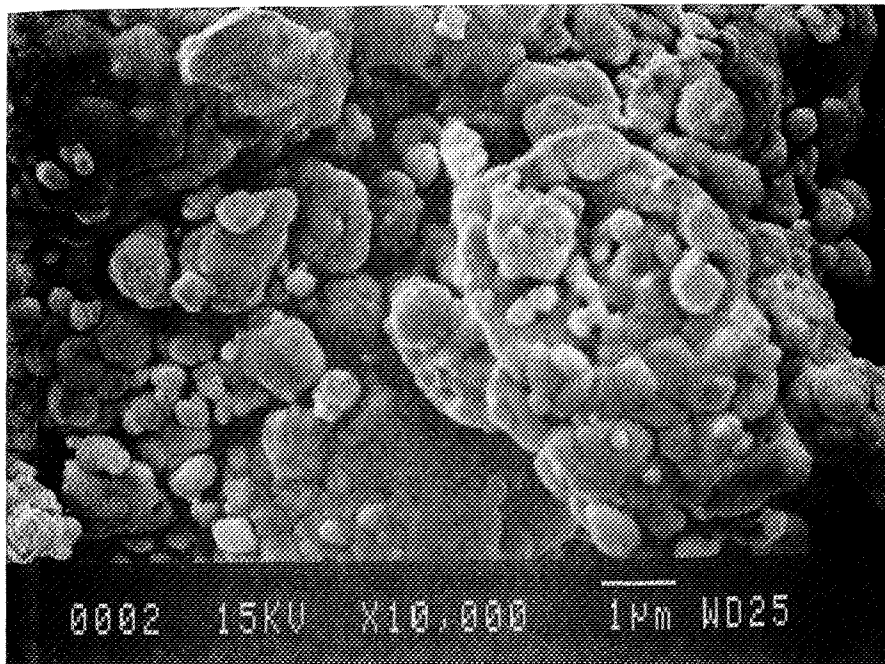
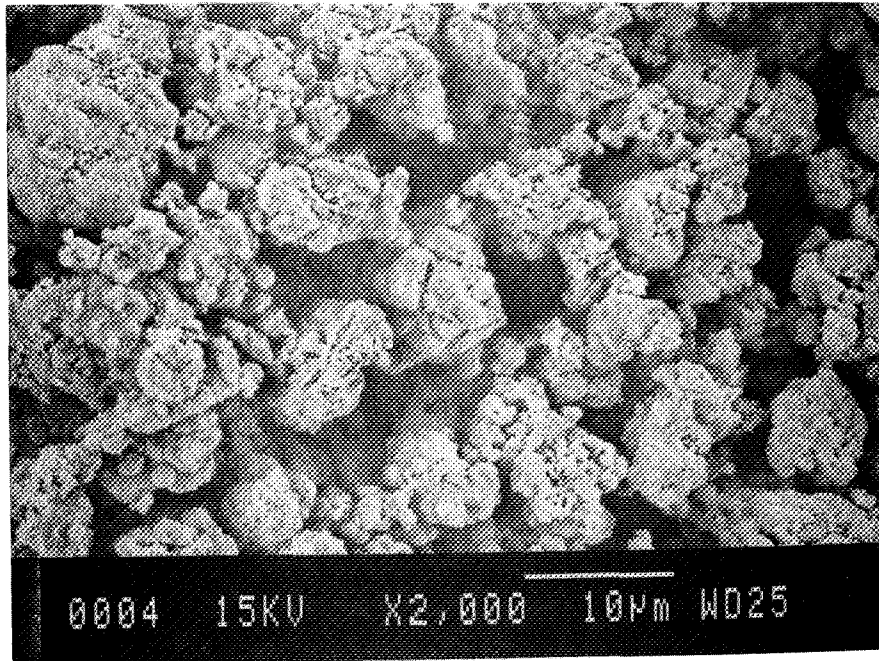


Figure III.1b Photographies M.E.B. du produit B

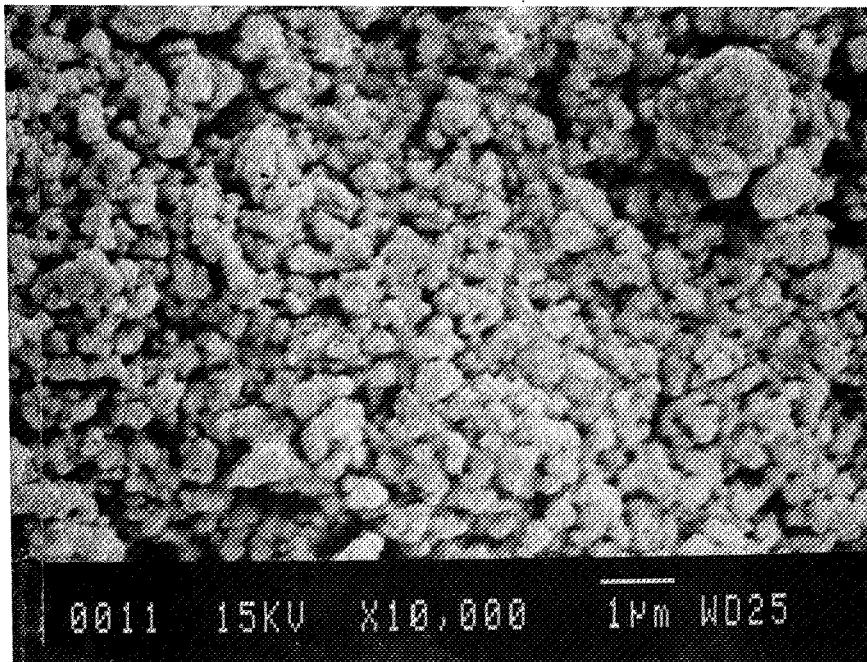
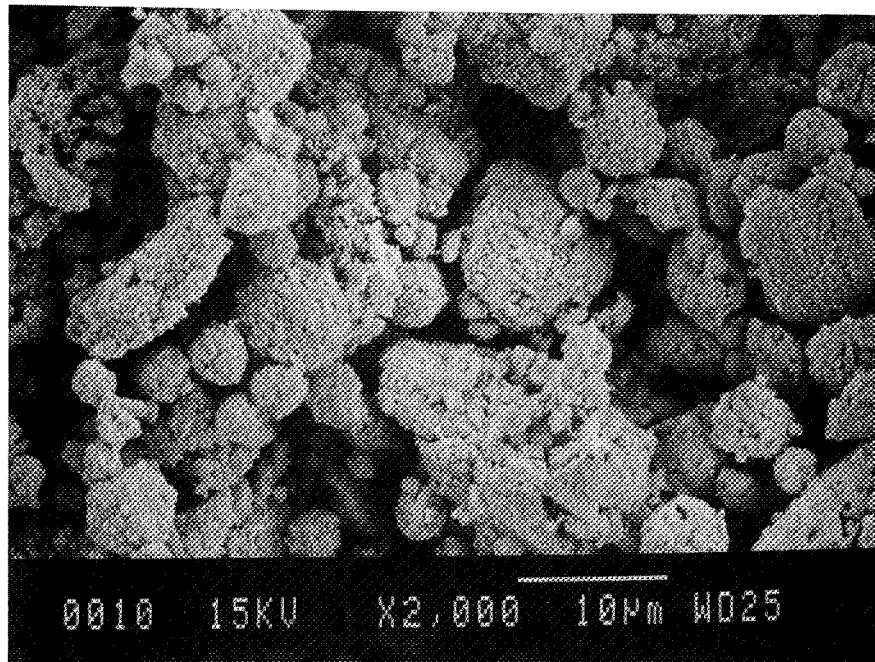


Figure III.1c Photographies M.E.B. du produit C

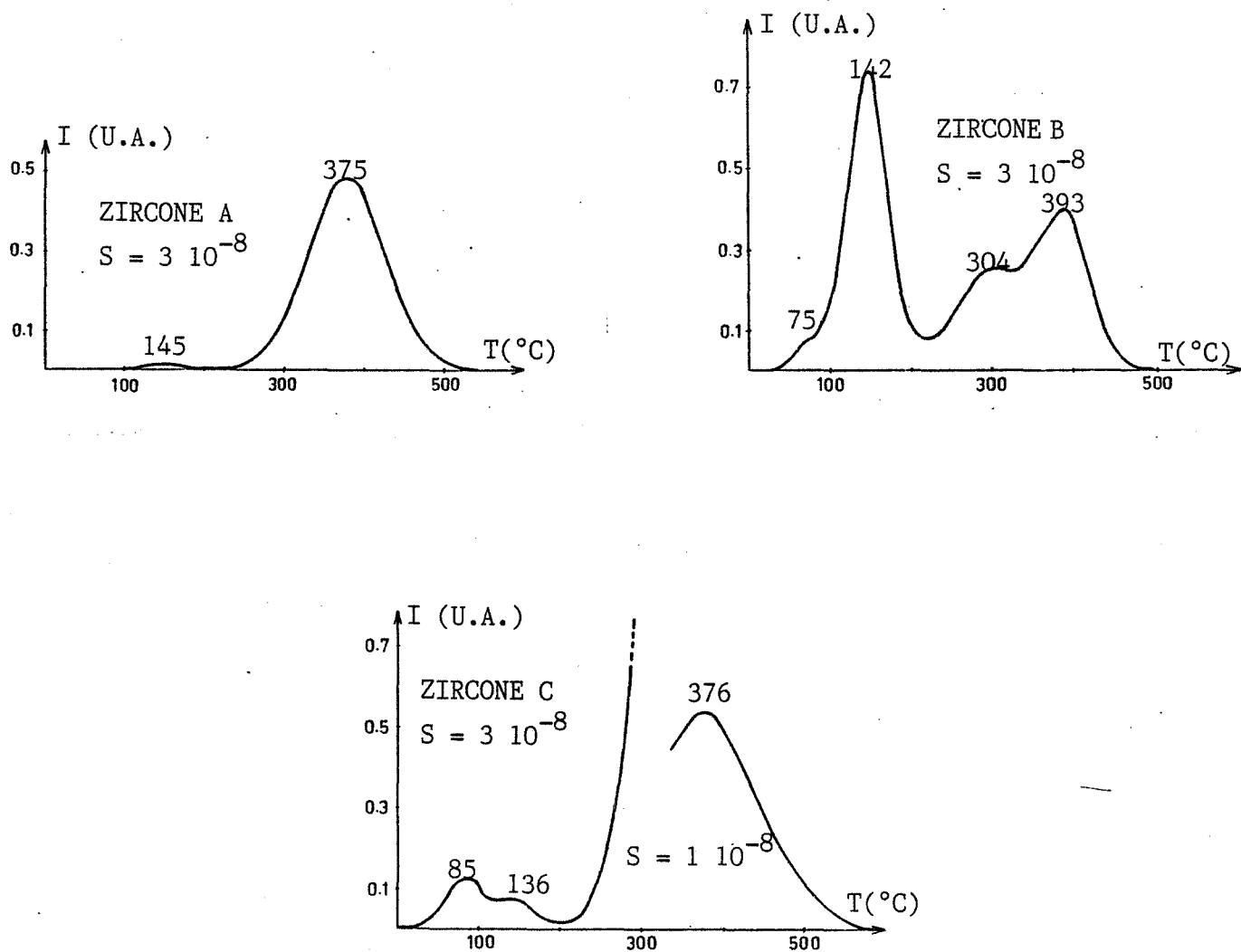


Figure III.2 Spectres de tribothermoluminescence des oxydes de zirconium

A	T(°C)	—	145	—	375
	$I_S$ (U.A.)	—	$0,02 \cdot 10^{-5}$	—	$10,8 \cdot 10^{-5}$
B	T(°C)	75	142	304	393
	$I_S$ (U.A.)	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$13,6 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$
C	T(°C)	85	136	—	376
	$I_S$ (U.A.)	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	—	$27,5 \cdot 10^{-5}$

Tableau III.3 Caractéristiques de tribothermoluminescence des  $ZrO_2$  industrielles

Les impuretés et la morphologie ne sont pas les seuls paramètres qui varient lors de la synthèse de  $ZrO_2$ . En effet, celle-ci peut créer ou modifier des défauts intrinsèques tant à la surface que dans le volume du matériau.

Il est souvent délicat d'identifier expérimentalement la nature des défauts. Cependant, en se basant sur la théorie des bandes énergétiques, il est possible de mesurer une émission lumineuse consécutive à des transferts électroniques entre des centres pièges et des centres d'émission associés à ces défauts.

La tribothermoluminescence et la thermoluminescence sont dans ces cas là deux techniques de choix. Comme le montrent la figure III.2 et le tableau III.3, les signaux de tribothermoluminescence permettent déjà de différencier les trois oxydes.

Dans le cas du produit A, il existe deux pics qui se situent à  $T_1 = 145^\circ C$  ( $\Delta T_1 = 3 \%$ ) et  $T_2 = 375^\circ C$  ( $\Delta T_2 = 1 \%$ ). Le rapport de surface entre le second et le premier pic est de l'ordre de 500.

L'allure de la courbe du produit B est plus complexe. Les températures des quatres sommets sont respectivement  $T_1 = 75^\circ C$  ( $\Delta T_1 = 6 \%$ ),  $T_2 = 142^\circ C$  ( $\Delta T_2 = 3 \%$ ),  $T_3 = 304^\circ C$  ( $\Delta T_3 = 1 \%$ ) et  $T_4 = 393^\circ C$  ( $\Delta T_4 = 3 \%$ ). Les rapports de surface entre les différents pics sont moins importants ; le plus grand est de l'ordre de 20. Par contre, pour le troisième oxyde C, nous discernons trois pics à  $T_1 = 85^\circ C$  ( $\Delta T_1 = 6 \%$ ),  $T_2 = 136^\circ C$  ( $\Delta T_2 = 4 \%$ ) et  $T_3 = 376^\circ C$  ( $\Delta T_3 = 3 \%$ ). Pour un oxyde donné, la mesure de la surface de chaque pic ( $I_S$ ) nous montre que certains défauts sont prédominants.

Pour des produits différents, si certains pics sont situés approximativement à la même température, il est alors possible de les comparer par une mesure de l'intensité surfacique. Ces pics peuvent être assimilés à un type de contraintes qui se relâchent au cours du traitement thermique. Leur teneur varie d'un échantillon à l'autre.

Ces résultats nous confirment que les défauts ainsi que leur concentration sont tributaires du mode de synthèse.



SARVER	- 173	- 138	- 83	- 73	- 28	12	47	112
BETTINALI	X	- 138	- 83	X	- 28	12	47	X
IACCONI	- 173 et 252	- 138 et 352 (après irradiation à l'ambiante)	- 83	X	- 28	12	X	112

Tableau III.4 Température (°C) d'apparition des pics de thermoluminescence

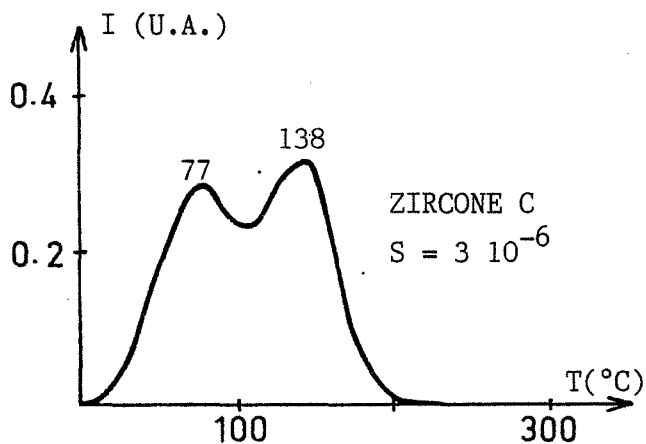
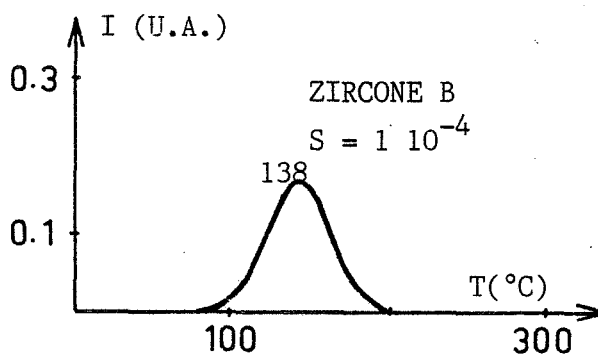
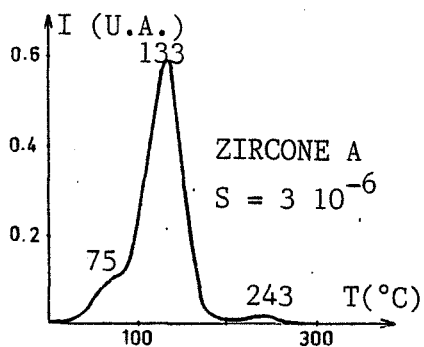


Figure III.3 Spectres de thermoluminescence des différentes zircons

La thermoluminescence nous permet également de telles observations mais dans ce cas les défauts sont permanents dans le solide.

De nombreux auteurs (III.34-III.36) ont étudié la thermoluminescence de l'oxyde de zirconium (tableau III.4) qui présente de nombreux pics dans un domaine de température allant de  $-180^{\circ}\text{C}$  à  $350^{\circ}\text{C}$ .

Afin d'explorer cette gamme de température, deux séries de manipulations sont nécessaires. Les essais "basse température" qui sont réalisés sous vide secondaire et où l'irradiation de l'échantillon se fait à la température de l'azote liquide. Ce procédé nécessitant l'utilisation d'un dispositif élaboré, nous avons préféré réaliser des essais "haute température" à l'aide de l'appareillage plus simple décrit au chapitre II.

Cette technique devrait permettre d'observer les pics situés après  $12^{\circ}\text{C}$  mais le fait que l'irradiation ait lieu à la température ambiante peut induire certaines conséquences.

Ainsi, comme le montre la figure III.3, les signaux de thermoluminescence des oxydes A, B et C présentent respectivement 3, 1 et 2 pics dont les caractéristiques sont données au tableau III.5.

Le thermogramme du produit A révèle trois pics à  $T_1 = 75^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_1 = 5\%$ ),  $T_2 = 133^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_2 = 2\%$ ) et  $T_3 = 243^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_3 = 2\%$ ), dont le second est supérieur en intensité surfacique.

L'oxyde B est caractérisé par un pic de thermoluminescence  $T_1 = 133^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_1 = 3\%$ ) mais comparativement aux trois produits, c'est celui qui présente le signal le plus intense. Pour le troisième oxyde, deux pics apparaissent à  $T_1 = 77^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_1 = 5\%$ ) et  $T_2 = 138^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_2 = 4\%$ ) ; ils sont pratiquement de même intensité surfacique.

La présence de certains défauts, mis en évidence par thermoluminescence et tribothermoluminescence, ainsi que les diverses propriétés physico-chimiques précisées auparavant peuvent modifier le déroulement de la transformation polymorphique de la zircone.

A	T(°C)	75	133	243
	I <sub>S</sub>	1,45 10 <sup>-3</sup>	5,75 10 <sup>-3</sup>	0,6 10 <sup>-3</sup>
B	T(°C)	—	138	—
	I <sub>S</sub>	—	6,5 10 <sup>-2</sup>	—
C	T(°C)	77	138	—
	I <sub>S</sub>	5,82 10 <sup>-3</sup>	5,06 10 <sup>-3</sup>	—

Tableau III.5 Caractéristiques des pics de thermoluminescence des 3 oxydes

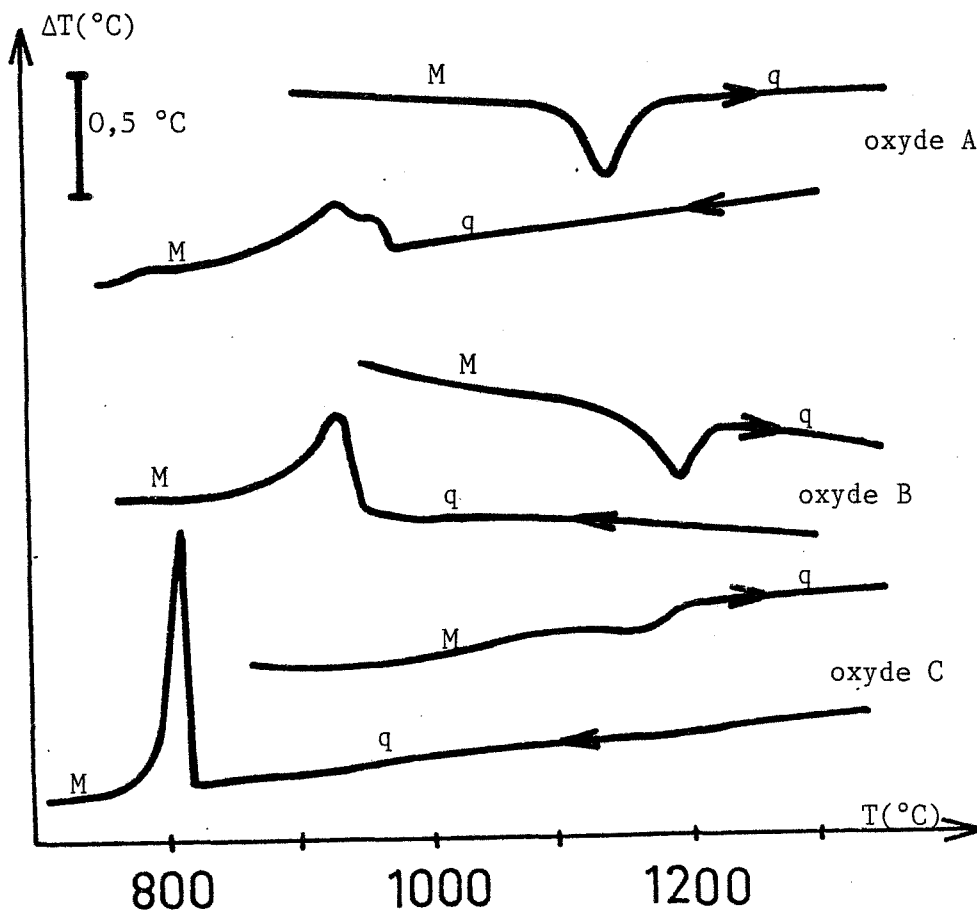


Figure III.4 Thermogrammes A.T.D. des zircons A, B, C

En analyse thermique différentielle, lors de la montée en température, un effet endothermique est associé à la transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique ( $M \rightarrow q$ ) tandis qu'au refroidissement apparaît un pic exothermique traduisant la transformation inverse ( $q \rightarrow M$ ).

Les trois oxydes présentent des différences notables au niveau des thermogrammes A.T.D. (figure III.4). Pour les zircons A et B, la transformation  $M \rightarrow q$  débute respectivement à la température de 1100°C et 1150°C alors que pour le produit C, le pic de cette transformation paraît plus faible et il est difficile de discerner une température de début de changement de phase. Le pic en retour débute respectivement à 967°C, 948°C et 815°C pour les oxydes A, B et C.

L'hystérésis associée à cette transformation est donc modifiée comme le confirment les analyses effectuées par diffraction des rayons X à haute température (figures III.5).

A l'examen de ces résultats, nous remarquons que l'origine du solide peut influencer la cinétique et la thermodynamique de la transformation polymorphique. Pour mieux appréhender l'influence des propriétés physicochimiques sur la transformation de la zircone, nous proposons dans les paragraphes suivants une étude des traitements thermiques et mécaniques auxquels sont généralement soumis les solides.

### III.2.3. Importance des traitements thermiques

Nous avons consacré cette étude à la caractérisation et à l'interprétation de la transformation polymorphique des différents zircons lorsqu'elles sont soumises à divers traitements thermiques tels que :

- température finale de cuisson,
- nombre de cycles de cuisson,
- durée de cuisson.

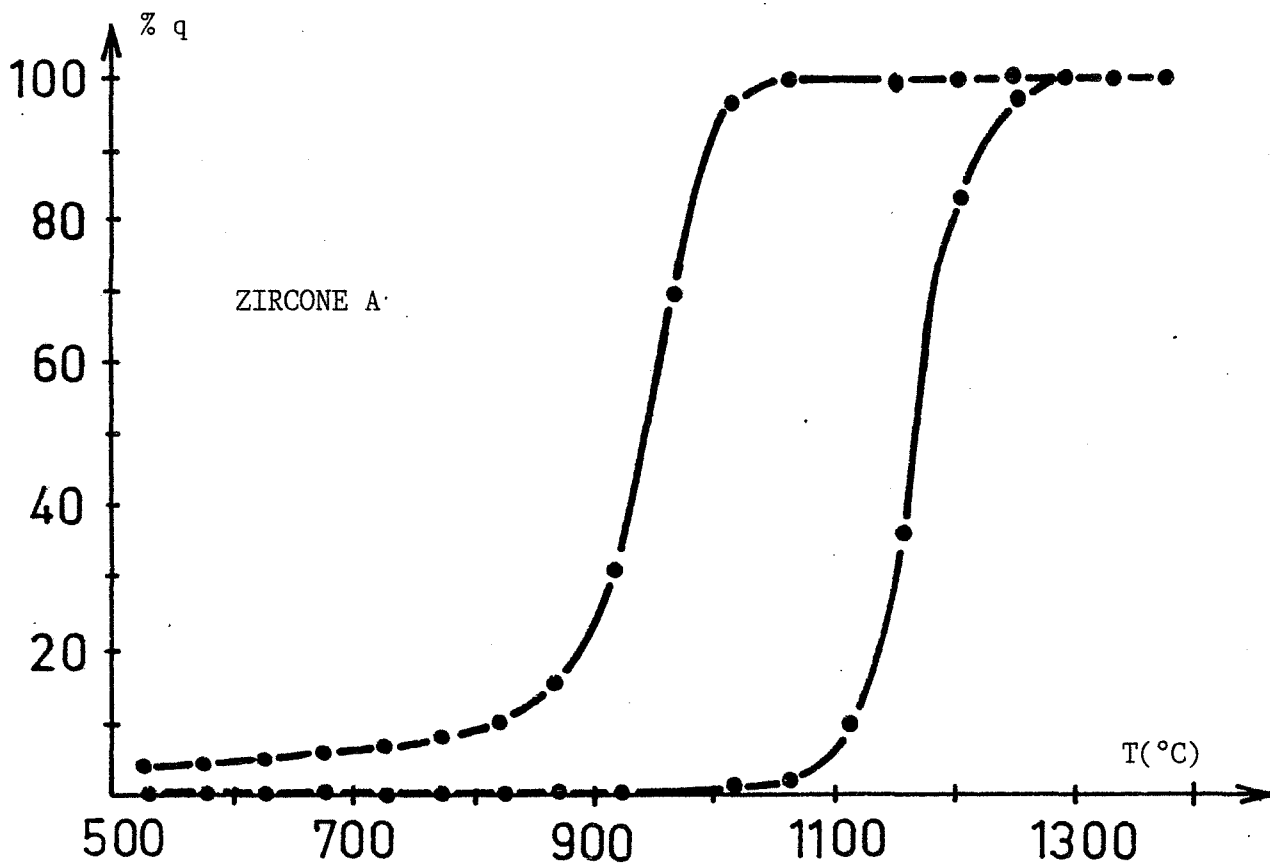


Figure III.5a Diffraction des rayons X haute température pour l'oxyde A

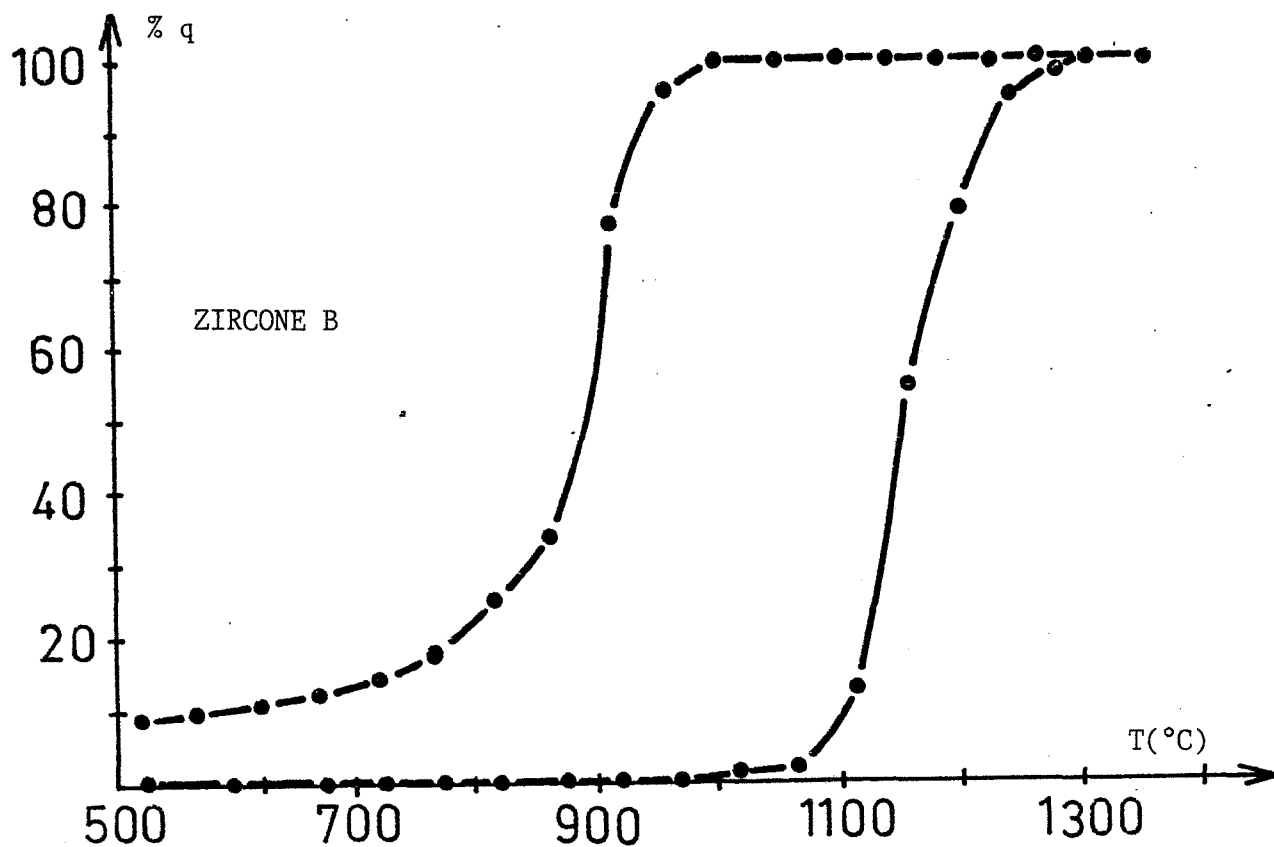


Figure III.5b Diffraction des rayons X haute température pour l'oxyde B

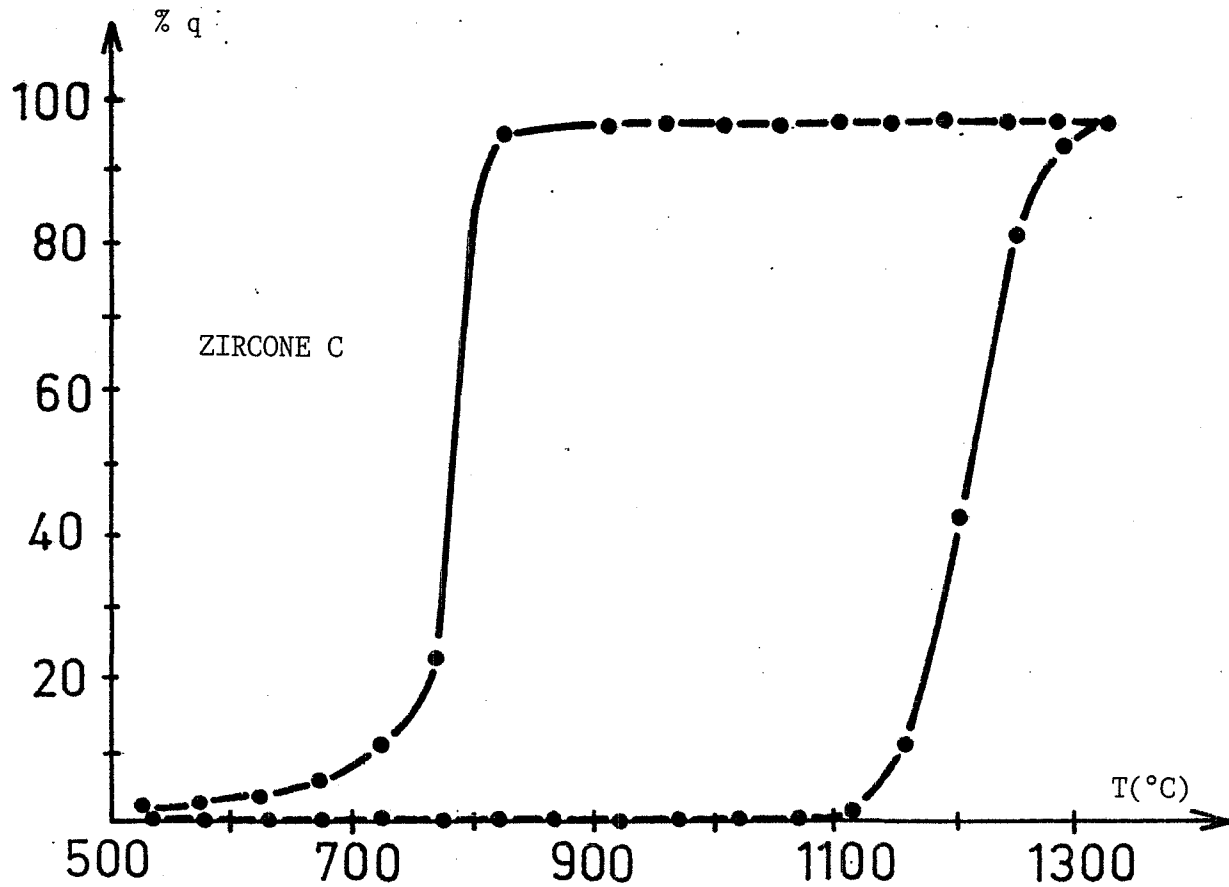


Figure III.5c Diffraction des rayons X haute température pour l'oxyde C

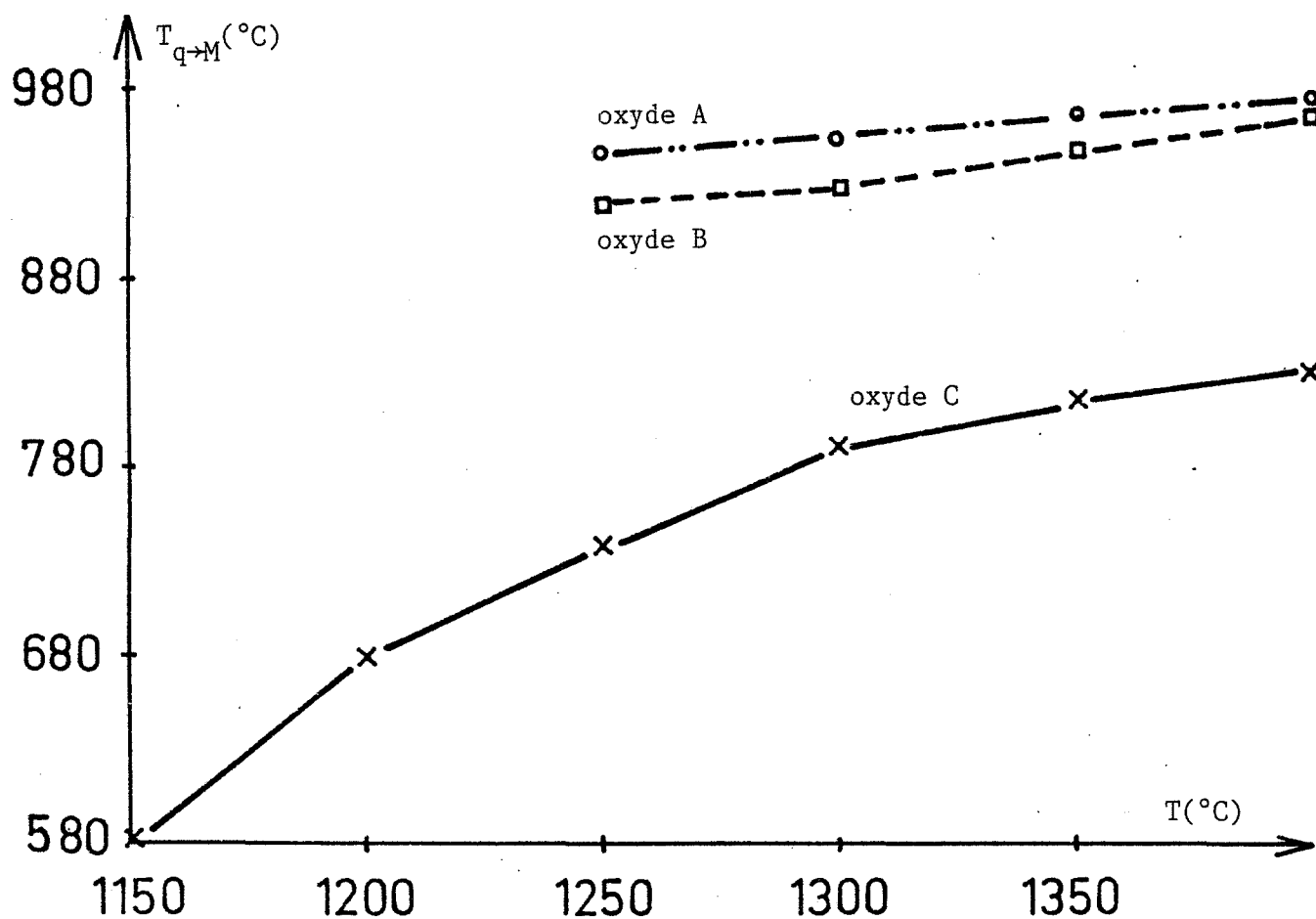


Figure III.6 Modification de la transformation  $q \rightarrow M$  avec la température de cuisson

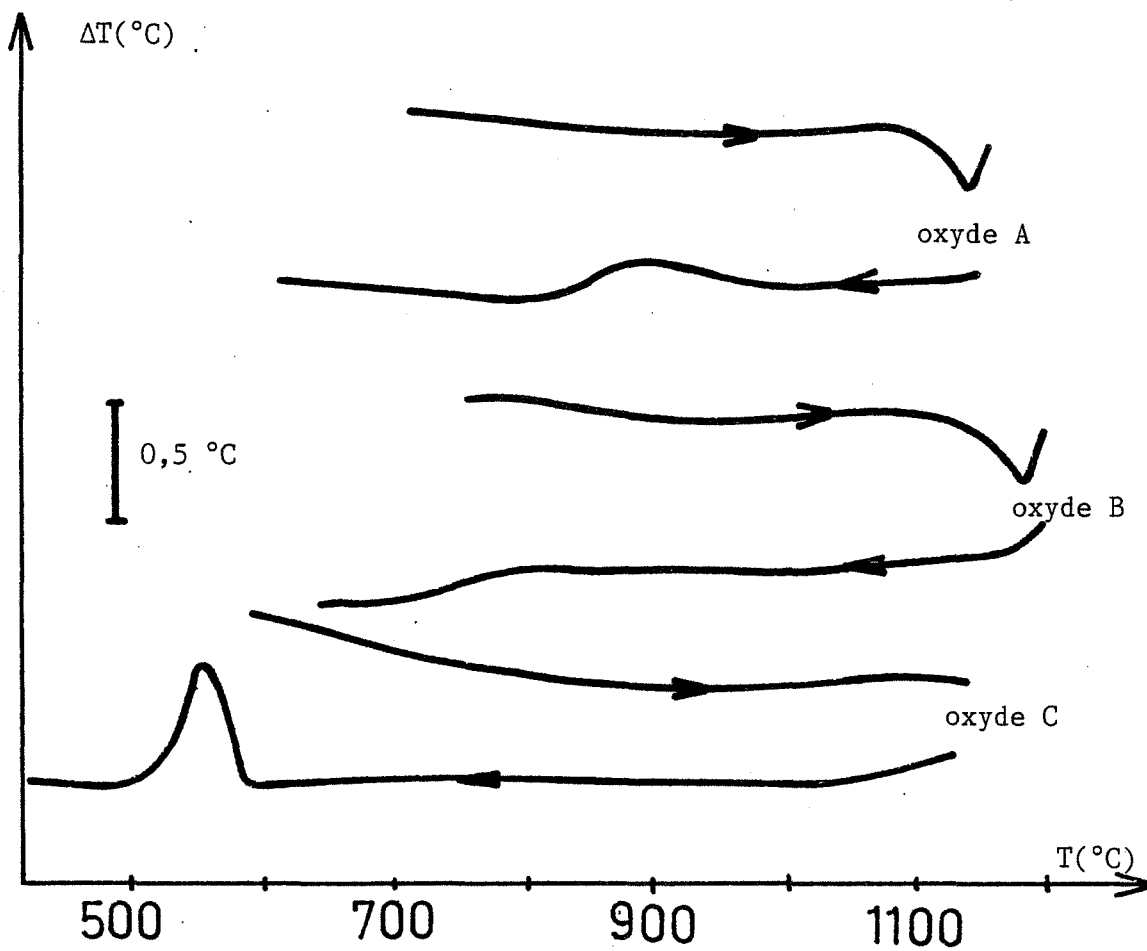


Figure III.7 Passage  $q \rightarrow M$  après transformation  $M \rightarrow q$  incomplète

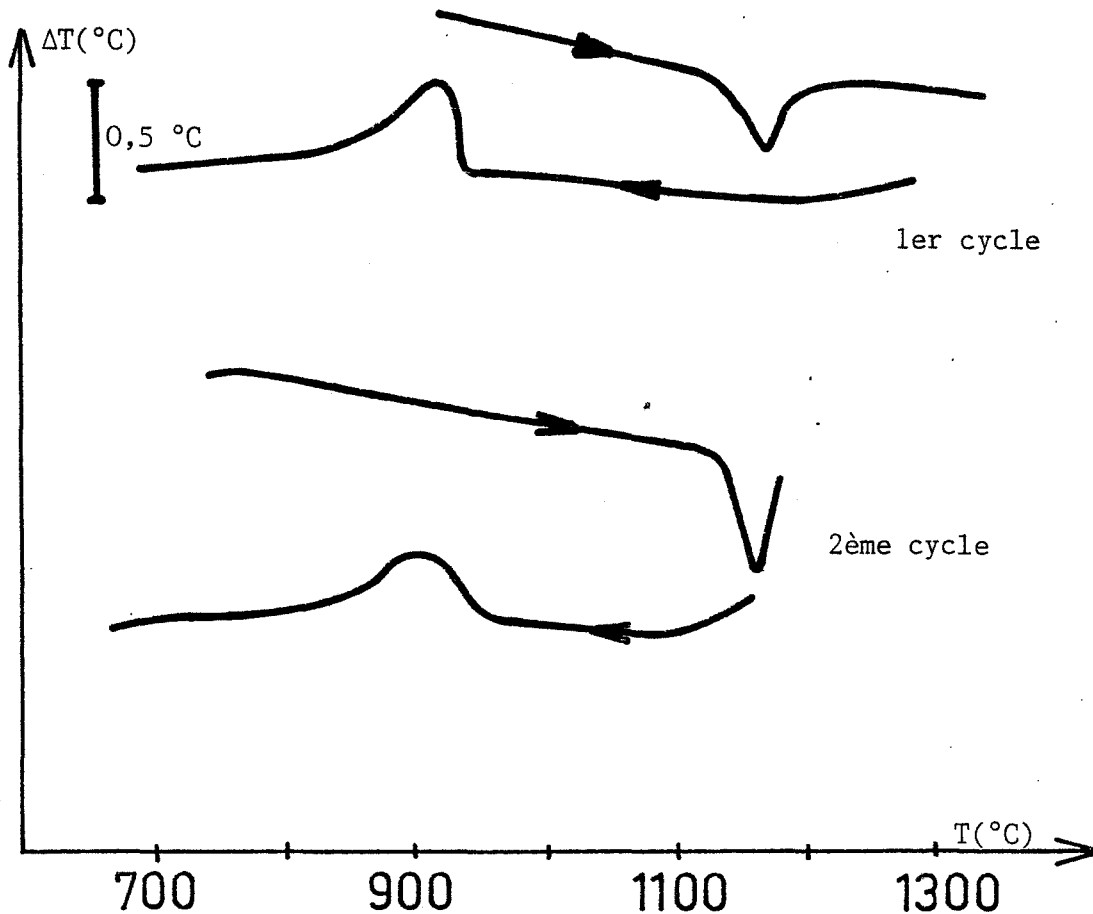


Figure III.8 Apparition du pic de transformation sur l'oxyde B

### III.2.3.1. Modification de la température finale de cuisson

Après examen des thermogrammes A.T.D. des trois oxydes, nous avons représenté sur la figure III.6 l'évolution de la température de transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, avec la température finale de cuisson. Une augmentation de celle-ci modifie de manière plus ou moins importante selon les zircons la position vers les hautes températures du pic de transformation  $q \rightarrow M$ .

Comparativement aux deux autres oxydes, la transformation  $q \rightarrow M$  du produit C a lieu à des températures nettement plus basses. Deux propriétés physicochimiques peuvent être à l'origine de cette stabilisation de la phase quadratique. La zircone C présente la plus forte teneur en CaO et la plus fine granulométrie.

Nous signalons également que le pic de transformation  $q \rightarrow M$ , obtenu après cuisson à 1150°C ( $M \rightarrow q$  incomplète) et 1200°C est assez large (figure III.7), mais devient plus étroit pour les températures supérieures (1250°C - 1400°C).

Ceci est également observé après cuisson à 1250°C pour l'oxyde B qui présente une particularité aux températures de cuisson inférieures (figure III.7). Nous constatons que pour la température de 1200°C où la transformation  $M \rightarrow q$  n'est pas totale (95 % de phase quadratique), il n'y a plus de pic exothermique au refroidissement bien que la zircone soit monoclinique à la température ambiante.

Ce phénomène pourrait s'interpréter par le processus de germination - croissance pour lequel les 5 % de phase monoclinique agiraient comme germes et favoriseraient donc l'apparition de la phase basse température dès les premiers instants du refroidissement. Cette hypothèse n'a pas été retenue compte tenu des observations suivantes :

- Même après transformation  $M \rightarrow q$  incomplète sur les oxydes A et C, le pic exothermique apparaît.
- Ce phénomène serait vraiment spécifique à la zircone B, car des essais effectués sur d'autres transformations polymorphiques en particulier du  $BaCO_3$  n'ont pas permis de reproduire ce phénomène.



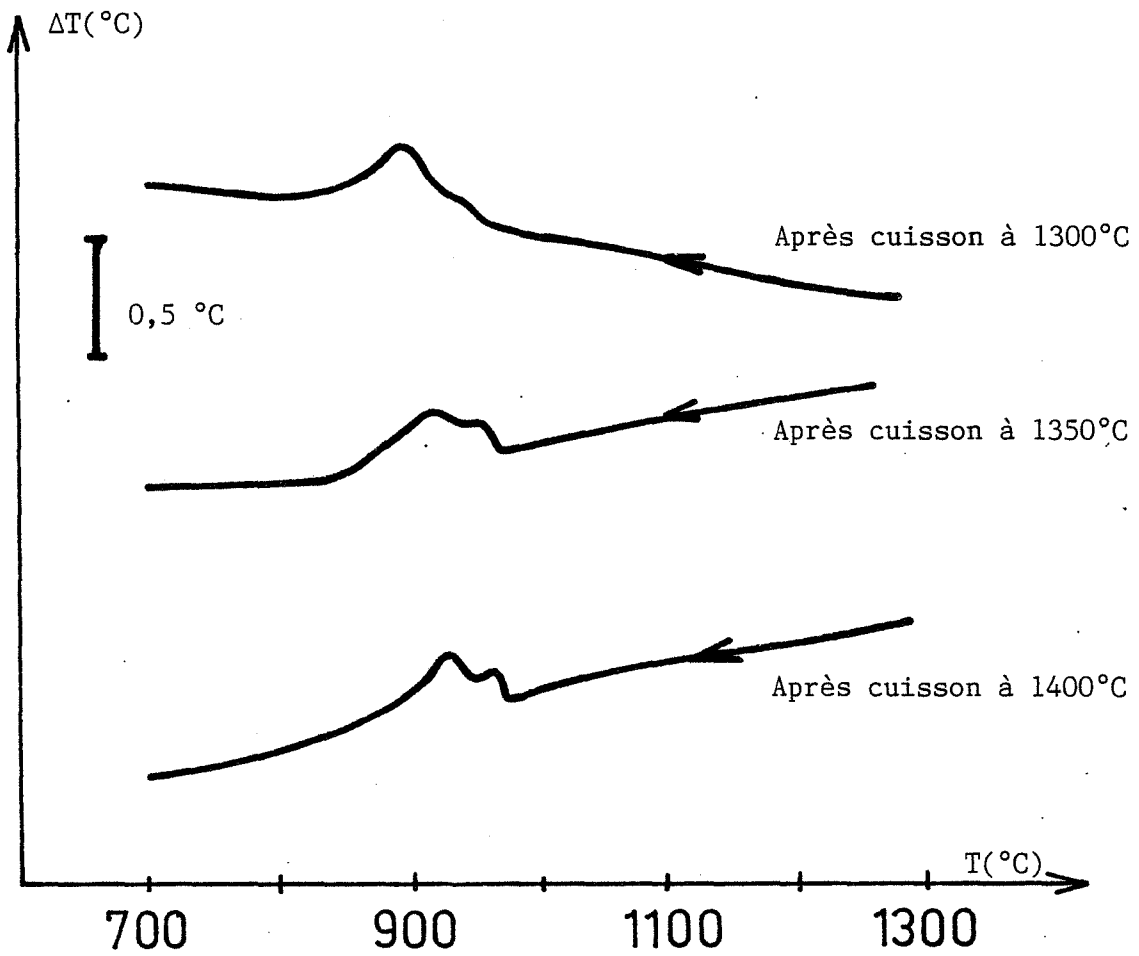


Figure III.9 Apparition de l'épaulement lors de la transformation  $q' \rightarrow M$  de l'oxyde A

- De plus, si après avoir effectué une cuisson à 1350°C, le second cycle est stoppé à 1200°C (95 % de phase quadratique), nous observons nettement le pic exothermique (figure III.8).

Il est donc plus probable que lors du premier cycle, après arrêt à 1200°C, le pic de transformation  $q \rightarrow M$  se situe dans une gamme très large de température. Nous pouvons peut être relier ce phénomène à des propriétés granulométriques et à la présence de certains défauts.

Après cuisson à 1150°C (figure III.7) de l'oxyde A, la transformation  $q \rightarrow M$  se traduit également par un pic exothermique assez large. L'augmentation de la température de cuisson jusqu'à 1300°C provoque un rétrécissement du pic exothermique et au-delà, nous observons l'apparition d'un épaulement (figure III.9).

MAITI (III.25) a observé avec des conditions particulières de durées et températures de recuit, un crochet exothermique très intense. Celui-ci traduit une transformation qui a lieu dans un intervalle de temps et de température très étroit et est lié selon les auteurs au caractère martensitique de la transformation de la zircone.

Pour interpréter l'apparition de cet épaulement dans certaines conditions, nous pensons à la présence de deux populations de grains de zircone.

L'ensemble de ces observations peuvent être reproduites ou accentuées lorsque nous faisons varier le nombre de cycles ou la durée de cuisson.

#### III.2.3.2. Importance du nombre de cycles et de la durée de cuisson

Pour les trois oxydes, nous remarquons une diminution du domaine de stabilité de la forme quadratique lorsque pour une température de cuisson donnée, le nombre de cycles (figure III.10) ou le temps (figure III.11) augmentent.

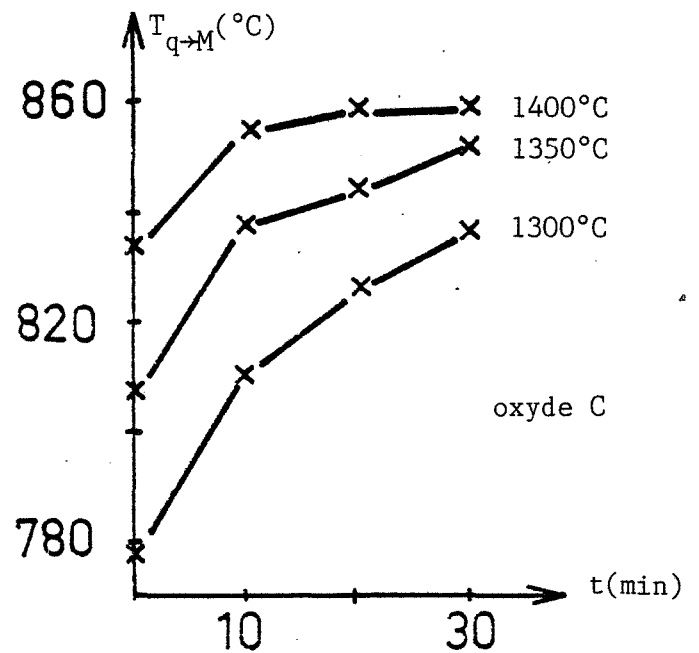
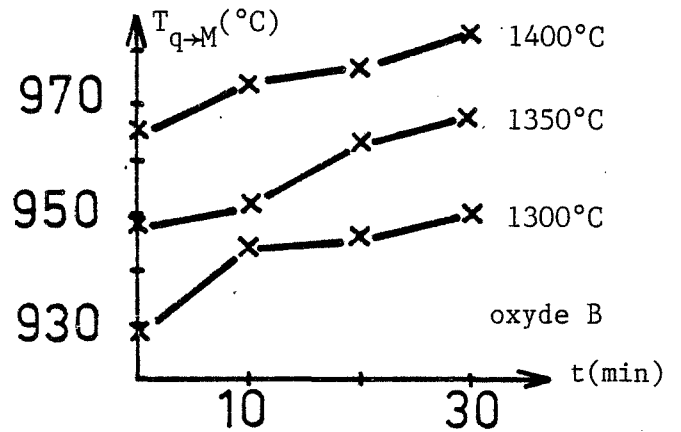
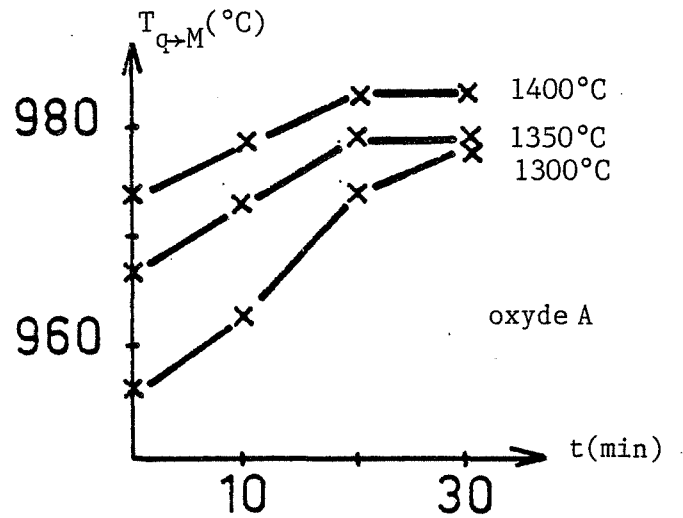
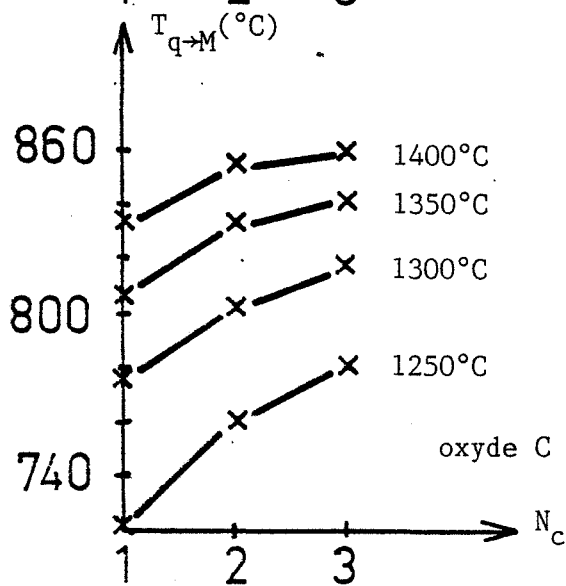
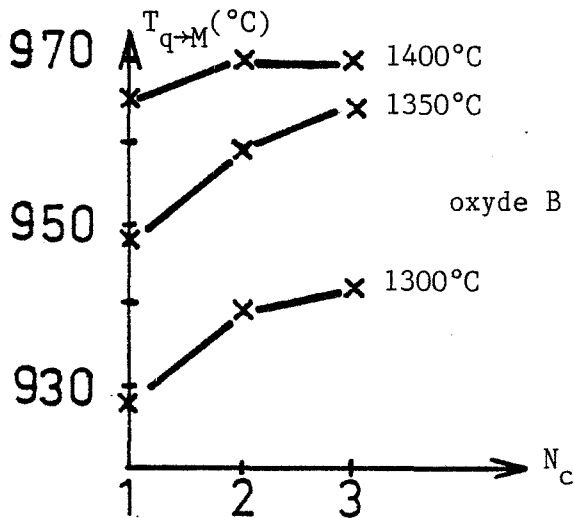
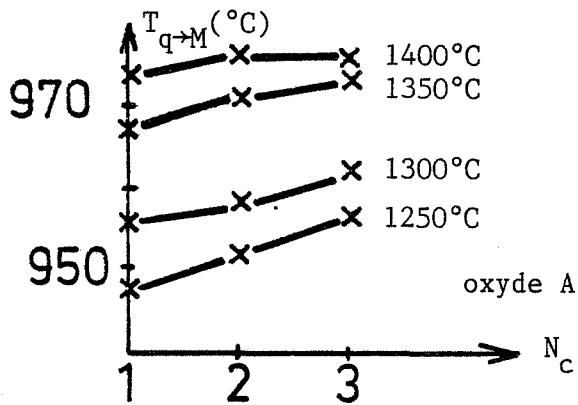


Figure III.10 Modification de la transformation  $q \rightarrow M$  avec le nombre de cycles

Figure III.11 Modification de la transformation  $q \rightarrow M$  avec le temps de cuisson

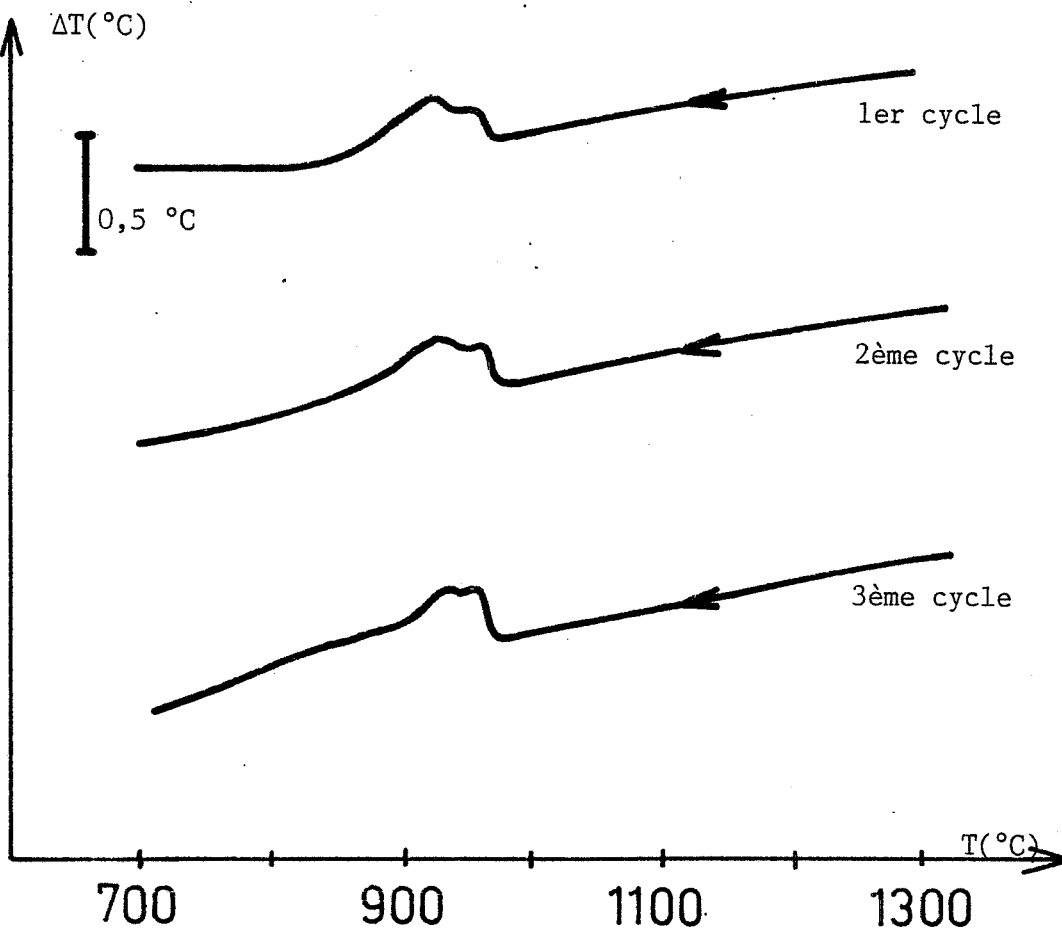


Figure III.12 Evolution de l'épaule avec le nombre de cycles ou le temps de cuisson

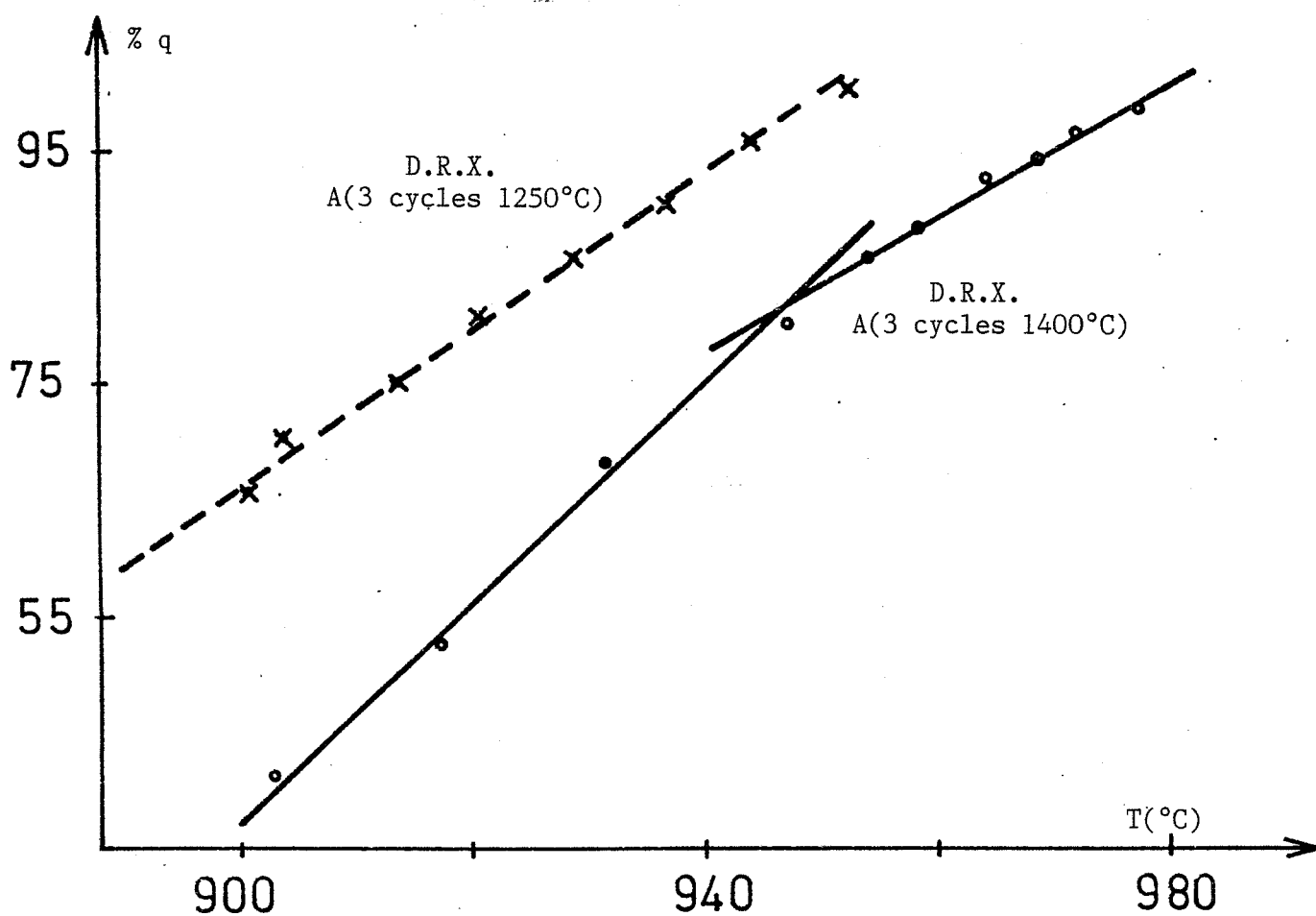


Figure III.13 Diffraction des rayons X haute température sur l'oxyde A

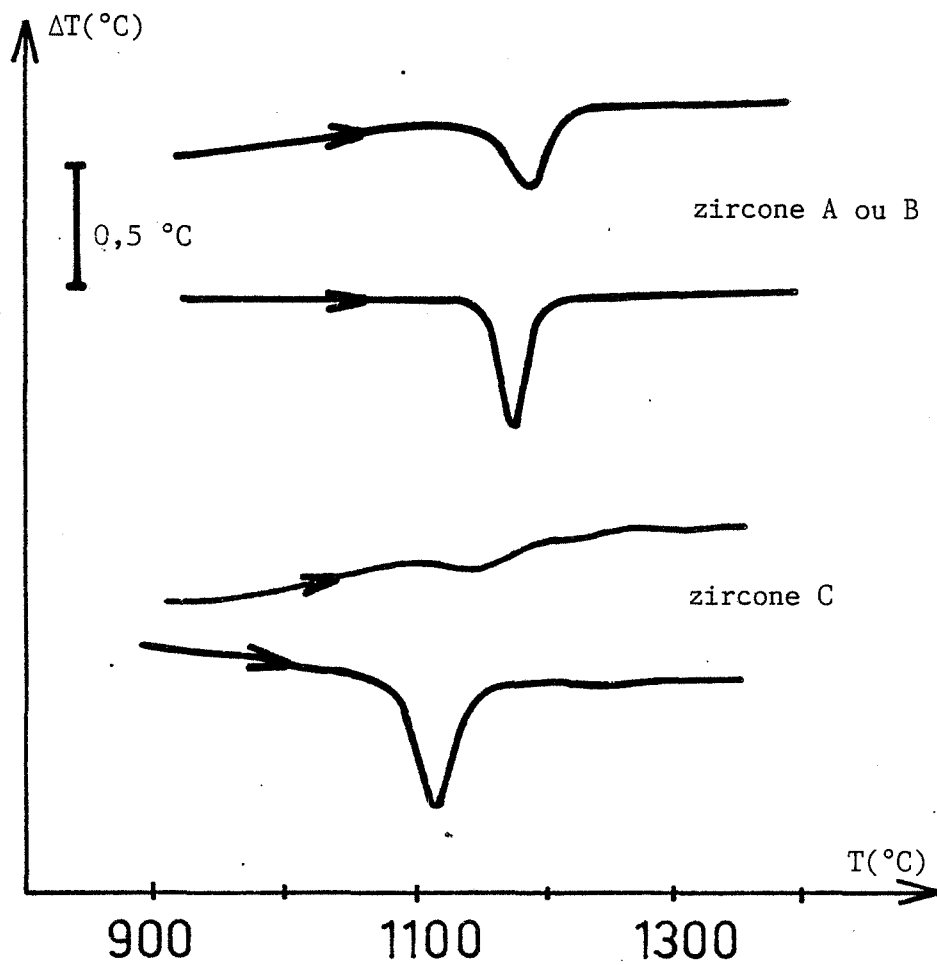


Figure III.14 Effet du cyclage sur la transformation  $M \rightarrow q$  des oxydes A, B et C

De plus, la température de transformation quadratique - monoclinique tend vers une valeur constante lorsque le nombre de cycles ou le temps de palier croît.

L'épaule observé sur l'oxyde A et décrit dans le paragraphe précédent s'accroît avec le nombre de cycles ou avec la durée de cuisson (figure III.12).

La diffraction des rayons X haute température confirme ce résultat (figure III.13). Pour le même produit ne présentant qu'un pic de transformation en A.T.D. (1250°C, 3ème cycle), le pourcentage de phase quadratique évolue linéairement avec la température. Lorsque deux pics sont discernés en A.T.D. (1400°C, 3ème cycle), le pourcentage de phase quadratique évolue avec la température selon deux droites bien distinctes. L'intersection entre le premier et le second segment (940°C - 945°C) correspond à la température du minimum observé après l'épaule en A.T.D.

Signalons enfin pour les oxydes A et B que la transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique se produit à plus basse température et est caractérisée par un pic en A.T.D. plus étroit lorsque le nombre de cycles ou la durée de cuisson augmentent (figure III.14). Pour le produit C où le pic endothermique est très faible, l'effet du cyclage ou d'un temps de palier important provoque une modification du pic de transformation  $M \rightarrow q$  qui devient alors comparable aux deux autres oxydes (figure III.14).

Tous ces résultats nous amènent à penser que la granulométrie et la présence de certains défauts modifient la cinétique et la thermodynamique de la transformation polymorphique.

En effet, une augmentation de la température de fin de cuisson, du nombre de cycles ou du temps de palier, provoquent une croissance de la taille des grains. Cette évolution étant associée à une modification du terme  $\gamma dA$ , la grandeur thermodynamique  $G$  évolue.  $\gamma$  est l'énergie de surface et  $dA$  la modification de la surface.

De plus dans un solide, les traitements thermiques influent sur les défauts structuraux et modifient ainsi la cinétique de la transformation de la zirconie.

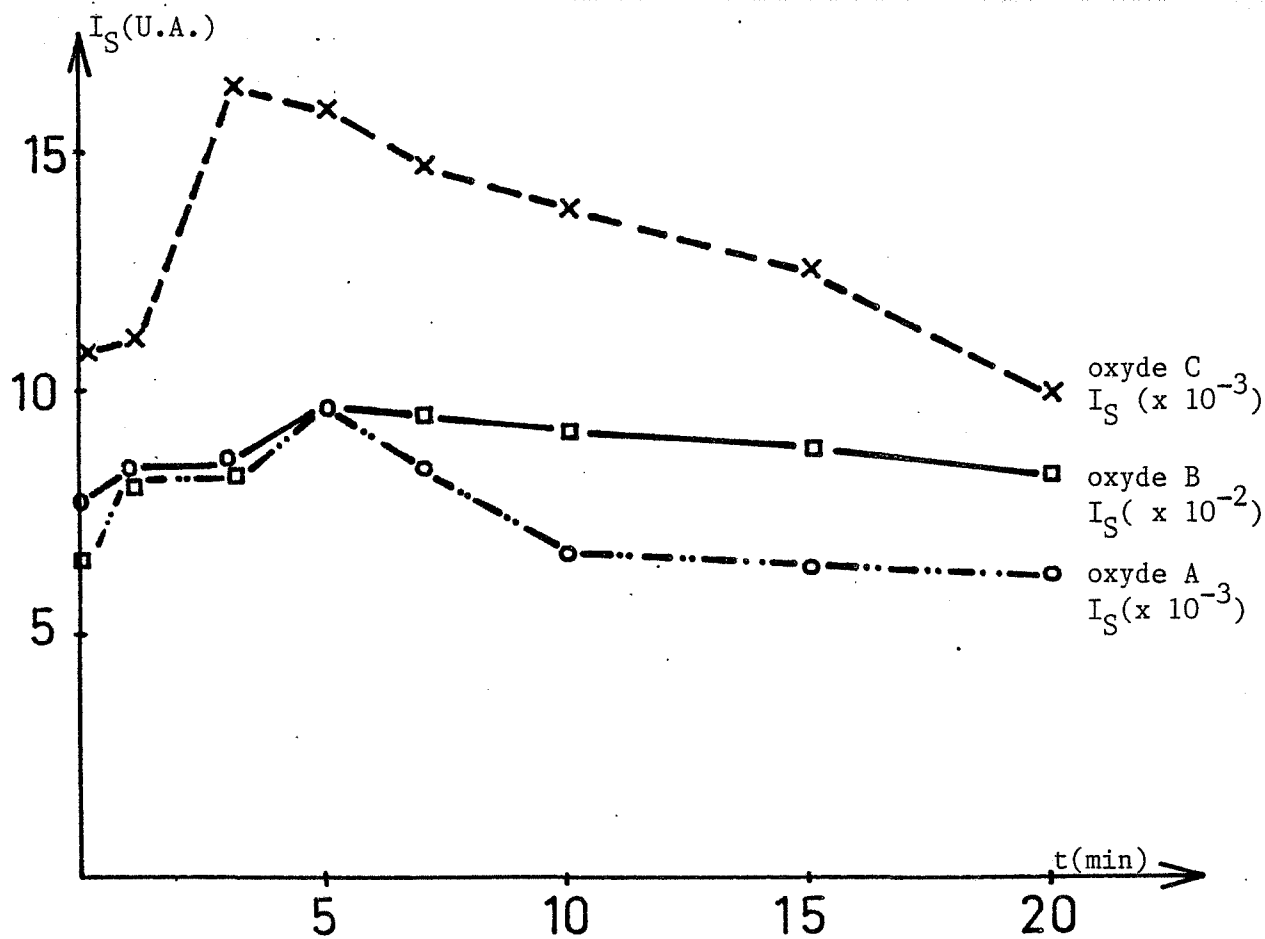


Figure III.15 Evolution des signaux totaux de T.L. avec la durée de broyage

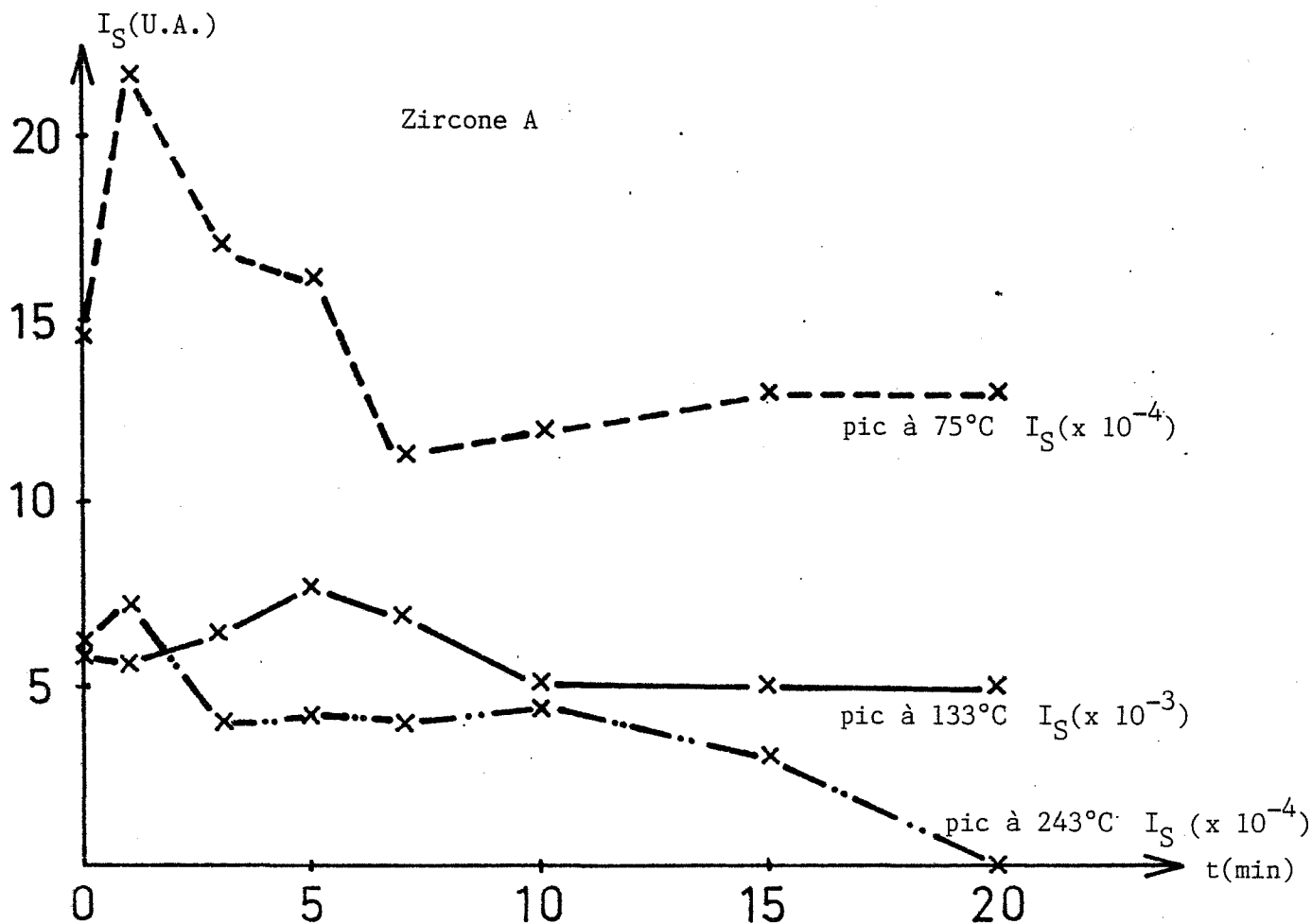


Figure III.16 Evolution des composantes du signal de T.L. pour l'oxyde A

L'importance de la granulométrie et notamment la présence de deux populations qui influence le déroulement de la transformation est accentuée lorsque le matériau a subi un broyage.

#### III.2.4. Importance des traitements mécaniques

Le broyage est une étape essentielle dans de nombreux processus de fabrication industrielle. Il peut créer ou modifier des imperfections telles que les défauts ponctuels, les dislocations, la surface des solides, les joints de grains, la taille des cristallites et les contraintes.

La modification de la structure d'un solide peut influencer sa réactivité et dans notre cas, il est intéressant de suivre le déroulement de la transformation polymorphique de la zircone.

D'après une étude sur la comminution, effectuée au laboratoire (III.27), nous avons choisi le broyeur dangoumau (PROLABO) qui paraît le mieux adapté pour la fragmentation de l'oxyde de zirconium.

Ce broyeur est constitué par un pot étanche qui renferme le produit et une bille assurant un effet de percussion. Le solide (10 g) est traité pendant 1, 3, 5, 7, 10, 15 ou 20 minutes puis analysé par les différentes techniques physicochimiques décrites au chapitre II. Les signaux de thermoluminescence présentés en III.2.2 évoluent de façon similaires pour les trois zircons (figure III.15).

La surface totale du signal augmente dès les premiers instants du broyage et présente un maximum à 5 minutes pour les produits A et B et à 3 minutes pour le solide C. Pour les oxydes A et C, nous avons également représenté l'évolution au cours du broyage de chaque composante du signal de thermoluminescence (figures III.16 et III.17).

Pour A, la surface des pics situés à  $T_1 = 75^\circ\text{C}$  et  $T_3 = 243^\circ\text{C}$  passe par un maximum pour 1 minute de comminution alors que pour  $T_2 = 133^\circ\text{C}$ , le maximum de surface est obtenu après 5 minutes.



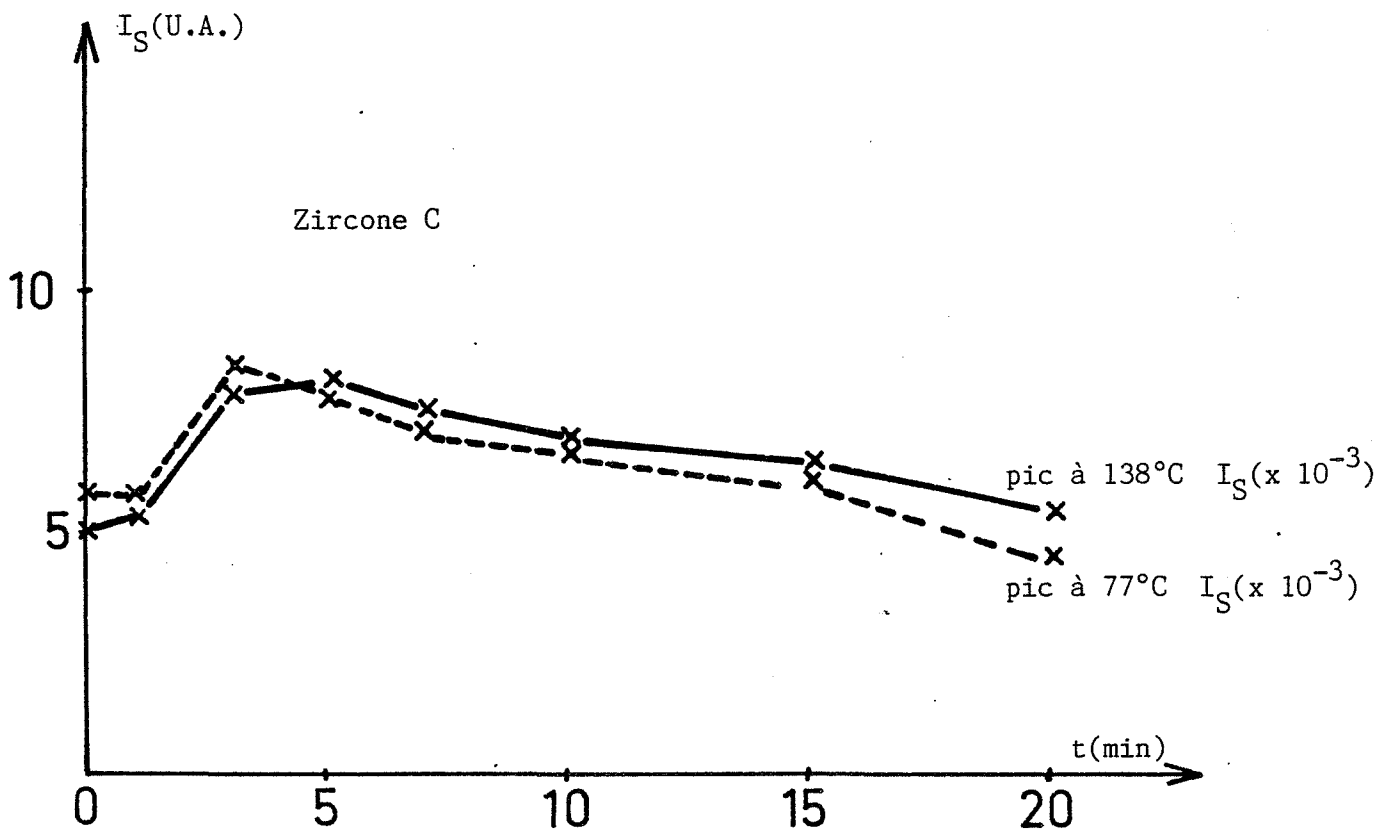


Figure III.17 Evolution des composantes du signal de T.L. pour l'oxyde C

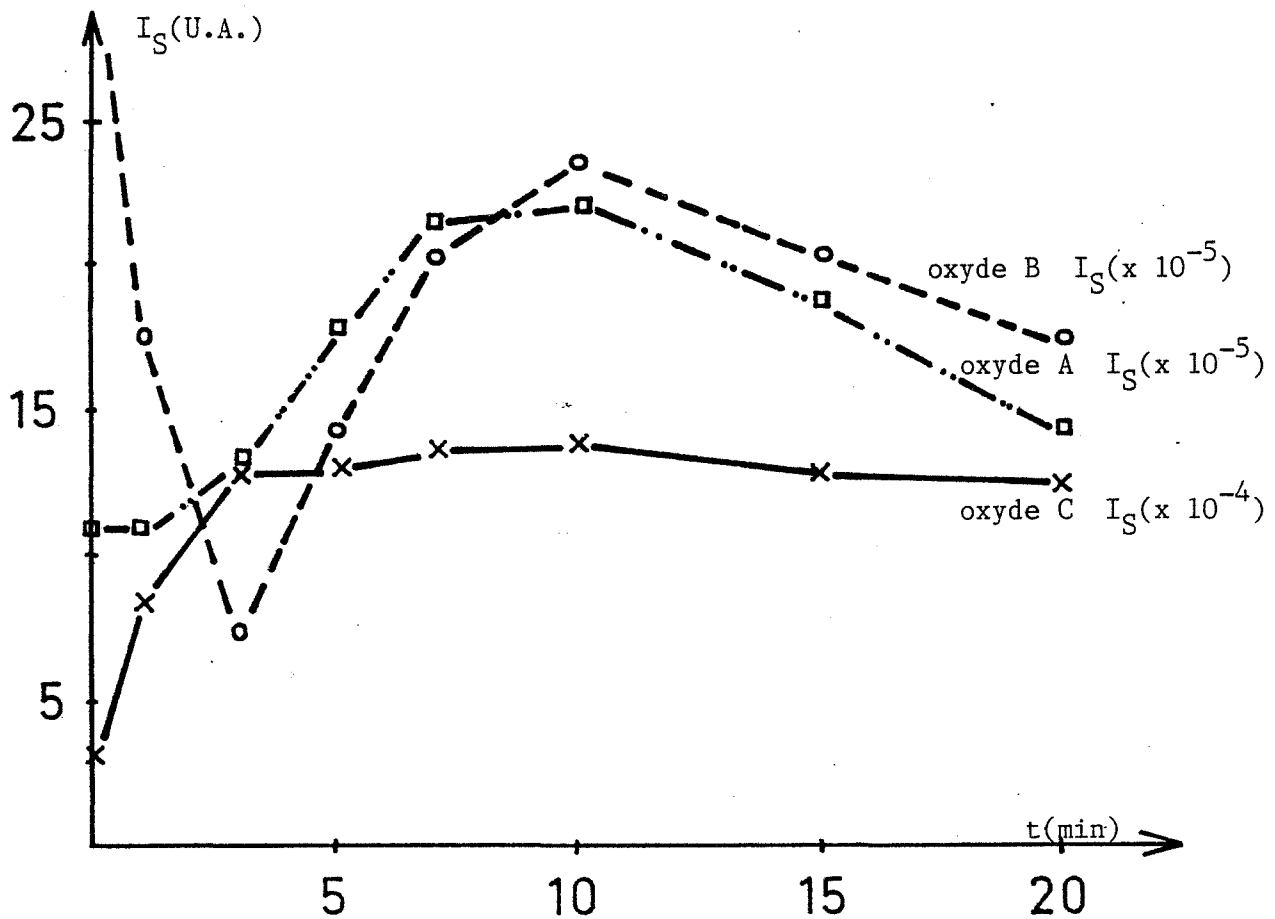


Figure III.18 Evolution des signaux totaux de triboluminescence avec le broyage

Le solide C est caractérisé par un signal de thermoluminescence où les surfaces des pics  $T_1 = 77^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 138^\circ\text{C}$  évoluent de façon identique et passent par un maximum pour 3 minutes de broyage.

L'évolution de chacun des pics et du signal total avec la durée de fragmentation montre la superposition de deux phénomènes, l'un créateur de défauts et l'autre provoquant leur disparition. Une étude complémentaire sur la nature et la quantité des gaz adsorbés sur le solide permettrait d'améliorer la connaissance des défauts.

La surface totale des signaux de tribothermoluminescence évolue différemment avec le traitement mécanique pour les trois oxydes (figure III.18).

Dans le cas du produit A, l'intensité du signal augmente jusqu'à 10 minutes de broyage puis décroît. L'allure de la courbe est différente pour l'oxyde B, puisqu'elle présente un minimum vers 3 minutes puis croît fortement jusqu'à 10 minutes pour diminuer ensuite. Par contre, avec le solide C, l'intensité du signal augmente jusqu'à 5 minutes de comminution puis reste constante.

De plus, comme le montrent les figures III.19 à III.21, chaque pic contribue de façon différente à l'évolution du signal total.

Pour l'oxyde A, un pic à  $T_2 = 264^\circ\text{C}$  apparaît après 3 minutes de broyage et évolue ensuite comme les deux autres pics  $T_1 = 145^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 375^\circ\text{C}$ . Dans le cas du solide B, le pic situé à  $T_1 = 75^\circ\text{C}$  disparaît après 1 minute de fragmentation alors que les trois autres évoluent comme le signal global mais avec apparition des intensités minimales et maximales à différentes durées de comminution. Le produit C est celui pour lequel l'évolution des pics pris séparément est la plus distincte.

Le pic  $T_1 = 85^\circ\text{C}$  décroît continuellement jusqu'à 10 minutes de broyage puis s'annule. Le pic  $T_2 = 136^\circ\text{C}$  passe par un maximum à 3 minutes de comminution puis s'annule également après 10 minutes. Le troisième situé à  $T_3 = 376^\circ\text{C}$  présente approximativement la même allure que le signal total.

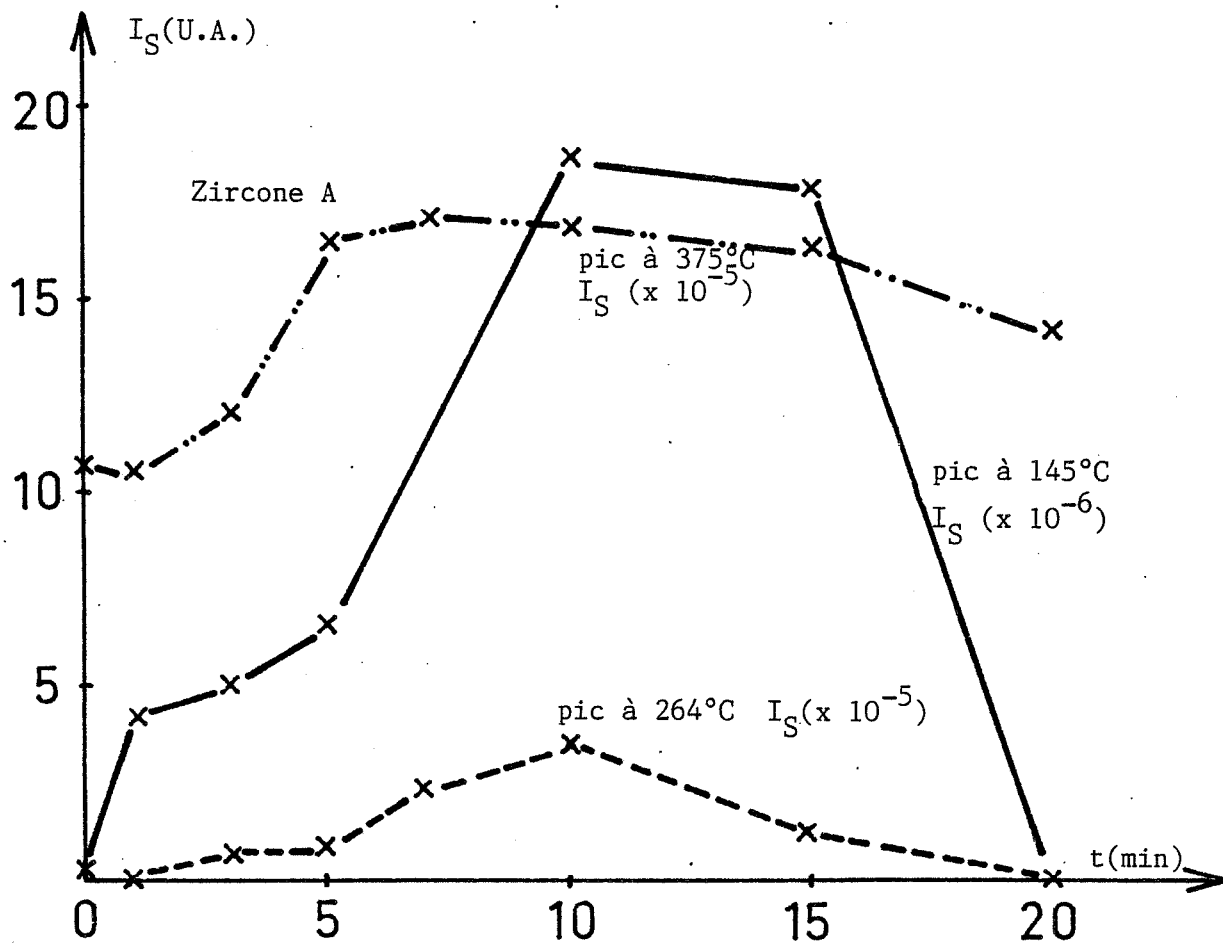


Figure III.19 Contribution des différents pics dans le signal de tribothermoluminescence pour la zircone A

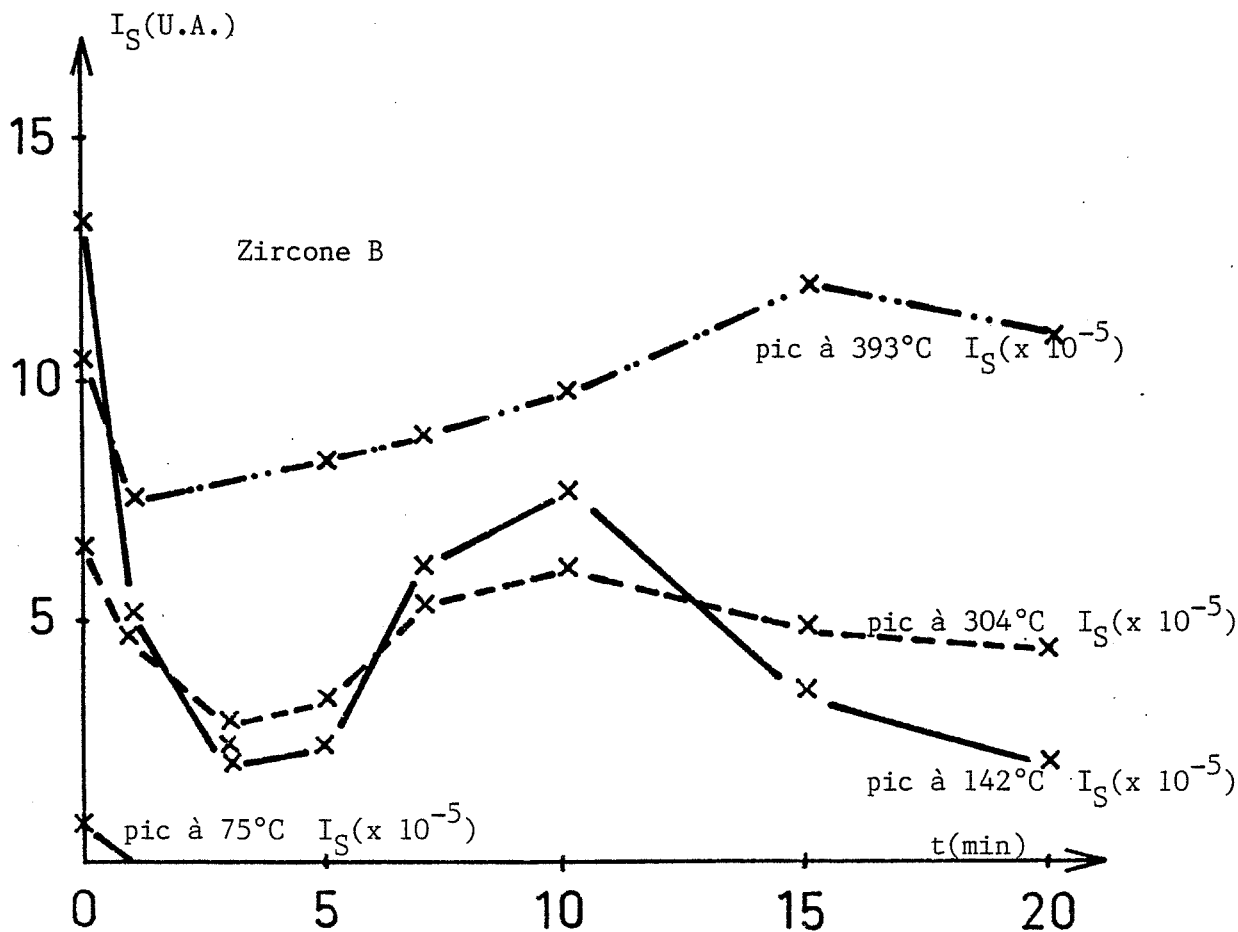


Figure III.20 Evolution des différents pics de tribothermoluminescence pour l'oxyde B

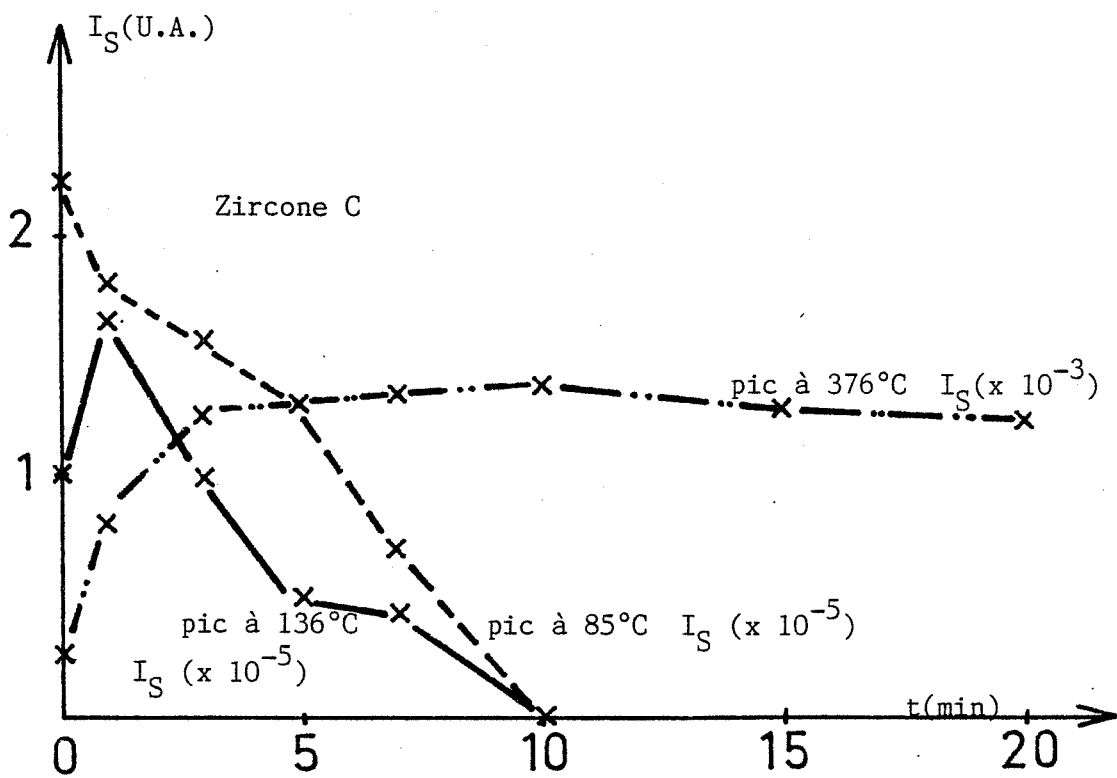


Figure III.21 Contribution des différents pics de tribothermoluminescence du produit C

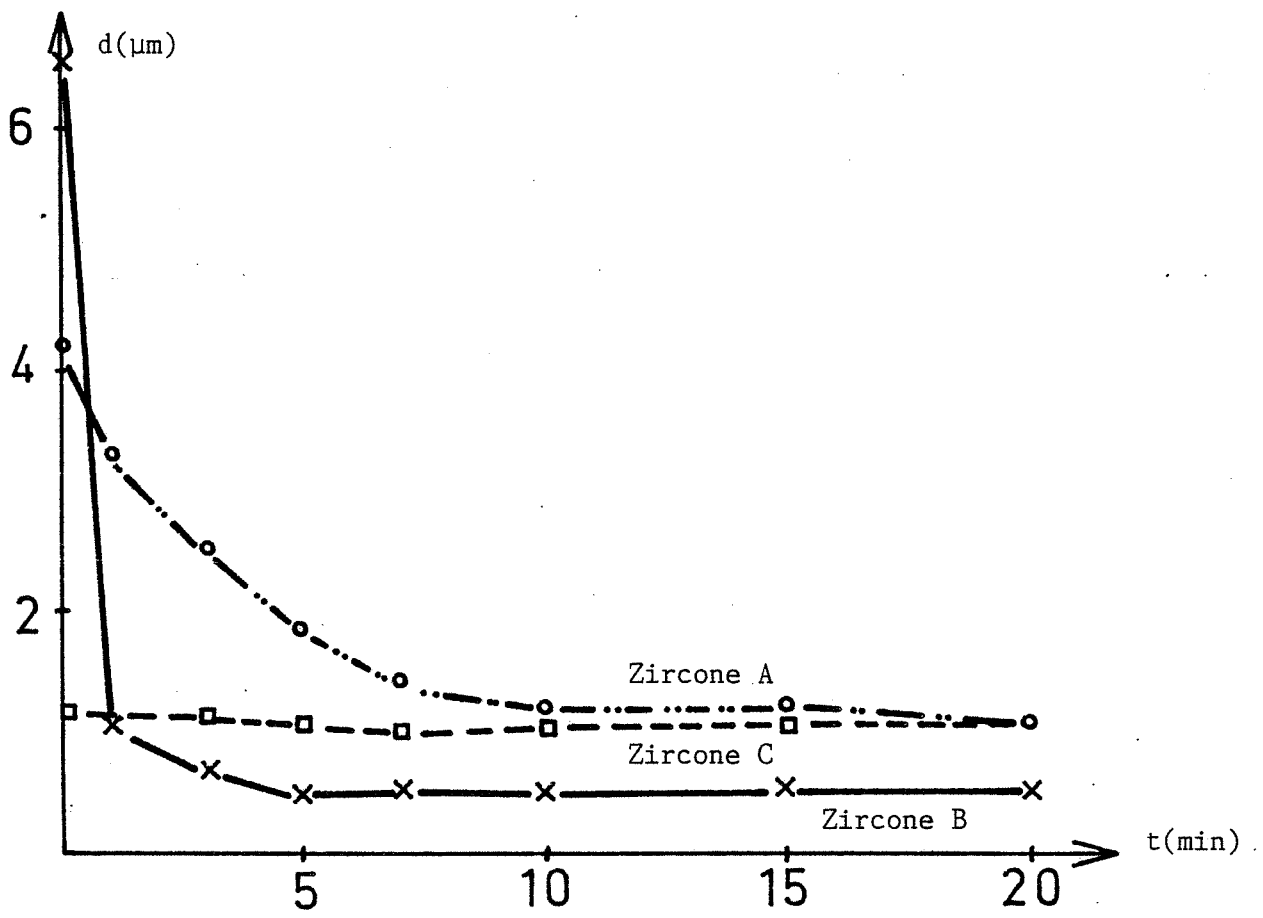


Figure III.22 Evolution de la taille des particules avec la durée de broyage

Ceci nous laisse supposer que les évolutions des contraintes sur les trois matériaux peuvent être dues à différents phénomènes.

Pour expliciter l'augmentation du signal, deux hypothèses peuvent être émises ; la fragmentation pourrait faire apparaître des surfaces émissives ou serait responsable de l'augmentation de contraintes dans les grains jusqu'à une concentration maximale.

Par contre, la diminution du signal serait provoquée par l'apparition de nouvelles surfaces non émissives ou par une cinétique de disparition des défauts de volume et de surface qui l'emporterait sur la cinétique de création de défauts pour une taille de grains déterminée.

L'allure des courbes de tribothermoluminescence représentées sur les figures III.18 à III.21 :

- est-elle fonction de la taille des particules ?
- peut-elle être reliée à la modification des domaines cohérents de diffraction ou des microcontraintes, mesurée par élargissement des raies de diffraction des rayons X (voir annexe II) ?

L'évolution de la taille des particules avec le temps de broyage est donnée sur la figure III.22.

Pour la zircone A, le diamètre moyen décroît de façon monotone et se stabilise pour 10 minutes de broyage, valeur correspondant au maximum du signal de tribothermoluminescence.

Par contre, pour l'oxyde B la taille des particules décroît très brutalement aux premières échéances du traitement mécanique, puis lentement jusqu'à 5 à 7 minutes de broyage pour ensuite rester pratiquement constante. Cette évolution pourrait expliquer les brusques variations du signal de tribothermoluminescence.

Le diamètre moyen des particules du composé C n'évolue pas au cours du broyage.

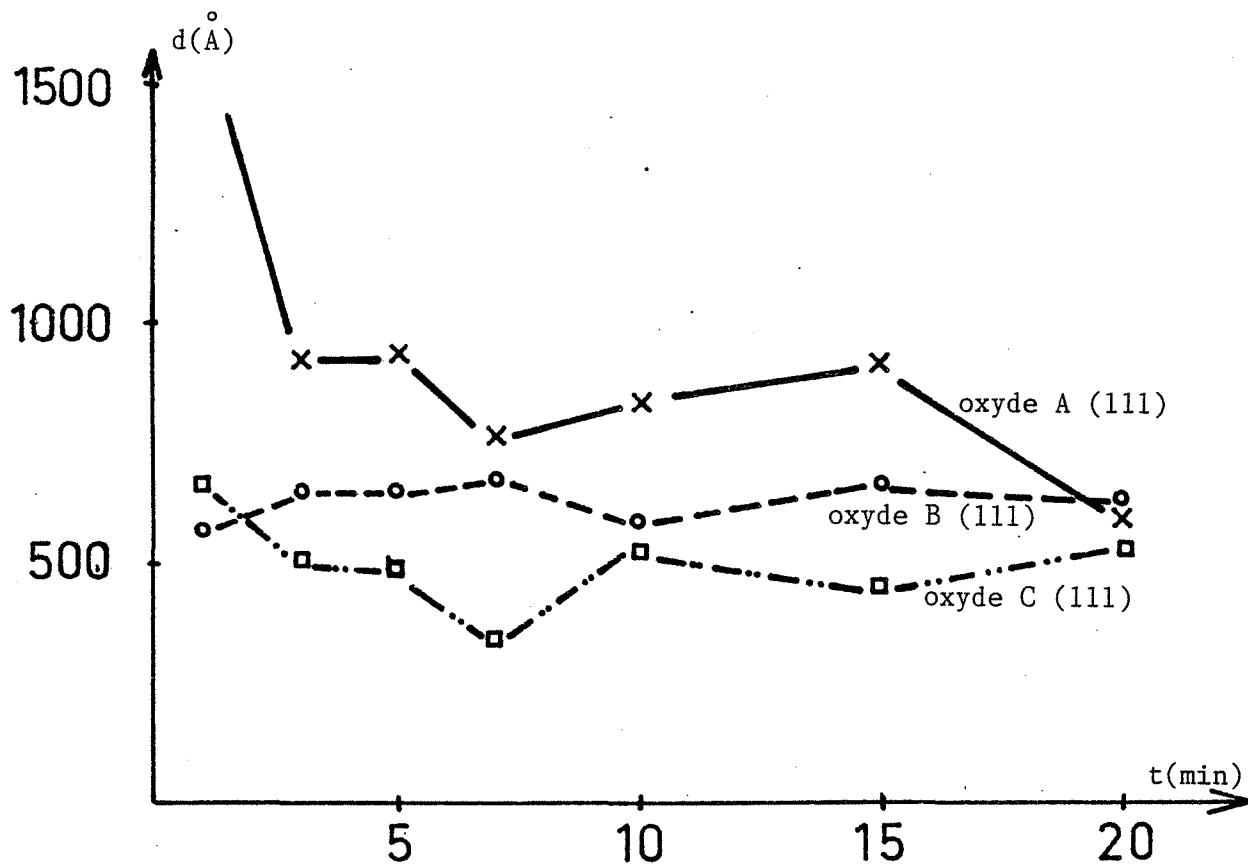


Figure III.23 Modification de la taille des cristallites (111) avec la durée de broyage

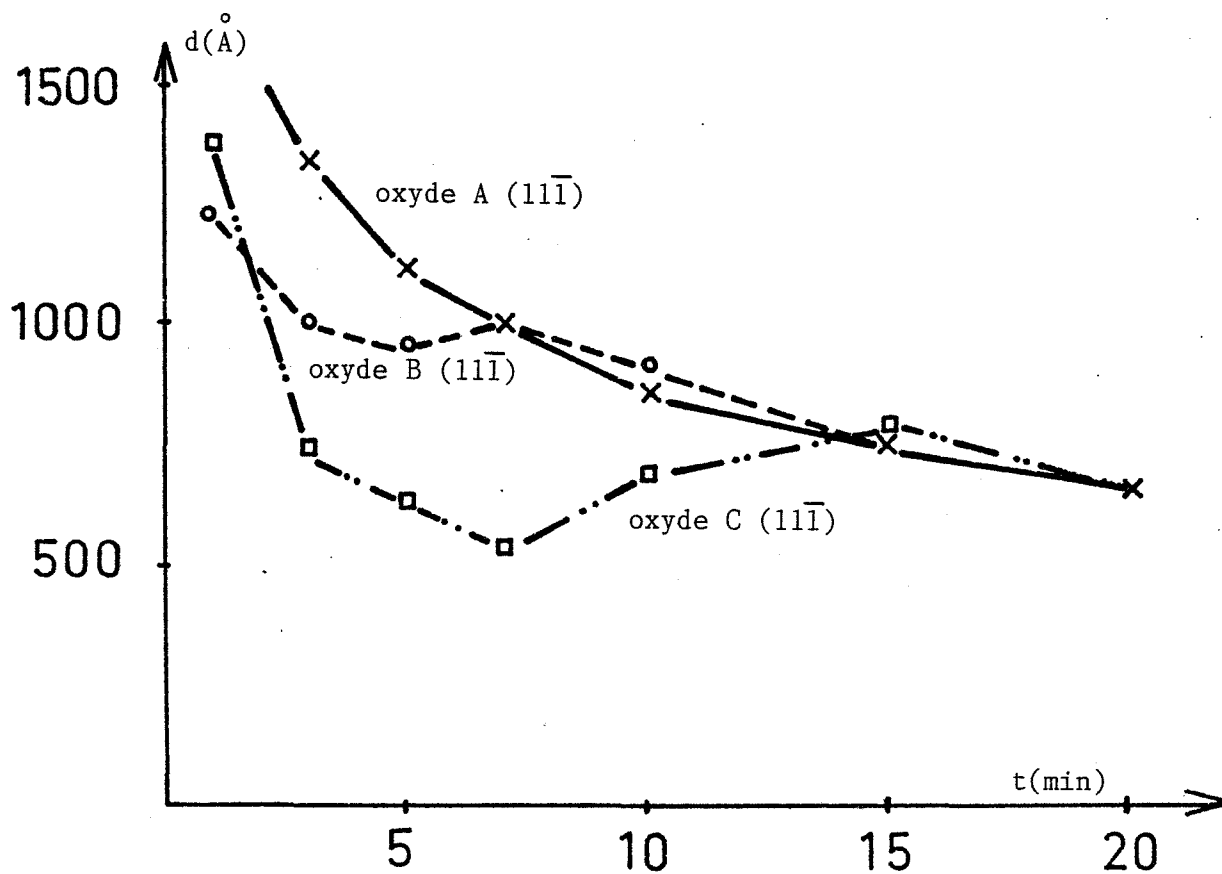


Figure III.24 Evolution de la taille des cristallites ( $11\bar{1}$ ) avec le broyage

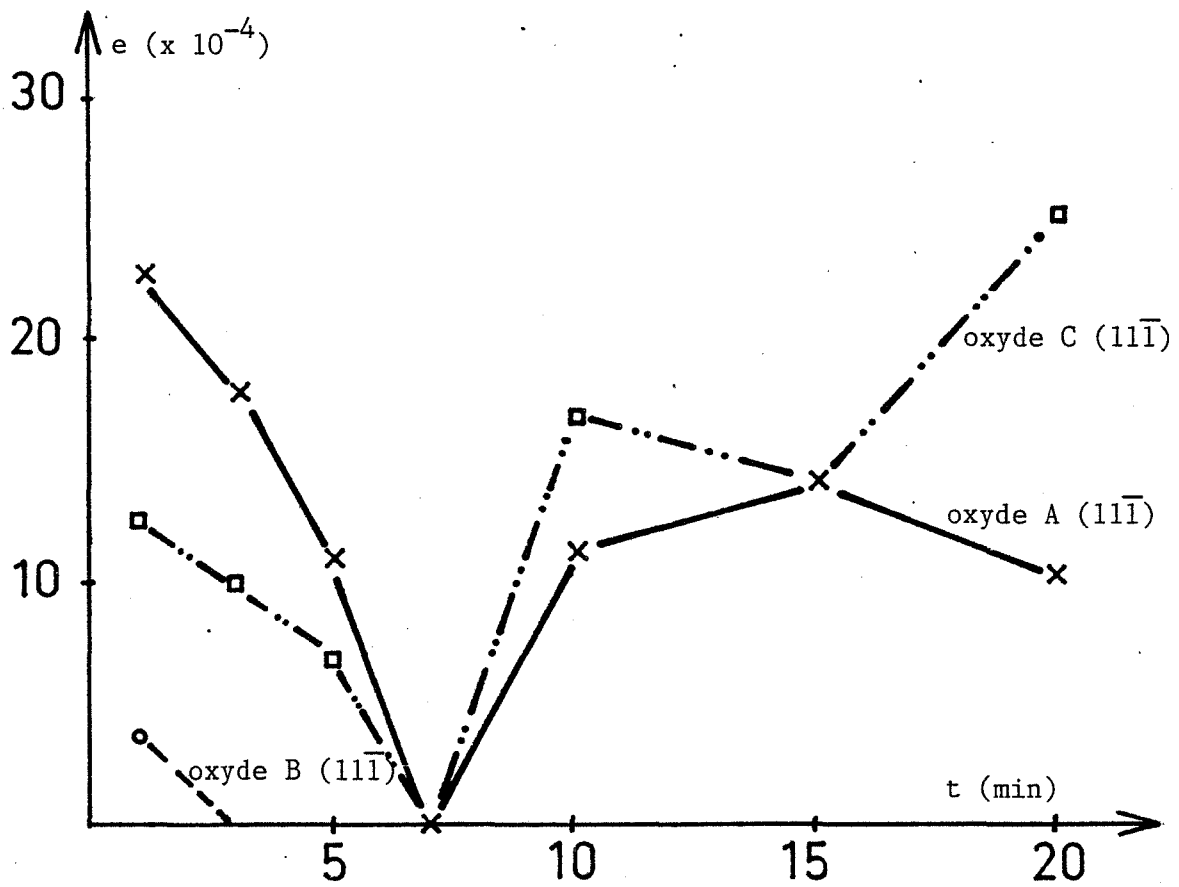


Figure III.25 Evolution des contraintes observées aux rayons X (111) avec la durée de broyage

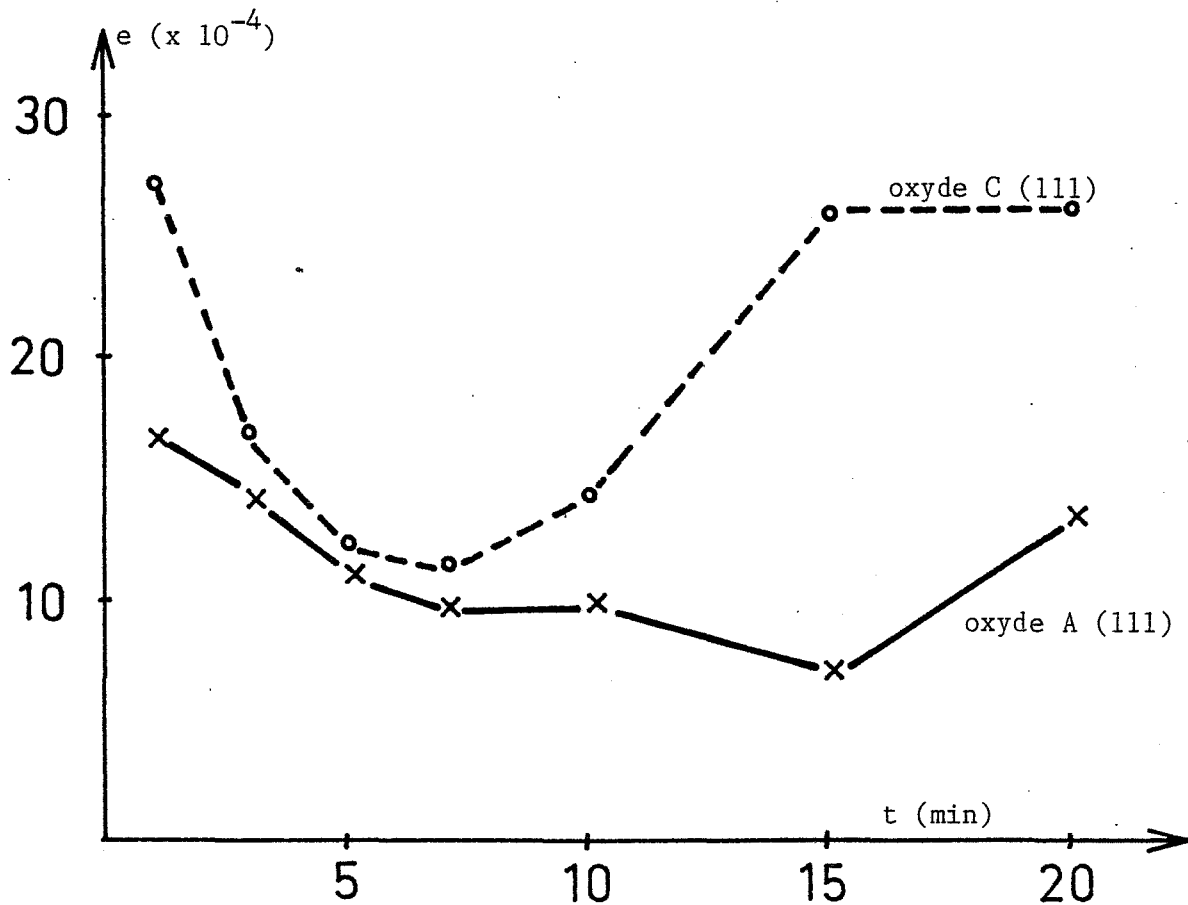


Figure III.26 Evolution des microdistorsions (111) avec le broyage



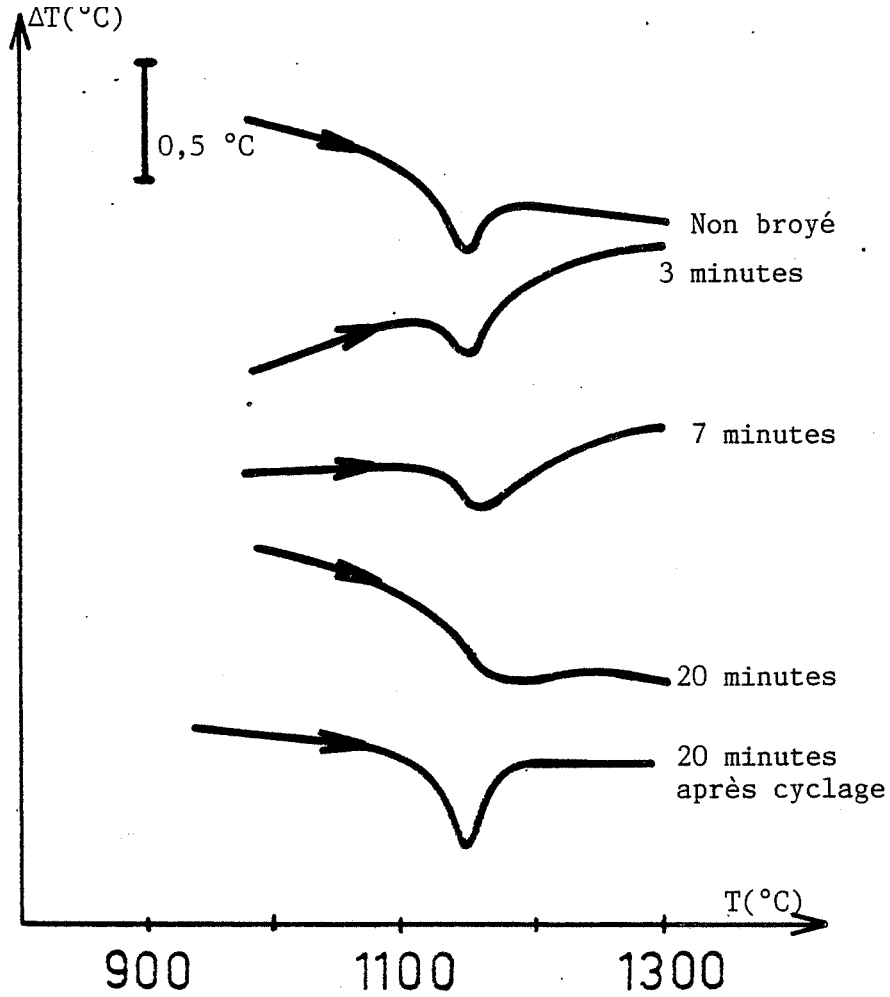


Figure III.27 Modification du déroulement de la transformation  $M \rightarrow q$  avec le broyage

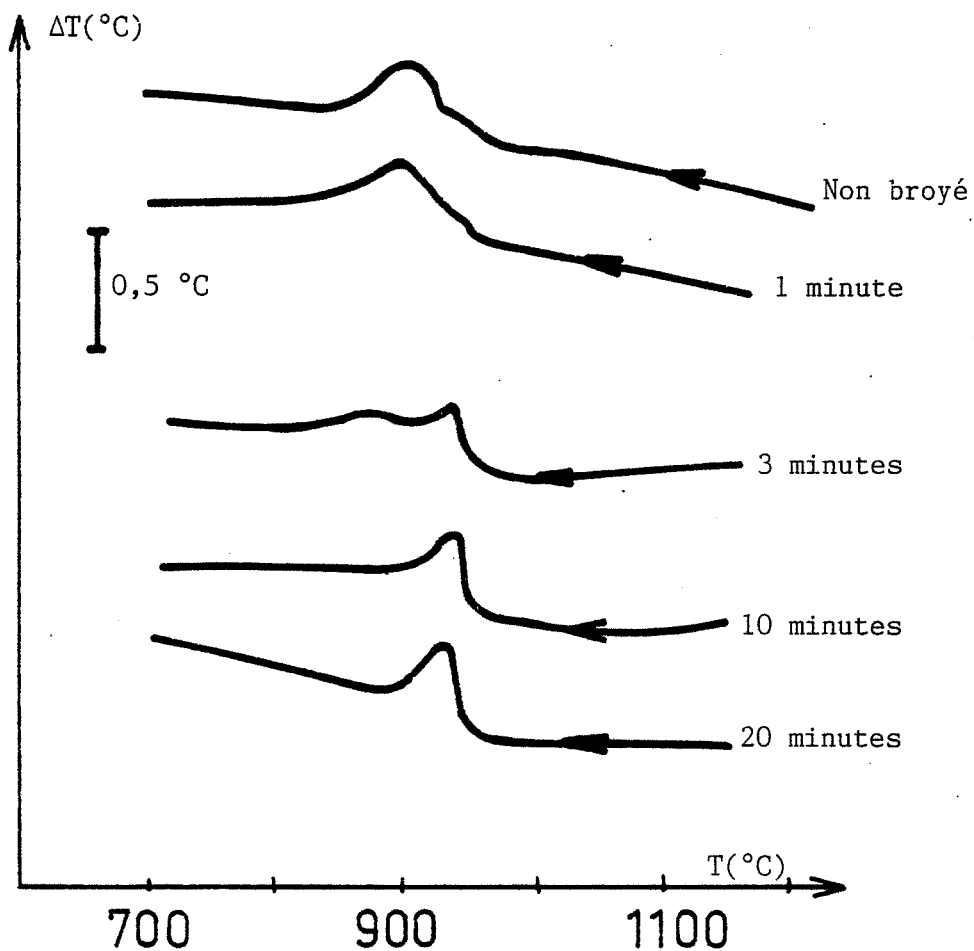


Figure III.28 Mise en évidence avec le broyage de l'épaule observé en A.T.D.

A l'exception de C, les particularités des signaux de tribothermoluminescence, observées pour une durée de comminution donnée, peuvent être reliées à l'évolution de la taille des particules mesurée par microgranulométrie.

Pour les trois oxydes A, B et C, l'évolution de la taille des cristallites (D.R.X.) est monotone décroissante dans les deux directions  $111$  et  $1\bar{1}\bar{1}$  (figures III.23 et III.24).

La variation des microdistorsions (D.R.X.) pour les produits A et C est semblable dans les deux directions étudiées et passe par un minimum (figures III.25 et III.26). Seul le composé B présente un comportement différent car les contraintes sont pratiquement nulles dans les deux directions.

De cette étude, nous pouvons déduire que les contraintes observées en tribothermoluminescence et en diffraction des rayons X sont différentes, à l'exception peut-être du composé B. En effet, la chute du signal de tribothermoluminescence au début du broyage serait associée à un relâchement immédiat des contraintes observées par diffraction des rayons X. Si le signal total de tribothermoluminescence des zircons A et B semble être influencé par la taille des particules, le comportement du composé C est différent.

Le diamètre moyen des particules du composé C ne varie pas avec le broyage. Par contre la taille des cristallites (D.R.X.) diminue jusqu'au moment où elles ne se fragmentent plus à cause du comportement ductile du solide aux échéances de broyage élevées. Certaines microdistorsions peuvent évoluer, ce qui expliquerait l'augmentation jusqu'à un palier des contraintes observées en tribothermoluminescence. La modification de la granulométrie et des défauts lors du broyage des zircons peut influencer le déroulement de la transformation polymorphique caractérisée notamment par analyse thermique différentielle.

Comme le montre la figure III.27, la cinétique de transformation  $M \rightarrow q$  pour les trois oxydes se modifie avec le broyage. Cette modification peut être attribuée à certaines distorsions réticulaires. En effet, après chauffage, le solide retrouve les propriétés du produit non broyé.

La transformation  $q \rightarrow M$  du composé A (figure III.28) présente pour 1 minute de comminution le même épaulement que le produit non broyé. Par la

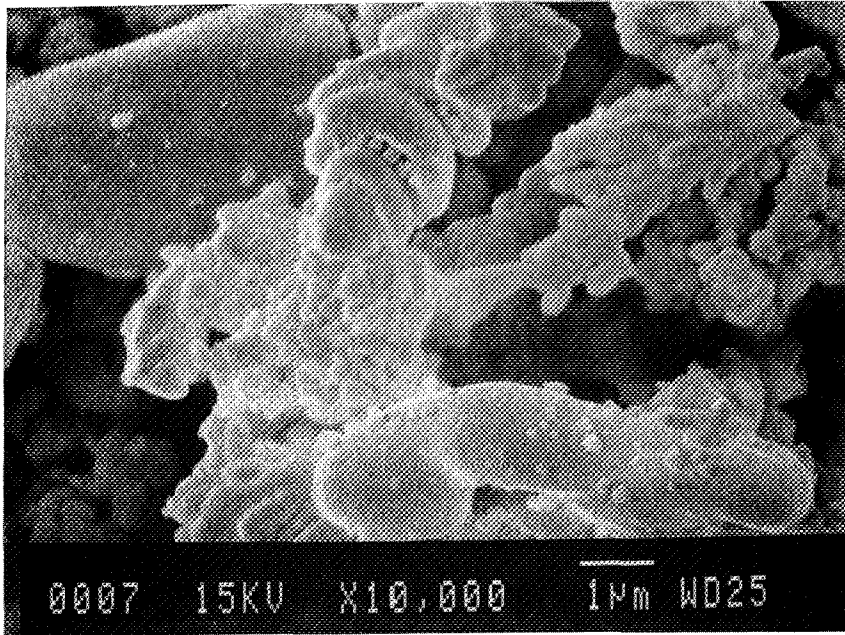


Figure III.29a Photographie M.E.B. du composé A (non broyé)

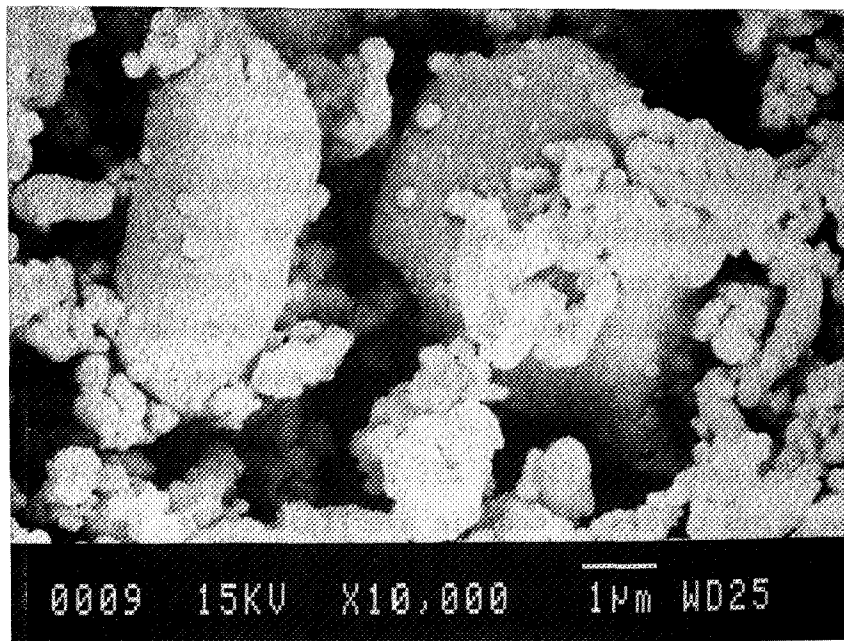


Figure III.29b Photographie M.E.B. du composé A (broyé 3 minutes)

suite, deux pics de transformation sont observés (3 minutes) et les thermogrammes retrouvent leurs allures habituelles avec les durées de broyage élevées.

Précédemment (paragraphe III.2.3.), nous avons émis l'hypothèse que les deux pics de transformation observés au A.T.D. étaient liés à la présence de deux populations granulométriques dans la zircone A.

Sur les photographies obtenues au M.E.B. (figures III.29), nous constatons qu'il existe deux types de grains sur le produit non broyé. Des grains d'apparence monocristalline et d'autres plus fins fortement soudés et formant des agglomérats. Ces derniers sont cassés dès les premiers instants du broyage (3 minutes) tandis que les autres semblent rester intacts. Au fur et à mesure du broyage, il y a fragmentation de ces entités et à l'échéance de 20 minutes, nous obtenons un composé de granulométrie plus ou moins uniforme. Ce comportement est confirmé par A.T.D. et M.E.B. pour l'oxyde B.

Pour le composé C qui n'a subi quant à lui aucune modification de taille des particules au cours du broyage, comme le montrent les résultats de microgranulométrie et les observations au M.E.B. (figure III.30), l'allure du pic A.T.D. est classique (figure III.31).

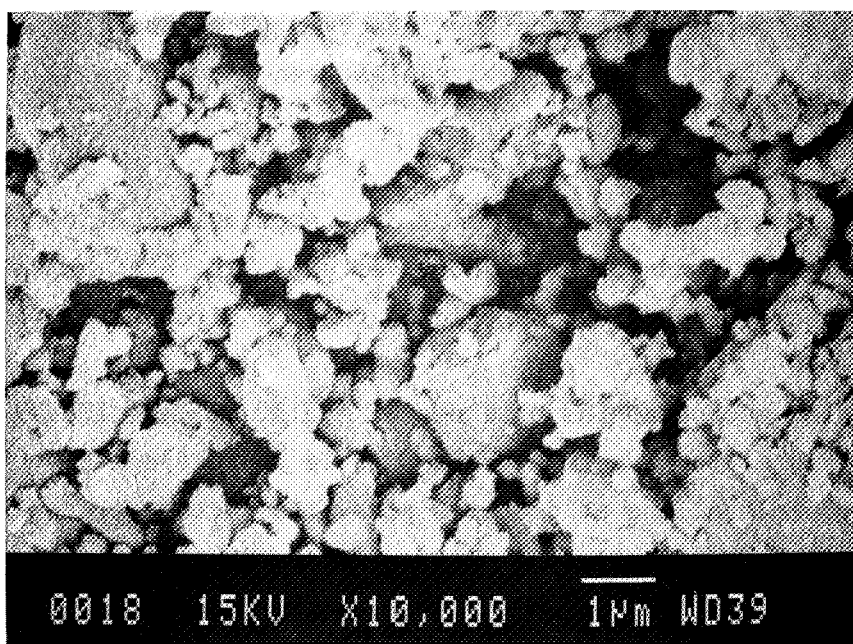


Figure III.29c Photographie M.E.B. du composé A (broyé 10 minutes)

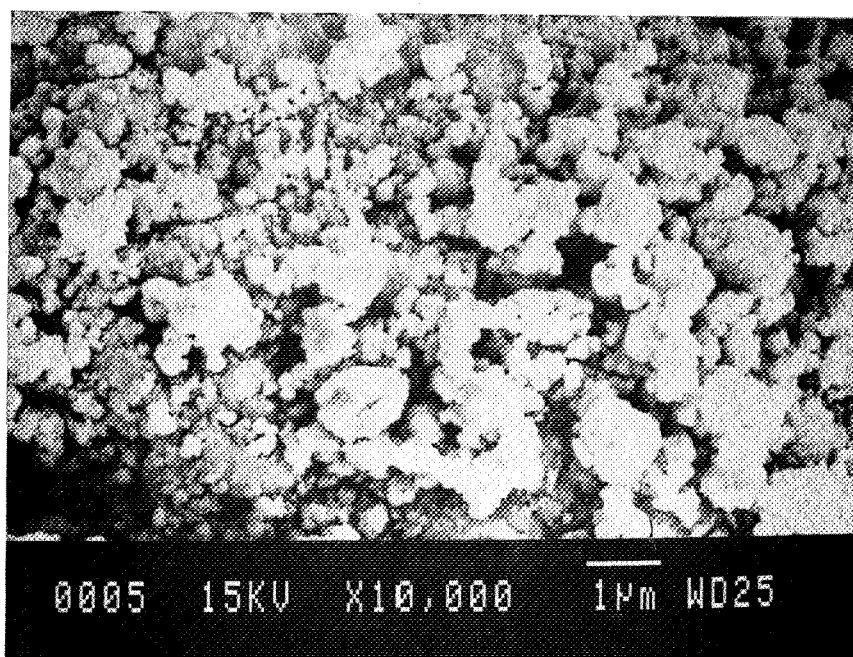


Figure III.29d Photographie M.E.B. du composé A (broyé 20 minutes)

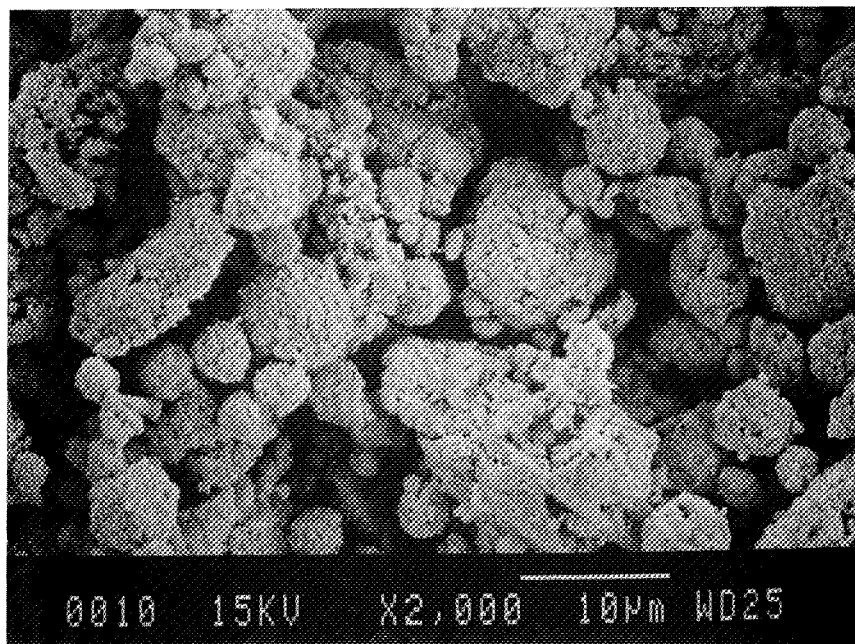


Figure III.30a Photographie M.E.B. du composé C (non broyé)

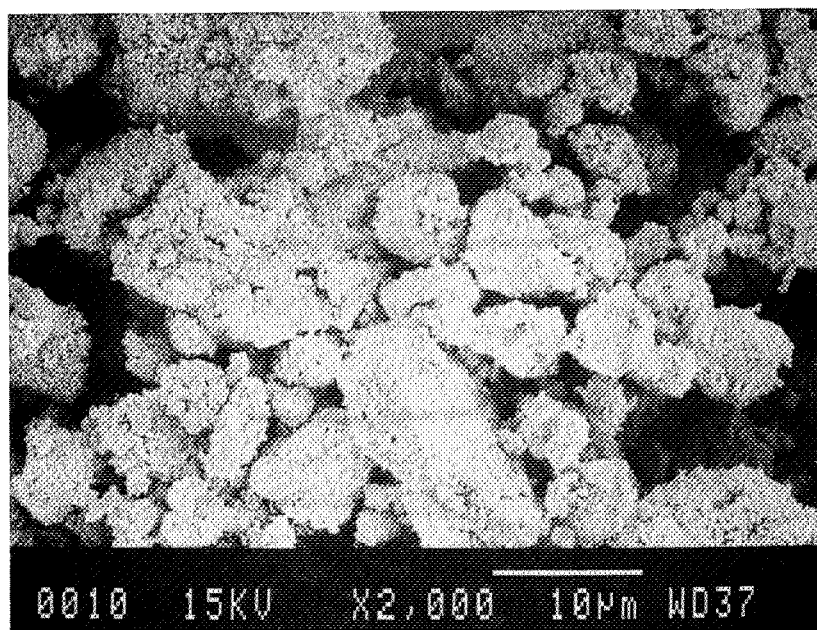


Figure III.30b Photographie M.E.B. du composé C (10 minutes)

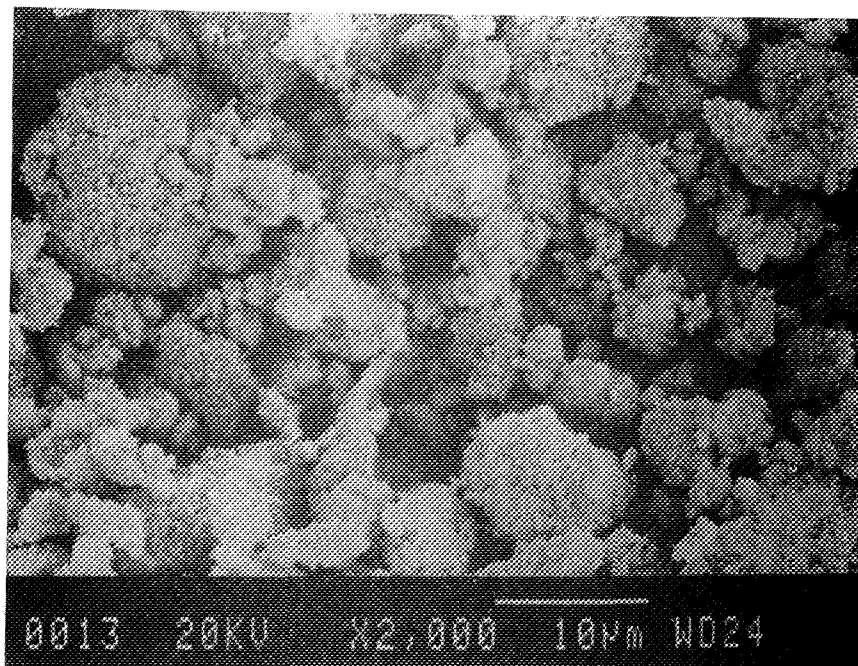


Figure III.30c Photographie M.E.B. du composé C (20 minutes)

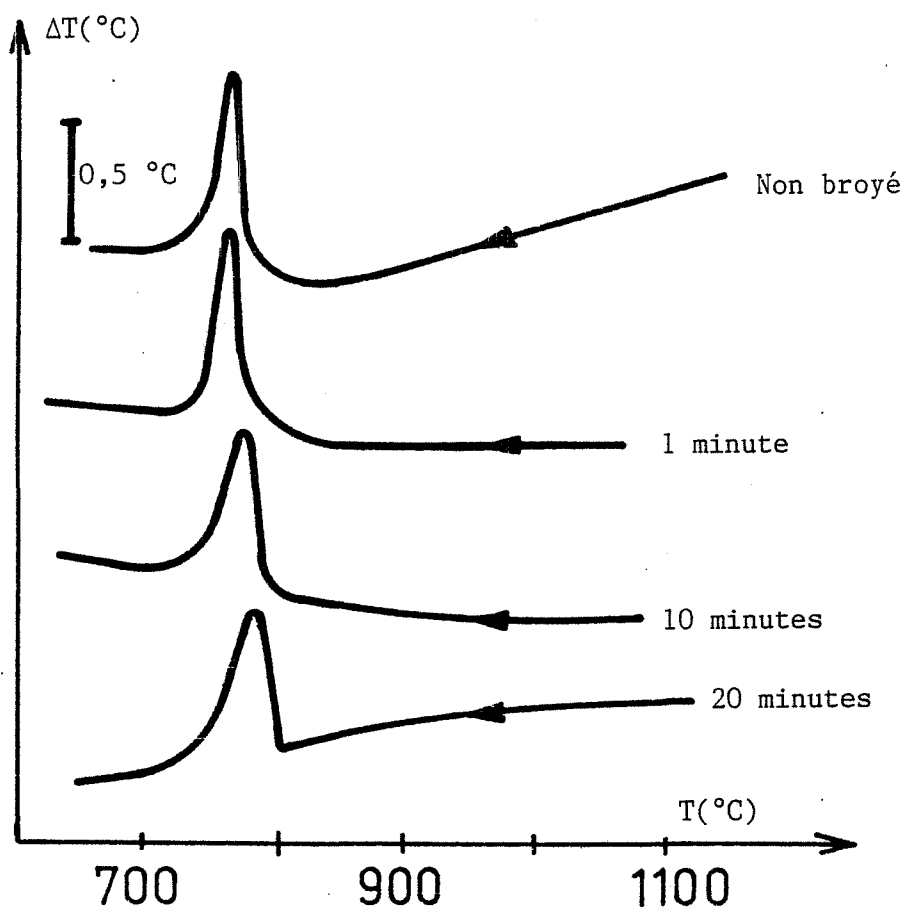


Figure III.31 Evolution pour le composé C du pic de transformation q  $\rightarrow$  M avec le broyage

- \*

\* \*

A partir de cette étude réalisée sur les zircons industrielles, nous pouvons tirer quelques conclusions partielles.

- La teneur en impuretés et les caractéristiques morphologiques sont tributaires du mode de synthèse.
- La nature des défauts ainsi que leur concentration sont déterminées lors de la synthèse.
- La thermoluminescence met en évidence sur les oxydes A, B ou C, respectivement 3, 1 ou 2 types de défauts permanents.
- De même, la tribothermoluminescence révèle sur les oxydes A, B ou C, la présence respective de 2, 4 ou 3 défauts assimilés à des contraintes qui se relâchent avec la température.
- Les modifications des propriétés physicochimiques, lors de la synthèse ou des traitements thermiques et mécaniques, influencent la cinétique et la thermodynamique de la transformation polymorphique de la zircon.
- Pour les trois zircons, les différents signaux de thermoluminescence évoluent de façon analogue avec la durée du broyage. Les courbes passent par un maximum et pour expliciter cette évolution, nous envisageons deux phénomènes antagonistes. L'un créateur de défauts et l'autre provoquant leur disparition.
- Une meilleure compréhension de l'évolution des défauts lors du broyage serait possible avec le contrôle par thermodésorption de la nature et de la quantité des gaz adsorbés sur le solide.
- L'allure des courbes donnant l'intensité du signal de tribothermoluminescence en fonction de la durée de broyage est différente pour les trois produits.





- Avec l'élargissement des raies de diffraction des rayons X, nous avons observé une diminution continue de la taille des domaines cohérents de diffraction.
- Les microcontraintes observées en diffraction des rayons X et en tribothermoluminescence sont différentes.
- En général les signaux de tribothermoluminescence sont influencés par la taille des particules, mais dans certains cas ils évoluent avec les dimensions des cristallites formant ces particules.
- Une meilleure approche des phénomènes responsables des signaux de tribothermoluminescence pourrait être obtenue par un suivi en microscopie électronique en transmission du comportement morphologique des solides au cours du broyage.
- Bien que toutes les techniques utilisées dans cette étude nous révèlent la présence de défauts dans le solide, leur nature n'a pas été déterminée.
- L'étude de zircons industrielles dopées pourrait apporter des informations. En effet, les défauts introduits peuvent évoluer avec les différents traitements et modifient ainsi les propriétés physicochimiques et la réactivité du solide.
- Nous avons préféré adopter une solution plus judicieuse qui consiste à préparer les produits et à maîtriser les paramètres de la synthèse qui sont susceptibles de créer ou de modifier la nature et la quantité des défauts.



### III.3. ZIRCONES SYNTHETISEES PAR PRECIPITATION DE GELS

Les domaines d'application de l'oxyde de zirconium étant diversifiés, les propriétés requises par ce matériau doivent être précises. Dans la recherche pour l'optimisation de la qualité et des propriétés de la zircone ou des matériaux contenant de la zircone, de nombreux progrès doivent être réalisés.

L'élaboration des poudres doit être contrôlée tant sur le plan cristallographique (nature et proportion relative des phases présentes), chimique (nature et taux d'impuretés) que physique (taille et forme des particules, répartition granulométrique). Ces conditions sont impératives pour la fabrication de tous matériaux qui doivent être homogènes, reproductibles et de microstructure contrôlée.

Dans ce contexte, l'élaboration des matériaux est devenue tributaire de la physicochimie et de nombreux exemples de préparation de poudres sont donnés dans la littérature (III.38).

Ils sont généralement divisés selon les synthèses :

- par réactions à l'état solide,
- par réactions en phase gazeuse,
- à partir de solutions.

Les poudres obtenues par réaction à l'état solide doivent subir un broyage et cette opération engendre en général des hétérogénéités au niveau des impuretés, de la granulométrie, des défauts et de la morphologie.

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, la précipitation de la poudre a lieu selon diverses méthodes. Après évaporation ou sublimation du matériau avec une source de chaleur adéquate (arc, plasma à induction, laser, réacteur tubulaire), il y a condensation directe. La réaction vapeur-vapeur entre les précurseurs gazeux de type halogénure ou organométallique et les gaz réactifs tels que l'oxygène, le méthane ou l'ammoniac, conduit respectivement à la formation d'un oxyde, d'un carbure ou d'un nitrure. Ces composés peuvent également être obtenus par réaction solide-vapeur entre différents sels et les gaz appropriés.



Mis à part le dernier cas où la taille des grains est imposée par celle de la phase solide utilisée, les techniques de préparation par réaction en phase gazeuse conduisent à des particules non agglomérées, sphériques et fines (2 - 200 nm).

Si le temps de réaction très court est un avantage, les températures à atteindre requièrent l'utilisation de technologies avancées, d'où l'accroissement des recherches sur la synthèse à partir de solutions. Ce type de synthèse englobe le procédé "sol-gel" qui selon la littérature est une technique avantageuse de préparation des matériaux (III.39-III.43).

Les principaux avantages de cette méthode de préparation d'une poudre sont :

- Les opérations de mélange et de précipitation se déroulent à des températures facilement accessibles (inférieures à 80°C).
- La technique comprend une mise en solution des différents ions assurant une bonne homogénéité de la composition ainsi qu'une dispersion maximale lors de l'ajout de traces.
- La plupart des compositions peuvent être réalisées en prenant bien sûr des précautions au niveau de la compatibilité des précurseurs.
- La méthode conduit généralement à l'obtention d'un composé amorphe ; par un contrôle de la cristallisation, il est possible de maîtriser les propriétés finales de l'oxyde (nature des phases, porosité, taille des grains ...).
- Les matériaux préparés présentent une pureté relativement bonne puisque l'étape de broyage peut être évitée. Le procédé sol-gel est d'ailleurs utilisé lors de la préparation de matériaux nucléaires.
- La surface spécifique de la poudre obtenue par cette méthode est importante. On peut donc envisager la synthèse de produits très réactifs.
- L'obtention d'un matériau à grains fins et de faible porosité permet de fritter à des températures plus faibles.

Les principaux désavantages sont :

- L'obligation de maîtriser un grand nombre de paramètres lors de la synthèse.
- Les propriétés requises par les produits séchés ainsi que la composition du gel imposent le mode de séchage.



Avant d'aborder la description du processus de synthèse mis au point au laboratoire, il est nécessaire de définir les notions de sol et de gel.

Parmi les nombreuses définitions permettant de distinguer les sols des gels, nous avons retenu les suivantes.

JIRGENSONS et STRAUMANIS (III.44) décrivent un sol comme étant une suspension ou une dispersion de particules colloïdales, de diamètre compris entre 10 et 1000 Å. Celles-ci sont classées suivant leurs formes linéaires, laminaires ou sphériques. La morphologie des particules est importante et certaines propriétés de la matière colloïdale dépendent de ce facteur.

La transition "sol-gel" est observée lorsqu'une certaine quantité de solvant est immobilisée par "piégeage mécanique". Le gel obtenu est un système colloïdal solide, riche en liquide qui se présente souvent sous la forme d'une masse gélatineuse.

De telles structures sont formées par un assemblage d'unités primaires liées les unes aux autres par des liaisons covalentes, des liaisons hydrogènes, des forces ioniques, des forces de Van der Waal's. Parfois, un enchevêtrement des molécules est observé. Un gel est donc constitué de particules hautement solvatées, formant un réseau tridimensionnel continu et ramifié.

A la différence des sols qui sont de véritables liquides, les gels se comportent en général jusqu'à un certain point comme des solides élastiques.

Toutefois, certains gels peu concentrés ont une apparence qui pourrait les faire assimiler à des liquides. Cependant, une mesure de viscosité manifeste une faible rigidité qui caractérise l'état de gel.

De nombreux procédés de synthèse décrits dans la littérature font ressortir des principes généraux concernant l'importance des paramètres de gélification.

D'après la bibliographie (III.38, III.45, III.46) et les études réalisées au laboratoire (III.47), nous savons que l'obtention des gels en milieu aqueux, d'une manière reproductible, est tributaire de la maîtrise des paramètres de synthèse suivants :



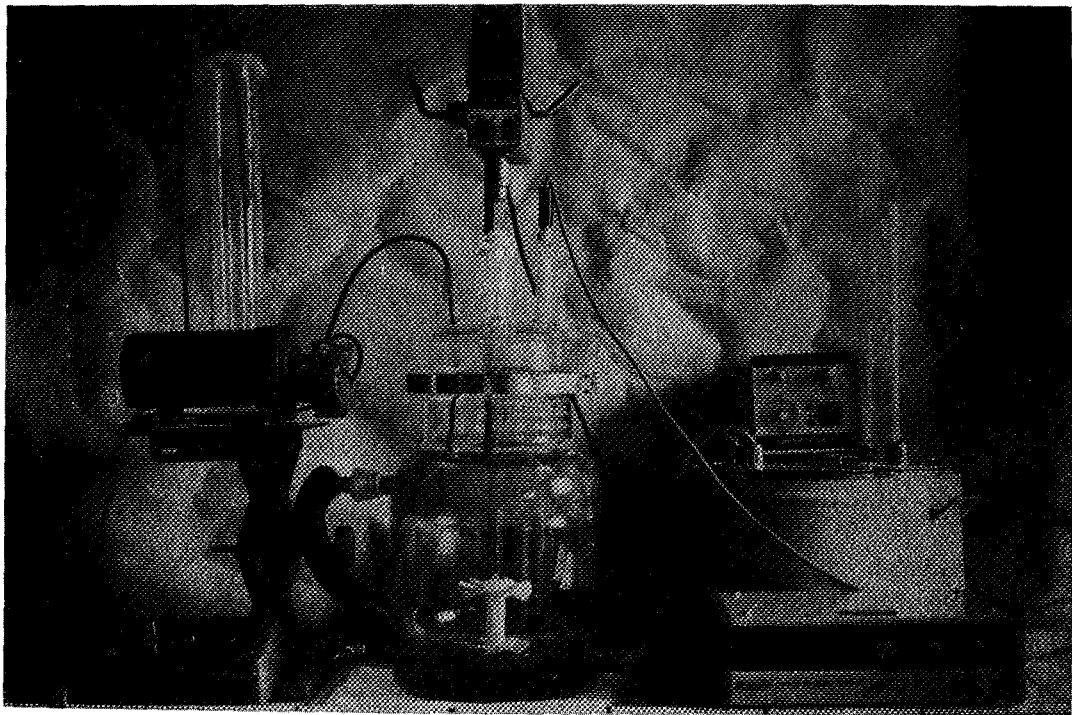


Figure III.32 Appareillage de synthèse des gels

- la température,
- la nature des réactifs et leurs concentrations,
- la nature du solvant,
- la vitesse d'agitation,
- la nature du réactif de précipitation,
- la vitesse d'introduction du réactif,
- le pH de fin de neutralisation.

Les composés intermédiaires formés dans la phase liquide sont en nombre important et il est indispensable de maîtriser tous ces paramètres pour assurer une bonne reproductibilité au niveau de la formation de ces ions et de la précipitation du gel.

La mise au point au laboratoire de l'appareillage présenté sur la figure III.32 nous a permis de prendre le maximum de précautions lors de la synthèse de l'oxyde de zirconium par précipitation de gel.

En raison du nombre important d'essais à réaliser si nous devons étudier tous les paramètres de synthèse, nous en avons seulement fait varier deux : la température et le pH de fin de neutralisation. Tous les autres paramètres sont maintenus constants et nous avons, après la synthèse, étudié de façon plus détaillée le lavage, le type de séchage et l'influence de la température de calcination.

### III.3.1. Protocole opératoire

L'appareillage est constitué par un réacteur thermorégulé de contenance maximale de 5 litres. La thermostatisation est assurée par un ensemble BIOBLOCK POLYSTAT 22. L'agitation de la solution est réglée par un moteur BIOBLOCK DIGITAL 2000 commandant un agitateur en téflon à double hélice. Le réactif est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique (MASTERFLEX 87361) et l'évolution du pH est mesurée avec une électrode en verre raccordée à un pH mètre à affichage digital (RADIOMETER PH M 62) et à un enregistreur (SERVOGRAPH REC 61).



Les gels sont synthétisés par neutralisation d'une solution de chlorure de zirconium (MERCK) par de l'ammoniaque 4 N (PROLABO). La solution saline (de concentration 0,4 M) est sous agitation permanente (250 tours/mn) à une température constante.

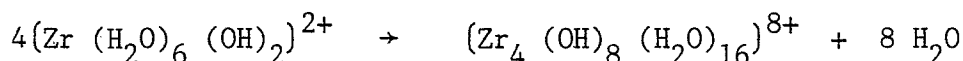
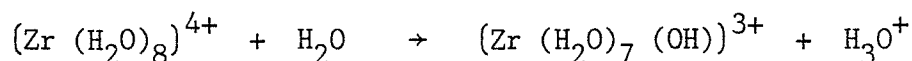
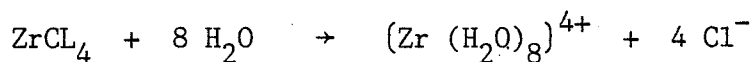
La base est introduite de façon régulière (5ml/mn), dans le réacteur thermorégulé, jusqu'à obtention du pH de fin de neutralisation désiré.

L'introduction terminée, nous laissons l'ensemble sous agitation pendant 15 heures afin d'atteindre la température ambiante pour les synthèses effectuées à des températures supérieures à 25°C.

Dans le but d'éliminer les sous-produits de la synthèse, le lavage est effectué une ou plusieurs fois sur verre fritté ou par centrifugation (JOUAN CR4-11 4500 tours/mn). Entre chaque purification, les gels sont remis en agitation dans l'eau permutée, d'où la solubilisation des impuretés.

Au terme de ces opérations, le gel est ensuite séché pour éliminer une partie du solvant et éviter ainsi un vieillissement trop rapide du produit. Après cuisson à différentes températures, nous obtenons l'oxyde de zirconium.

Les solutions aqueuses de sels de zirconium présentent quelques particularités. D'après la littérature, le comportement de  $ZrCl_4$  lorsqu'il est dissout dans l'eau peut être représenté par les réactions suivantes : hydratation, hydrolyse et formation d'un complexe.



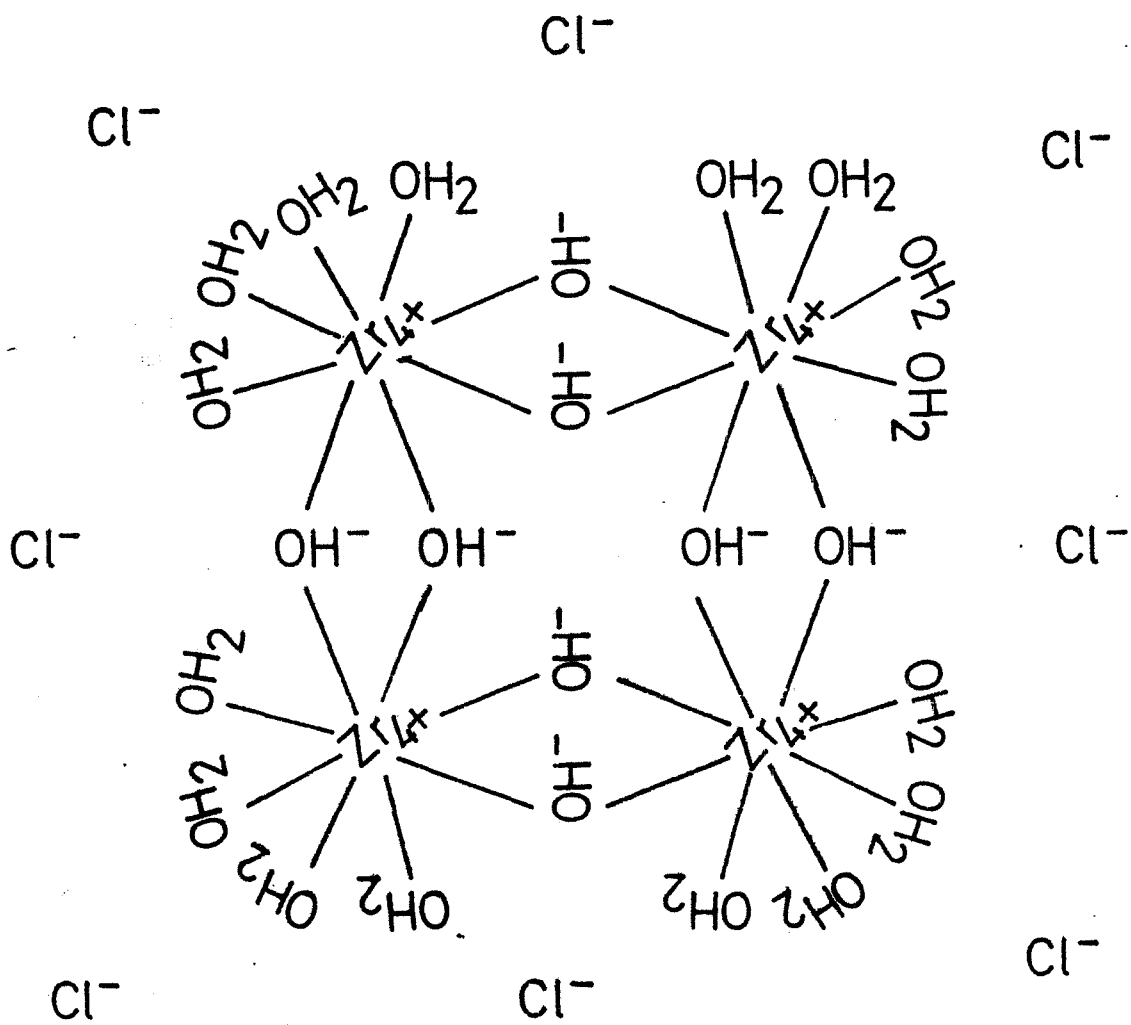


Figure III.33 Complexe tétramérique

CLEARFIELD et VAUGHAN (III.48) furent les premiers à montrer la présence en solution aqueuse d'un complexe tétramérique représenté sur la figure III.33.

Cette unité de base est constituée par quatre ions zirconium situés à chaque sommet d'un carré. Ils sont liés chacun à leurs plus proches voisins par l'intermédiaire de deux groupements  $\text{OH}^-$  positionnés de part et d'autre du plan décrit par les ions  $\text{Zr}^{4+}$ .

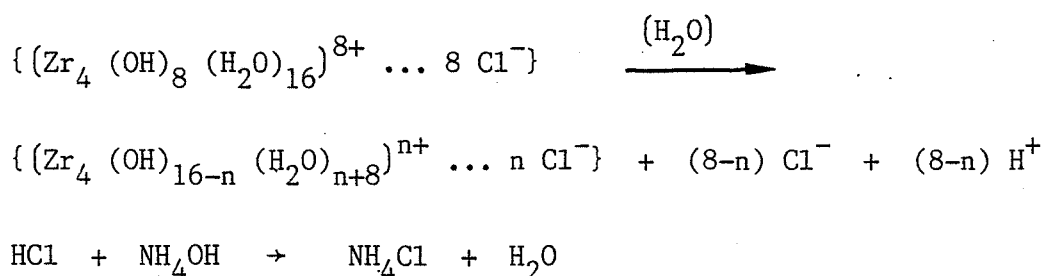
Afin de respecter la coordination, les quatres autres liens sont formés par des molécules d'eau.

Un autre aspect intéressant de cette structure est l'absence d'une liaison  $\text{Zr-Cl}$ . Les travaux de ERMAKOV (III.49) indiquent qu'un ion chlorure par ion zirconium est libre en solution, tandis que le second anion doit être lié très faiblement au complexe tétramérique.

La charge positive de celui-ci étant incontestable selon les auteurs, ils supposent que les chlorures agissent comme des "ions complémentaires".

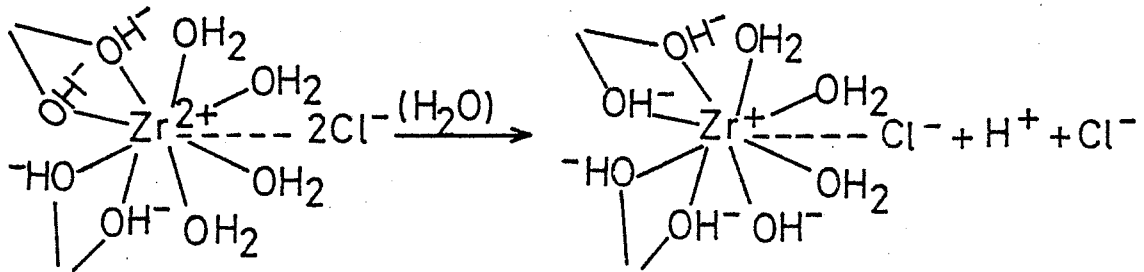
A partir de ces hypothèses, RIJNTEN (III.50) a imaginé un schéma réactionnel caractéristique de la neutralisation par ajout d'une base quelconque.

La première étape de la réaction d'hydrolyse de l'unité tétramérique peut être décrite d'une façon détaillée.

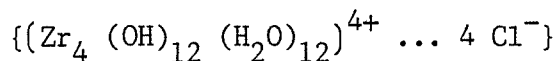


ou pour un groupe du complexe représenté en projection stéréochimique.



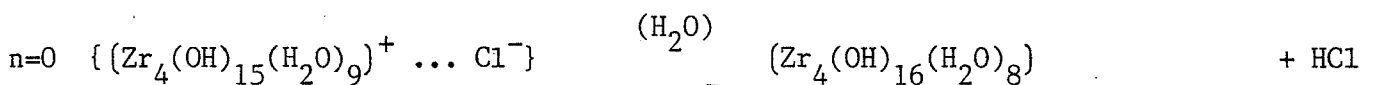
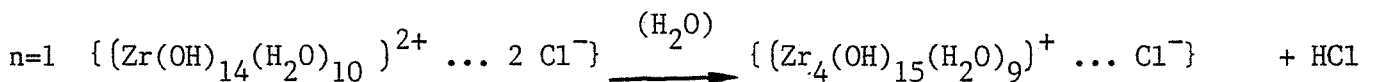
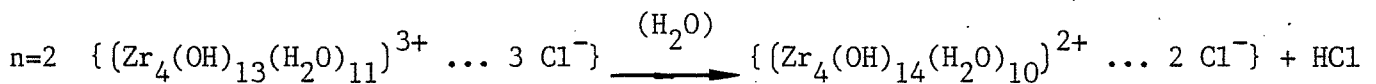
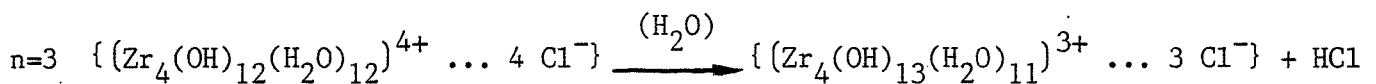


Lors de ce processus ( $n = 4$ ), il y a réduction de la charge du complexe et l'on obtient



De plus, pour chaque ion zirconium une molécule de HCl est libérée dans la solution.

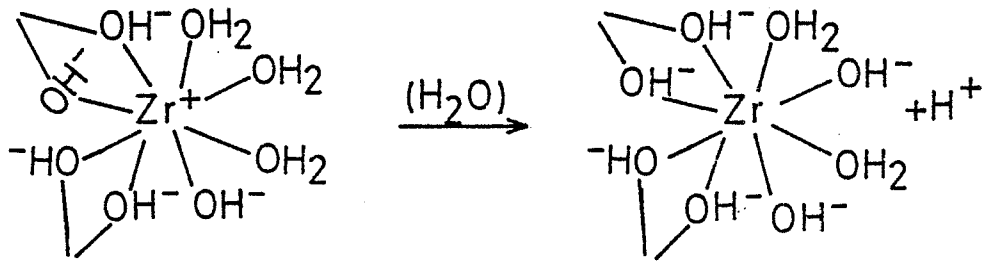
La seconde étape d'hydrolyse peut être représentée par les équations suivantes, en supposant que la réaction se produit sur chacun des quatre sites de façon indépendante.





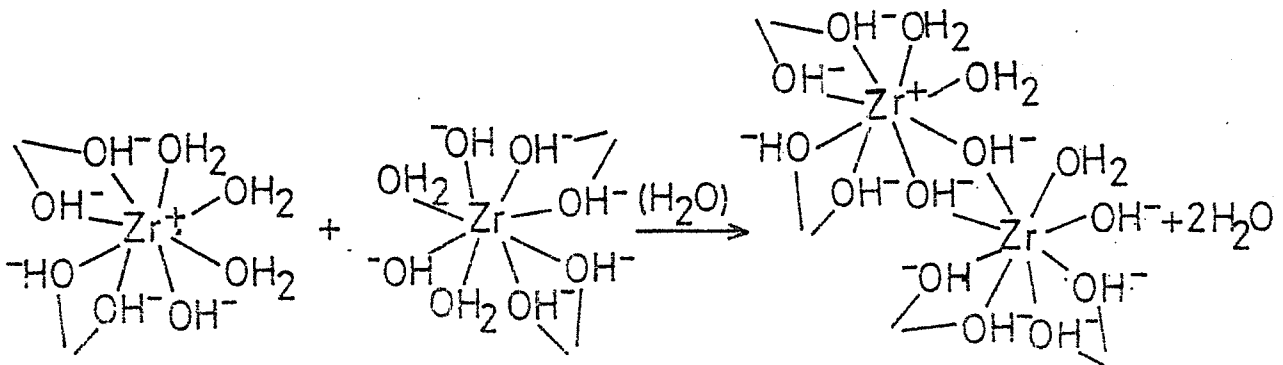


Ainsi, dès le premier stade (n=3) où un seul groupe est impliqué dans l'hydrolyse, il y a formation d'un groupement neutre au sein du complexe tétramérique.

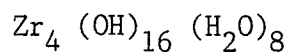


Cette neutralité électrique est localisée sur un des zirconium et n'est pas répartie dans le complexe, où les trois autres zirconium conservent leurs charges positives.

Ce site neutre est considéré comme étant le point de départ de la réaction de polymérisation. Il réagit avec un site simplement chargé d'un autre complexe tétramérique.



Lorsque n = 0, la solution polymérisée obtenue est du type



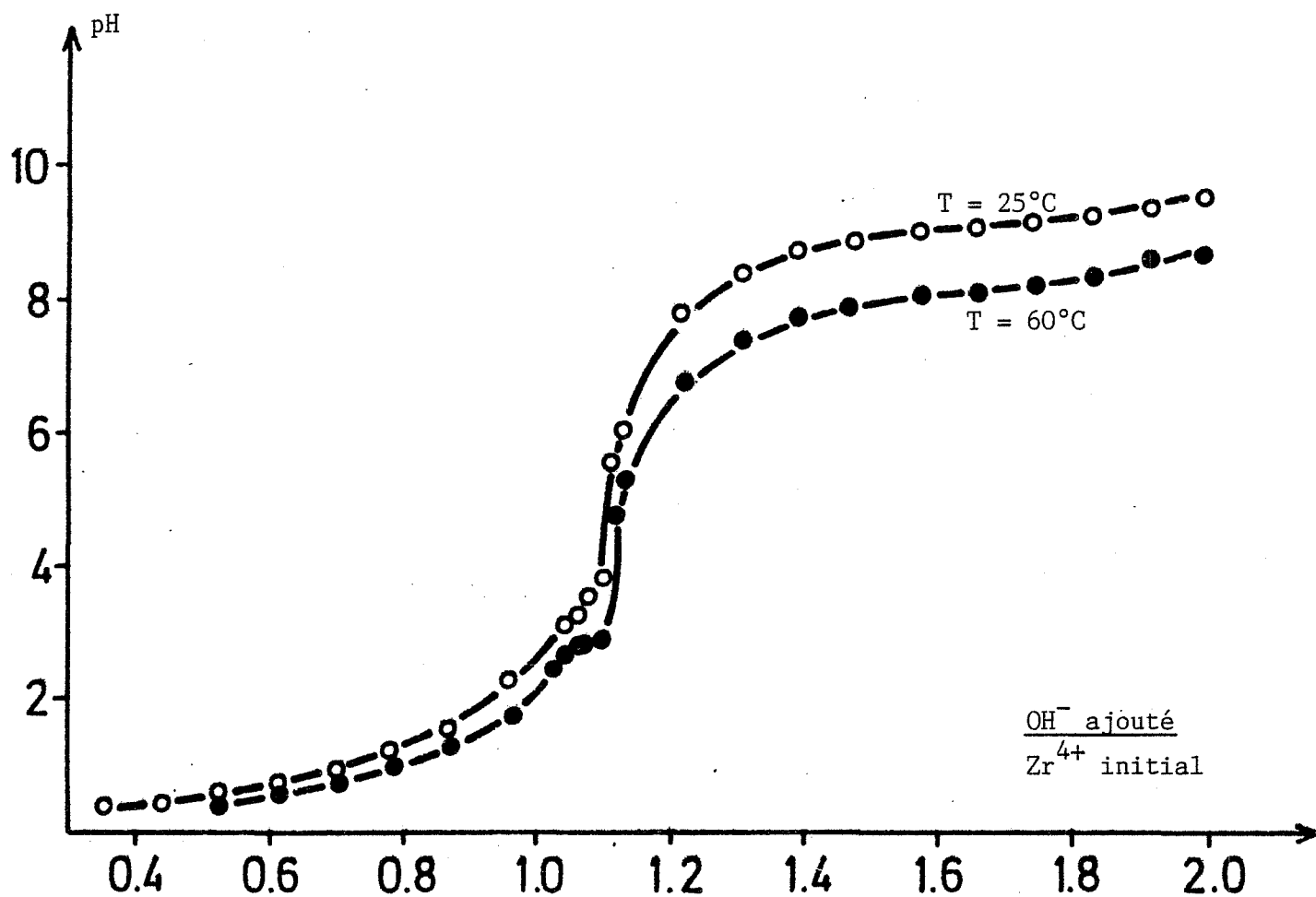


Figure III.34 Influence de la température sur l'évolution du pH lors de la synthèse

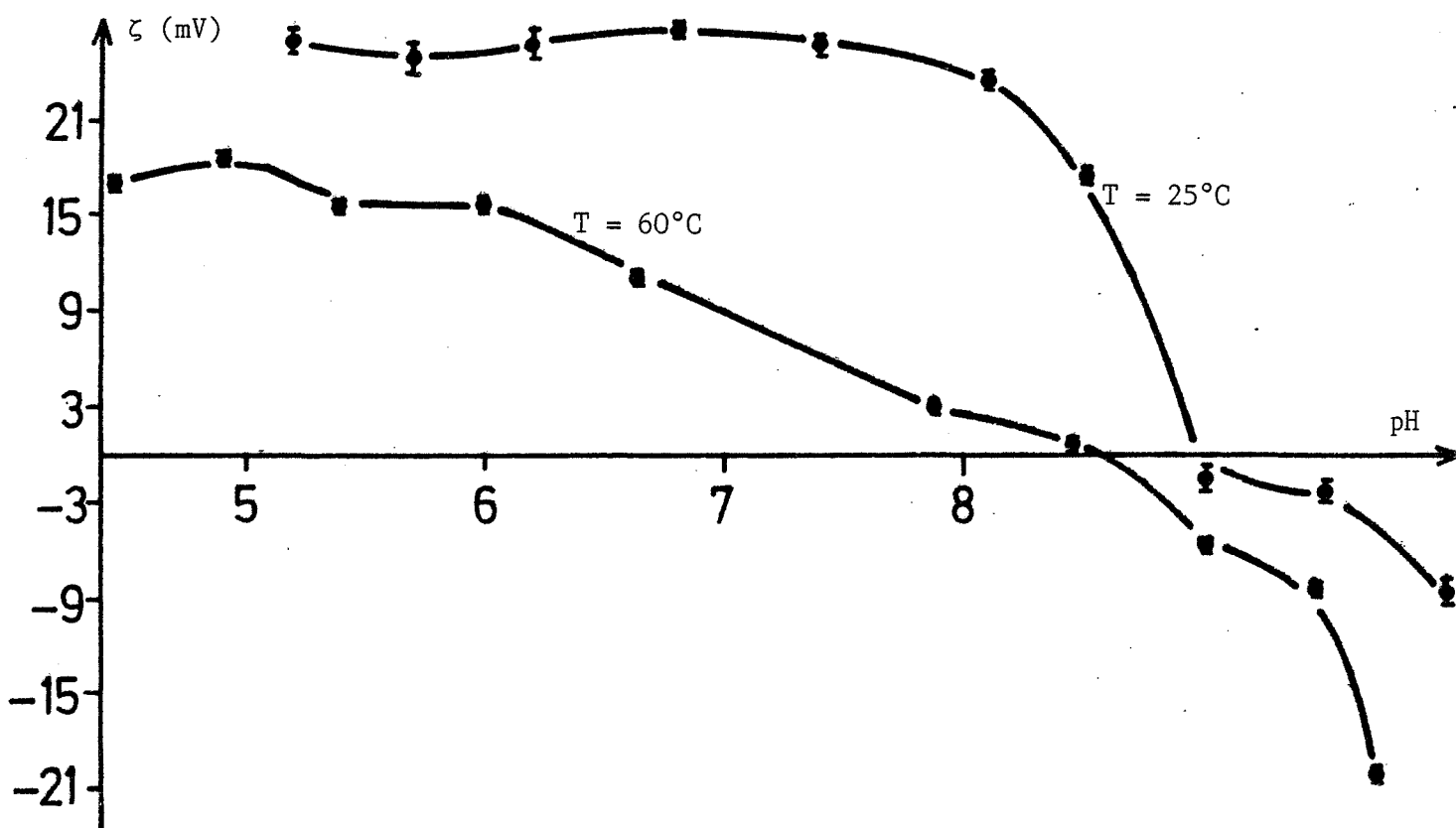


Figure III.35 Evolution du potentiel Zéta avec le pH

Celle-ci est constituée par différents complexes tétramériques reliés entre eux par des groupements  $\text{OH}^-$ .

En résumé, nous pouvons dire que la mise en solution d'une mole de sel de zirconium dans l'eau s'accompagne de la formation d'une mole de  $\text{HCl}$ . La neutralisation de cet acide par une base quelconque induit une augmentation du degré de polymérisation. A partir d'une certaine valeur du pH, un précipité apparaît et au point d'équivalence (neutralité des charges), la précipitation de l'hydroxyde de zirconium est complète.

Le but de cette recherche est de corrélérer les caractéristiques des composés finaux aux paramètres de la synthèse ou plus précisément aux propriétés de la phase liquide. Nous faisons donc varier successivement pendant le processus de préparation les différents paramètres. Le premier d'entre eux est la température de synthèse.

### III.3.2. Température de synthèse

Les précisions concernant le choix de la température ainsi que son influence lors de la précipitation des gels sont rares dans la littérature (III.51-III.55).

Nous avons tenté d'apporter quelques précisions et nous avons réalisé les synthèses aux températures de  $25^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ .

L'évolution du pH de la solution avec l'ajout d'ammoniaque est représentée sur la figure III.34.

Suivant la température de la solution, les courbes de pH en fonction du nombre de moles de  $\text{OH}^-$  introduites ont des allures différentes.

Pour  $T = 60^\circ\text{C}$ , un léger palier est observé lors de la précipitation du gel à un pH voisin de 3. Un tel palier a déjà été observé dans des conditions de synthèse différentes pour l'alumine et était attribué à un équilibre de la solution tout au long de la neutralisation (III.56). Avec  $T = 25^\circ\text{C}$ , la

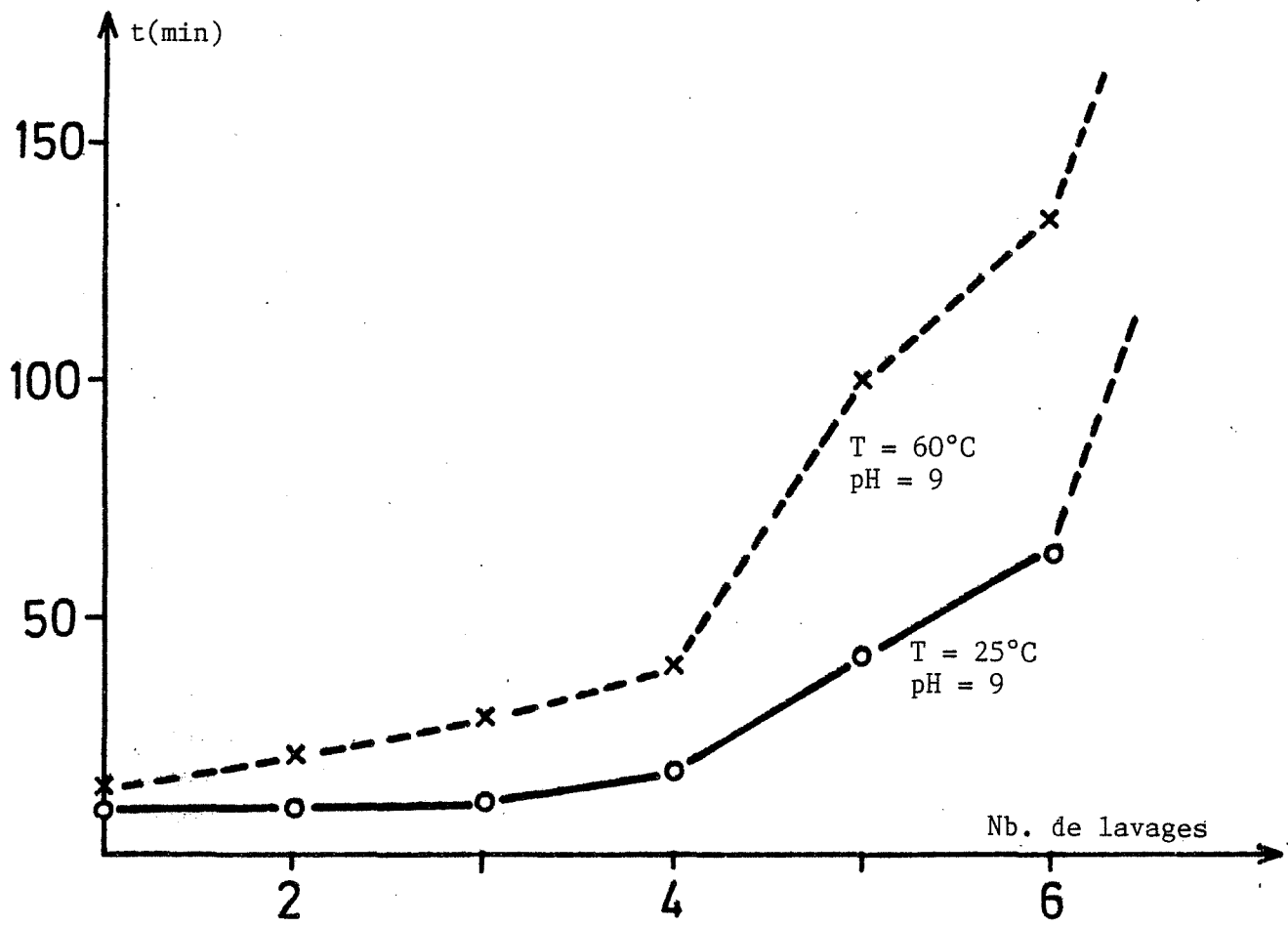


Figure III.36 Contrôle du temps de filtration

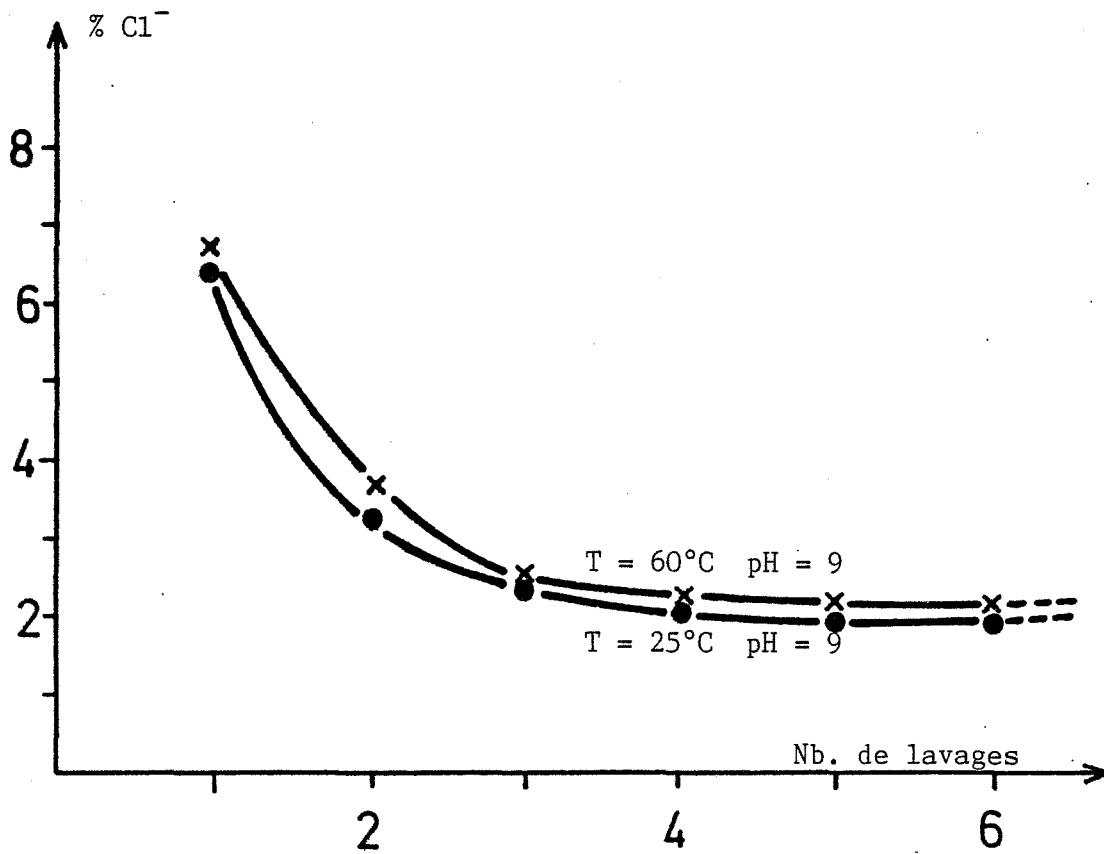


Figure III.37 Evolution du pourcentage en  $\text{Cl}^-$  lors de la purification

précipitation a lieu vers  $\text{pH} = 5$  au moment du changement de concavité de la courbe.

Pour les deux températures de synthèse étudiées, le potentiel électrocinétique ( $\zeta$ ) des particules de gel en suspension évolue différemment avec le  $\text{pH}$  mesuré à température ambiante (figure III.35).

A  $25^\circ\text{C}$ , des valeurs absolues plus élevées du potentiel  $\zeta$  sont obtenues et le choix d'un  $\text{pH}$  permettant de différencier les solutions est plus aisé. De plus, une synthèse à  $T = 60^\circ\text{C}$  requiert des durées de réaction plus longues et provoque un vieillissement plus rapide des électrodes.

A la vue de ces résultats, nous pensons qu'il est préférable de précipiter les gels à  $25^\circ\text{C}$ .

La précipitation terminée, les impuretés du gel doivent être éliminées et sont donc solubilisées lors du lavage.

### III.3.3. Etape de lavage

La littérature est imprécise en ce qui concerne l'élimination des ions chlorure contenus dans les gels à partir des précurseurs du type  $\text{ZrCl}_4$  ou  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (III.57-III.62). Cependant, le contrôle de la teneur en ion  $\text{Cl}^-$  est important car c'est un paramètre qui influence la cristallisation et la stabilité des gels (III.47, III.62).

Le lavage est effectué sur verre fritté n°3 et dans un premier temps, nous avons mesuré la durée nécessaire à la filtration d'un litre de solution préparée à  $\text{pH} = 9$  et aux températures de  $25^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  (figure III.36). Les évolutions sont identiques dans les deux cas, mais pour  $T = 60^\circ\text{C}$ , le temps de filtration est plus long.

Entre chaque filtration, les gels préparés aux températures de  $25^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  et neutralisés à  $\text{pH} = 9$ , sont remis en suspension et nous avons contrôlé la valeur du  $\text{pH}$  ainsi que le pourcentage en ions chlorure après chaque lavage (figure III.37).

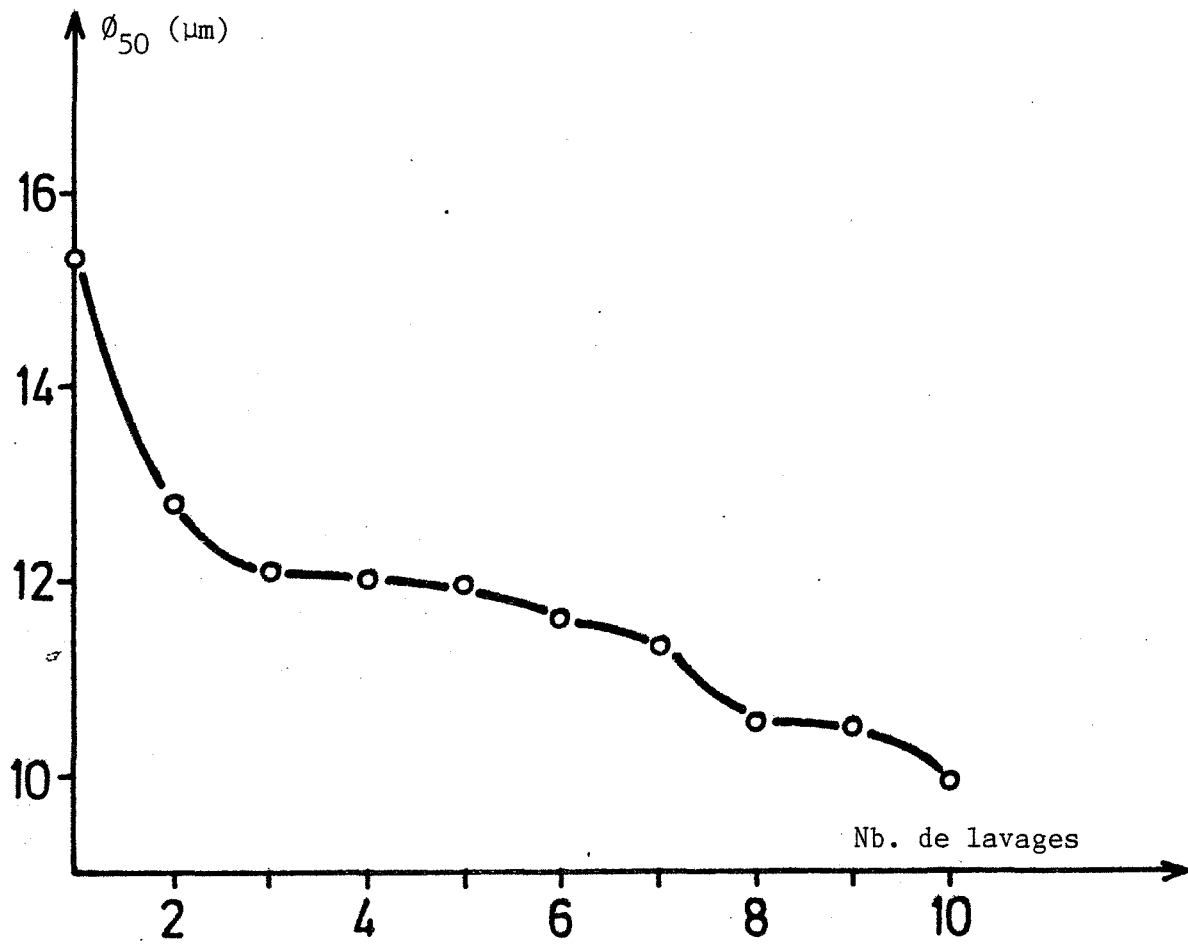


Figure III.38 Granulométrie des particules en suspension

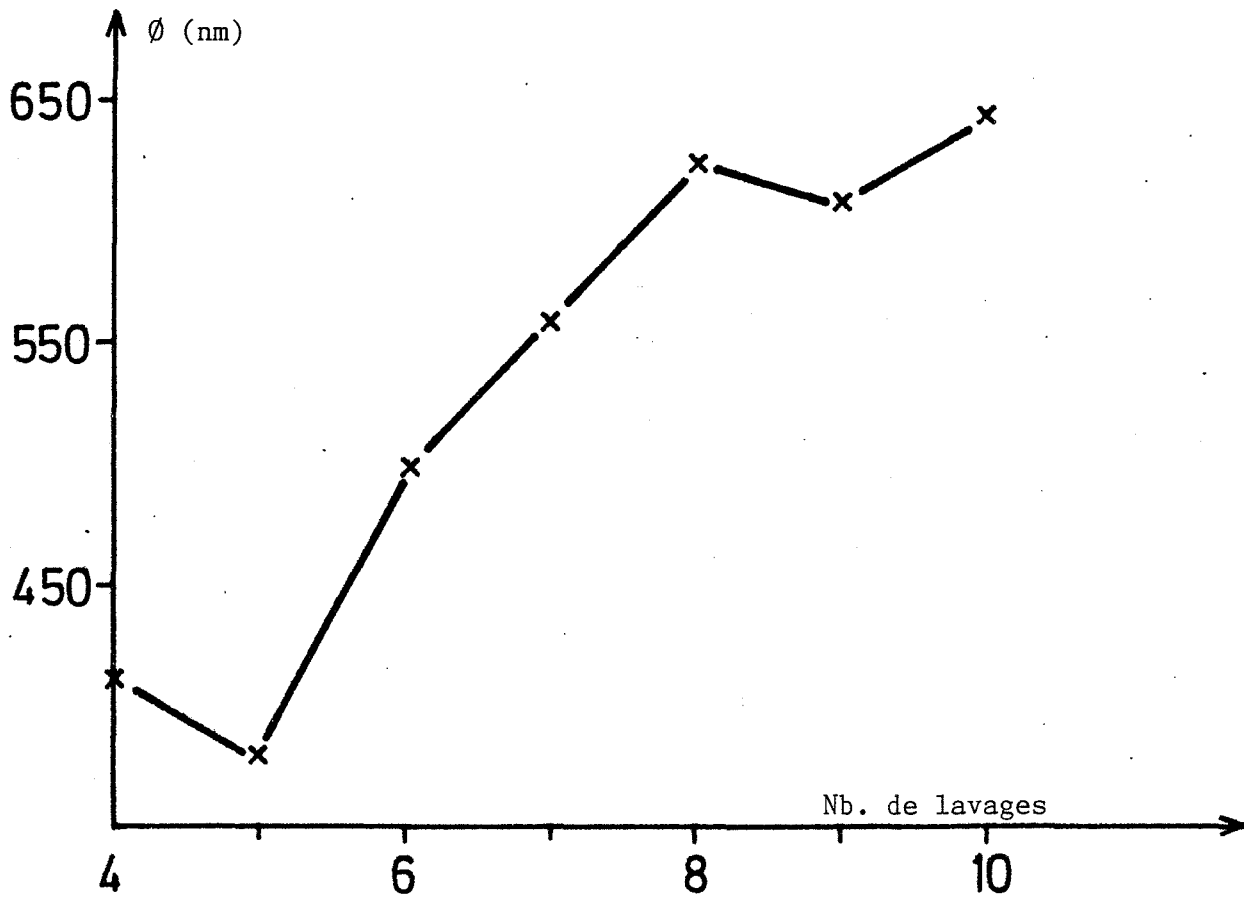


Figure III.39 Evolution de la taille des particules du surnageant

Pour les deux températures, la teneur en  $\text{Cl}^-$  diminue de façon monotone et se stabilise pour cinq ou six lavages avec une concentration en impureté légèrement plus forte (0,3 %) lorsque le gel a été préparé à 60°C. Cet écart peut être pris en considération puisque la précision du dosage est de l'ordre de 0,05 %.

Compte tenu des résultats suivants :

- teneur en ions chlorure stabilisée vers six lavages,
- durée de filtration élevée mais raisonnable pour  $T = 25^\circ\text{C}$  (1 heure pour 1 litre de solution),
- durée de filtration et concentration résiduelle en impuretés plus élevée pour  $T = 60^\circ\text{C}$  et pour six lavages.

Nous avons fixé le nombre de lavages à six et nous confirmons le fait que la température de synthèse de 25°C est bien adaptée. Sur le gel synthétisé à  $\text{pH} = 9$  et 25°C, les diamètres moyens ( $\emptyset 50$ ) des particules (figure III.38) sont mesurés par granulométrie laser dans la phase liquide avant que celle-ci ne décante complètement.

La taille des particules diminue avec le lavage donc, avec le  $\text{pH}$  de la solution. Nous comprenons que si le diamètre moyen des particules diminue, celles-ci forment un réseau tridimensionnel où la porosité est plus faible. La filtration se fait donc plus difficilement et les impuretés peuvent être bloquées.

De plus, après quatre lavages, nous signalons l'apparition d'un surnageant qui, lorsque le nombre de purifications augmente, contient de plus en plus de particules de gel dont la taille mesurée par microgranulométrie est donnée sur la figure III.39.

Cette particularité est utilisée et commentée dans la suite du travail (chapitre V), notamment lors de la mise au point d'une nouvelle technique de séchage.

Le nombre de lavages choisi (6) en raison de la décroissance du taux de chlorure est confirmé sur des gels synthétisés à d'autres valeurs de  $\text{pH}$  (figure III.40).



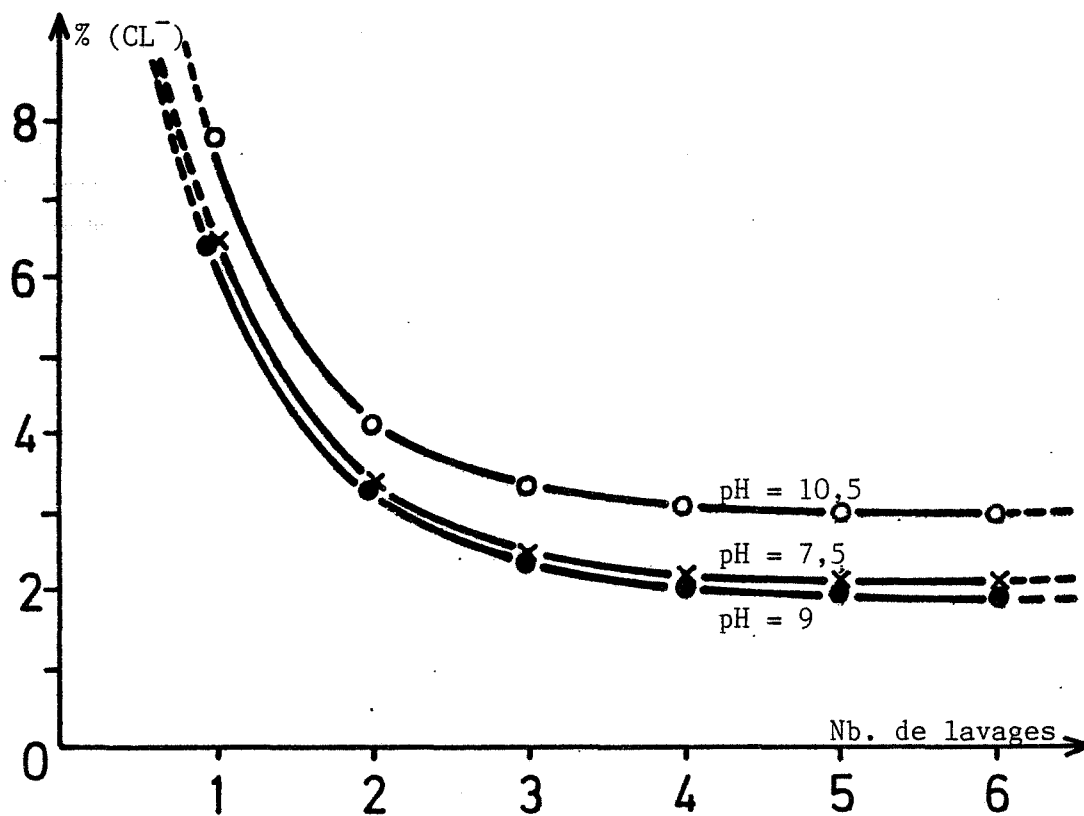


Figure III.40 Diminution de la teneur en chlorure dans les gels

Le lavage est une opération délicate qui joue un rôle prépondérant sur l'évolution de la structure et de la composition du gel qui contient au terme de cette étape une quantité importante d'eau ( $\approx 50\%$ ). Afin de l'éliminer et d'éviter un vieillissement trop rapide du produit, un séchage est nécessaire.

### III.3.4. Le séchage

Le stade de séchage correspond à l'élimination de l'eau et constitue une étape essentielle lors de l'élaboration des matériaux.

Généralement, une distinction est faite entre l'eau liée chimiquement et l'eau liée physiquement. Les dispersions colloïdales et plus particulièrement les gels adsorbent de l'eau et "gonflent". Pour cette raison, l'eau liée lors de cette étape est appelée "eau de gonflement" et présente la liaison la plus forte avec le solide, abstraction faite de l'eau liée chimiquement.

Suivant la nature du produit à sécher, la proportion de ces types d'eau, rapportée à la totalité de l'eau existant, peut être différente. Il est donc nécessaire d'adapter le séchage en fonction des comportements différents des matières premières.

L'élimination de l'eau peut avoir lieu de différentes manières :

- par centrifugation, pressage, extraction liquide-liquide ou dessiccation sous vide,
- par séchage thermique pour lequel un apport de chaleur transforme l'eau liquide en vapeur qui est ensuite évacuée.

Pour passer de l'état liquide à l'état vapeur, deux processus sont possibles :

- l'évaporation permet le changement d'état et se déroule en présence d'un ou de plusieurs constituants gazeux (air). L'évacuation de la vapeur d'eau s'effectue par diffusion dans le gaz porteur.
- dans le cas de la vaporisation, seule la vapeur formée lors de la transformation du liquide est présente. Elle est ensuite évacuée par écoulement sans intervention d'un autre agent.



La combinaison de ces différents phénomènes de transferts (thermiques ou chimiques) permet de distinguer le séchage :

- par convection,
- par contact,
- par rayonnement.

C'est du contrôle des paramètres suivants :

- température,
- durée,
- nature du produit,
- surface spécifique des produits,
- humidité de l'air,
- quantité d'air,

que dépendent l'efficacité et la reproductibilité du séchage. En effet, si celui-ci est mal conduit, le départ des molécules d'eau engendre des contraintes qui entraînent la détérioration du matériau.

Les techniques mises en jeu lors du séchage d'un gel d'hydroxyde de zirconium ainsi que les conditions utilisées (atmosphère, température, durée ...) sont rarement décrites dans la littérature (III.62, III.64, III.65).

Le but de ce travail n'était pas de vouloir détailler les bilans thermiques et les bilans de matière régissant le calcul d'une installation et d'un processus de séchage. Nous avons essayé de comparer deux méthodes de séchage et d'appréhender leur influence sur les propriétés finales de l'oxyde de zirconium hydraté. Les deux procédés sont :

- le séchage dans une étuve qui est couramment utilisé et facile à mettre en oeuvre,
- le séchage par atomisation, plus élaboré mais qui donne de meilleurs résultats, notamment sur les barbotines en céramique.

#### III.3.4.1. Séchage à l'étuve

Les gels synthétisés à 25°C et pour un pH 9 de fin de neutralisation sont filtrés de 1 à 6 fois sur verre fritté. Ils sont ensuite séchés pendant 24 heures dans une étuve à 120°C.

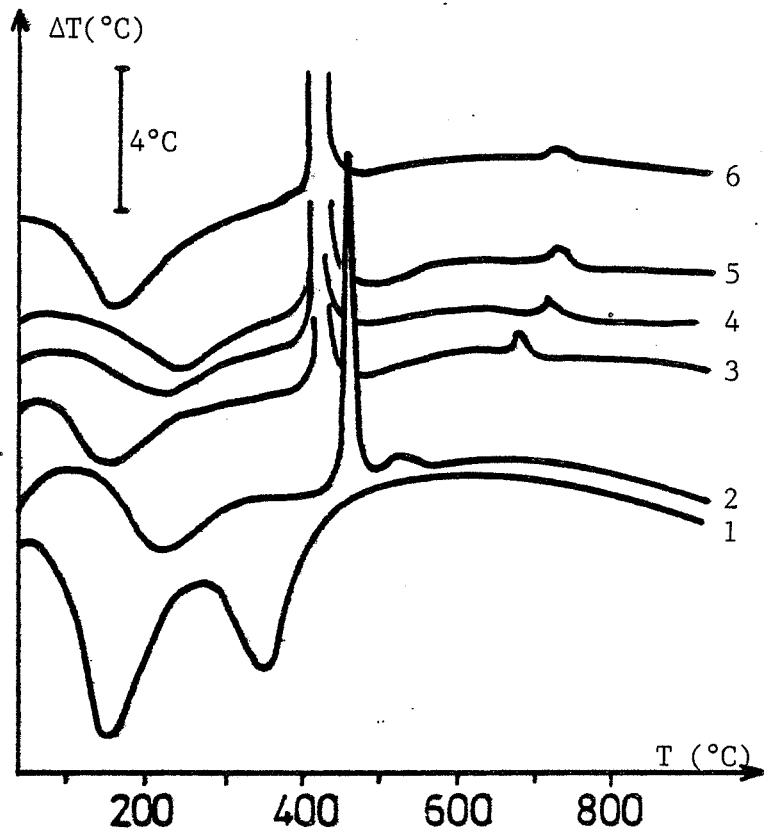


Figure III.41 A.T.D. des produits étuvés et broyés

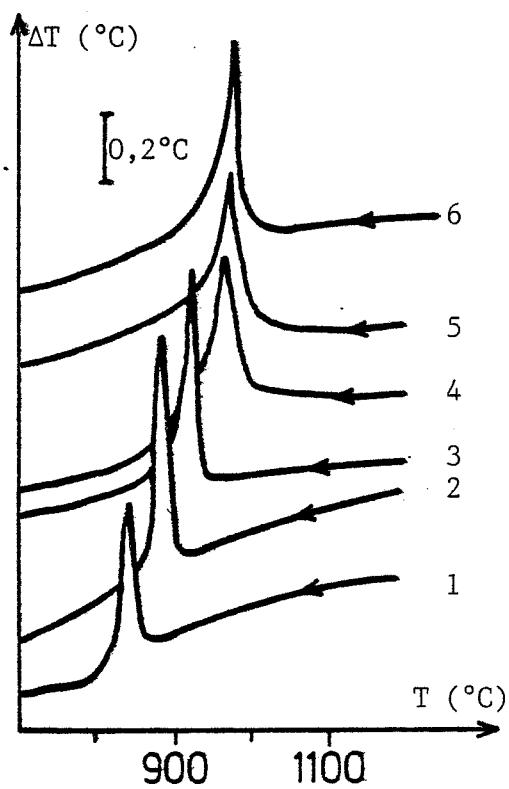


Figure III.42

Transformation q-M des produits étuvés et broyés

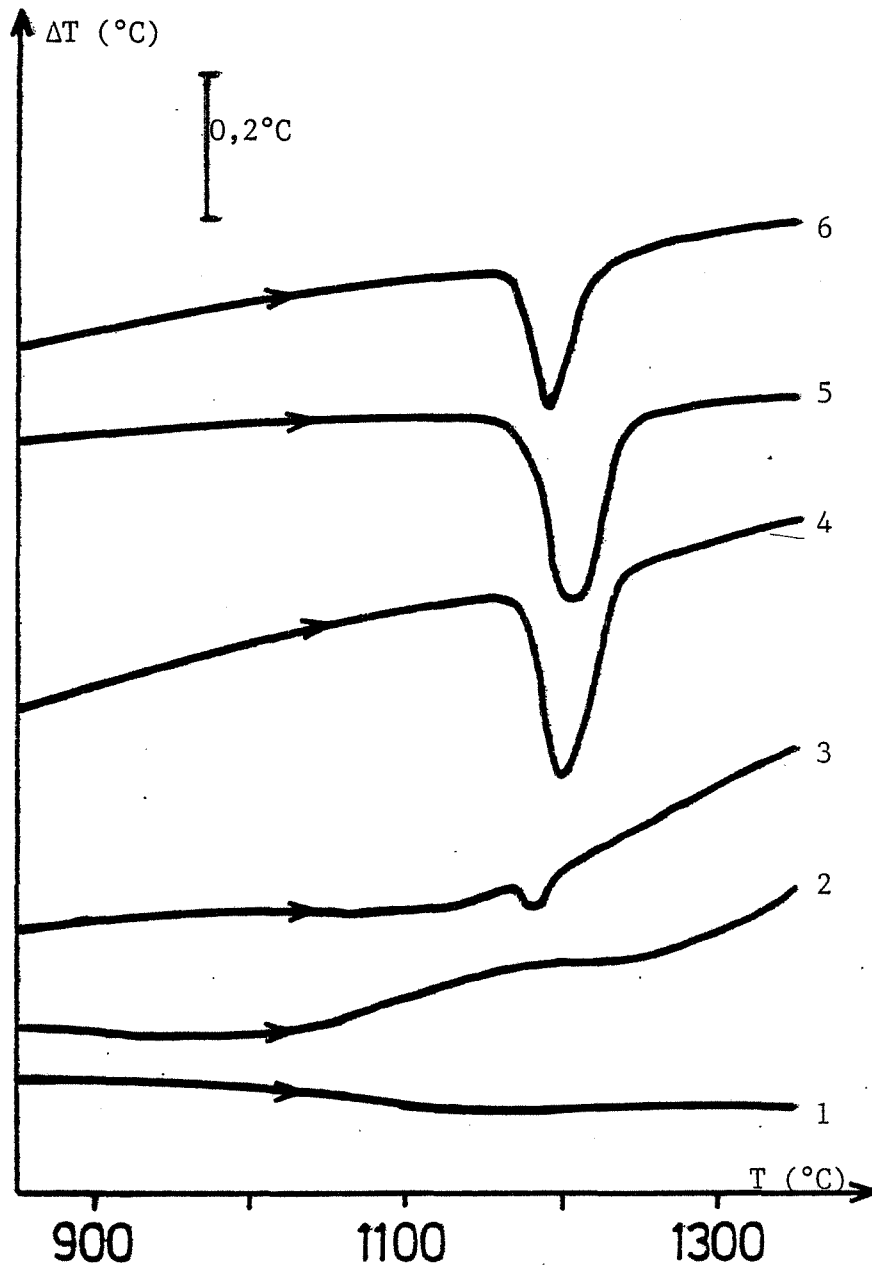


Figure III.43 Transformation M-q des produits étuvés et broyés

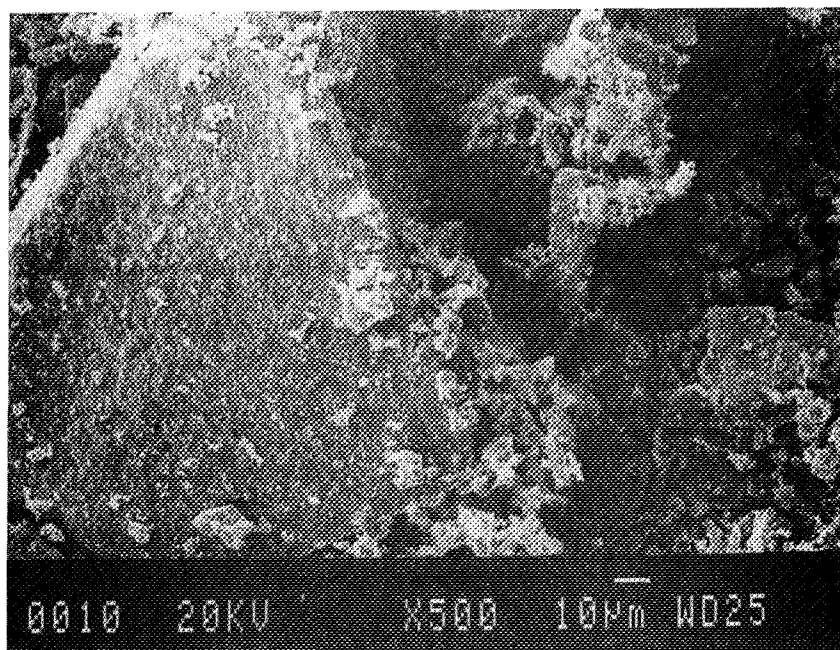
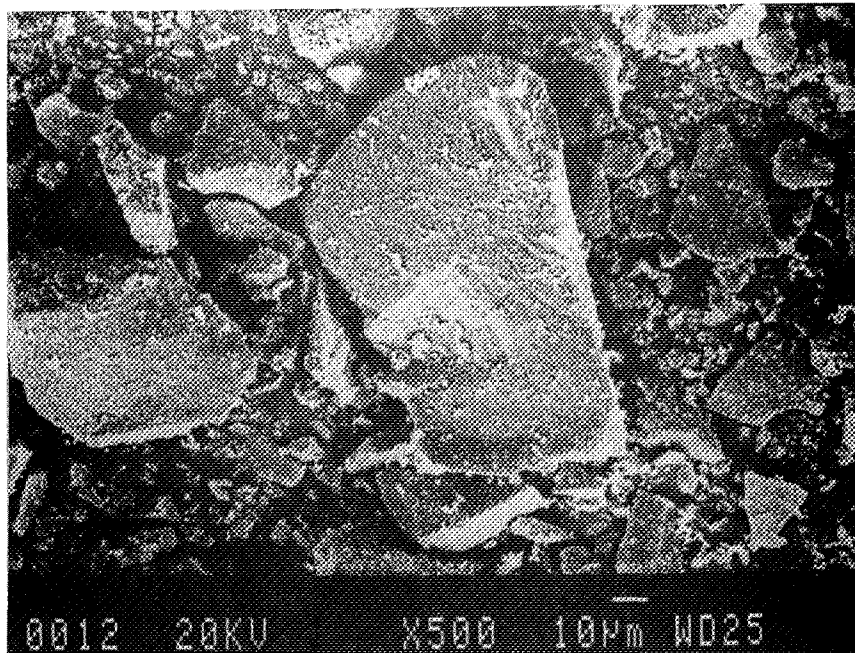


Figure III.44 Broyage d'un produit à forte teneur en  $\text{Cl}^-$

Dès que le processus de séchage commence il se forme un gradient d'humidité entre la surface et l'intérieur des produits. La migration de l'eau par effets capillaires n'a plus lieu de façon homogène si le séchage superficiel est trop fort. Il se produit un retrait maximal en surface provoquant une fissuration du matériau sous l'effet de contraintes de traction et de cisaillement développées entre la couche superficielle et le volume.

Le produit obtenu après ce type de séchage se présente sous forme de conglomérat dont la granulométrie peut atteindre 1 cm. Un broyage est donc nécessaire (10 minutes au broyeur planétaire) mais nous perdons alors tout le bénéfice de l'homogénéité obtenue lors de la synthèse du gel.

Sur ces produits étuvés puis broyés, nous pensions étudier l'influence de la teneur en ion chlorure sur les diverses transformations du solide.

Par analyse thermique différentielle (figure III.41), nous remarquons que la position en température de certains pics liés aux transformations du solide, que nous détaillons par la suite, se stabilise après quatre lavages. De même, le pic de transformation  $q \rightarrow M$  (figure III.42) évolue vers les hautes températures avec le lavage et ce jusqu'à quatre lavages. Nous constatons également que le pic endothermique de la transformation  $M \rightarrow q$  (figure III.43) n'est décelable qu'à partir de trois filtrations pour devenir assez intense et se stabiliser à partir du quatrième lavage.

La diffraction des rayons X à haute température, nous révèle qu'à partir de 900°C, il y a 95 % de zircon monoclinique et obtention de zircon quadratique après 1200°C sur tous les échantillons.

Nous nous attendions à observer un pic endothermique pour tous les échantillons. Mais dans certains cas, la cinétique et la thermodynamique de la transformation  $M \rightarrow q$  paraît être modifiée.

Ainsi, pour un même temps de broyage, la microscopie électronique à balayage nous confirme qu'un produit contenant moins d'impuretés (ion  $Cl^-$ ) est plus facile à broyer (figures III.44 et III.45).

Ces résultats ne nous permettent pas de comprendre l'influence de la teneur en chlorure sur les diverses transformations des solides séchés



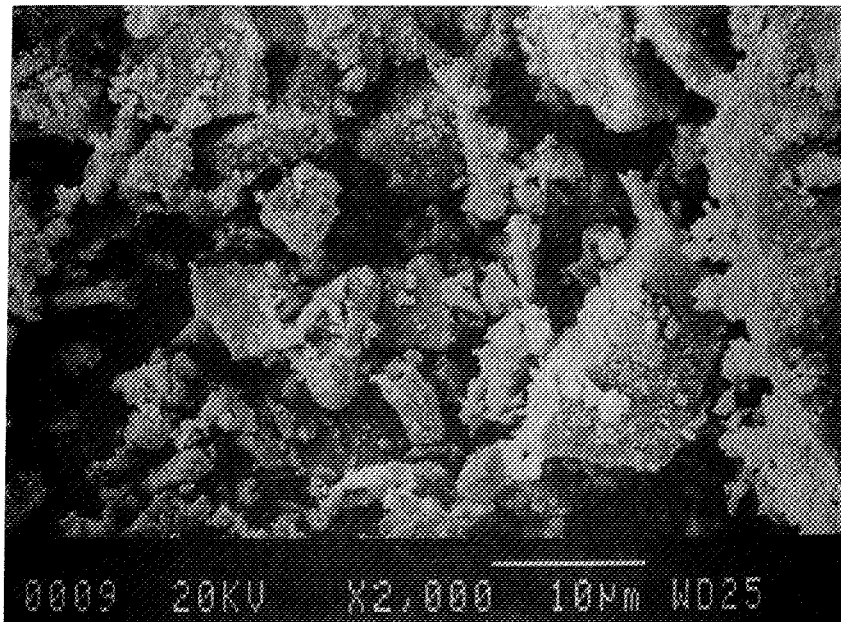
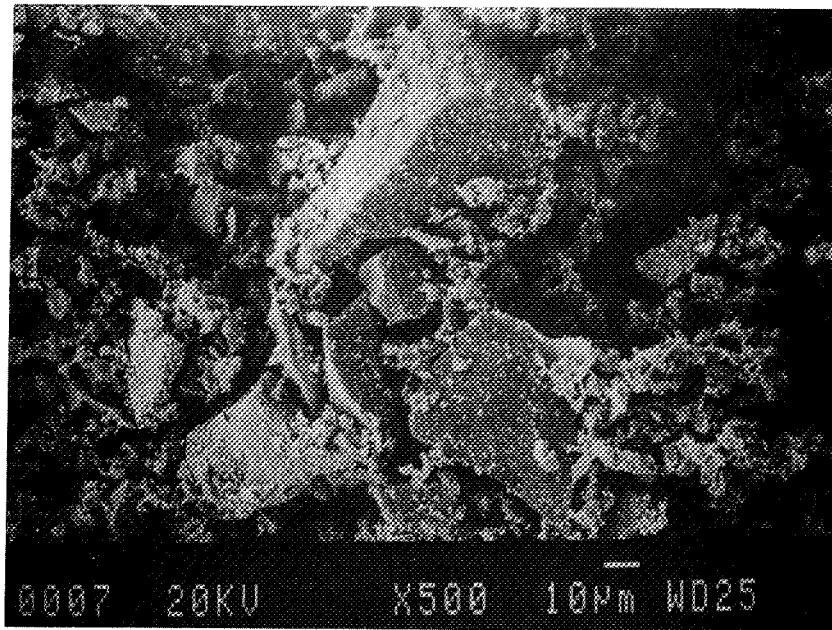


Figure III.45 Broyage d'un produit à faible teneur en  $Cl^-$

à l'étuve puis broyés. En effet, la cinétique et la thermodynamique de ces transformations sont modifiées par la superposition de deux phénomènes : la taille des grains et la teneur en impuretés.

Afin de mieux appréhender l'influence des chlorures, et pour des raisons pratiques liées à l'hétérogénéité introduite par le broyage lors de l'élaboration des matériaux, nous avons utilisé une autre méthode de séchage.

#### III.3.4.2. Séchage par atomisation

Il s'agit du séchage de suspensions qui sont pulvérisées dans un courant d'air chaud, où elles sont déshydratées pour donner une poudre sèche.

L'appareil utilisé (DORST type D1-3) est schématisé sur la figure III.46 et son principe de fonctionnement est le suivant.

La suspension à sécher est atomisée dans une chambre à l'aide d'une buse de pulvérisation alimentée également par un débit d'air régulier.

Un orifice situé autour de la buse permet à un courant d'air chaud de pénétrer dans la chambre et de la maintenir à une température de 250°C-260°C.

Les particules et la vapeur d'eau sont ensuite évacuées vers un cyclone où elles sont séparées.

Un module de contrôle permet de visualiser le fonctionnement des résistances chauffantes du générateur d'air chaud ainsi que les températures à la sortie de ce générateur et à l'entrée du cyclone (entre 100°C et 120°C).

La géométrie de l'appareil et le temps de parcours fixent la granulométrie du produit qui selon le constructeur ne peut dépasser 20 µm.

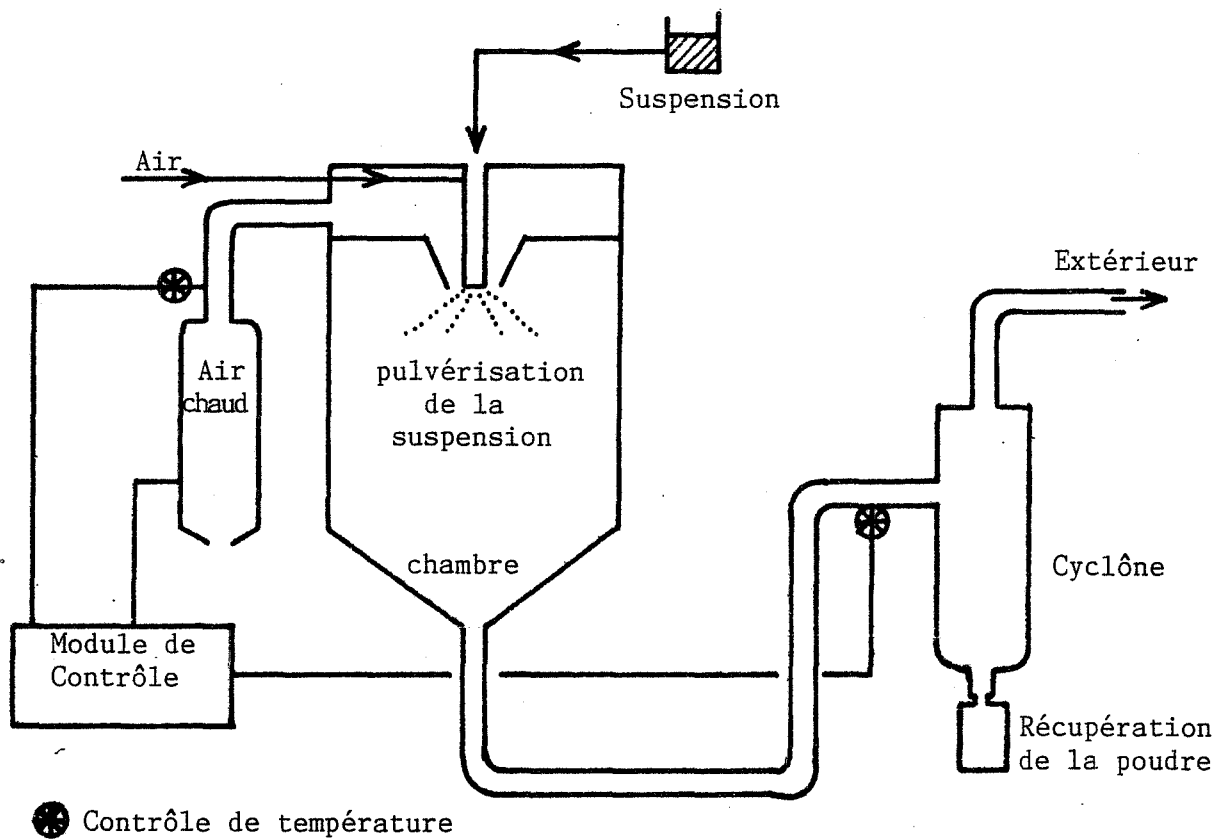


Figure III.46 Séchage par atomisation

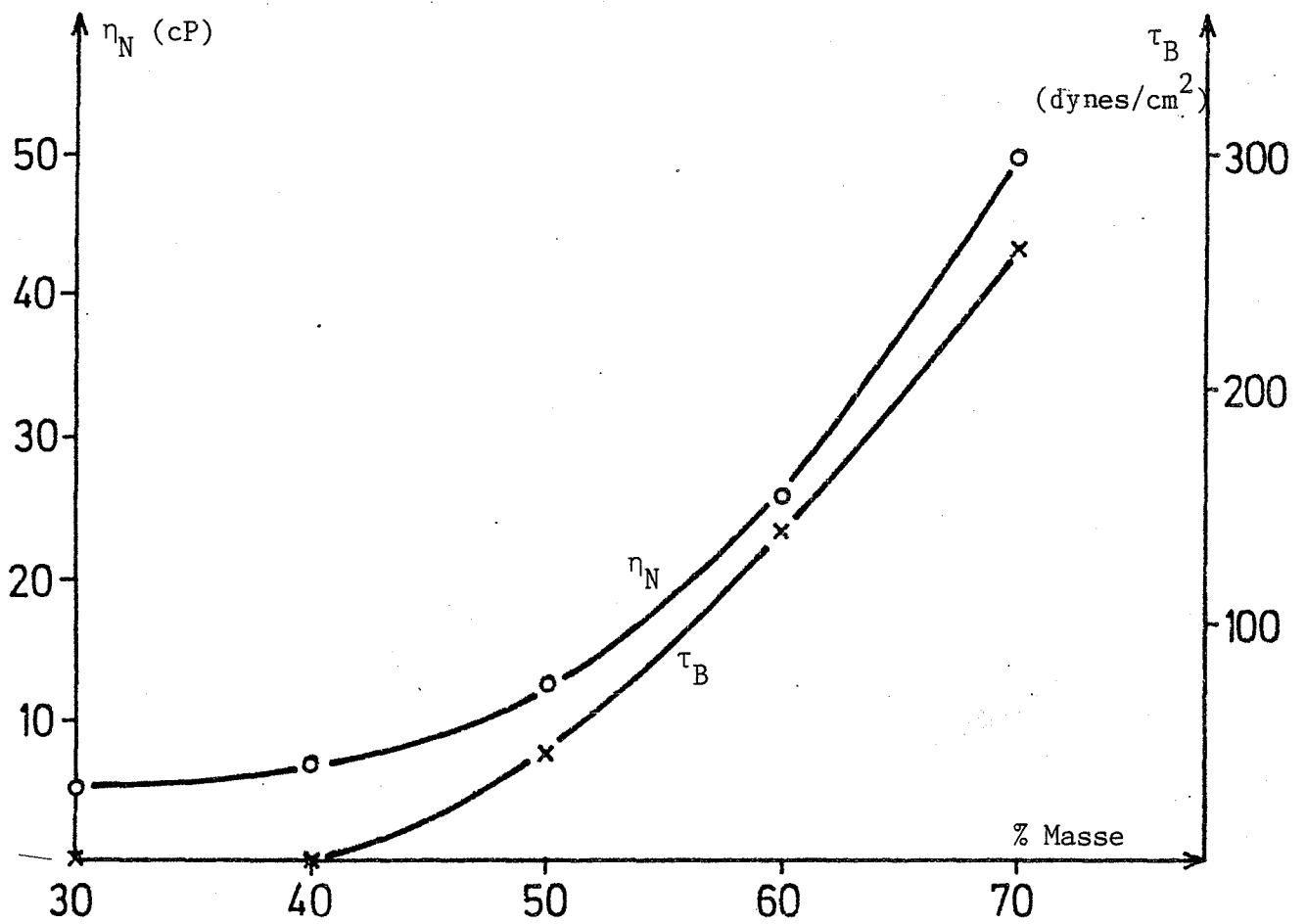


Figure III.47 Propriétés rhéologiques pour le pH 9

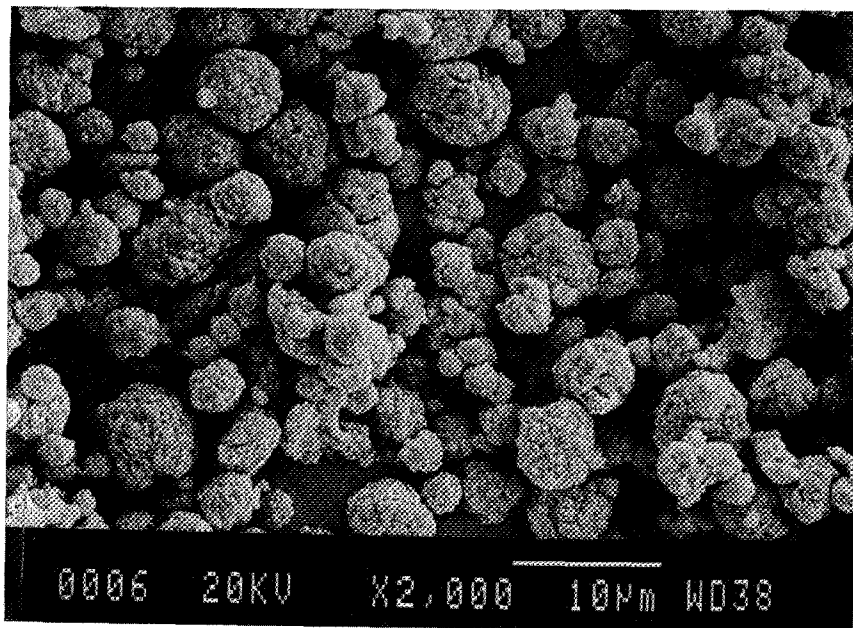


Figure III.48 Morphologie des poudres après atomisation

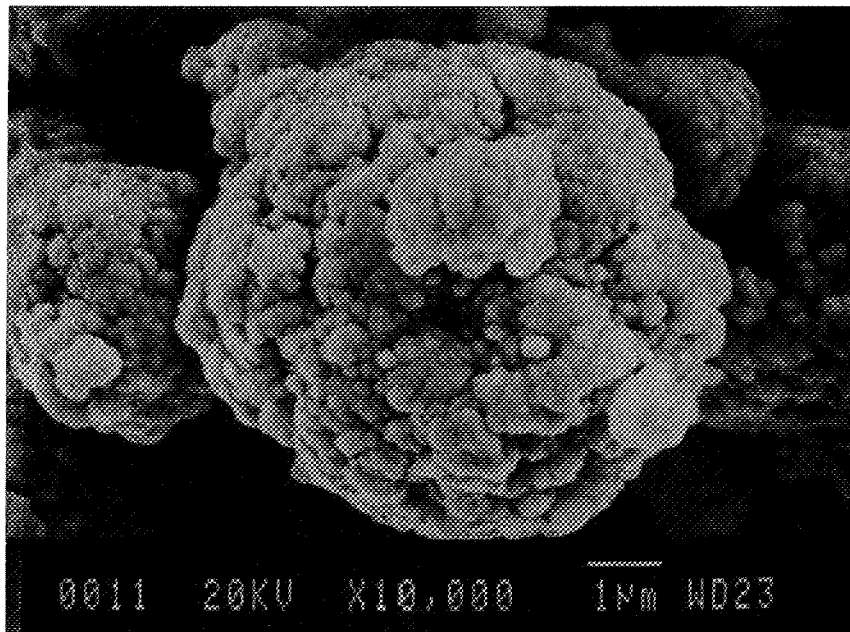
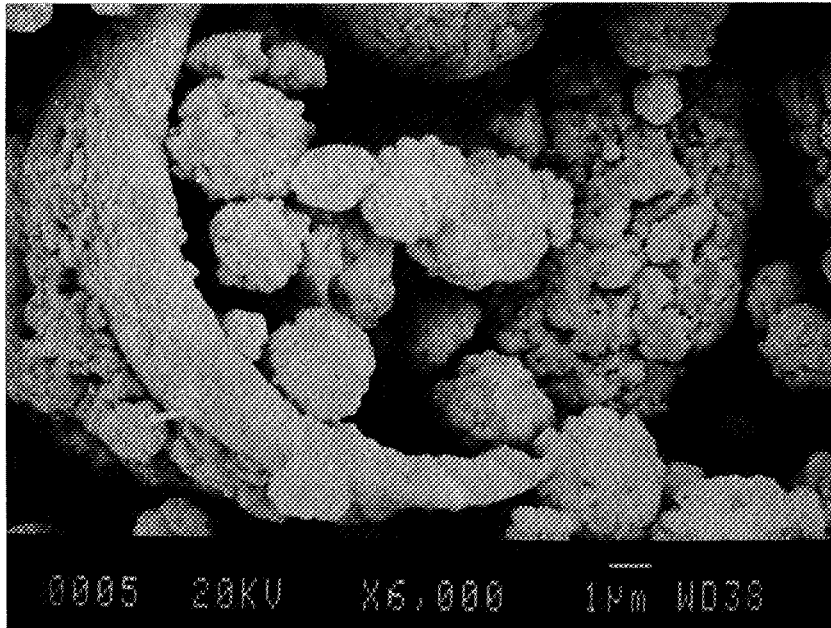


Figure III.48 Morphologie des poudres après atomisation

Afin d'établir une comparaison avec les produits étuvés et broyés, l'étude du séchage par atomisation a été effectuée sur des gels synthétisés à pH 9 et à 25°C puis filtrés de 1 à 6 fois sur verre fritté.

La filtration permet de récupérer 30 % de masse gélatineuse par rapport à la suspension. Celle-ci doit présenter une teneur plus faible en phase aqueuse et rester suffisamment fluide pour être utilisable dans le processus de séchage.

Une mesure des propriétés rhéologiques nous a permis de trouver un bon compromis entre ces deux nécessités. Pour les suspensions concentrées de 30 à 70 % en masse, nous avons comparé :

- la viscosité apparente ( $\eta_N$ ) à un gradient de vitesse  $D = 1198 \text{ s}^{-1}$  (512 tours/minute),
- la limite de fluidité de Bingham  $\tau_B$ .

Ces valeurs sont représentées sur la figure III.47. Pour les gels synthétisés à pH 9, nous constatons que les solutions concentrées à 50 % sont tout à fait acceptables, car au-delà les caractéristiques rhéologiques augmentent brusquement.

Avant l'atomisation des suspensions, nous contrôlons la valeur du pH qui est sans aucun doute un critère de reproductibilité.

L'opération de séchage terminée, nous avons caractérisé les produits par microscopie électronique à balayage et analyse thermique différentielle.

Quel que soit le pourcentage en  $\text{Cl}^-$ , il y a formation d'agglomérats, généralement creux, dont la taille est comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ . Ceux-ci sont formés de grains fortement soudés qui ne dépassent certainement pas 0,5  $\mu\text{m}$  (figure III.48).

Contrairement aux produits étuvés et broyés, les produits atomisés semblent avoir tous la même morphologie et à priori, nous pouvons mieux appréhender l'influence des chlorures sur les transformations des solides.

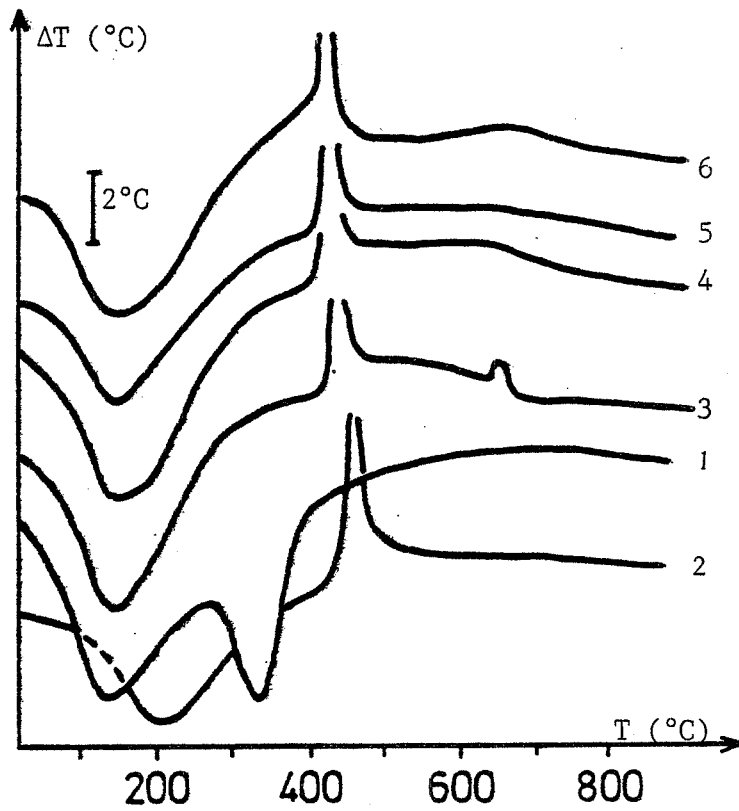


Figure III.49 A.T.D. des produits atomisés

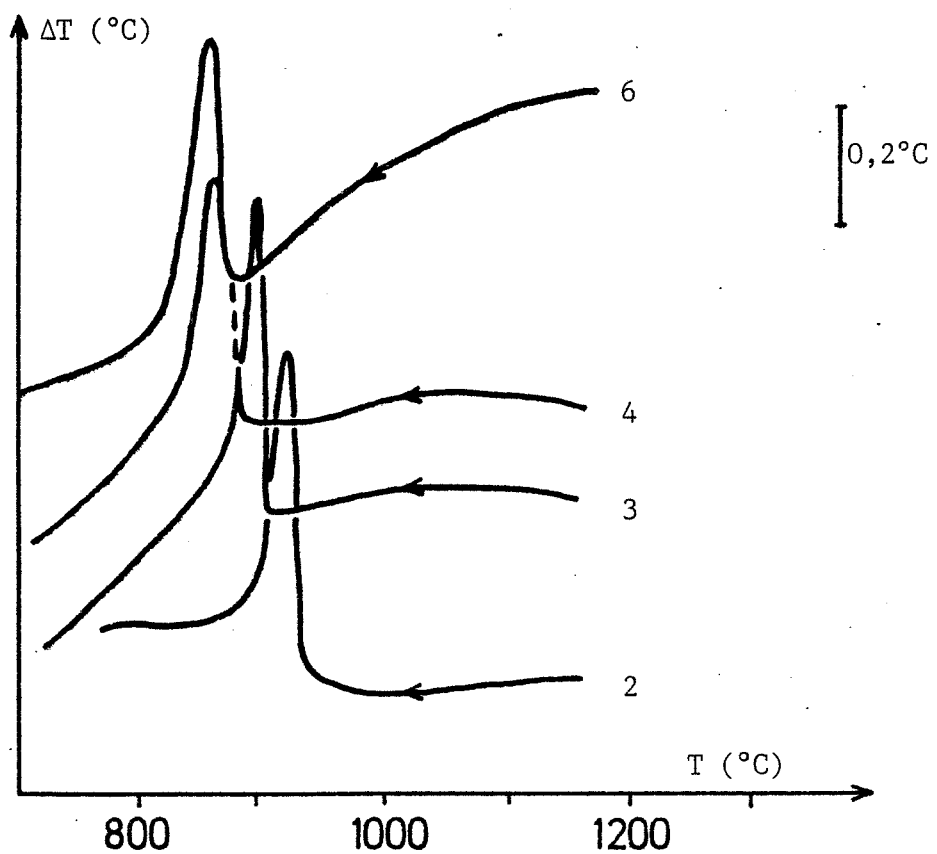


Figure III.50 A.T.D. des produits atomisés

Comme le montrent les figures III.49 et III.50 :

- la position en température, du premier pic exothermique ainsi que celle du pic de transformation  $q \rightarrow M$ , se stabilisent pour quatre filtrations,
- pour une teneur en  $Cl^-$  avoisinant 2,5 %, un pic exothermique apparaît vers 650°C.
- contrairement aux produits étuvés puis broyés où le pic de transformation  $M \rightarrow q$  apparaissait pour le troisième lavage, nous n'observons pas de pic endothermique lorsque les produits sont atomisés. Pour une teneur en chlorure déterminée, la présence du pic  $M \rightarrow q$  peut donc être fonction du broyage ou du séchage. L'ambiguïté disparaît lorsqu'un produit filtré six fois sur verre fritté, atomisé puis broyé dix minutes au broyeur planétaire présente le même thermogramme A.T.D. que le produit atomisé non broyé.

D'après l'ensemble de ces résultats, nous pensons que pour un pH de fin de neutralisation donné, la conjugaison du séchage et d'une teneur en chlorure impose des modifications morphologiques du produit séché. Celles-ci vont par la suite influencer toutes les transformations du solide.

Il est donc impératif de maintenir constants le pourcentage en ion  $Cl^-$  ainsi que les paramètres intervenant lors de l'atomisation afin de pouvoir étudier l'influence du pH de fin de neutralisation sur les propriétés des oxydes de zirconium finaux.

### III.3.5. Choix du pH de fin de neutralisation

Lors de la synthèse de l'oxyde de zirconium par précipitation de gel, à partir des précurseurs organiques ou inorganiques, le choix d'un pH de fin de neutralisation est important.

Celui-ci peut modifier, sur les produits calcinés, diverses propriétés telles que :



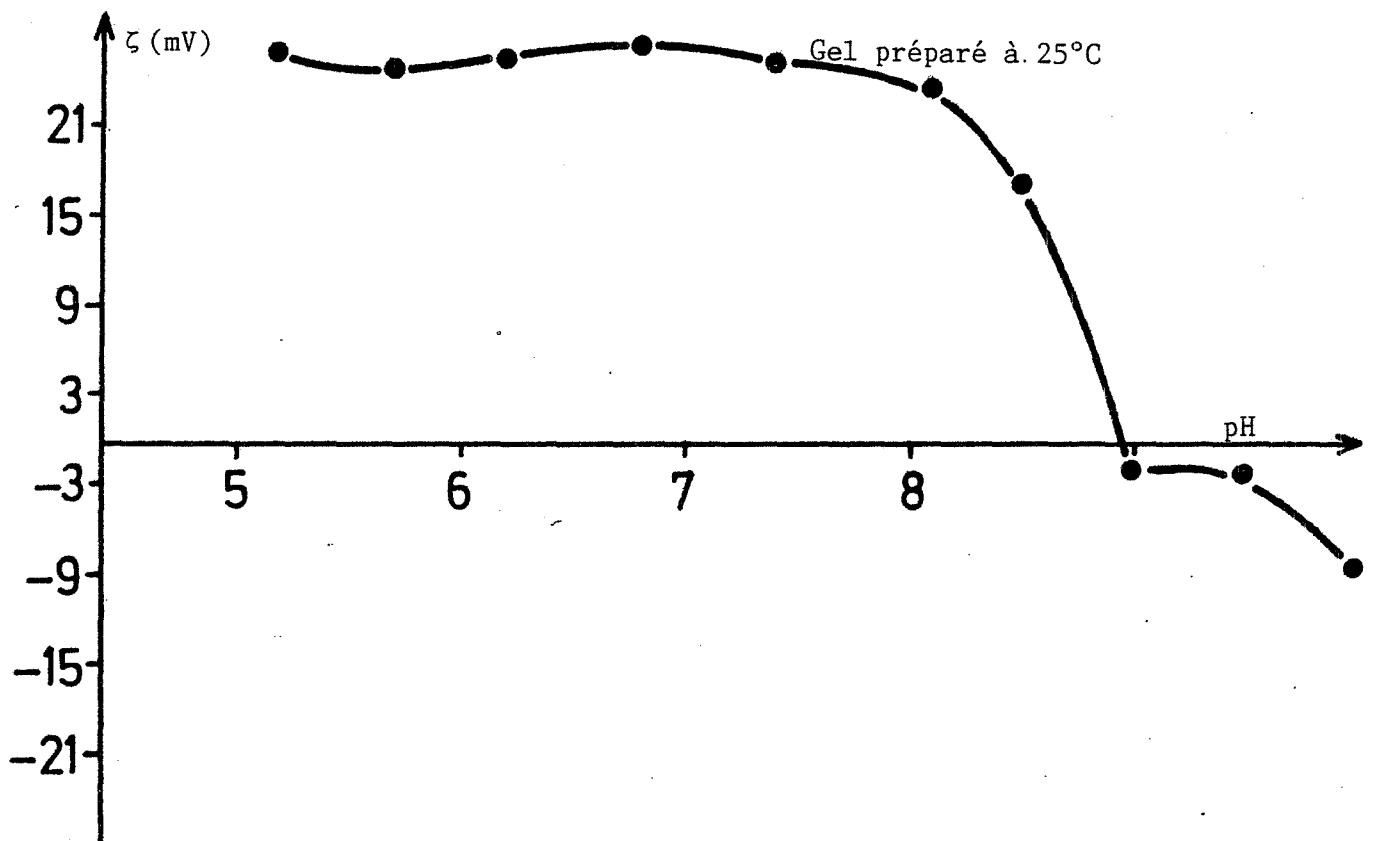


Figure III.51 Evolution du potentiel Zéta avec le pH de fin de neutralisation

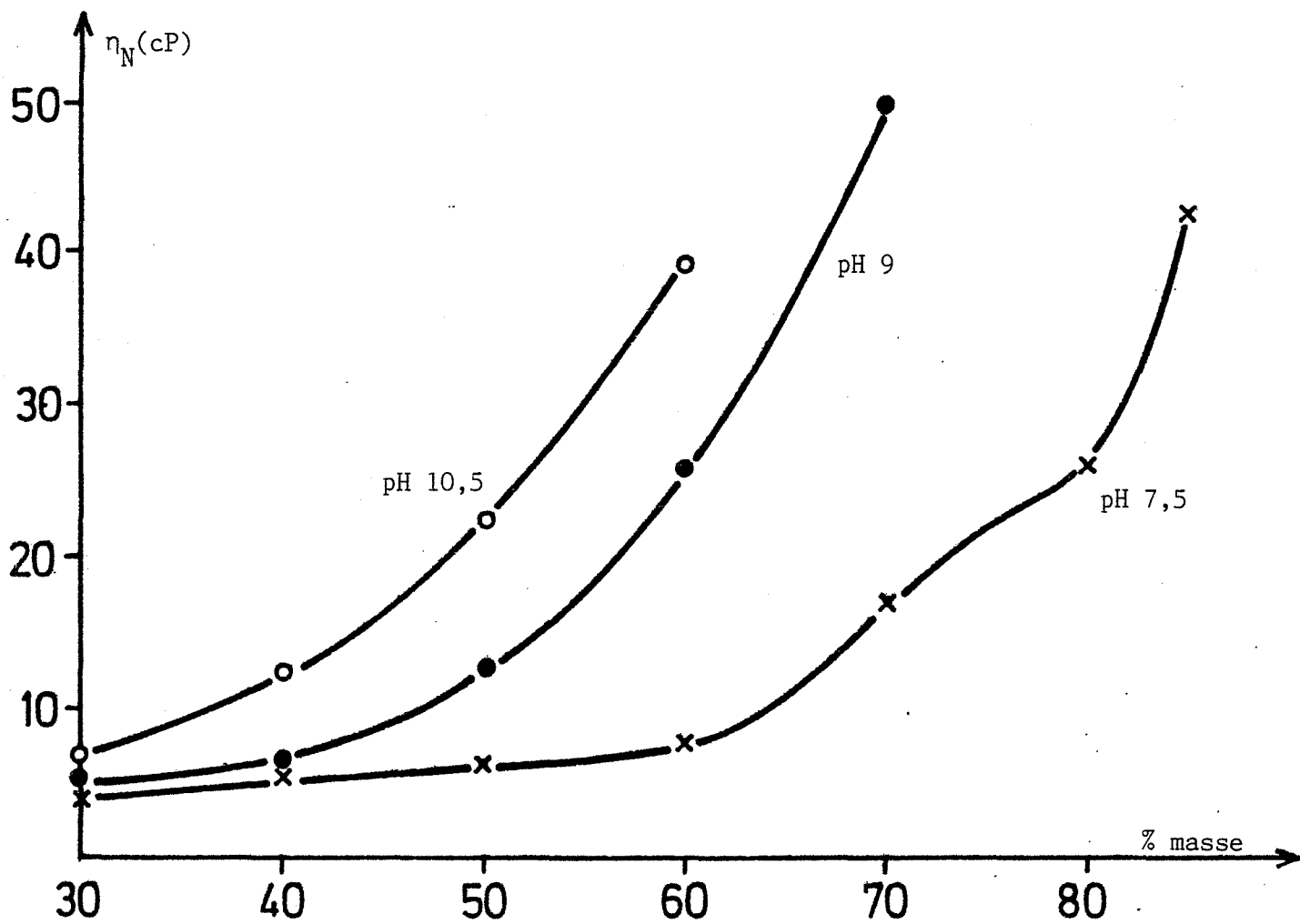


Figure III.52 Modification de la viscosité apparente lors de la concentration

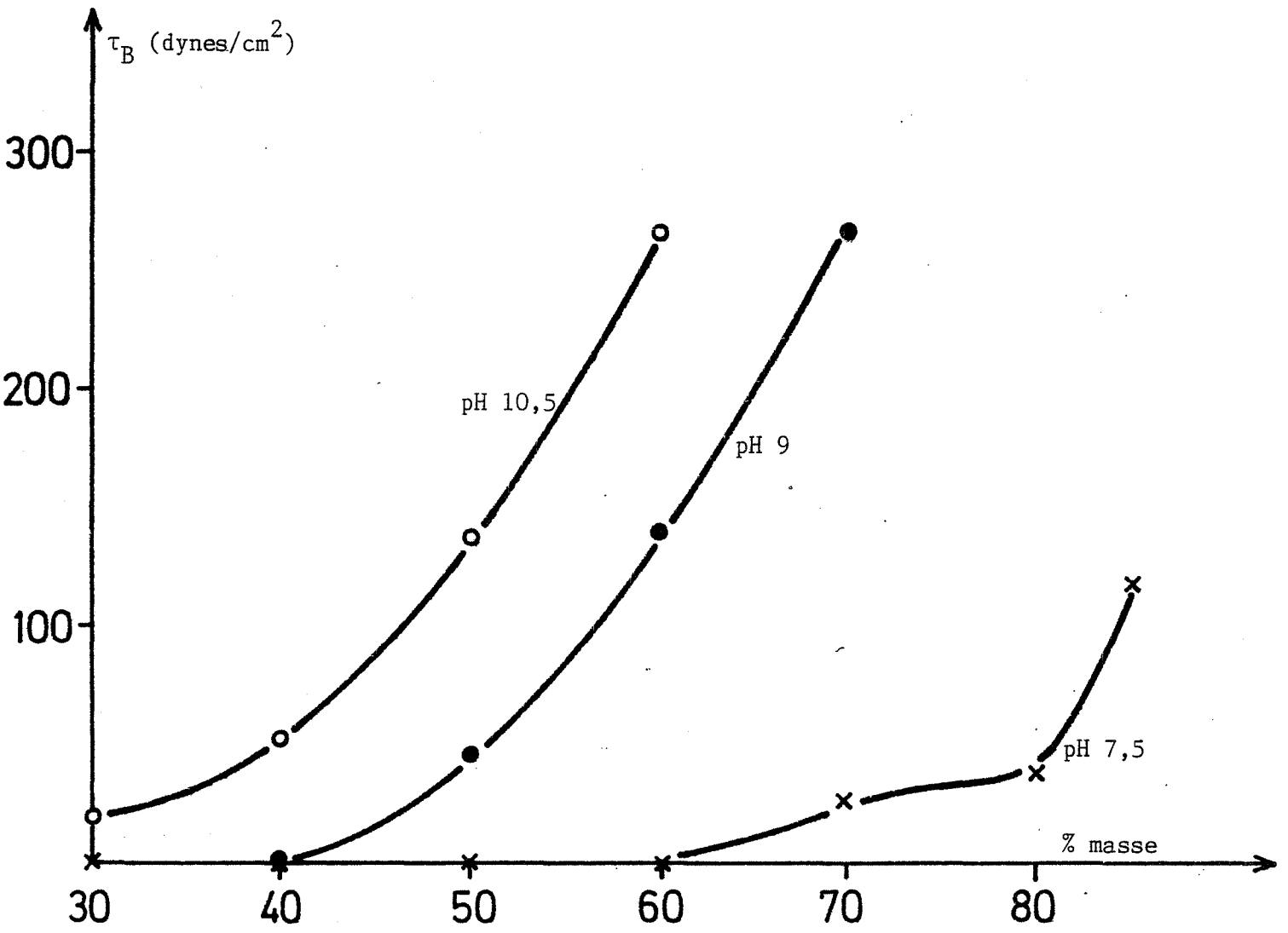


Figure III.53 Etude de la limite de fluidité

- la structure cristallographique des produits calcinés (III.66),
- la porosité (III.60),
- la température de cristallisation du produit amorphe et les températures de la transformation polymorphique (III.62).

Cependant, d'après la bibliographie le choix d'un pH paraît aléatoire et n'est jamais relié à un comportement de la phase liquide.

Après précipitation à 25°C et en se basant sur l'évolution du pH avec le rapport  $|\text{OH}^-| / |\text{Zr}^{4+}|$  (figure III.34), nous avons effectué différents prélèvements du gel à partir de pH 5 et ce jusqu'à pH 10,5.

Sur ces suspensions, nous avons mesuré le potentiel électrocinétique ( $\zeta$ ) des particules dont l'évolution avec le pH de fin de neutralisation est donnée sur la figure III.51. En accord avec l'échelle de stabilité d'une suspension colloïdale établie par RIDDICK, ces résultats nous ont guidé vers le choix de trois pH de fin de neutralisation :

- pour pH 7,5 , le potentiel  $\zeta$  de 26 mV correspond au seuil de dispersion,
- pour pH 9 , un potentiel électrocinétique de 2 mV en valeur absolue traduit un maximum d'agglomération,
- à pH 10,5 , le potentiel  $\zeta$  est de 9 mV en valeur absolue, ce qui correspond au seuil d'agglomération.

Compte tenu des résultats décrits dans les paragraphes précédents, les gels sont synthétisés à 25°C jusqu'à pH 7,5 ou 9 ou 10,5 et sont ensuite filtrés six fois sur verre fritté afin de stabiliser la teneur en ion  $\text{Cl}^-$ .

Avant de procéder au séchage par atomisation, nous avons concentré les gels tout en contrôlant la valeur du pH. D'après les évolutions des propriétés rhéologiques présentées sur les figures III.52 et III.53, les gels synthétisés à pH 7,5 ou 9 ou 10,5 sont respectivement concentrés à 60 %, 50 % ou 40 % en masse gélatineuse. Sur les thermogrammes A.T.D. (figures III.54 et III.55) des produits séchés, nous appréhendons déjà les influences du pH sur les multiples transformations du solide. Pour mieux les comprendre, nous avons calciné les produits à différentes températures (indiquées par une flèche sur les graphiques III.54 et III.55).

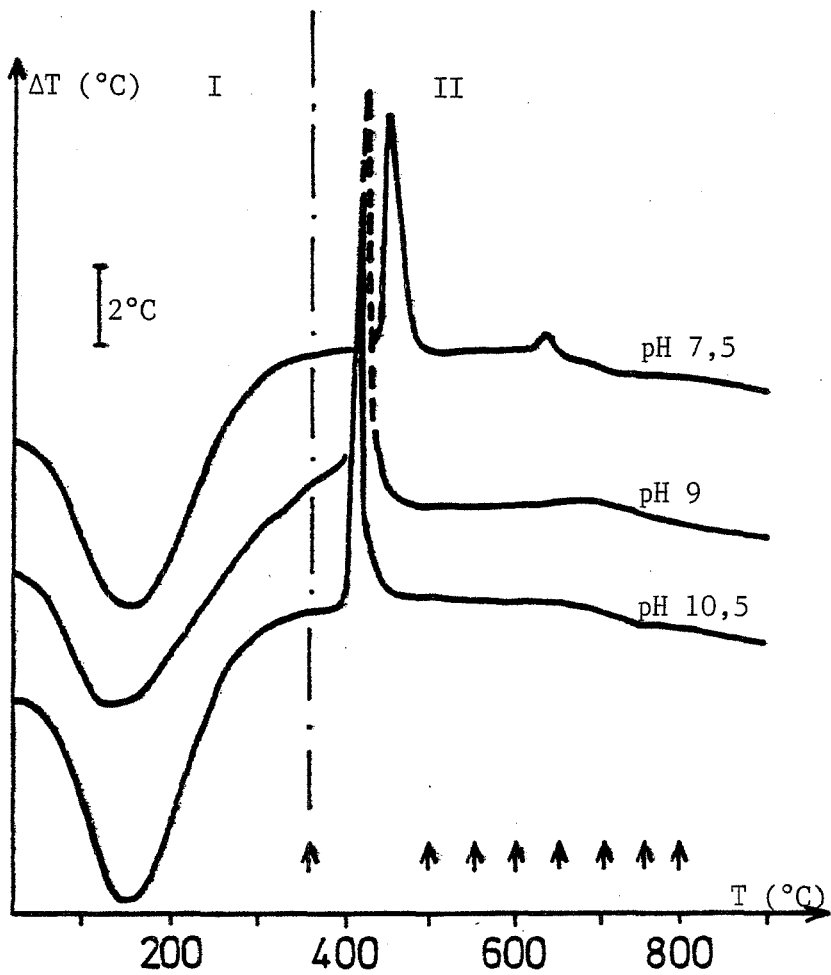


Figure III.54 Influence du pH sur les transformations thermiques de la zircone

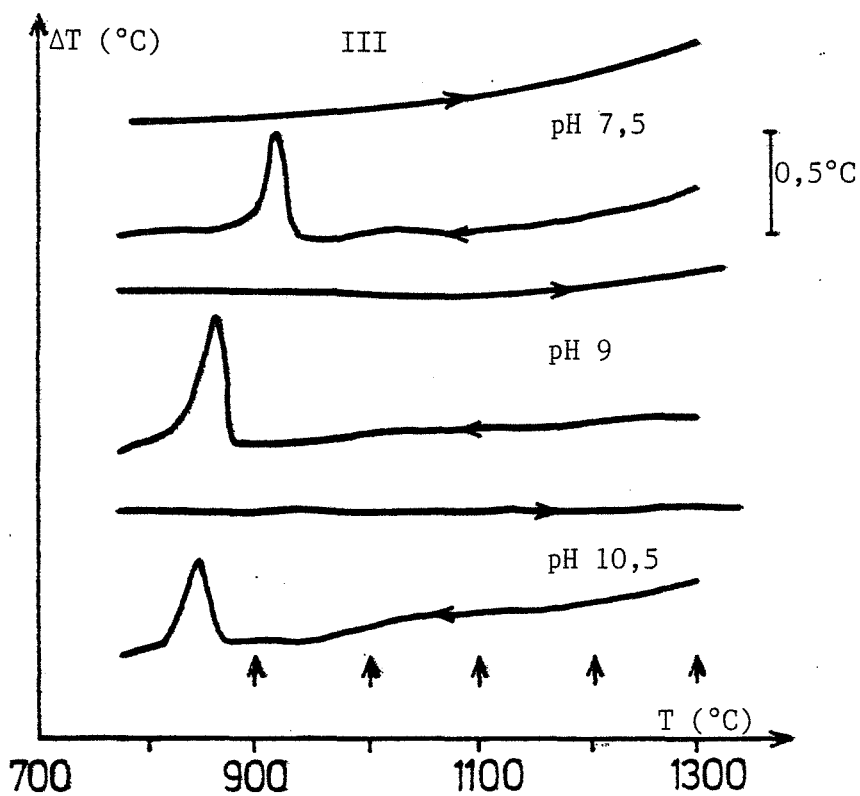


Figure III.55 Influence du pH sur la transformation polymorphique de la zircone

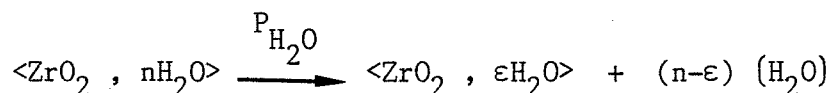
### III.3.6. Influence de la température de calcination

En raison des résultats obtenus par A.T.D. sur l'étude des effets thermiques associés aux transformations des oxydes de zirconium (III.62, III.64, III.67-III.70), nous avons divisé les thermogrammes en trois parties désignées respectivement I, II et III sur les figures III.54 et III.55.

Le premier pic endothermique observé entre l'ambiante et 350°C correspond à la déshydratation du produit. Sur les échantillons cuits à 300°C et 350°C pendant 30 minutes, 1 heure, 1 heure 30 et 2 heures nous avons mesuré la perte au feu. Pour les trois valeurs de pH étudiées, c'est le produit cuit à 350°C pendant 1 heure qui présente la perte de poids la plus grande ( $\approx 20\%$ ) sans qu'il y ait modification des transformations suivantes.

Nous signalons également qu'un second pic endothermique peut apparaître mais uniquement lorsque le gel présente une forte teneur en chlorure (figures III.41 et III.49). Ce pic situé entre 280°C et 400°C est attribué au départ du chlorure d'ammonium dont la température de sublimation est 340°C.

Le phénomène de déshydratation responsable du premier pic endothermique peut être décrit par la réaction.



et après cuisson à 350°C pendant 1 heure, nous obtenons un produit amorphe.

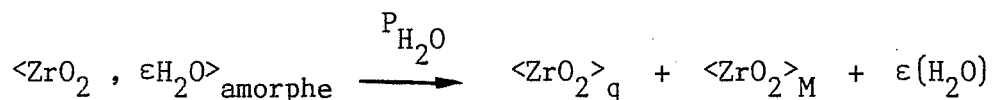
Dans la seconde partie des thermogrammes, nous remarquons différents phénomènes exothermiques.

Le premier est caractérisé par un pic très étroit situé entre 400°C et 450°C. Nous avons effectué une analyse de phase à 500°C par diffraction des rayons X à haute température ou à température ambiante sur des produits ayant subi une calcination à 500°C pendant 30 minutes (tableau III.6). D'après ces résultats, nous confirmons que le premier pic exothermique est attribué à la cristallisation de la zircone principalement sous sa forme quadratique, quelle que soit la valeur du pH.

	% q Diffraction X à haute température	% q Diffraction X à l'ambiante
pH 7,5	93,0	91,0
pH 9	98,5	95,5
pH 10,5	100	96,3

Tableau III.6 Analyse par diffraction des rayons X

Ce phénomène peut être décrit par la réaction



Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'un produit à forte teneur en  $\text{Cl}^-$  est cristallisé sous forme quadratique après cuisson à  $370^\circ\text{C}$  et ne présente pas de pic exothermique (figures III.41 et III.49).

Ces résultats sont en désaccord avec ceux de CRUCEAN et RAND (III.62) qui pour des valeurs de pH supérieures à 6 obtenaient à  $500^\circ\text{C}$  une prédominance de la zircone monoclinique.

Mise à part la décomposition thermique d'un oxyde de zirconium amorphe, le broyage de la zircone monoclinique, les réactions en phase vapeur et la décomposition d'alkoxydes permettent également d'obtenir la phase quadratique à basse température. Les phénomènes de stabilisation sont encore peu connus mais plusieurs auteurs ont émis les hypothèses suivantes :

- la stabilisation est due à la présence d'impuretés du type  $\text{OH}^-$  ou  $\text{SO}_4^{--}$  (III.71-III.73),
- il existe une similitude entre les structures de la phase amorphe et quadratique (III.64),
- la présence de défauts de structure et de contraintes joue un rôle important (III.74),
- une faible taille des cristallites est responsable de la stabilité de la phase quadratique à température ambiante (III.62, III.75-III.79).

Nous nous permettons d'émettre quelques réserves sur les résultats obtenus dans la littérature, compte tenu des imprécisions intervenant lors de la synthèse des gels et des méthodes utilisées pour la mesure de la taille des cristallites.

Puisque nous disposons d'un procédé de synthèse des gels reproductible et d'une méthode permettant de calculer la taille des cristallites par élargissement des raies de diffraction des rayons X, diverses études peuvent être envisagées :

- mesure des tailles de cristallites,



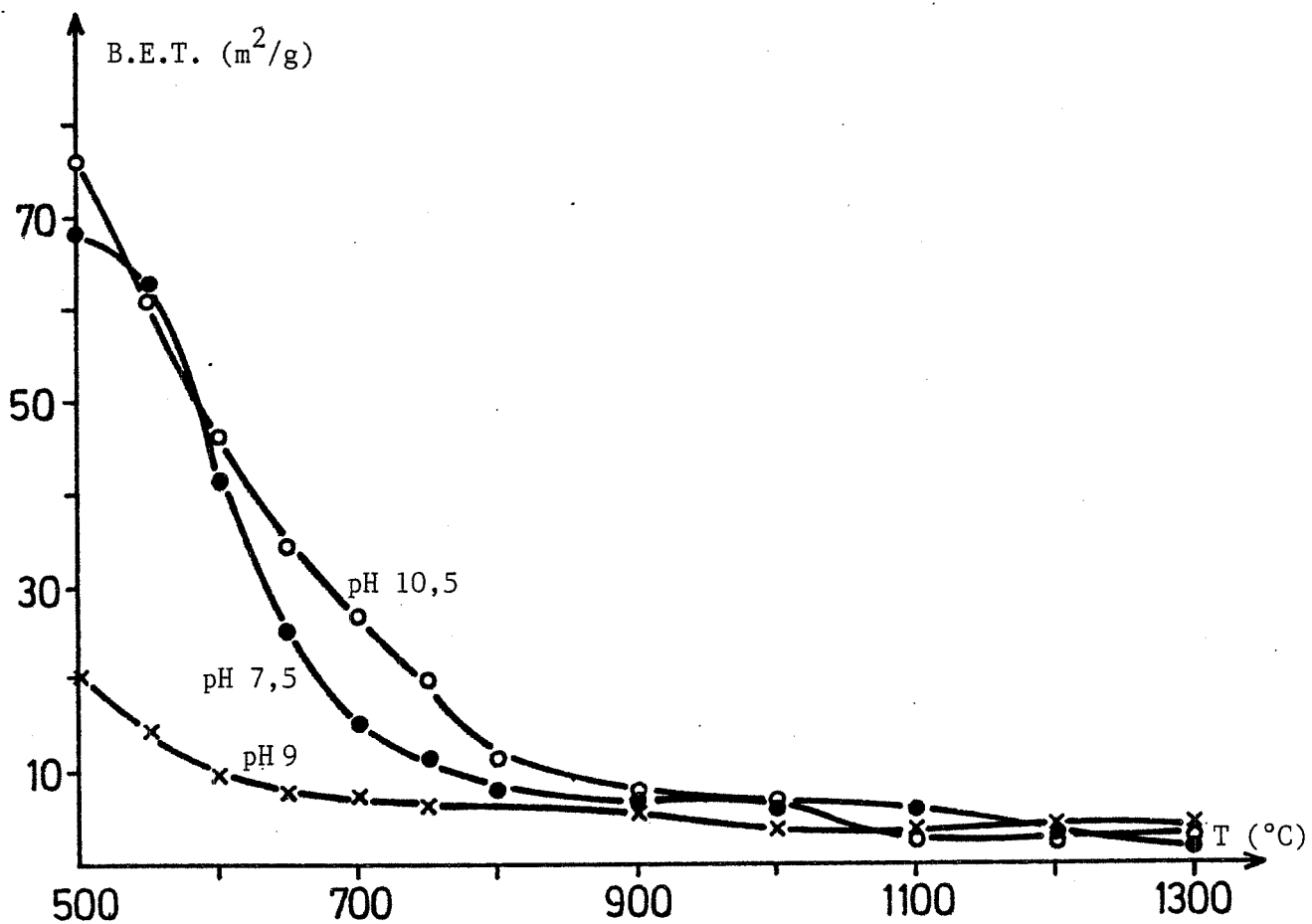


Figure III.56 Evolution de la surface B.E.T. avec la calcination

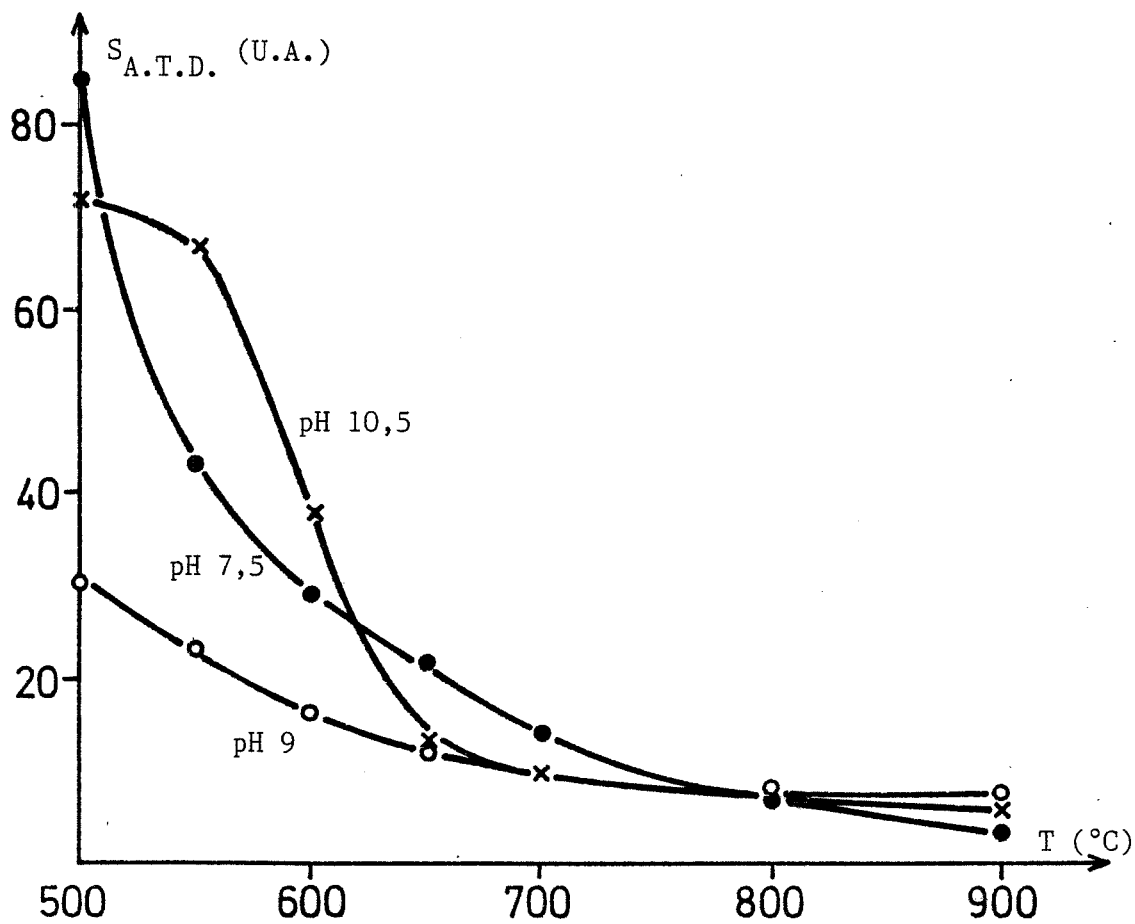


Figure III.57 Modification du dôme observé en A.T.D.

- évaluation des microdistorsions,
- cinétique et mécanisme de formation de transformation de la phase quadratique à basse température.

Ces résultats sont nécessaires pour compléter la compréhension théorique du premier pic exothermique.

Sur les trois produits, l'analyse thermique différentielle révèle la présence entre 550°C et 750°C, d'un dôme avec pour le pH 7,5 un petit "crochet" exothermique vers 600°C. Seul LIVAGE (III.64) a observé un tel pic et il l'attribue à la reprise en oxygène d'une zircone non-stoechiométrique ( $ZrO_{1,96}$ ) de couleur noire.

Nous avons rejeté cette hypothèse car la nature du gaz de balayage (oxygène, argon, air) utilisé n'influence pas l'allure des thermogrammes A.T.D. et de plus, nous n'avons pas observé de changement de couleur.

Comme la transformation quadratique-monoclinique se traduit par un pic exothermique lors de la transformation polymorphique, nous avons pensé que la phase quadratique formée initialement à basse température pouvait se transformer en phase monoclinique. Cette transformation serait alors responsable du pic exothermique en A.T.D.

Afin d'interpréter ce phénomène nous avons d'une part utilisé la diffraction des rayons X à haute température et suivi l'évolution du pourcentage de phase quadratique dans ce domaine de température.

Dans les trois cas, entre 550°C et 900°C, la variation du pourcentage de phase monoclinique formée n'est pas suffisamment importante (6 %) pour expliquer cet effet exothermique.

D'autre part, nous avons effectué des calcinations à différentes températures pendant 30 minutes et nous avons caractérisé les oxydes par l'A.T.D. et par mesure de la surface spécifique B.E.T.

Dans les trois cas, la diminution de la surface spécifique (figure III.56) avec la température de calcination est assez voisine de la décroissance

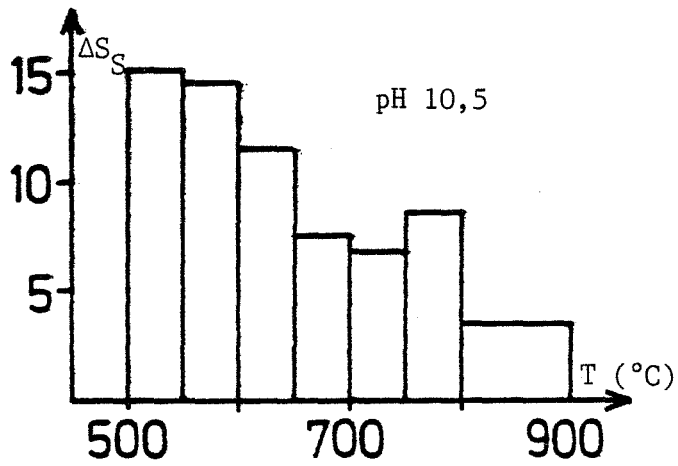
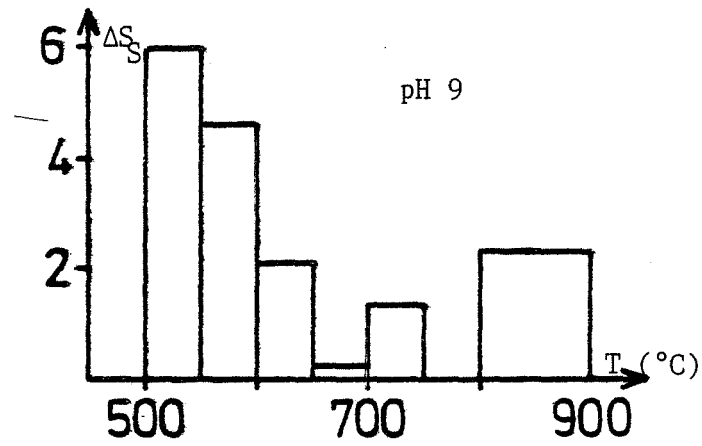
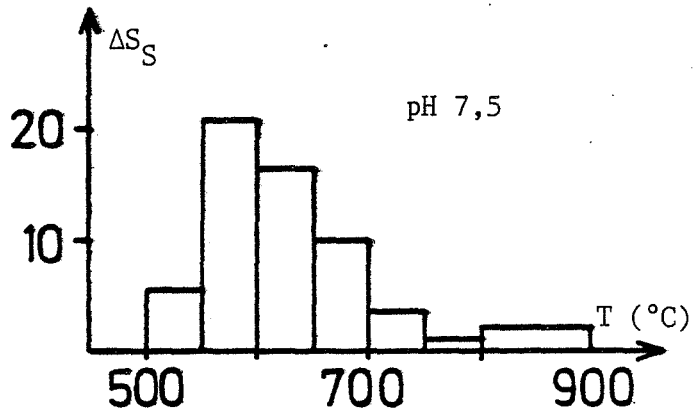


Figure III.58

Représentation des écarts de la surface spécifique

des surfaces des dômes A.T.D. observés sur les produits calcinés à différentes températures (figure III.57). Il semble donc que le dôme exothermique situé entre 550°C et 750°C soit associé à la diminution de la surface spécifique lors de la calcination.

Par contre, nous n'observons pas pour le pH 7,5 une variation plus importante de la surface B.E.T. dans les intervalles respectifs de température (figure III.58). Aucune indication ne nous permet de commenter pour le pH 7,5 le "crochet" exothermique à 600°C.

Dans un premier temps, nous avons supposé qu'un composé résiduel tel que  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  était présent dans les zircons et se cristallisait à cette température. Les thermogrammes A.T.D. obtenus sur des oxychlorures de zirconium hydratés purs (RIEDEL et MERCK) et mélangés à nos oxydes ont infirmé cette hypothèse puisqu'ils se transforment en zircone aux environs de 500°C.

Il existe donc bien une particularité qui différencie les zircons obtenues après précipitation du gel à pH 7,5, particularité confirmée par microscopie électronique à balayage.

Après atomisation, les trois produits ont la même morphologie caractérisée par des agglomérats de 2 à 10  $\mu m$  où des grains ne dépassant pas 0,5  $\mu m$  sont fortement soudés (figure III.59).

Pour les produits obtenus aux pH 9 et 10,5 après cuisson à 550°C, 600°C et 650°C les morphologies n'évoluent pas (figure III.60) alors que le produit obtenu à pH 7,5 présente des configurations différentes selon les températures de cuisson :

- après cuisson à 550°C, certains agglomérats commencent à se fragmenter (figure III.61),
- pour 600°C, la fragmentation se poursuit et il y a apparition de certaines zones d'hétérogénéité (pas d'agglomérat sur la figure III.62),
- à 650°C, nous sommes en présence d'un matériau constitué par des zones où les agglomérats n'ont pratiquement pas été déformés et des zones où l'hétérogénéité se confirme (figure III.63) sous l'aspect de grains accolés formant des cylindres et des plaquettes.

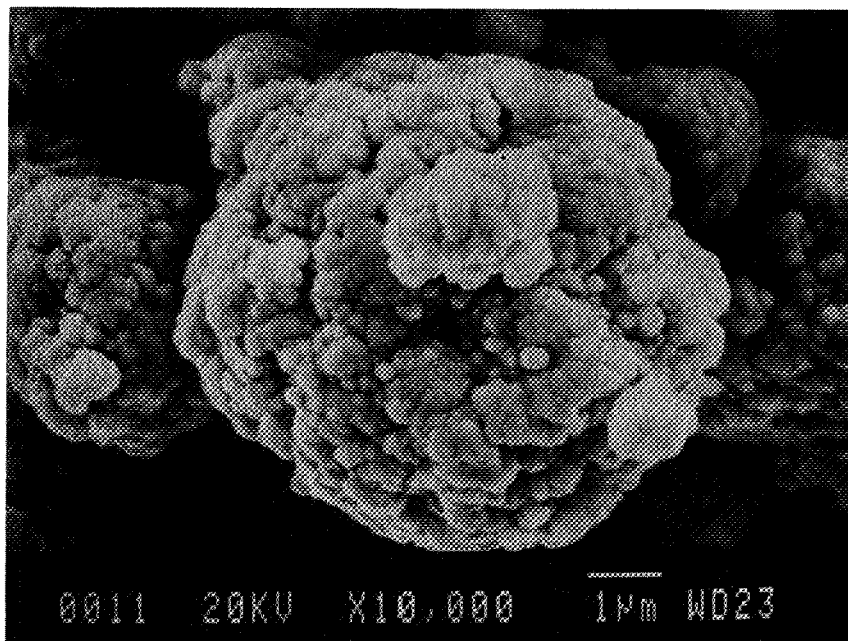
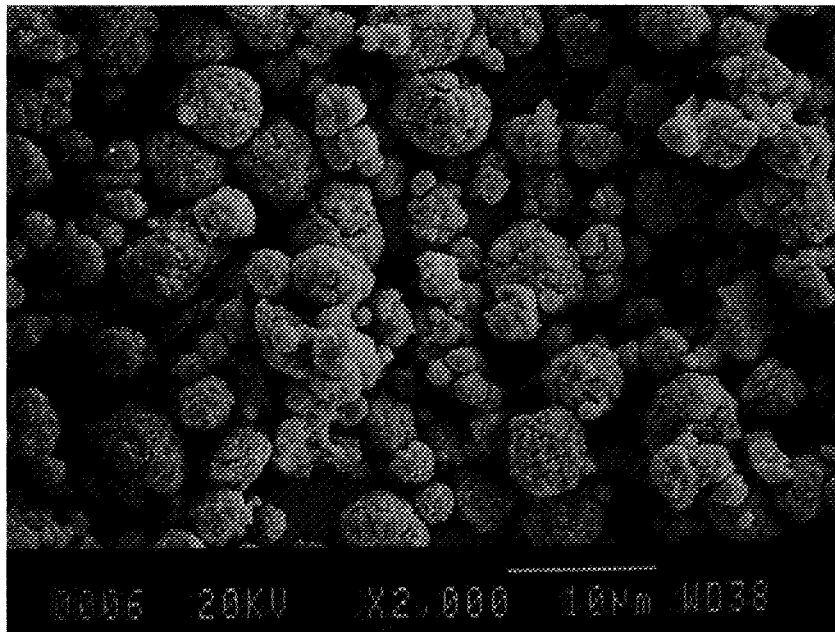


Figure III.59 Morphologie des trois produits après atomisation

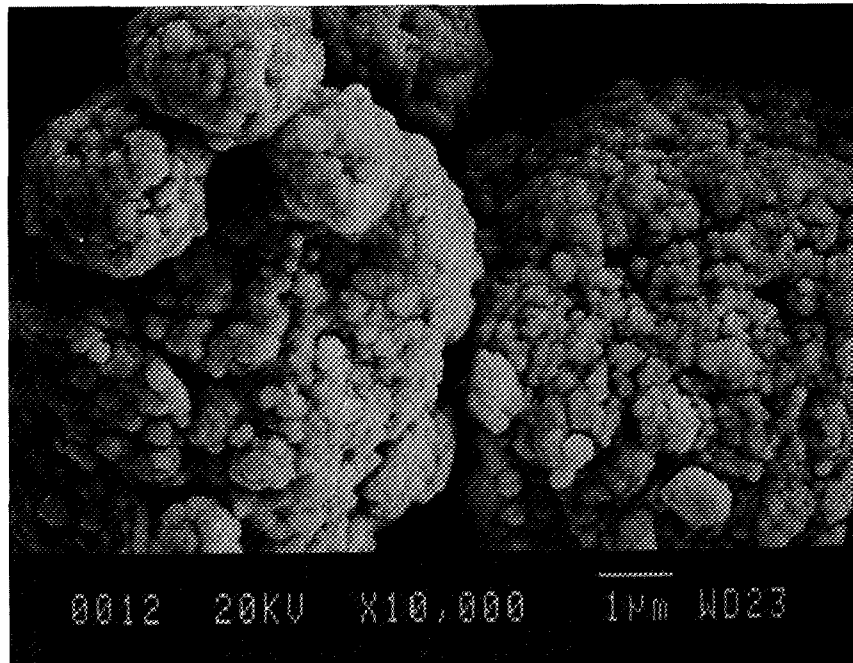


Figure III.60 Morphologie des deux produits (pH 9 et 10,5)  
après cuisson à 550°C, 600°C ou 650°C



Figure III.61 Morphologie du produit (pH 7,5)  
après cuisson à 550°C

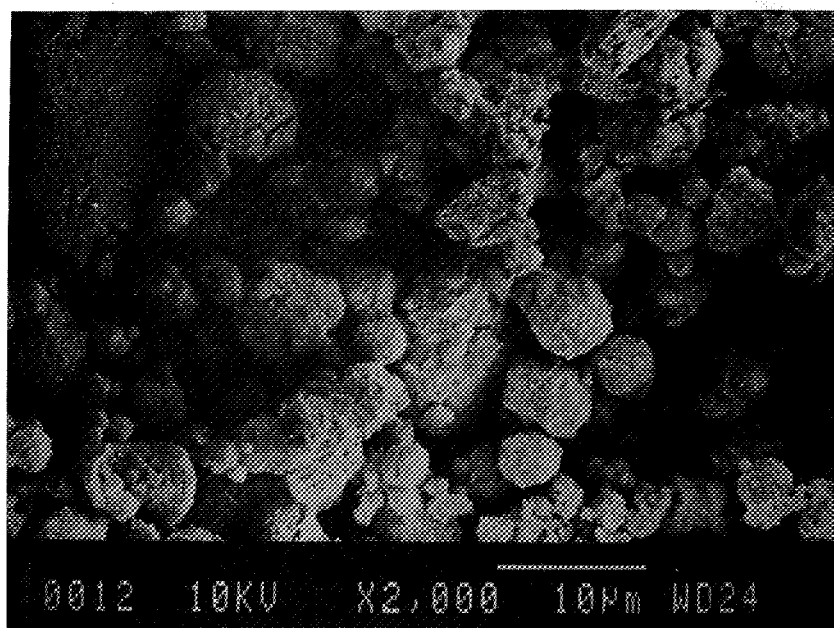


Figure III.62 Morphologie du produit (pH 7,5)  
après cuisson à 600°C

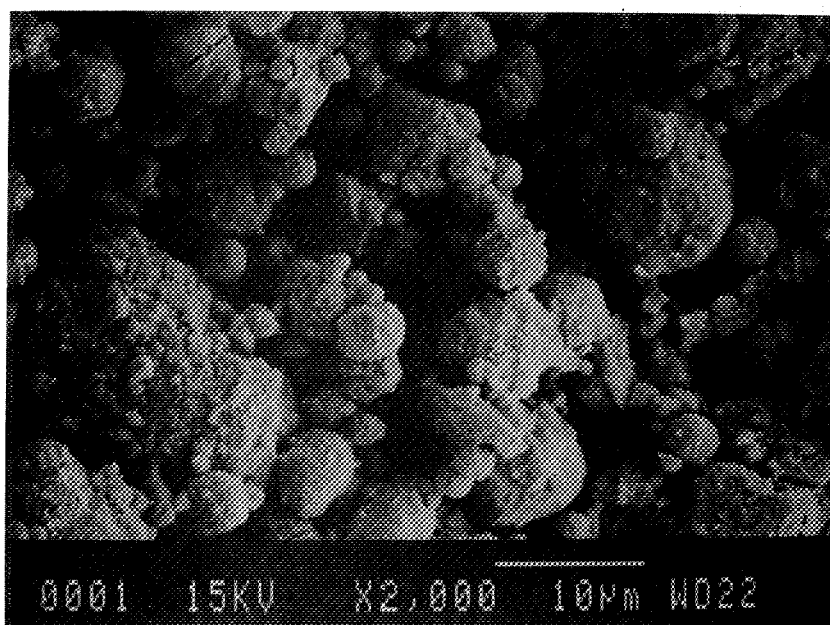


Figure III.63 Morphologie du produit (pH 7,5)  
après cuisson à 650°C

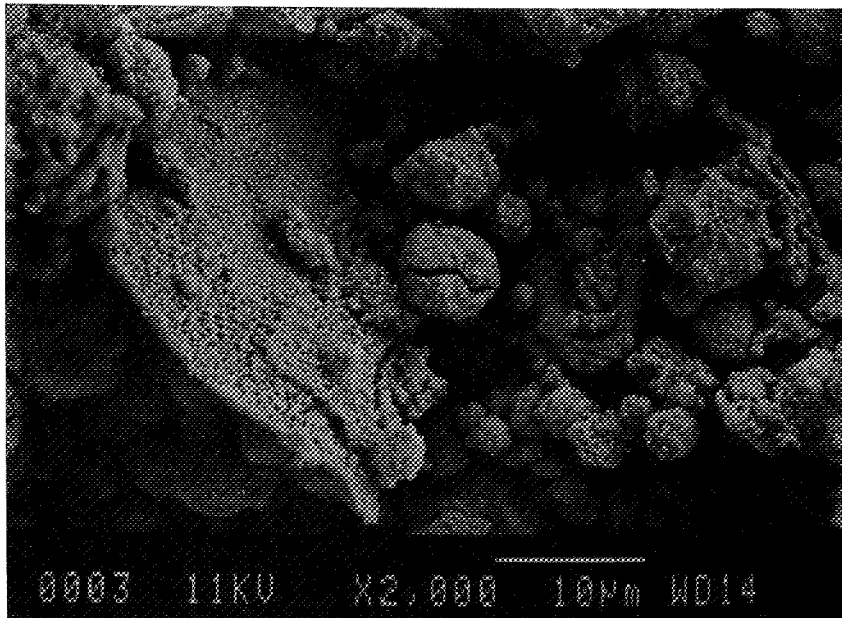
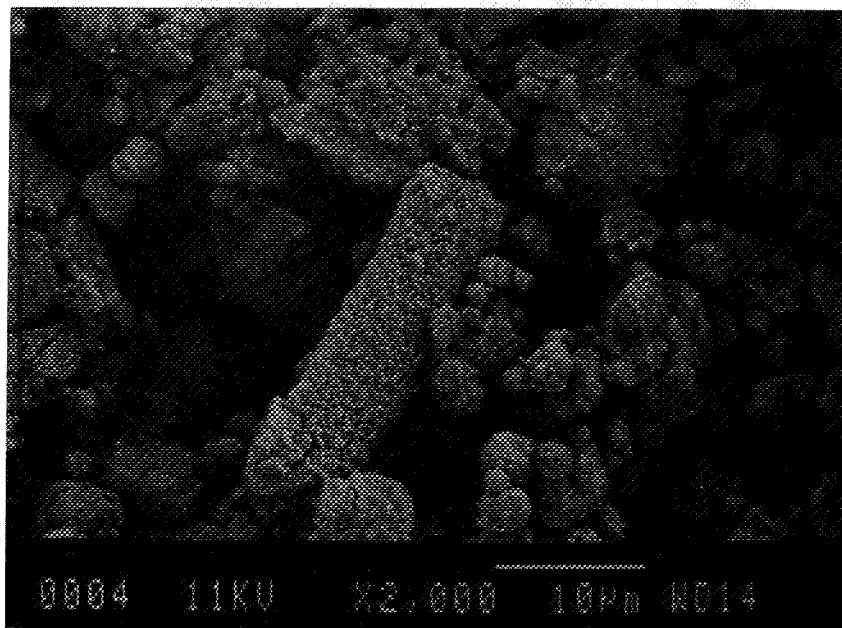


Figure III.63 Morphologie du produit (pH 7,5) après cuisson à 650°C



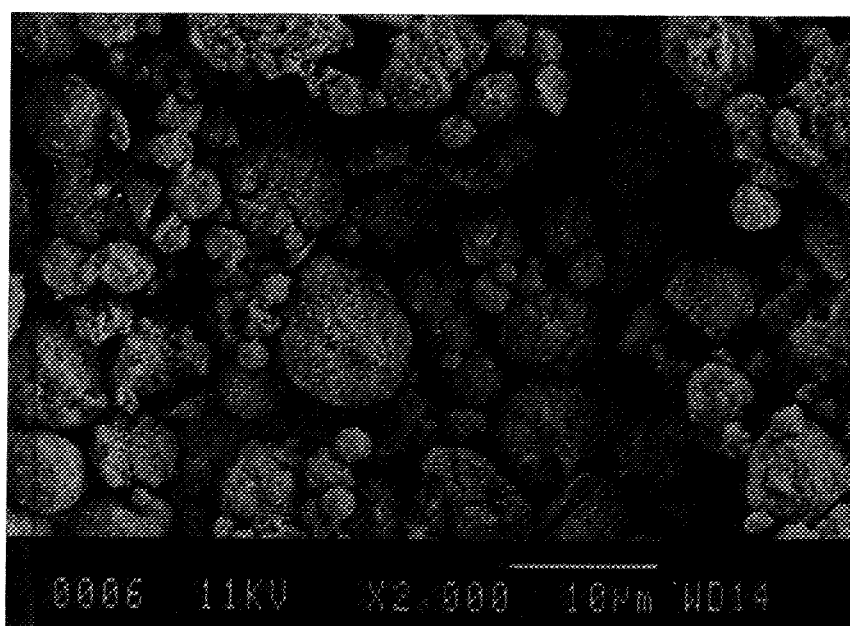


Figure III.64 Morphologie des trois produits pour les températures supérieures à 700°C

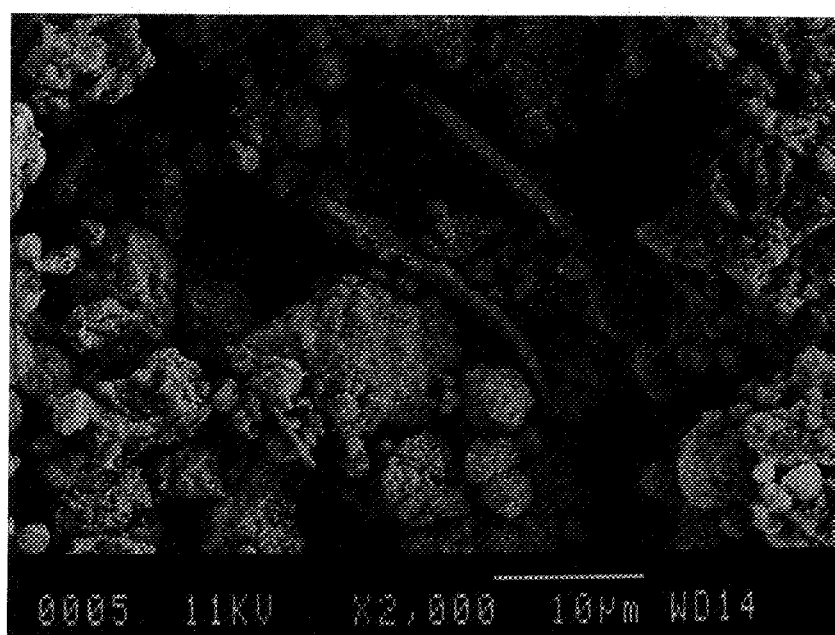


Figure III.65 Anomalies observées pour le produit (pH 7,5) avec les températures supérieures à 700°C

Pour les températures de cuisson supérieures (de 700°C à 900°C), les trois produits ont sensiblement la même morphologie (figure III.64) avec pour le pH 7,5 la présence de certaines "anomalies" résiduelles (figure III.65).

A l'issue de cette étude, il nous semble donc que pour un type de séchage donné et pour une teneur en  $\text{Cl}^-$  avoisinant 2,5 % les oxydes subissent une modification de morphologie se traduisant par un pic exothermique vers 600°C. Des confirmations sont apportées par le gel, précipité à pH 9 lavé trois fois puis atomisé, qui présente, lui aussi, ce pic exothermique peu avant 700°C (figure III.49) tout comme le produit obtenu à pH 9 (3, 4, 5 ou 6 lavages) étuvé puis broyé (figure III.41).

Pour terminer l'analyse des transformations thermiques visualisées par A.T.D., nous abordons la troisième et dernière partie des thermogrammes (figure III.55).

Lors de la montée en température, nous n'observons pas de pic endothermique. Par diffraction des rayons X à chaud (figure III.66), nous constatons qu'il y a seulement pour le produit de pH 7,5 un maximum de 30 % de zircon monoclinique. Avec un pourcentage aussi faible, le passage en phase quadratique ne peut être mis en évidence par analyse thermique différentielle. Signalons qu'après un cycle, le comportement devient alors tout à fait "classique". La température du pic de transformation quadratique - monoclinique est sans doute influencée par les paramètres tels que la taille des grains et les défauts qui sont modifiés avec le pH de fin de neutralisation.

Pour terminer cette étude, nous avons caractérisé par diffraction des rayons X à température ambiante et par thermoluminescence les trois produits (pH 7,5 ; pH 9 ; pH 10,5) calcinés aux diverses températures.

Comme le montre la figure III.67, la phase quadratique prédominante après cuisson à 500°C se transforme progressivement lors de la calcination et après 800°C, seule la phase monoclinique existe.

La stabilisation de la phase quadratique basse température et son évolution lors de la calcination sont peut-être reliées à divers phénomènes déjà décrits précédemment. Nous pensons que la thermoluminescence peut apporter des compléments d'information.

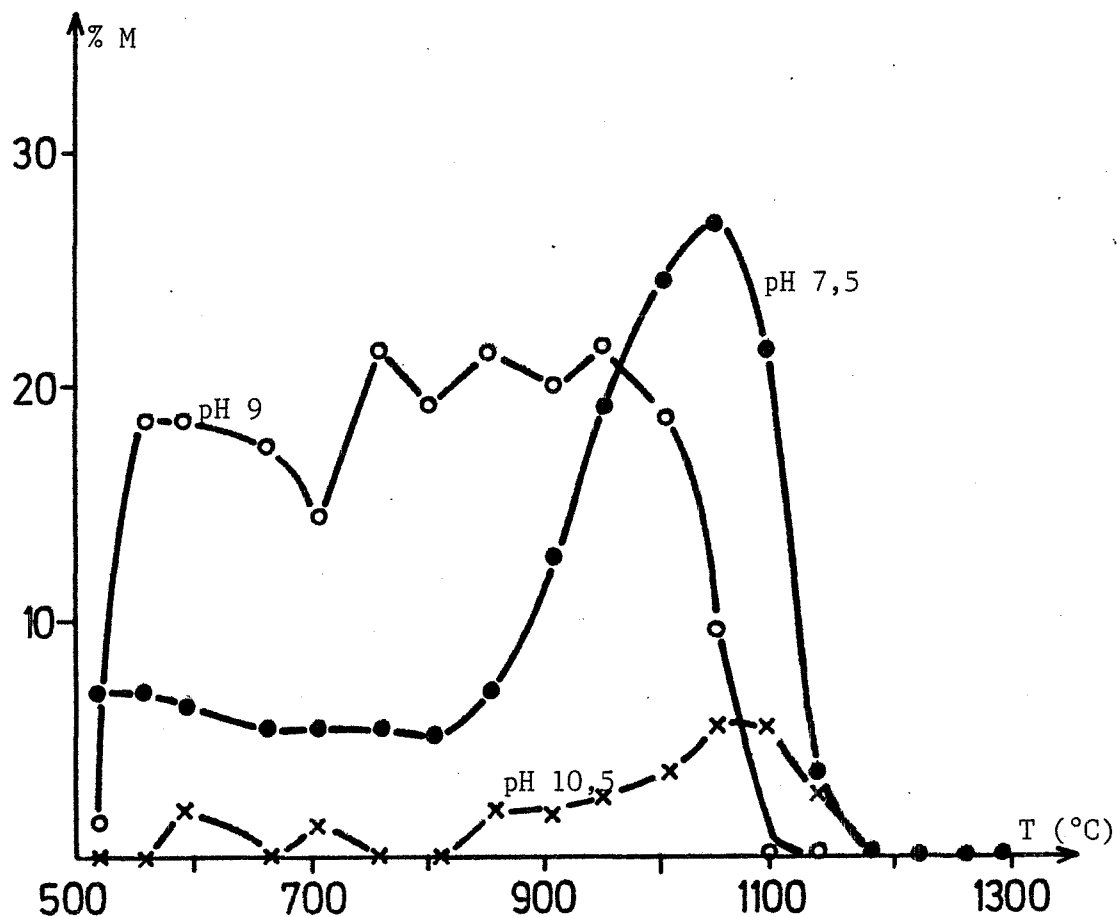


Figure III.66 Diffraction des rayons X haute température

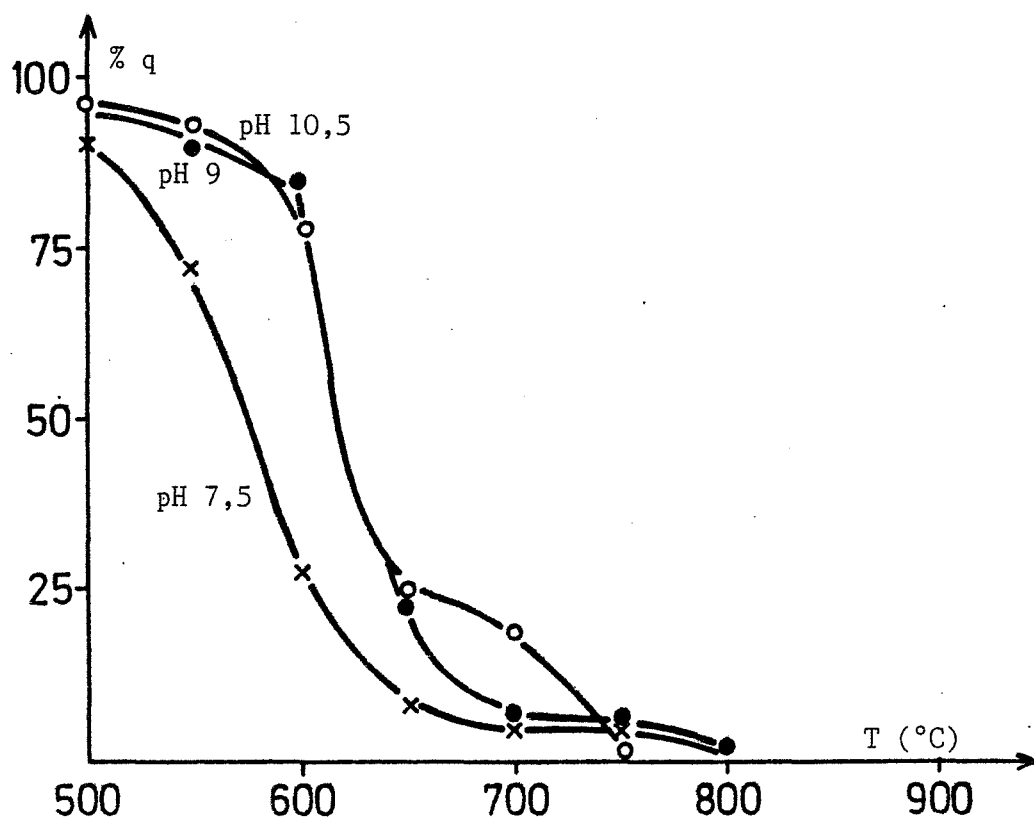


Figure III.67 Evolution de la phase quadratique avec la calcination

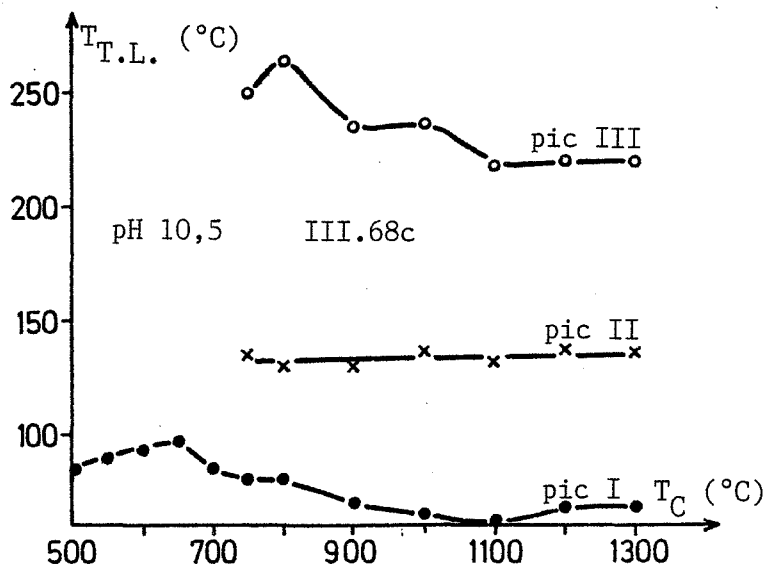
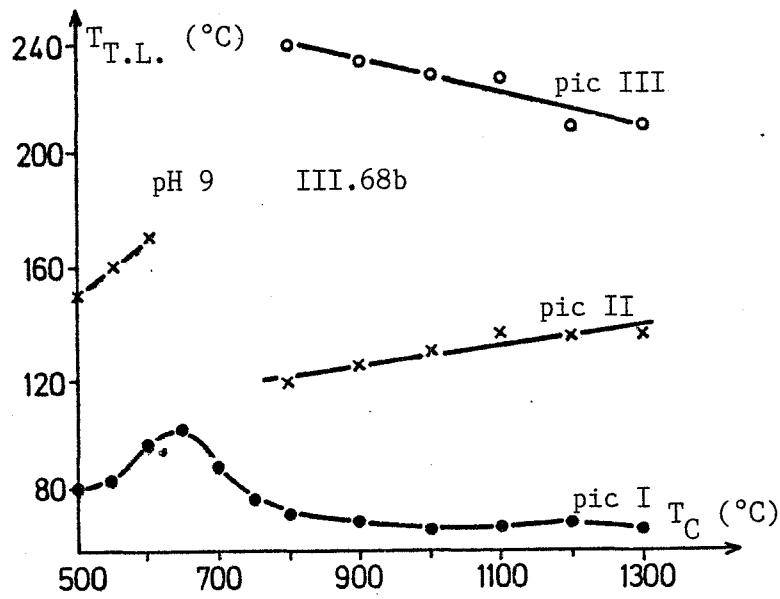
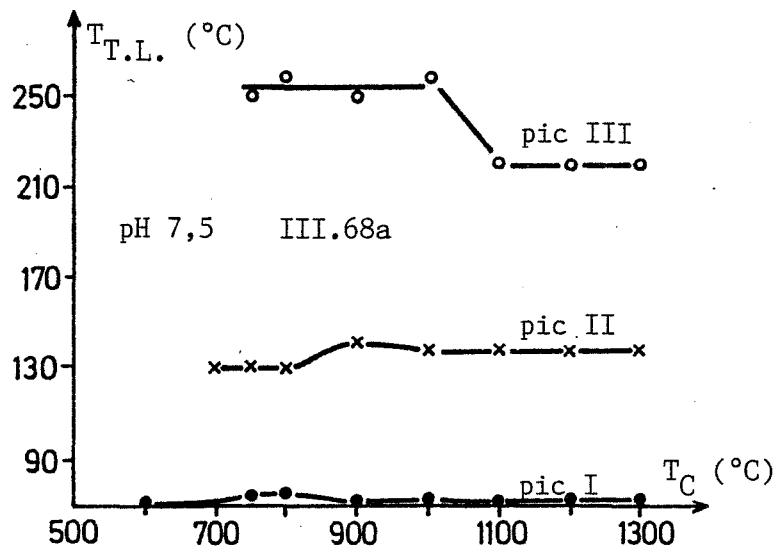


Figure III.68 Evolution de la température des maxima observés en T.L.

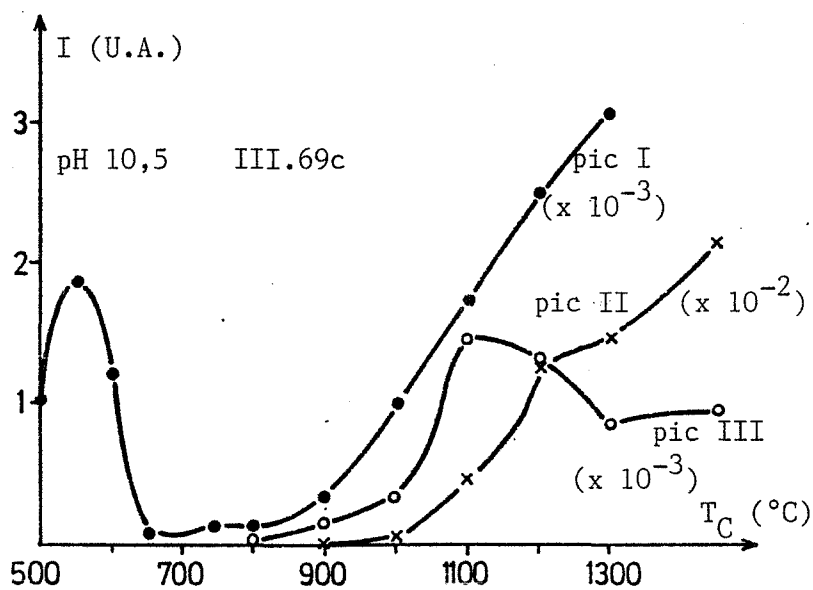
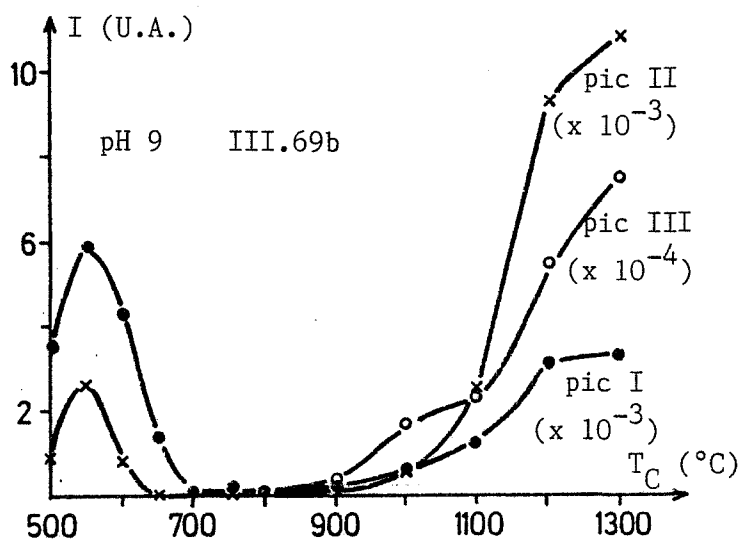
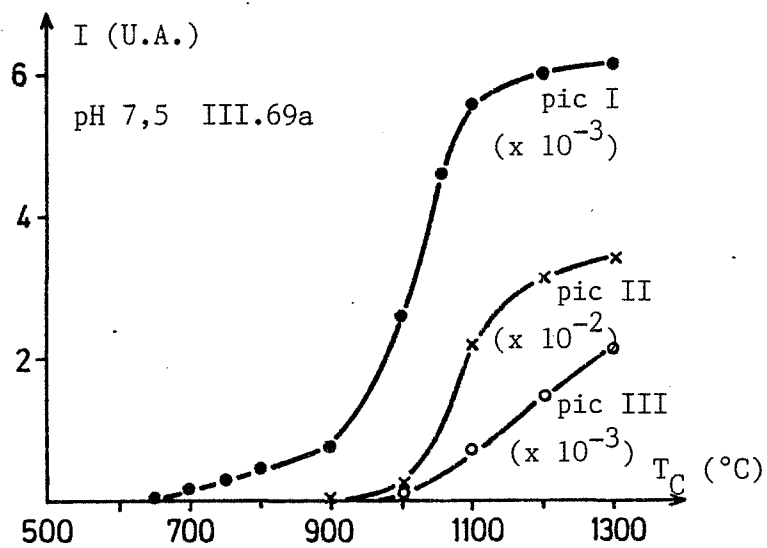


Figure III.69 Evolution des intensités surfaciques des différents pics de T.L.

Pour le produit de pH 7,5 et aux sensibilités utilisées, le signal de thermoluminescence ne présente qu'un pic à  $T_1 = 71^\circ\text{C}$  après cuisson à  $650^\circ\text{C}$ . Avec l'augmentation de la température de calcination, de nouveaux pics apparaissent approximativement à  $T_2 = 130^\circ\text{C}$  et  $T_3 = 250^\circ\text{C}$ . Comme le montrent les figures III.68a et III.69a, pour le produit de pH 7,5 avec l'augmentation de la température de calcination, les maxima de température n'évoluent pratiquement pas. Notons cependant une faible discontinuité entre  $1000$  et  $1100^\circ\text{C}$  pour le pic III. De plus, les intensités surfaciques des trois pics augmentent avec la température de calcination.

Pour le produit de pH 9, les évolutions de ces deux grandeurs sont quelque peu différentes. Après cuisson à  $500^\circ\text{C}$ , les thermogrammes révèlent deux pics de thermoluminescence situés à  $T_1 = 82^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 150^\circ\text{C}$ . Lorsque la température de calcination augmente (figure III.68b), la température du maximum du second pic croît et pour une cuisson à  $600^\circ\text{C}$ , nous observons une discontinuité jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . De plus, la température du pic situé à  $82^\circ\text{C}$  augmente avec la température de calcination et passe par un maximum pour  $650^\circ\text{C}$  et se stabilise pour une cuisson à  $800^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, apparaît un troisième pic de thermoluminescence  $T_3 = 240^\circ\text{C}$  qui évolue régulièrement. De l'examen de cette évolution, il semble peu probable que le pic II soit associé au même défaut avant  $600^\circ\text{C}$  et au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ . Il serait plus correct de les désigner par II et II', cependant pour des questions d'homogénéité nous conservons la même notation pour ces pics. Cette remarque est valable pour le pic I.

Sur la figure III.69b, nous constatons que les intensités surfaciques des pics I et II passent par un maximum pour  $550^\circ\text{C}$  et qu'à partir de  $800^\circ\text{C}$ , elles augmentent, tout comme celle du pic III.

Pour le produit de pH 10,5 un comportement similaire des températures des maxima et des intensités des signaux de T.L. est présenté sur les figures III.68c et III.69c.

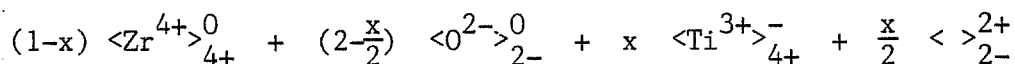
D'après une étude réalisée sur la thermoluminescence basse température des oxydes de zirconium (III.34), nous pensons pouvoir donner un début d'interprétation de ces résultats expérimentaux sur les différentes évolutions observées.



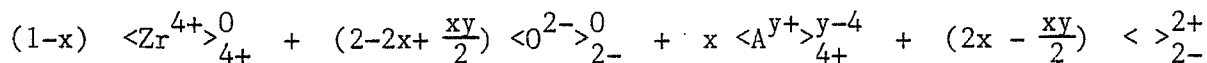
IACCONI suggère que les centres de piégeage sont en relation avec les liaisons Zr-O qui diffèrent selon la forme cristallographique de la zircon. Pour confirmer cette hypothèse sur les pics observés en thermoluminescence haute température, des calculs de profondeurs de pièges sont nécessaires.

Pour expliquer les centres luminogènes, différentes hypothèses ont été émises et notamment par IACCONI qui propose la substitution d'un ion  $Zr^{4+}$  par un  $Ti^{3+}$  avec apparition d'une lacune d'oxygène et lors de l'irradiation création de paires électrons-trous qui sont captés par leurs pièges respectifs.

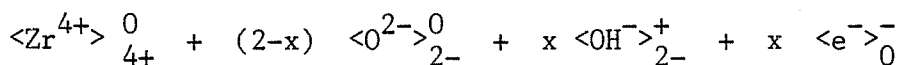
Selon la notation de BESSON, nous pouvons écrire le cristal de  $ZrO_2$  sous la forme



Nous pensons que dans notre cas, cette hypothèse du titane ne suffit pas. En effet, des lacunes d'oxygène peuvent apparaître après substitution d'éléments  $A^{y+}$  de valence y inférieure à + 4.



La synthèse de la zirconne ayant été réalisée en phase aqueuse, il est possible que des groupements  $OH^-$  soient insérés dans des sites normalement occupés par des oxygènes.



Ainsi, aux sensibilités utilisées et pour des températures de calcination comprises entre 500 et 700°C, le passage par un maximum des intensités du signal de T.L. pour les pics I et II pourrait s'expliquer par la présence de groupes hydroxyles.

Lorsque la température de calcination augmente, ce nombre de groupements diminue et entraîne la formation de vapeur d'eau







Cette déshydroxylation s'accompagne de l'apparition de lacunes d'oxygène et la création de ces centres serait responsable de l'augmentation du signal de thermoluminescence après 800°C.

Signalons que l'ensemble des phénomènes qui provoquent l'apparition de lacunes d'oxygène peuvent évidemment être superposés. Afin d'étayer toutes ces hypothèses et de compléter la connaissance théorique des mécanismes qui régissent la thermoluminescence de l'oxyde de zirconium, il serait nécessaire de compléter cette étude par des expériences de thermodésorption et des mesures spectrales d'émission ou d'absorption.



\*  
\*   \*   \*

Au cours de cette étude, nous avons montré les difficultés auxquelles sont confrontés les chimistes lors de la préparation d'une poudre.

En effet, la mise au point d'un processus de synthèse est liée à un nombre important d'étapes. Ainsi, dans notre cas les différentes étapes sont :

- la mise en solution des précurseurs,
- la précipitation,
- l'élimination des sous-produits de la synthèse,
- le séchage,
- la calcination.

De plus, tout au long de ce procédé apparaît un nombre considérable de paramètres de synthèse qui sont interdépendants.

Nous concevons donc tout naturellement les difficultés rencontrées lors d'une mise au point d'un procédé et d'un appareillage de synthèse.

Après une étude du potentiel Zéta des particules en suspension et pour des raisons liées à l'appareillage, nous avons adopté une température de synthèse de 25°C ainsi que trois valeurs de pH de fin de neutralisation : 7,5 ; 9 ; 10,5.

Le lavage est indispensable pour éliminer les impuretés contenues dans le gel. Quel que soit le pH de fin de neutralisation, après six filtrations sur verre fritté, la teneur en  $\text{Cl}^-$  n'évolue plus.

Les gels étant des composés très riches en eau, il est nécessaire de les sécher. Après un séchage à l'étuve, les produits doivent être broyés et nous perdons alors une partie des avantages acquis lors du passage par la phase liquide. Dès lors, nous avons préféré le séchage par atomisation ce qui nécessite une étude des propriétés rhéologiques. Après ce traitement nous pensons



que les propriétés morphologiques sont déjà fixées et vont par la suite influencer toutes les transformations du solide.

Celles-ci sont caractérisées à l'aide de diverses techniques. La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'état cristallin et le déroulement de la transformation polymorphique de la zirconne. La microscopie électronique à balayage, les mesures de surfaces B.E.T. et l'A.T.D. permettent de souligner pour un pH déterminé plusieurs modifications morphologiques.

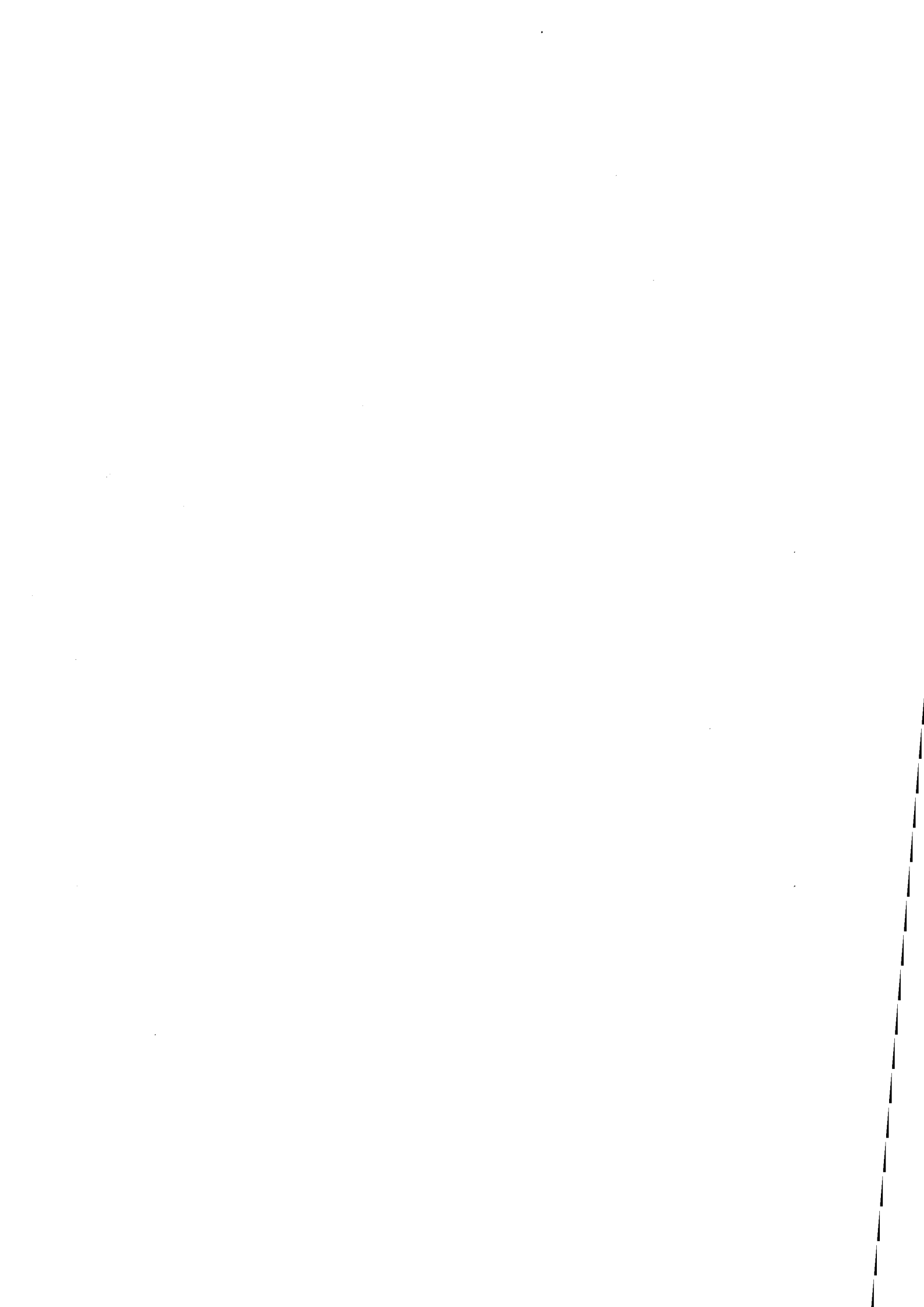
Enfin, la thermoluminescence met en évidence plusieurs types de défauts que nous pensons être liés à la présence de groupements hydroxyles et de lacunes d'oxygène.

L'ensemble de cette étude nous a donc permis de caractériser les propriétés physicochimiques des oxydes de zirconium synthétisés par précipitation de gel. Nous avons dès lors suffisamment d'informations pour pouvoir étendre cette synthèse à la coprécipitation du dispersoïde alumine-zirconne.



## ***CHAPITRE 4***





## Chapitre IV

### DISPERSOIDE ALUMINE-ZIRCONE

#### IV.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre III, les céramiques constituent une classe de matériaux dont les propriétés (résistance à l'attaque chimique et à la chaleur, dureté, résistance à l'usure) sont liées à la solidité des liaisons hybrides au niveau atomique.

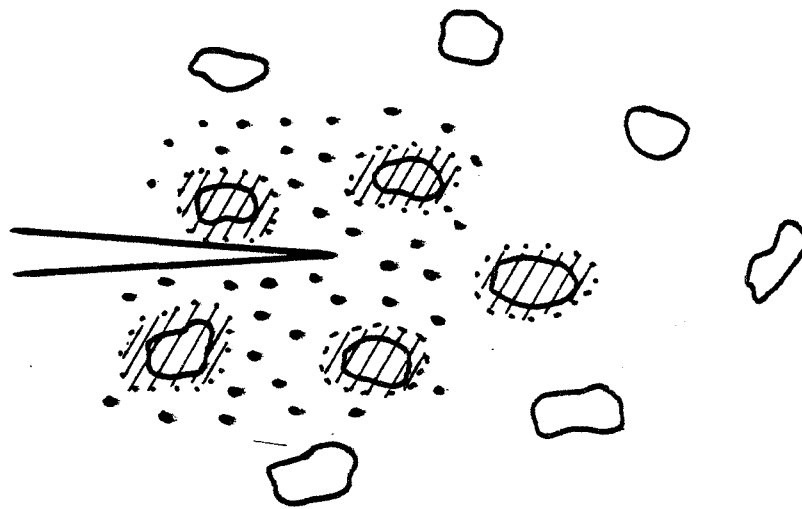
En contrepartie, cette rigidité empêche le glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ainsi, une céramique sous contrainte ne se déforme pas jusqu'à un certain seuil au-delà duquel les liaisons se rompent brutalement. Ce comportement est caractéristique d'un matériau fragile.

La fragilité se manifeste de diverses manières. Les céramiques ne sont pas déformables plastiquement puisque l'allongement à la rupture est très faible ( $\leq 0,1 \%$ ). Une autre manifestation de la fragilité des céramiques est leur médiocre ténacité. La rupture se produit dans le domaine des déformations élastiques par la propagation dite "catastrophique" de fissures préexistantes, lorsque la contrainte mécanique dépasse un seuil critique.

Ce seuil est donné par l'équation de GRIFFITH (IV.1)

$$\sigma_F = Y \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}}$$

avec  $\sigma_F$  : résistance à la flexion,  
Y : facteur géométrique,  
a : taille du défaut critique,  
 $K_{IC}$  : facteur critique d'intensité de contrainte.






-  particules de zircone quadratique
-  particules transformées (monoclinique)
-  champ de contraintes en front de fissure

Figure IV.1 Mécanisme de renforcement par transformation de phase

Parmi les conséquences de la fragilité, notons que les pièces céramiques doivent être conçues avec une grande précision et parfaitement montées car elles ne tolèrent aucune flexion résultant de l'imprécision de l'ajustement. De plus, un objet céramique résiste mieux à des contraintes de compression qu'à des forces de traction ou des efforts de cisaillement qui tendent à séparer les lèvres des fissures et donc à les élargir.

Dans le but de stopper ces fissures ouvertes, une approche visant à augmenter la ténacité des céramiques, consiste à élaborer des matériaux composites avec une dispersion homogène de fines particules de zircone (IV.2) dans une matrice (alumine par exemple). La dispersion de particules de  $ZrO_2$  dans une matrice céramique augmente considérablement l'énergie de fissuration de cette matrice. Plusieurs mécanismes (IV.3, IV.4) ont été proposés :

- renforcement par transformation de phase,
- renforcement par microfissuration.

Tous ces mécanismes sont liés plus ou moins étroitement à la transformation quadratique-monoclinique.

A température ambiante et à l'état libre, la zircone est sous forme monoclinique. Pour autant que la taille des particules soit inférieure à un diamètre critique  $d_c$ , il est possible de stabiliser la phase quadratique à basse température. Dans un tel cas, l'énergie de transformation est compensée par l'énergie superficielle qui augmente lorsque la taille des particules diminue.

La taille critique de transformation des particules de zircone confinées dans une matrice céramique est plus élevée qu'à l'état libre en raison de la contrainte exercée par la matrice. Un plus grand nombre de particules peuvent être maintenues dans leur état métastable et sont à l'origine du renforcement par transformation de phase (stress induced transformation toughening IV.5-IV.9) basé sur les hypothèses suivantes. Lorsqu'une fissure macroscopique se propage dans un matériau, elle doit effectuer un travail supplémentaire pour libérer les particules de  $ZrO_2$  quadratique de la contrainte de la matrice. Il y a ainsi un changement spontané de structure (figure IV.1) et absorption de l'énergie. Le champ de contraintes entourant la particule est la cause d'autres phénomènes tels que la déviation ou l'arrêt de la fissure.

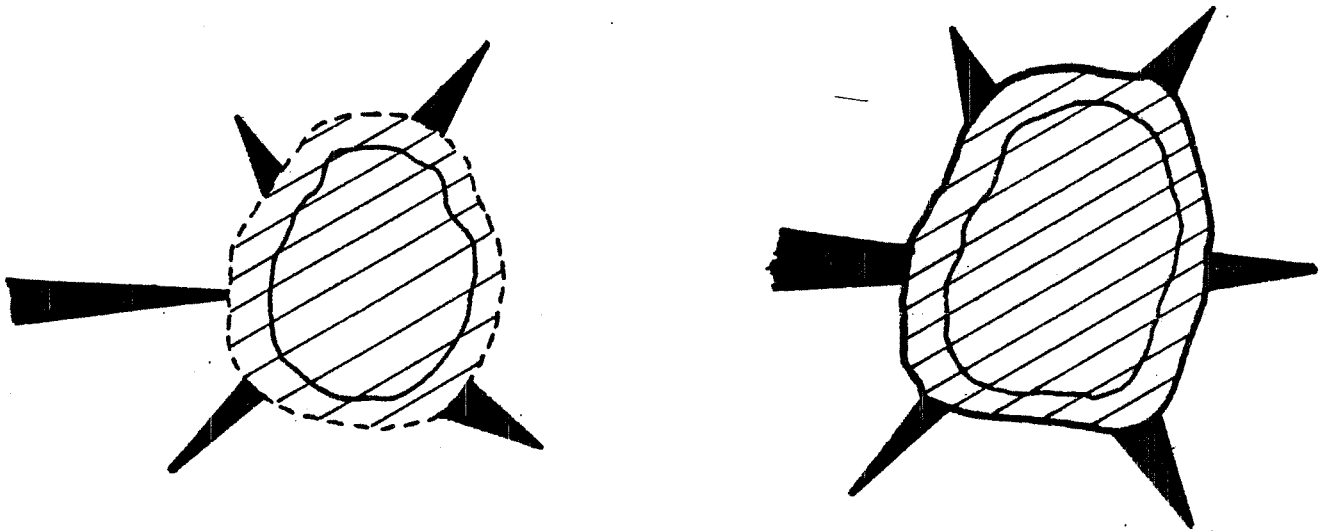


Figure IV.2 Mécanisme de renforcement par microfissuration

Avec ce mécanisme, l'incorporation de zircane ne provoque pas l'apparition de défauts supplémentaires dans la matrice. Ainsi d'après l'équation de GRIF-FITH, l'augmentation de la ténacité ( $K_{IC}$ ) s'accompagne d'une amélioration de la résistance à la rupture ( $\sigma_F$ ).

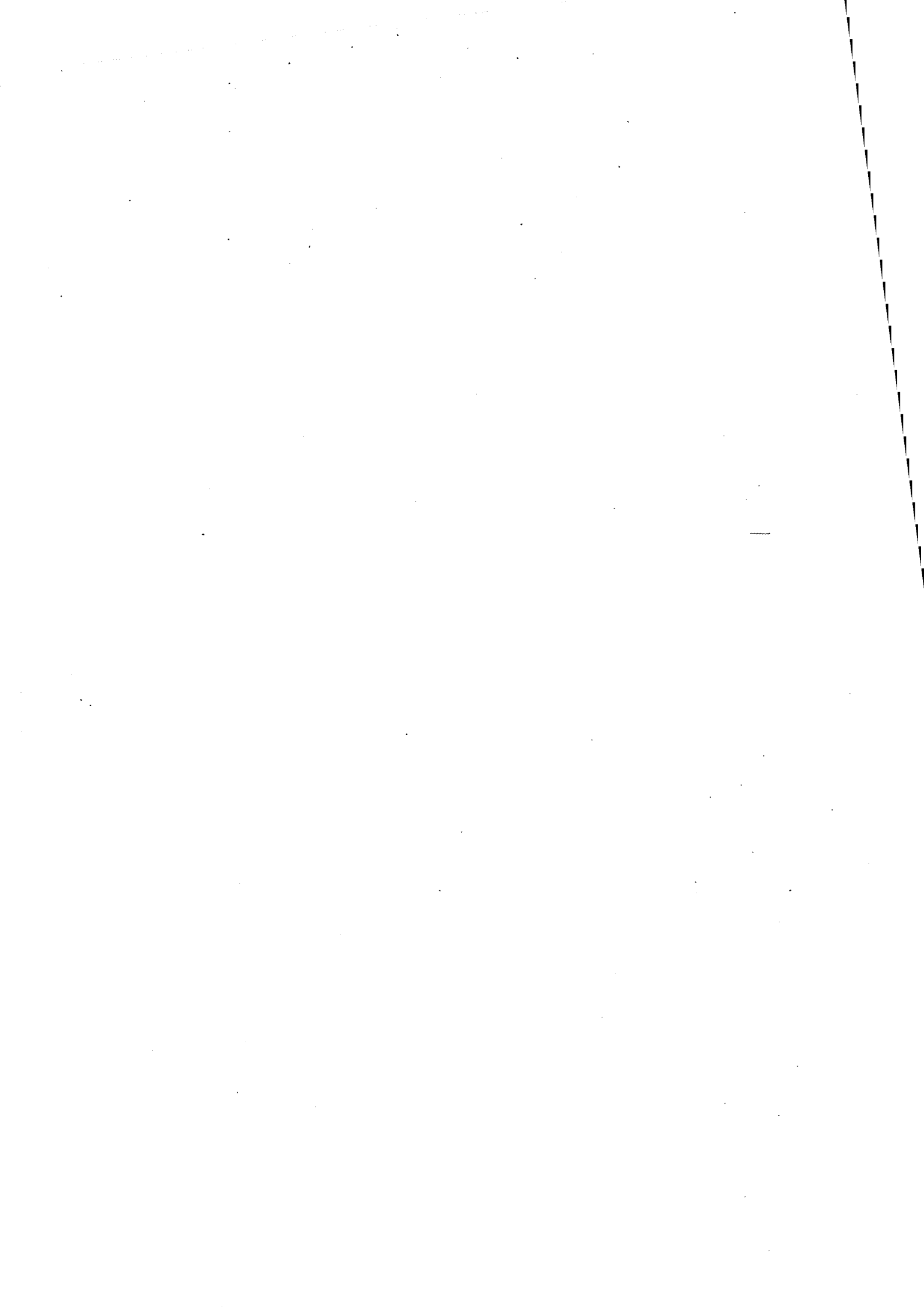
En ce qui concerne l'autre mécanisme de renforcement par microfissuration (microcracking), il postule l'existence d'une famille de grains de zircane monoclinique après le refroidissement lors de la synthèse du matériau.

Pour une taille légèrement supérieure à  $d_C$ , des particules de zircane dispersées dans une matrice d'alumine vont inévitablement se transformer lors du refroidissement qui suit le frittage. Cette transformation  $q \rightarrow M$  s'accompagne d'une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5 %, créant des microfissures autour des inclusions. Lorsqu'une macrofissure (figure IV.2) se propage dans le voisinage de cet ensemble microfissures-particules, l'apparition d'un champ de contraintes local favorise la croissance des microfissures. Celles-ci sont à l'origine d'une part de la dissipation d'énergie nécessaire à la propagation de la macrofissure (IV.10-IV.12) et d'autre part au branchement de fissures.

Signalons que pour une taille de particules de zircane trop grande, la transformation polymorphique provoque des macrofissures dans la matrice. Dans ce cas particulier, les particules et donc les macrofissures ne participent pas à l'augmentation de la ténacité.

Contrairement au mécanisme de renforcement par transformation de phase, la microfissuration fait apparaître des défauts critiques qui sont parfois de grande taille. Ainsi d'après la formule de GRIFFITH même si la ténacité augmente,  $\sigma_F$  reste à peu près constant à cause de la croissance de  $a$ . Parallèlement à l'augmentation de la ténacité, une autre approche consiste à optimiser les procédés d'élaboration.

Compte-tenu de leur température de fusion élevée, les céramiques ne peuvent pas, en général, être élaborées à l'état fondu. De plus, à cause d'une inaptitude à la déformation plastique, les céramiques sont mises en forme avant d'être élaborées. Les procédés courants consistent à préparer une poudre qui est compactée à la forme désirée. La densification des compacts est alors réalisée par un processus diffusionnel appelé frittage.



Les défauts initiateurs de la rupture des pièces céramiques trouvent leur origine dans l'étape de préparation des poudres. Ils sont ensuite aggravés lors de la mise en forme et du frittage.

Les recherches actuelles tentent donc d'éliminer les petites imperfections telles que les impuretés chimiques et de contrôler les tailles des grains et des pores qui sont des défauts où s'amorcent les fissures.

La formation de joints de grains par frittage est tributaire d'une bonne mobilité atomique et d'un bilan énergétique favorable.

La mobilité atomique à l'état solide est favorisée par la présence des défauts de structure (lacunes, atomes interstitiels, dislocations). La concentration de ceux-ci dépend du mode de synthèse ou peut être contrôlée par introduction d'atomes étrangers sur certains sites du réseau cristallin (dopage). Ce dernier cas sera développé plus précisément dans un paragraphe ultérieur.

L'autre force motrice du frittage est due au gain d'énergie de surface. Pour un empilement régulier de particules à symétrie sphérique et de distribution granulométrique étroite, les flux atomiques sont répartis de façon homogène et la porosité peut se résorber totalement donnant une microstructure uniforme.

A travers tous ces rappels, nous constatons que la physicochimie est un outil précieux pour le contrôle des impuretés, de la taille des grains, de la porosité et de l'homogénéité qui apparaissent dès la préparation des matériaux de base.

Les poudres utilisées traditionnellement dans les principaux secteurs de l'activité céramique sont obtenues par broyage et tamisage. Le mélange est ensuite réalisé par voie sèche. En général, l'homogénéité est assez médiocre et la pollution relativement importante, d'où l'intérêt croissant porté aux nouvelles réalisations de dispersion par voie humide. Parmi les méthodes existantes, nous avons profité des connaissances acquises au laboratoire sur la synthèse de l'alumine et de la zircone par précipitation de gels. Nous avons donc synthétisé le dispersoïde  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  par coprécipitation de gels.





Les mécanismes de renforcement décrits brièvement tiennent principalement compte de phénomènes mécaniques tels que :

- la contrainte exercée par la matrice sur les grains de zircon,
- l'apparition d'un champ de contraintes local autour des particules de zircon lors de la microfissuration,
- la dissipation d'énergie des microfissures,
- le branchement de fissures.

Si ces hypothèses semblent bien fondées pour des matériaux denses, il est peu probable que ce soient les seuls phénomènes existant lorsque les matériaux sont sous forme pulvérulente.

Avant d'aborder la description du processus de coprécipitation mis au point au laboratoire, nous présentons d'abord quelques rappels concernant l'influence d'éléments étrangers, introduits lors du dopage, sur la stabilité des alumines. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'une interaction entre l'alumine et l'élément dopant et plus particulièrement avec  $ZrO_2$ .

#### IV.2. INTERACTION ALUMINE-ELEMENT DOPANT

Burtin (IV.13) a mis en évidence l'influence de différents éléments étrangers sur la transformation des alumines de transition en alumine alpha. Les différents critères qui ont guidé le choix des éléments dopants sont la taille du rayon cationique, le degré d'oxydation et leur existence sous forme de sel soluble. Ainsi, parmi les ions choisis, le zirconium avec un degré d'oxydation +4 nous intéresse plus particulièrement.

Pour une fraction cationique constante et égale à 0,01 les éléments dopants sont introduits, par une méthode dite d'imprégnation à sec, dans des billes d'alumine poreuses. Ces billes imprégnées sont laissées 1 heure à l'air puis séchées pendant 24 heures ce qui provoque la décomposition du sel en oxyde et assure la diffusion de l'élément dans l'alumine.

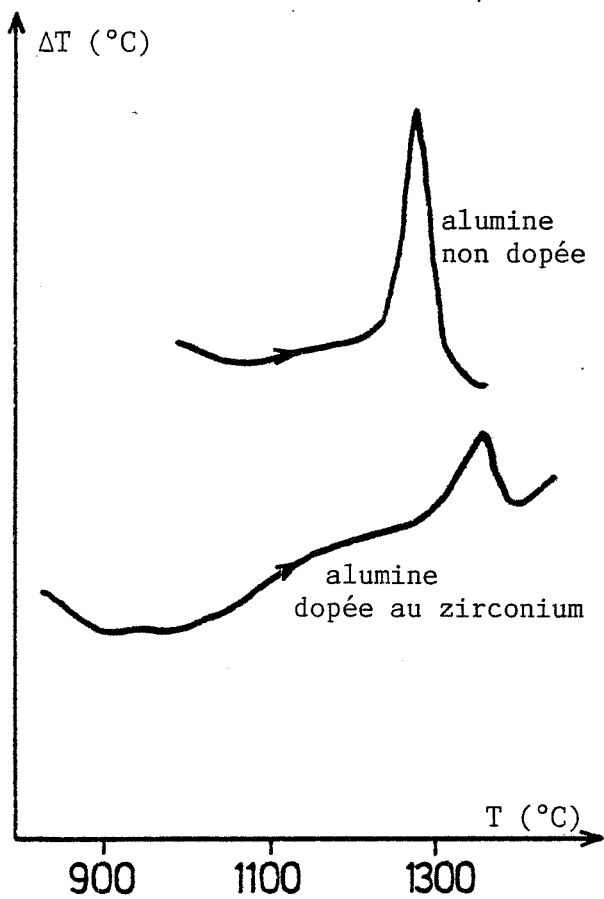


Figure IV.3  
 Modification de la transformation en  
 alumine  $\alpha$  avec le dopage  
 (d'après les résultats de BURTIN)

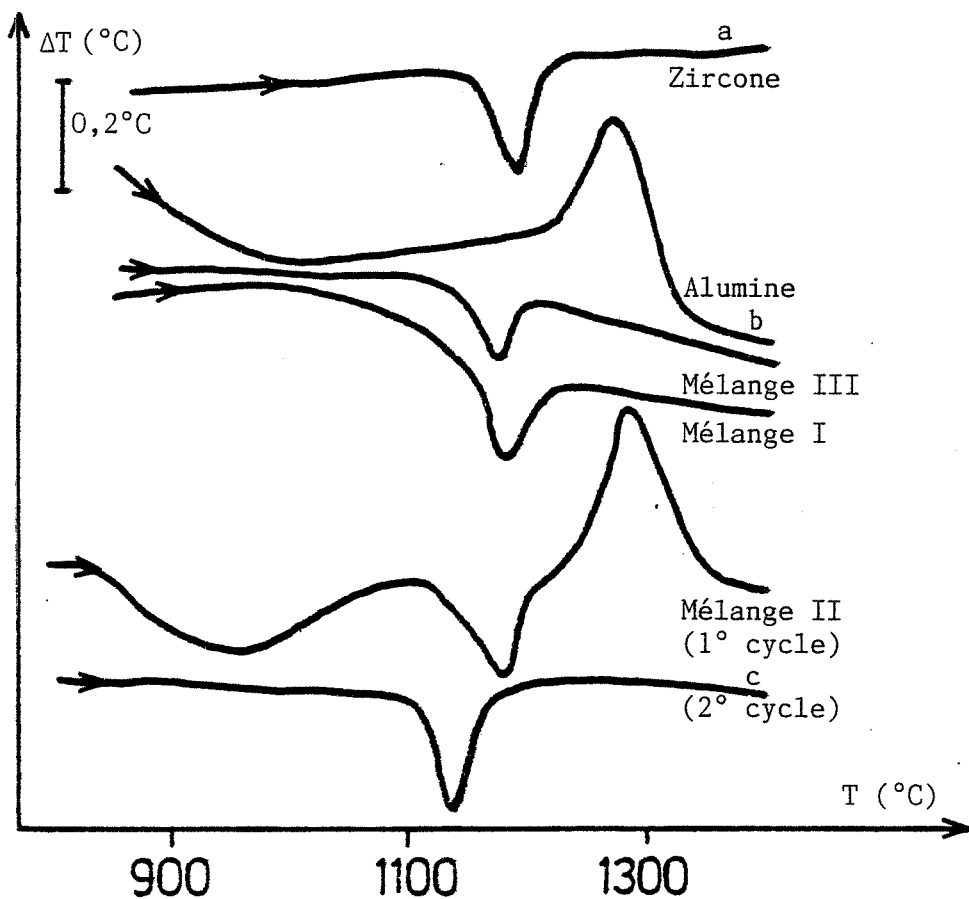


Figure IV.4 A.T.D. des produits initiaux et des  
 mélanges I, II, III en montée en température

Sur ces échantillons d'alumine dopée, l'auteur a observé par analyse thermique différentielle que la nature de l'ajout modifiait le pic des transformations des phases de transition en forme  $\alpha$ .

D'après les thermogrammes de la figure IV.3, la transformation d'une alumine dopée au zirconium est modifiée de plusieurs dizaines de degrés par rapport à l'alumine non dopée.

L'analyse thermique différentielle associée à la diffraction des rayons X et à une étude de la cinétique de transformation à 1105°C d'alumines de transition dopées ont permis de classer les dopants en deux catégories selon qu'ils ont un effet accélérateur ou un effet retardateur ( $Zr^{4+}$ ) sur la transformation.

Pour une alumine non dopée, après 45 heures de cuisson à 1105°C, le pourcentage d'alumine  $\alpha$  formée est de 85 % alors qu'il n'est que de 10 % pour une alumine dopée au zirconium, et traitée dans les mêmes conditions.

Ces résultats laissent présager une interaction entre l'alumine  $\gamma$  et l'ion zirconium qui peut se substituer aux ions aluminium ou s'insérer dans des lacunes cationiques.

Une autre étude réalisée au laboratoire (IV.14) conduit au même type de remarques. Nous avons réalisé trois mélanges dans des proportions en poids 50/50 d'alumine et de zircone (zircone B étudié dans le chapitre II).

Trois alumines sont utilisées :

- mélange I : une alumine  $\alpha$ (KOCH-LIGHT) de haute pureté (99,99 %),
- mélange II : une alumine de transition  $\gamma$ (RHONE-POULENC SCM 250 P),
- mélange III : une alumine  $\alpha$  issue de l'alumine ci-dessus après recuit à 1400°C pendant 1 heure sous air.

La figure IV.4 rassemble les différents thermogrammes lors de la montée en température de la zircone B, de l'alumine  $\gamma$  et des différents mélanges. :

- la zircone seule présente le pic endothermique de transformation monoclinique-quadratique (figure IV.4.a),
- l'alumine  $\gamma$  présente un effet endothermique entre 900 et 1100°C qui est associé aux transformations des alumines de transition ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$ ) et un effet exothermique traduisant l'apparition de l'alumine  $\alpha$  (figure IV.4.b),

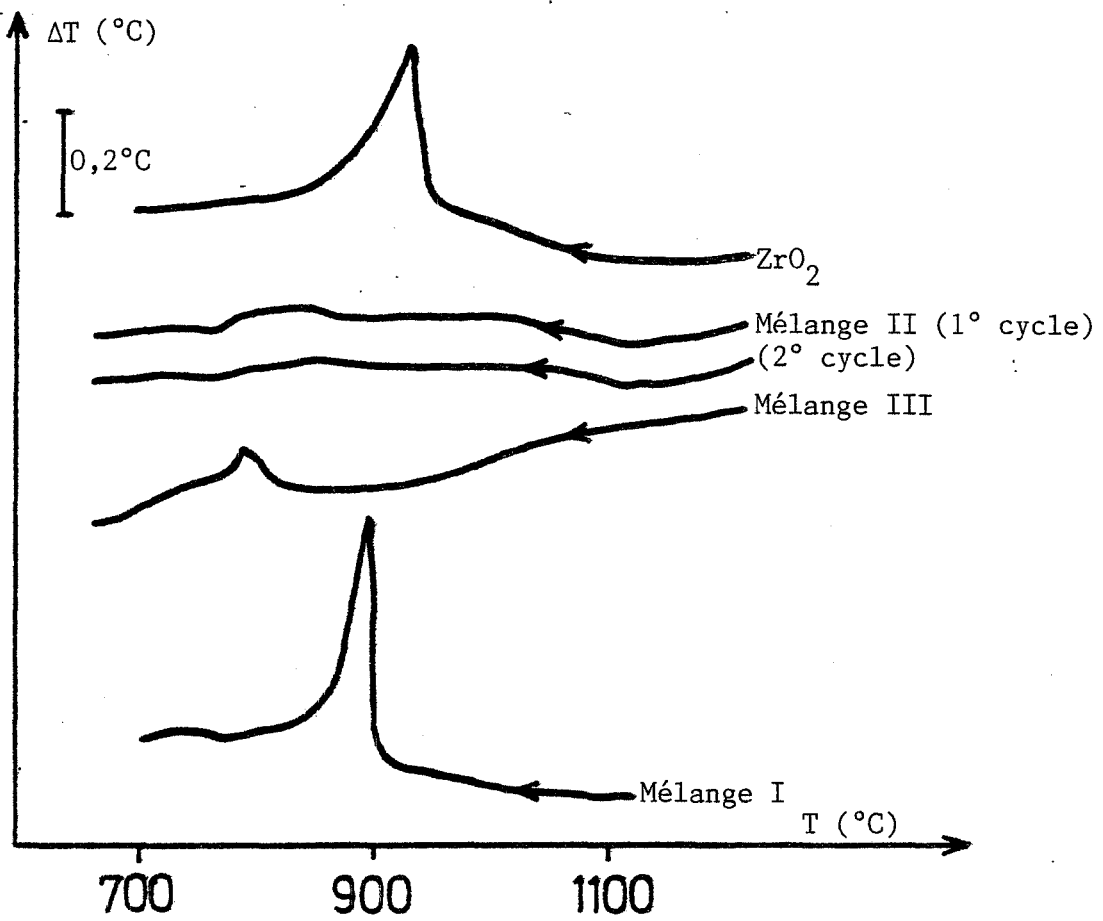


Figure IV.5 A.T.D. des produits initiaux et des mélanges lors du refroidissement

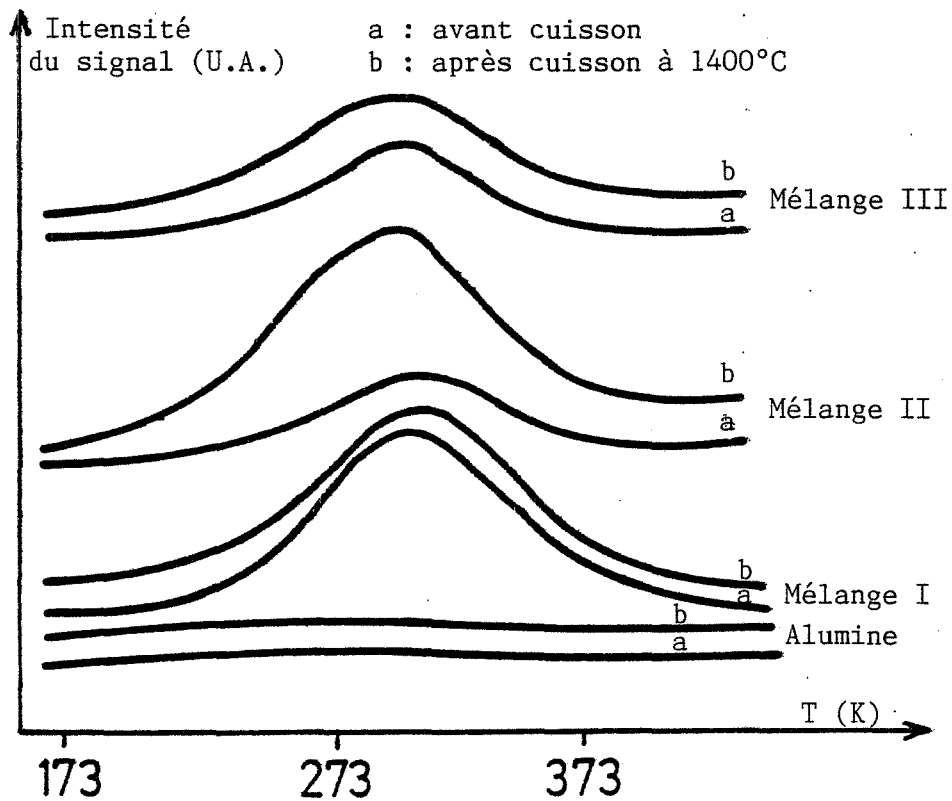


Figure IV.6 T.L. des mélanges I, II et III avant et après cuisson à 1400°C

- lors de la cuisson des mélanges I et III, nous observons uniquement la transformation de la zirconne. Par contre, le thermogramme du mélange II présente l'ensemble des transformations associées à l'alumine et à la zirconne. La présence de zirconne déplace légèrement ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) la transformation de l'alumine de transition vers des températures plus élevées.

De plus, la présence d'alumine de transition a modifié la structure de la zirconne puisque lors du second cycle, la transformation est modifiée de  $50^\circ\text{C}$  (figure IV.4.c).

Au refroidissement, le pic exothermique caractéristique de la transformation quadratique-monoclinique (figure IV.5) n'existe que pour les mélanges I et III et la zirconne seule.

Cependant, dans tous les cas, une analyse par diffraction des rayons X à la température ambiante révèle la présence de la phase monoclinique de la zirconne quels que soient le mélange et le nombre de cycles thermiques. Dans le cas du mélange II nous n'avons donc pas stabilisé la forme quadratique, mais modifié la cinétique et la thermodynamique de la transformation de la zirconne. Celle-ci semble se produire sur une plage de température très large, d'où la disparition du pic exothermique. Les différents mélanges ont été examinés par thermoluminescence basse et haute température avant et après cuisson à  $1400^\circ\text{C}$ .

Nous constatons sur les spectres de thermoluminescence basse température, (figure IV.6) une augmentation significative ( $\times 3$ ) de l'intensité du signal pour le mélange II.

Aux sensibilités utilisées, les alumines  $\alpha$  et  $\gamma$  ne présentent pas de thermoluminescence appréciable alors que le signal de la zirconne après cuisson à  $1400^\circ\text{C}$  est inférieur à celui du produit non calciné.

De même, la thermoluminescence haute température nous révèle que :

- après calcination à  $1400^\circ\text{C}$ , le pic de thermoluminescence à  $140^\circ\text{C}$  de la zirconne B diminue faiblement,
- le mélange I calciné ou non présente le même thermogramme que la zirconne B seule (1 pic à  $140^\circ\text{C}$ ) avec cependant une diminution de l'intensité du signal due à la dilution,



- le mélange II calciné à 1400°C présente une modification de la thermoluminescence puisqu'un pic apparaît vers 70°C.

Ces résultats semblent en accord avec ceux d'analyse thermique différentielle et confirment une interaction entre l'alumine et la zircone pour le mélange II.

Nous pouvons douter de l'homogénéité des mélanges qui ont été réalisés par voie sèche. Dès lors, dans la suite du travail nous avons essayé de prouver l'existence d'un phénomène d'interaction entre  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$  sur des poudres préparées par coprécipitation de gels.

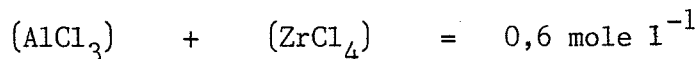
Avant d'aborder ce problème physicochimique, rappelons que la synthèse du dispersoïde  $Al_2O_3-ZrO_2$  a d'abord été mise au point dans le but d'obtenir des céramiques thermomécaniques.

#### IV.3. SYNTHÈSE DU COMPOSITE ALUMINE-ZIRCONNE

L'appareillage utilisé pour effectuer la coprécipitation a été décrit au chapitre III.3 et pour les raisons précédemment énoncées, nous avons dû maîtriser les différents paramètres de synthèse.

Cependant, en raison du nombre important d'essais à réaliser si nous voulions étudier tous ces paramètres, nous n'avons fait varier que le pH de fin de neutralisation.

Nous réalisons donc une solution aqueuse (2400 cc) de chlorure de zirconium (MERCK) et de chlorure d'aluminium (RIEDEL) selon la condition suivante



afin d'obtenir une proportion en masse des oxydes

$$\frac{M_{ZrO_2}}{M_{Al_2O_3} + M_{ZrO_2}} = 0,1$$



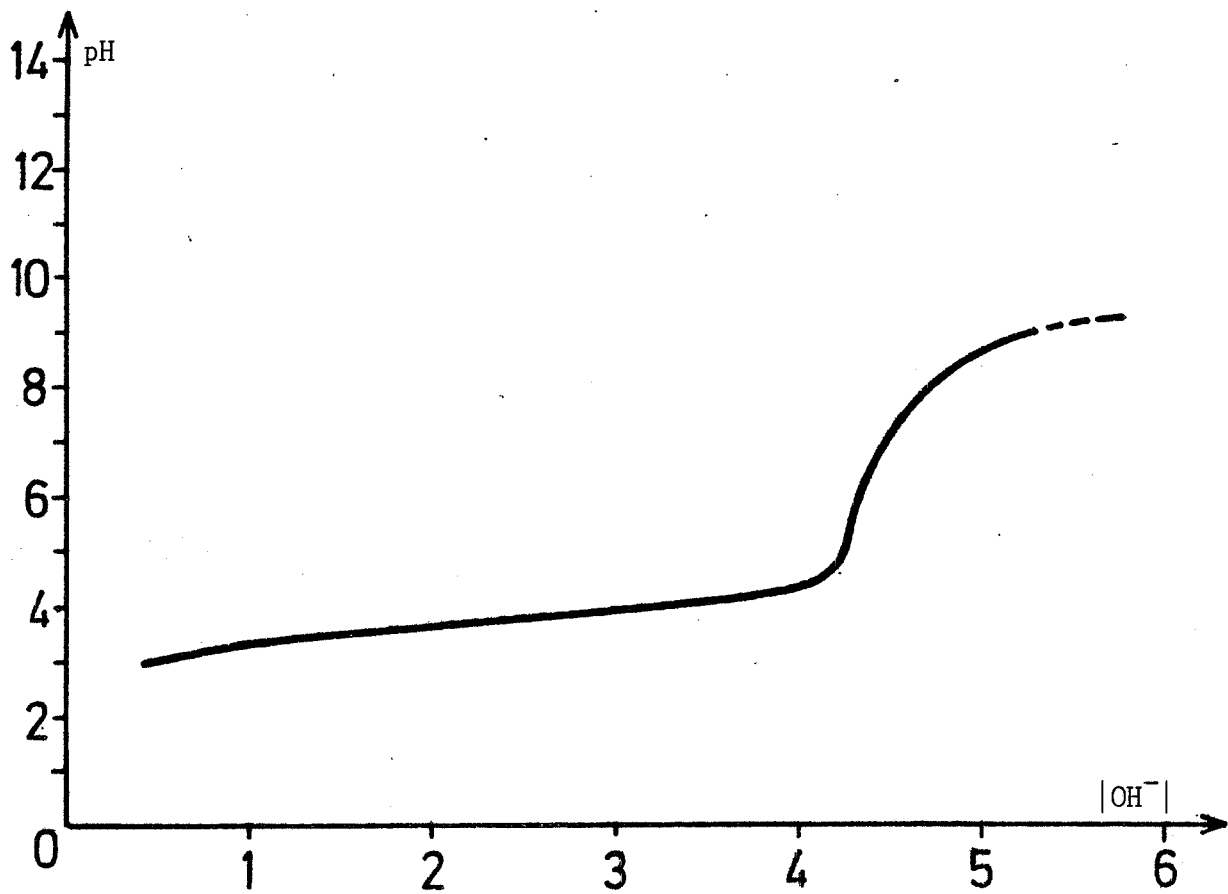


Figure IV.7 Contrôle du pH lors de la précipitation de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

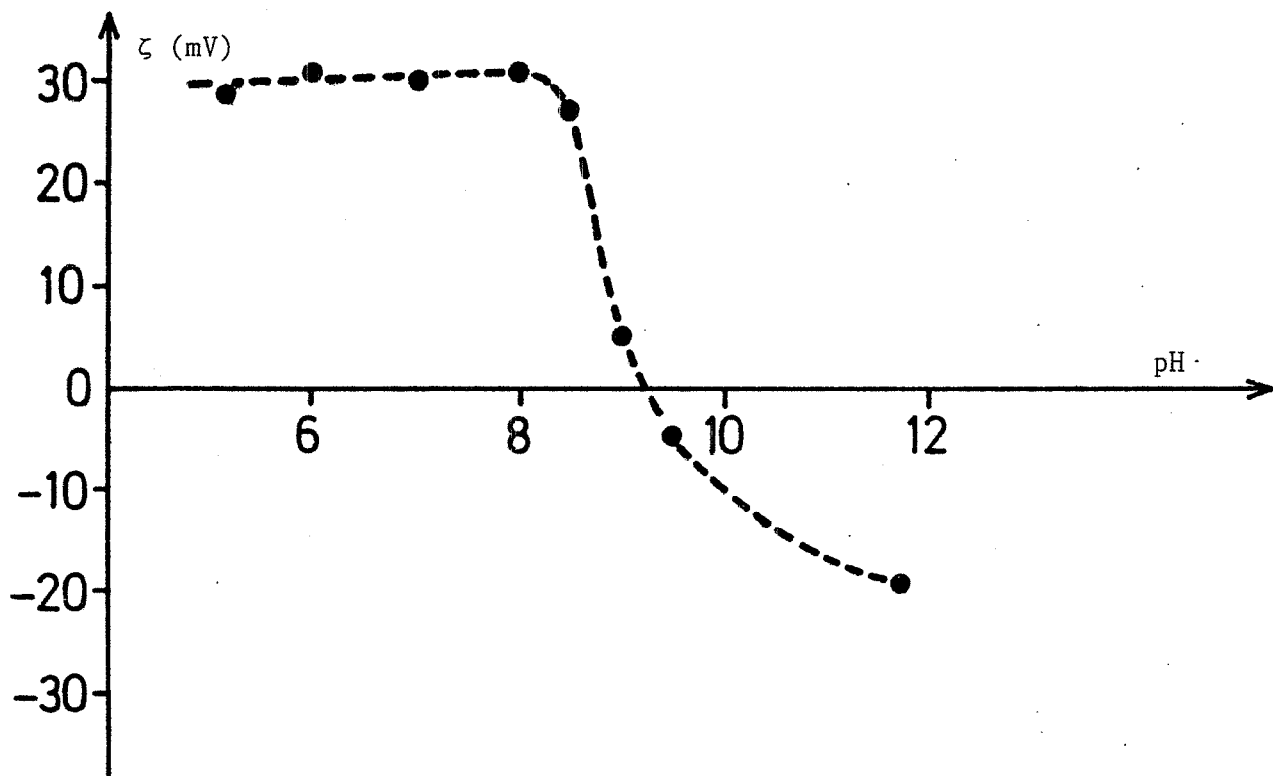


Figure IV.8 Influence du pH de neutralisation sur la valeur du potentiel Zéta

Ce choix sera explicité par la suite.

A la température de 25°C, nous ajoutons de l'ammoniaque 4N à raison de 20 ml/mn et nous contrôlons l'évolution du pH au cours de la neutralisation (figure IV.7).

La précipitation a lieu pour une valeur du pH proche de 5. Nous avons effectué des prélèvements de la suspension pour des valeurs du pH supérieures et pour lesquelles nous avons mesuré le potentiel électrocinétique ( $\zeta$ ). En accord avec la figure IV.8, nous avons choisi trois pH de fin de neutralisation pour lesquels la valeur du potentiel Zéta a une signification bien particulière dans l'échelle de RIDDICK.

Au pH 7,5 le potentiel  $\zeta$  est de + 31 mV et traduit un début de stabilité de la suspension. Pour le pH 9, le potentiel Zéta est proche du point de charge nulle qui correspond au maximum d'agglomération. Après-neutralisation à pH 10,5 nous avons atteint le seuil d'agglomération avec une valeur de - 13 mV.

Quelles que soient les valeurs du pH de fin de neutralisation, les gels sont ensuite filtrés sur verre fritté puis centrifugés afin de solubiliser les ions  $\text{Cl}^-$ . Le nombre d'étapes de lavage est fixé à six car au-delà, le pourcentage en chlorure se stabilise (figure IV.9).

Afin d'assurer une bonne reproductibilité de la synthèse au niveau de cette opération, nous contrôlons l'évolution du pH et de la taille des particules en phase liquide qui est mesurée par granulométrie laser.

Cette mesure a d'ailleurs laissé entrevoir certaines particularités qui sont détaillées dans le chapitre V et qui se sont avérées très utiles lors de la mise au point d'une nouvelle technique de séchage.

A ce propos, et compte tenu des précédentes observations relevées au cours de la préparation de l'oxyde de zirconium, nous avons adopté le séchage par atomisation. La difficulté de cette opération réside dans la mesure des propriétés rhéologiques qui permet de déterminer la concentration en phase aqueuse de la suspension tout en maintenant une fluidité maximale.

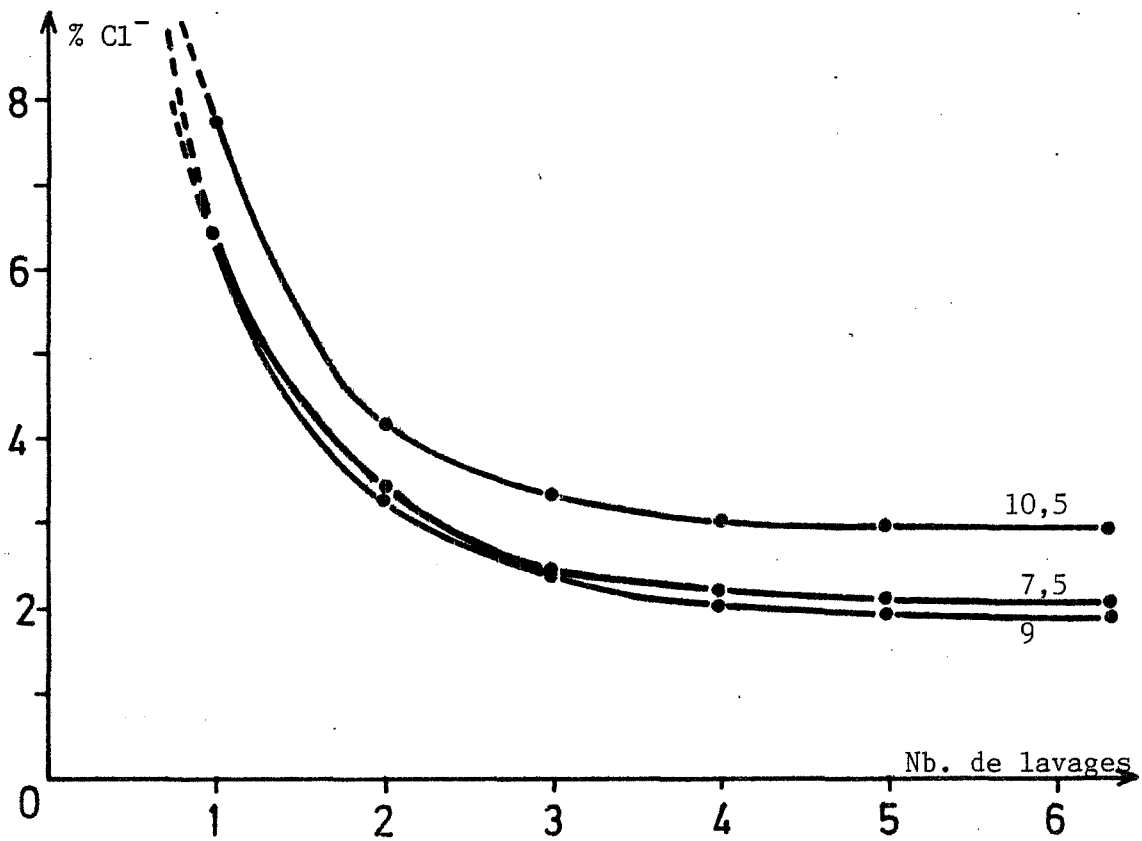


Figure IV.9 Contrôle de la teneur en  $\text{Cl}^-$  lors du lavage

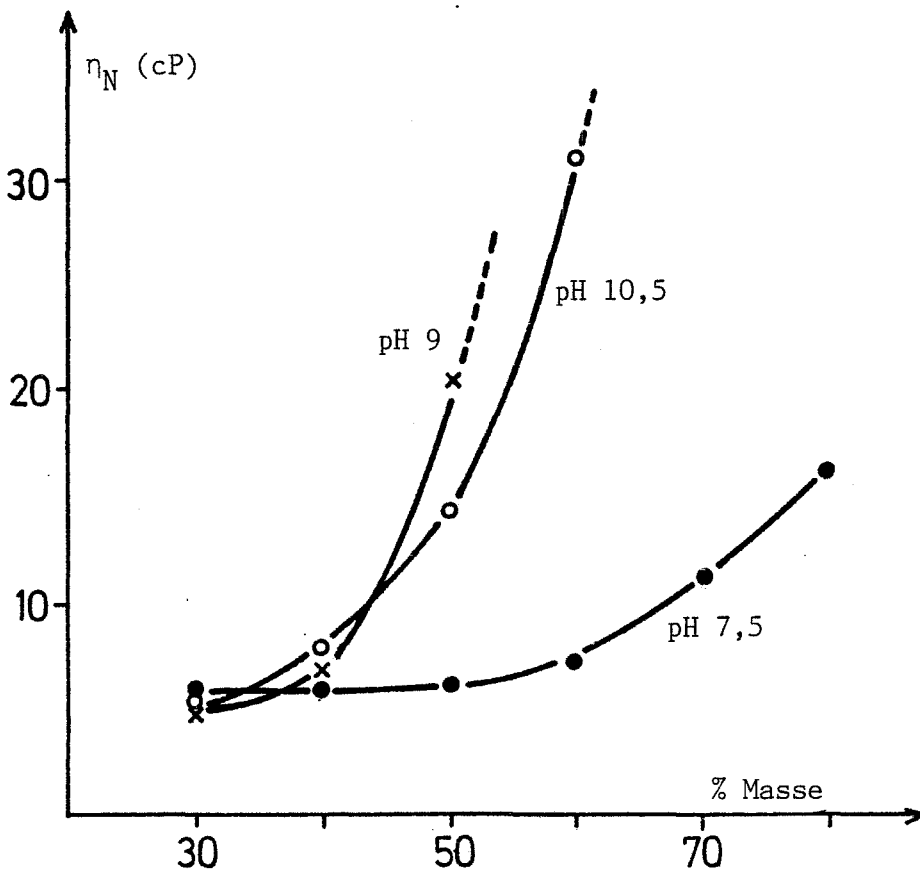


Figure IV.10 Evolution de la viscosité apparente lors de la concentration

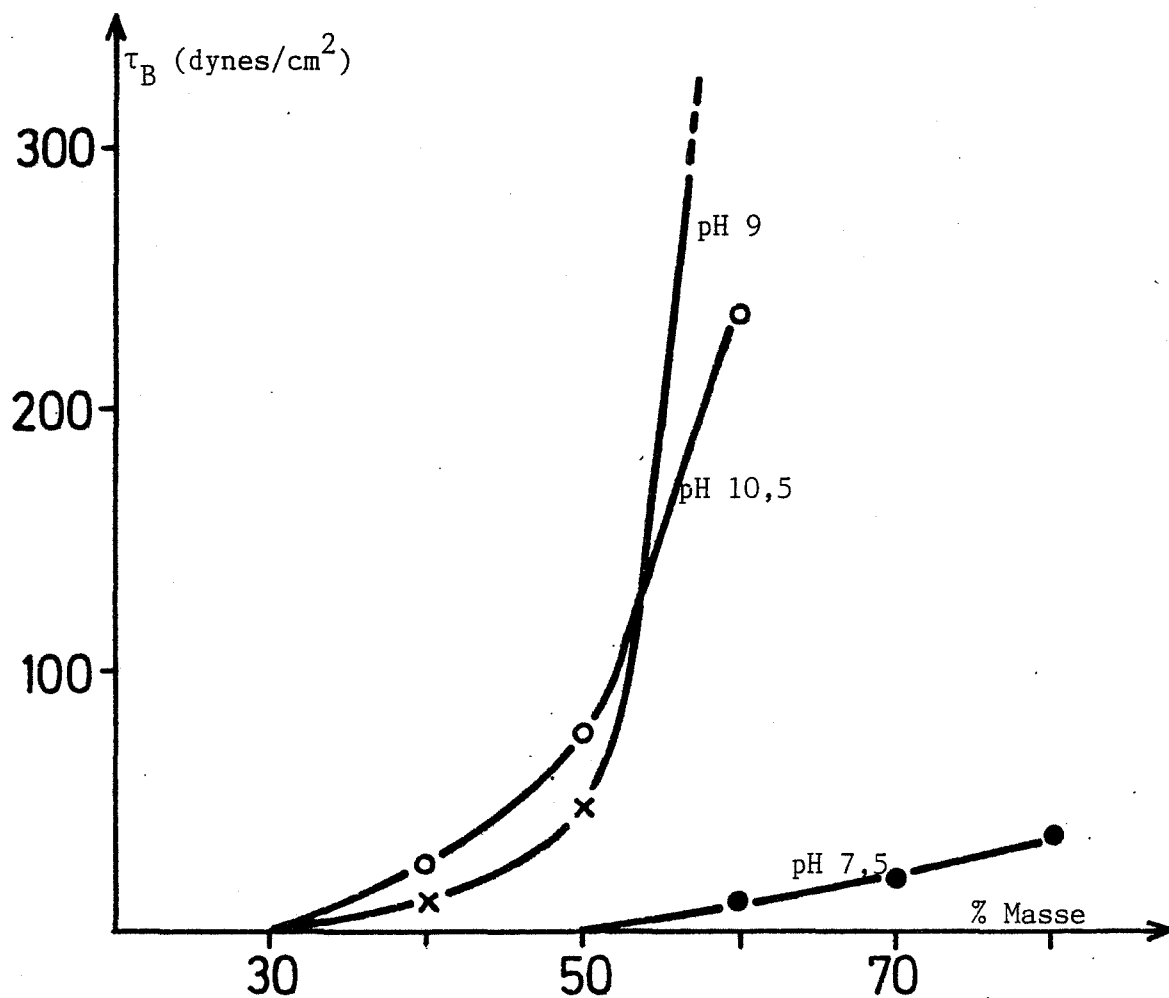


Figure IV.11 Variation de la limite de fluidité lors de la concentration

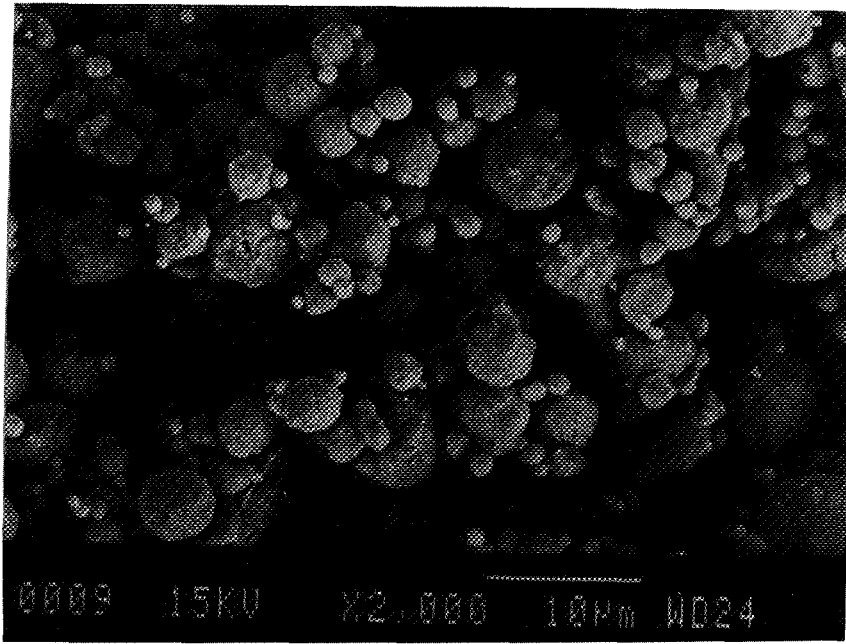


Figure IV.12 Morphologie des agglomérats après atomisation

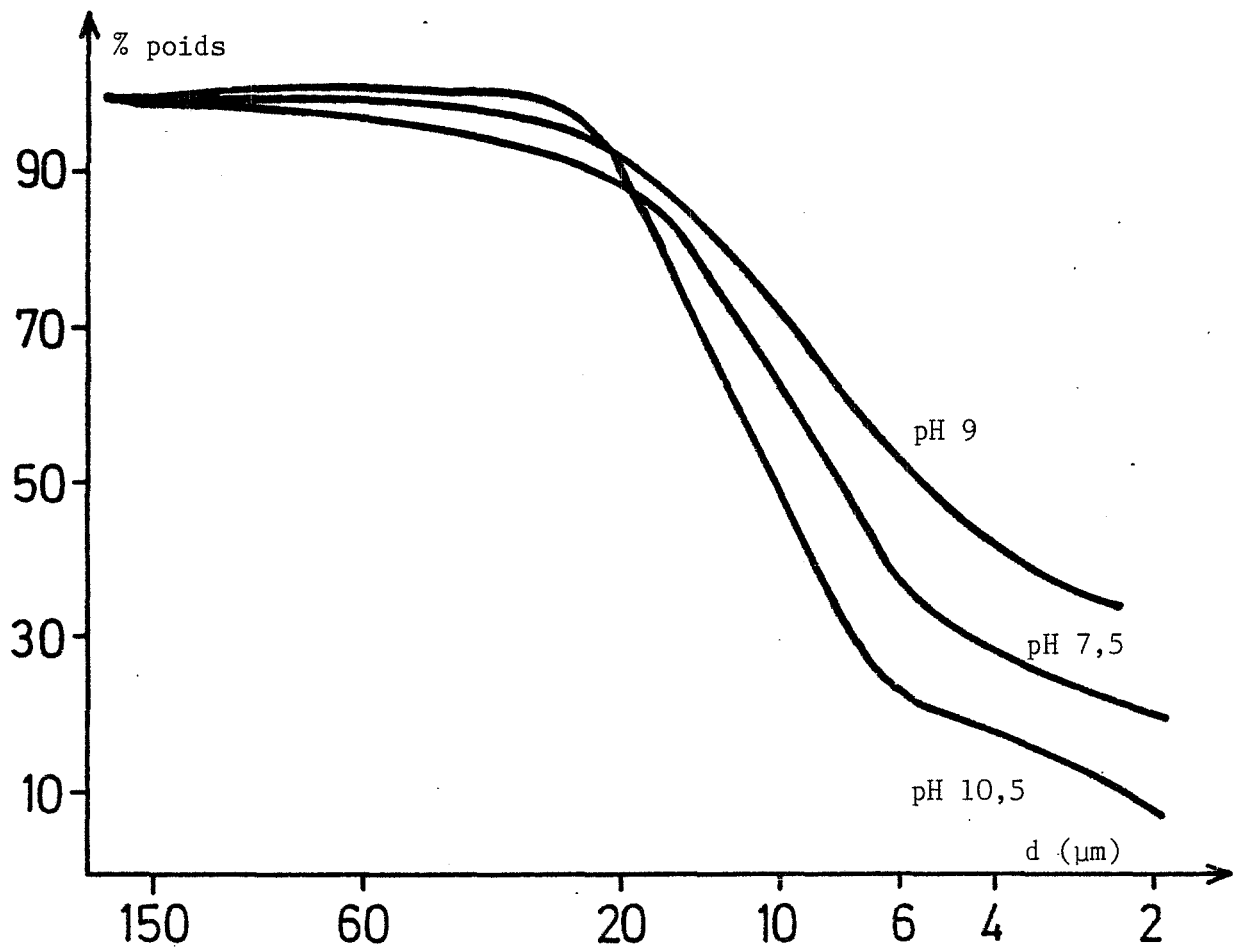


Figure IV.13 Taille des agglomérats par granulométrie laser

Comme le montrent les évolutions

- d'une part de la viscosité apparente ( $\eta_N$ ) à un gradient de vitesse  $D = 1198 \text{ s}^{-1}$  (figure IV.10),
- et d'autre part de la limite de fluidité de Bingham  $\tau_B$  (figure IV.11).

les gels synthétisés à pH 7,5 , 9 ou 10,5 sont respectivement concentrés à 60 %, 40 % et 40 % avant la brusque augmentation des deux caractéristiques rhéologiques.

L'opération de séchage terminée, la morphologie des trois produits se caractérise par des agglomérats sphériques (figure IV.12) dont la taille comprise entre 2 et 10  $\mu\text{m}$  est confirmée par une mesure en granulométrie laser (figure IV.13).

Afin d'appréhender l'influence du pH de fin de neutralisation sur les propriétés des produits séchés et dans le but de déterminer les températures ultérieures de calcination, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle comme technique de caractérisation.

#### IV.3.1. Propriétés physicochimiques du composé alumine-zircone

Nous constatons sur les thermogrammes de la figure IV.14 que le passage en alumine  $\alpha$  , qui se traduit par un pic exothermique, est déplacé vers les hautes températures pour des pH plus élevés.

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cette modification :

- Avec le pH de neutralisation, les propriétés de l'alumine seule sont modifiées et plus particulièrement la transformation en alumine  $\alpha$ .
- Pour un pH déterminé, la zircone interagit avec l'alumine au niveau des défauts et le passage en alumine  $\alpha$  se trouve perturbé.

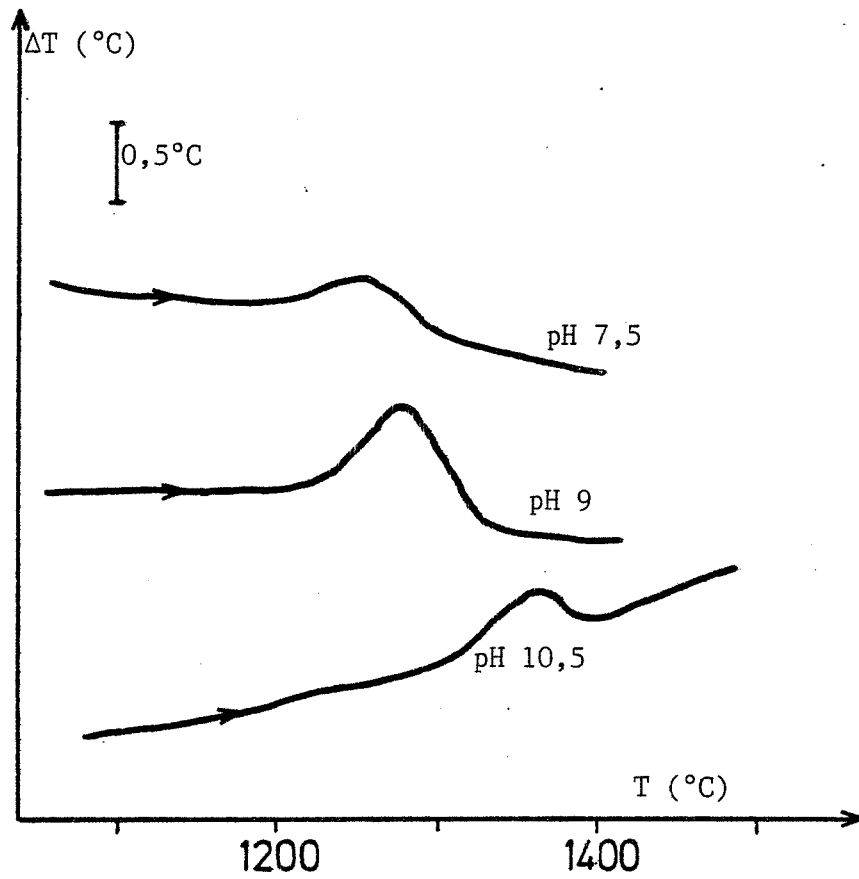


Figure IV.14 Modification de la transition en alumine  $\alpha$  avec le pH

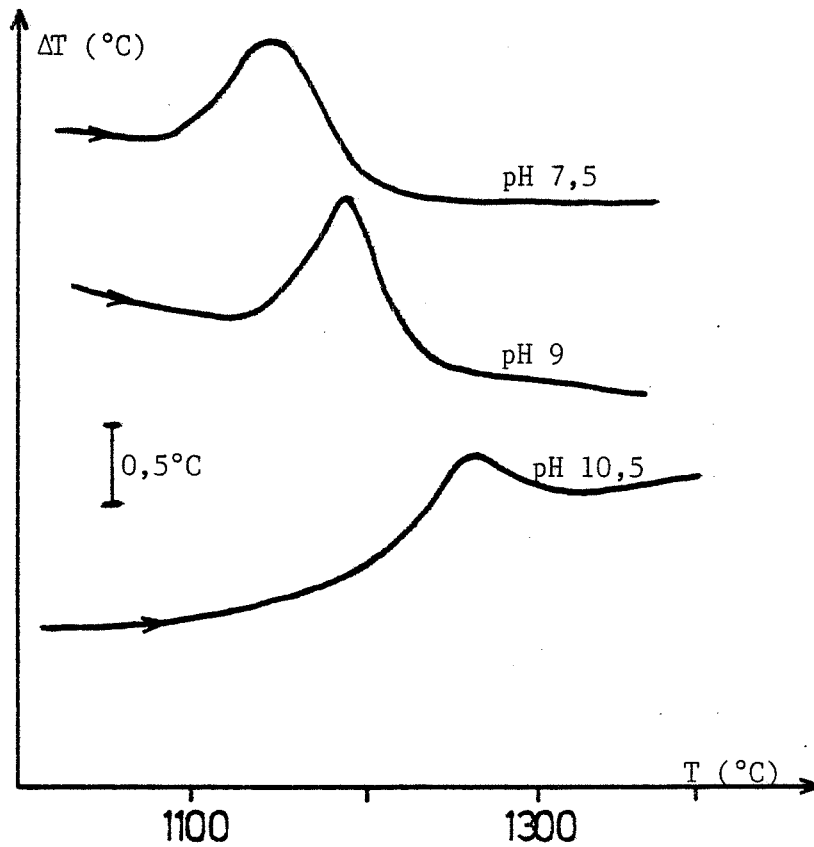


Figure IV.15 Evolution avec le pH de la transition en alumine  $\alpha$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure

Afin de vérifier la première hypothèse, nous avons synthétisé de l'alumine dans des conditions analogues. Les thermogrammes A.T.D. des produits atomisés sont présentés sur la figure IV.15.

Nous constatons qu'une augmentation du pH de neutralisation déplace vers les hautes températures le pic de transition de l'alumine  $\alpha$ . En effet, les températures des maxima sont respectivement pour les produits de pH 7,5, 9 et 10,5 de 1145, 1195 et 1260°C.

Le pH de neutralisation modifie, de plus, l'état cristallin des produits séchés. En effet, les diffractogrammes de rayons X nous révèlent que le composé de pH 10,5 est sous forme de bayérite tandis que les deux autres sont amorphes. Ces particularités cristallographiques se retrouvent pour le dispersoïde alumine-zircone.

En outre, les deux hypothèses précédemment émises semblent coexister car en comparant les figures IV.14 et IV.15, nous constatons que l'ajout de 10% en masse d'oxyde de zirconium dans l'alumine retarde la transformation de celle-ci d'une centaine de degrés. En effet, pour les produits de pH 7,5, 9 et 10,5 les températures des maxima sont respectivement de 1250°C (1145°C  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure), 1273°C (1195°C  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure) et 1360°C (1260°C  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure).

Nous développerons par la suite les problèmes d'interaction entre ces deux oxydes.

Nous poursuivons donc le détail des différents paramètres qui nous ont guidé pour l'élaboration des composites alumine-zircone.

Après examen des thermogrammes de la figure IV.14, nous avons choisi d'effectuer les calcinations à 1100 et 1200°C pendant 30 minutes. Les caractéristiques physicochimiques de ces produits calcinés sont présentées dans le tableau IV.1.

La teneur en zircone est mesurée par spectroscopie de fluorescence X. Elle est comprise entre 6 et 8 % en volume ce qui correspond bien à une concentration de 10 % en masse escomptée au départ.



pH	T <sub>C</sub> (°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		% ZrO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)
7,5	1100	8,6	1,9 ± 0,4	65,2	84,1 ± 1,5	26,3
	1200		93,3 ± 0,8	5,5	95,0 ± 1,5	9,2
9	1100	7,2	0,8 ± 0,5	67,9	37,6 ± 2,3	54,9
	1200		74,1 ± 1,3	15,0	96,1 ± 1,4	8,4
10,5	1100	6,5	0,2 ± 0,4	60,1	0,6 ± 0,3	75,9
	1200		6,4 ± 2,1	33,3	83,4 ± 2,3	22,3

Tableau IV.1 Caractéristiques physicochimiques des alumines  
et du dispersoïde alumine-zircone  
(les différents pourcentages sont donnés en volume)

Cette valeur est choisie en fonction des propriétés mécaniques déjà obtenues sur ce type de matériau (IV.7). Pour des concentrations plus élevées en zircone, le module de rupture et la ténacité diminuent de façon importante. Le nombre de particules dispersées étant plus important, les microfissures engendrées lors de la transformation de phase peuvent se relier entre elles et sont alors considérées comme des macrofissures qui sont à l'origine de la rupture des matériaux. Pour des faibles teneurs en zircone, la dispersion est insuffisante et dans ces conditions, les agglomérats ont le même rôle que de grosses particules de zircone.

Nous confirmons par les analyses de diffraction des rayons X l'influence d'une part du pH de neutralisation et d'autre part de l'ajout d'oxyde de zirconium sur le pourcentage de phase  $\alpha$  formée à une température de calcination déterminée. Ainsi, un pH de synthèse plus élevé et une température de calcination de 1200°C permettent de diminuer la teneur en alumine  $\alpha$  et d'augmenter la surface spécifique. La réactivité de la poudre est donc plus élevée et cette condition est primordiale avant d'aborder la densification du matériau.

Cette dernière étape ainsi que la caractérisation des matériaux frittés ont été réalisés en collaboration avec J.P. BACH et les différents résultats sont présentés en annexe IV.

Pour compléter cette étude physicochimique, nous avons tenté d'accroître le phénomène d'interaction entre les deux oxydes.

#### IV.4. MISE EN EVIDENCE DE LA DOUBLE INTERACTION ENTRE L'ALUMINE ET LA ZIRCON

Les caractéristiques physicochimiques, obtenues sur un matériau ne contenant que 10 % en masse d'oxyde de zirconium, ont déjà révélé l'importance de cet ajout sur la transformation en alumine  $\alpha$  et sur toutes les propriétés qui en découlent. En modifiant la proportion en masse des deux oxydes, nous voulons vérifier :

- d'une part si l'influence de l'ion zirconium sur l'ion aluminium existe toujours et si celle-ci est fonction de l'ajout,
- et d'autre part si en augmentant la proportion de zircone, il est possible d'observer une modification des propriétés physicochimiques de cet oxyde lorsqu'il est en présence d'alumine.

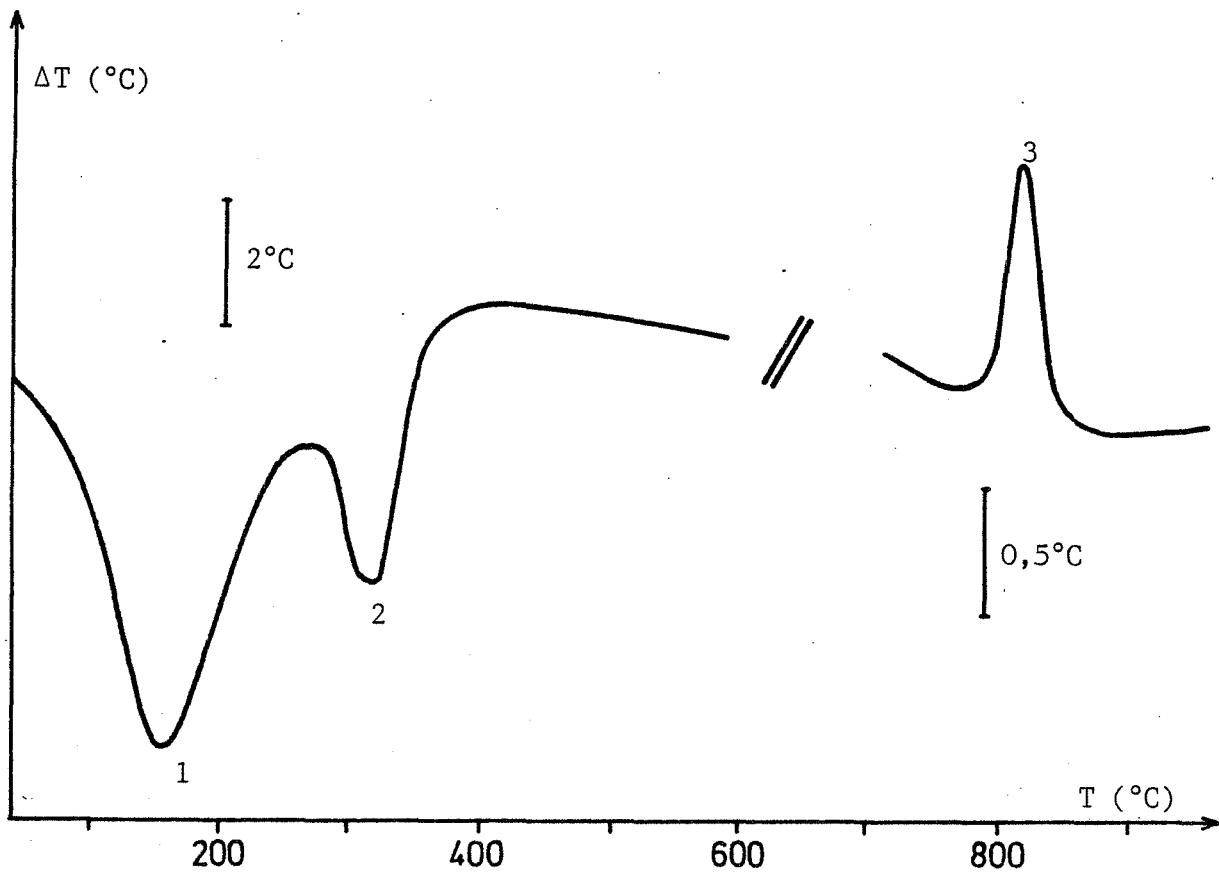


Figure IV.16 Thermogramme obtenu sur le produit à 50 %

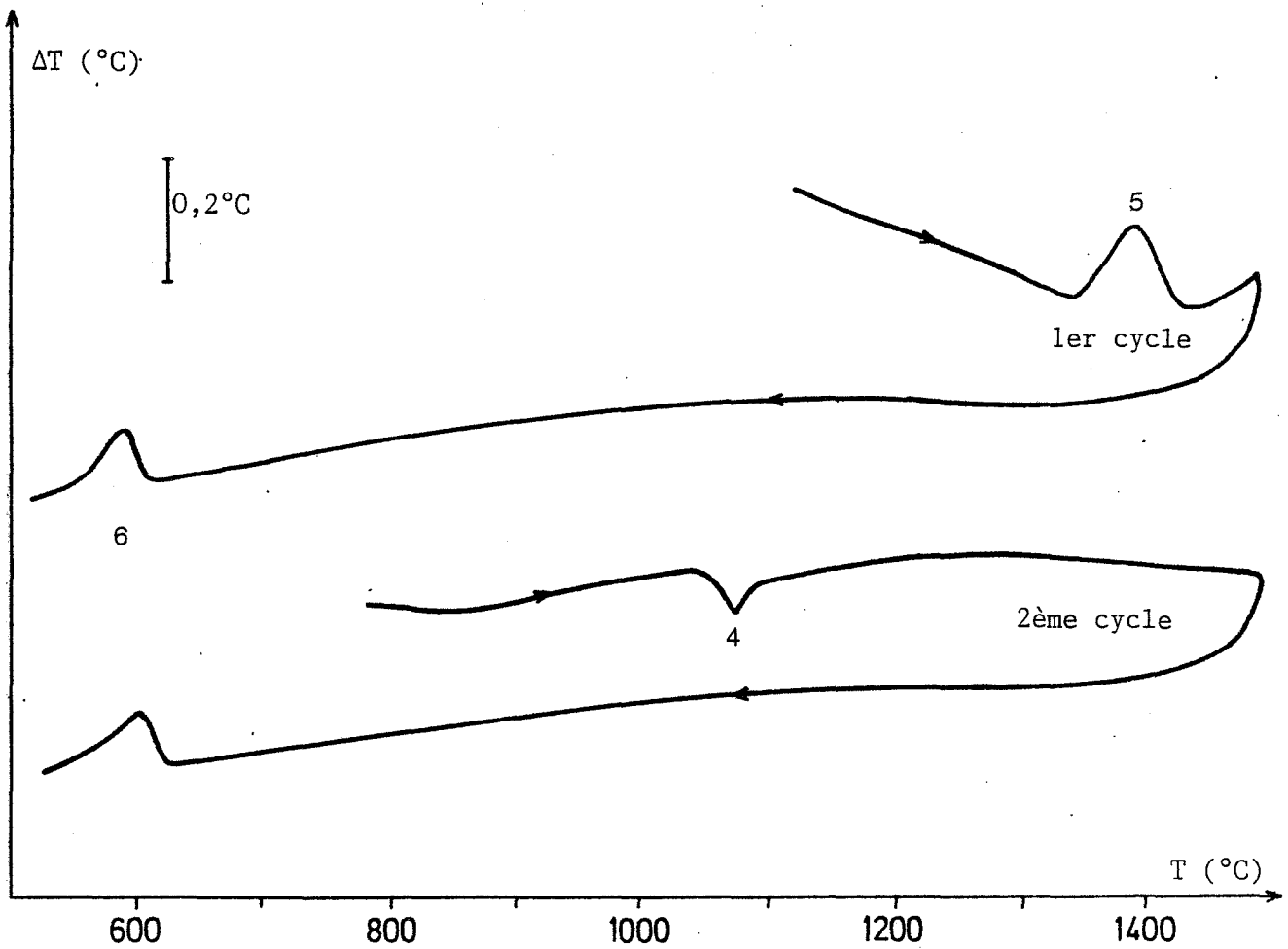


Figure IV.17 Transformation polymorphique sur le produit à 50 %

Dès lors, nous avons synthétisé trois gels en utilisant le processus largement décrit en IV.3. Nous travaillons à pH 10,5 et les proportions en masse d'oxyde de zirconium sont respectivement de 25,50 et 75 %.

Après précipitation des gels, lavage et séchage par atomisation, les trois poudres obtenues sont comparées au niveau des transformations thermiques par A.T.D.. Pour le composé intermédiaire contenant 50 % de zircone, les thermogrammes sont rassemblés sur les figures IV.16 et IV.17 et nous révèlent :

- (1) un pic endothermique situé vers 150°C caractéristique de la déshydratation du solide,
- (2) un second pic endothermique à 300°C lié au départ de chlorure d'ammonium,
- (3) un pic exothermique vers 820°C attribué après analyse par diffraction des rayons X à la cristallisation de la zircone sous la forme quadratique,
- (4) lors de la deuxième montée en température un pic endothermique à 1080°C dû à la transformation monoclinique-quadratique de la zircone,
- (5) un pic exothermique à 1385°C dû à la transition en alumine  $\alpha$ ,
- (6) un pic exothermique qui apparaît au refroidissement peu avant 600°C et qui traduit le passage de la forme quadratique à la forme monoclinique.

Suivant le gel considéré, les températures d'apparition de ces pics et leurs intensités varient en fonction des proportions d'alumine et de zircone. Ainsi, le dispersoïde à 25 % de zircone contient une quantité trop faible de cet oxyde pour que les transformations polymorphiques soient visibles par analyse thermique différentielle. Seuls la déshydratation, le départ de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la cristallisation de la zircone et la transformation en alumine  $\alpha$  apparaissent. Inversement, pour le gel à 75 % de zircone, la transformation des alumines de transition est difficilement décelable.

Afin de montrer l'influence de l'alumine sur les diverses transformations de la zircone, nous avons porté sur la figure IV.18 les températures d'apparition des pics en fonction de la teneur en alumine présente dans le dispersoïde. Nous constatons que la température de cristallisation de la zircone

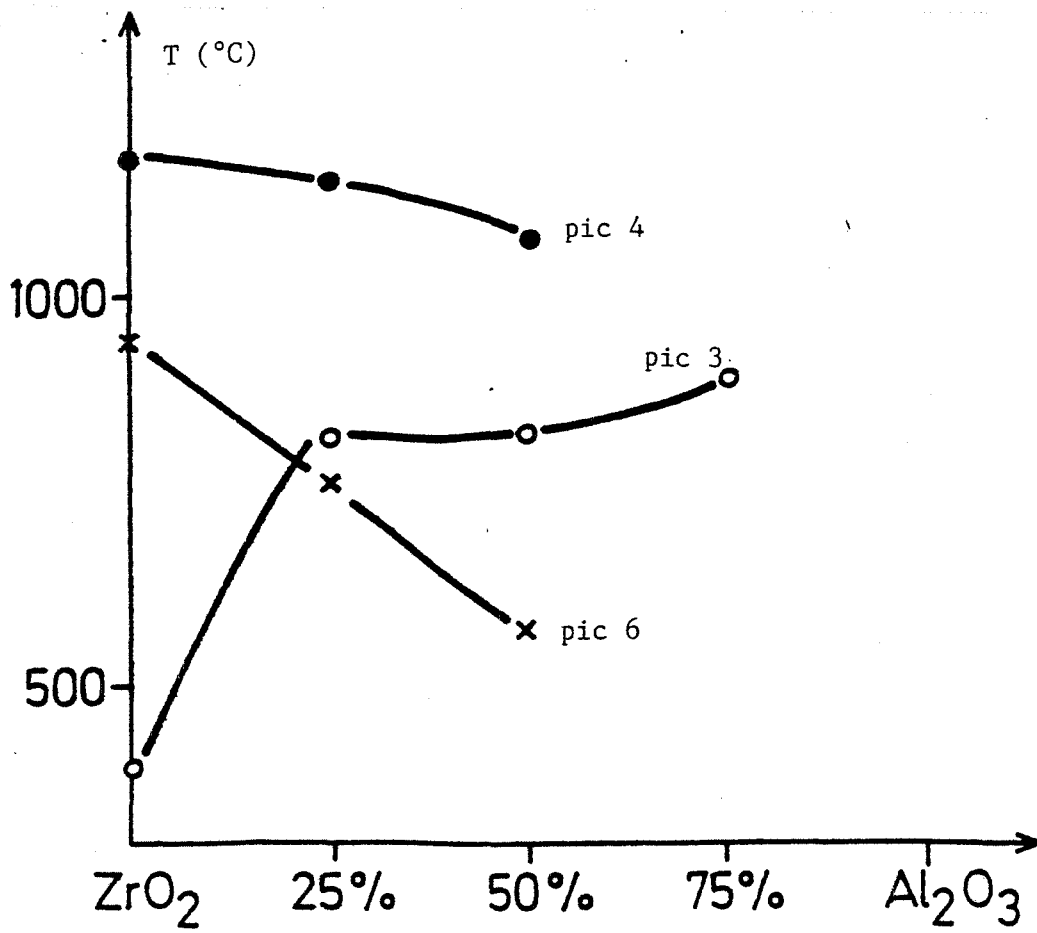


Figure IV.18 Influence de l'alumine sur les transformations de la zircone

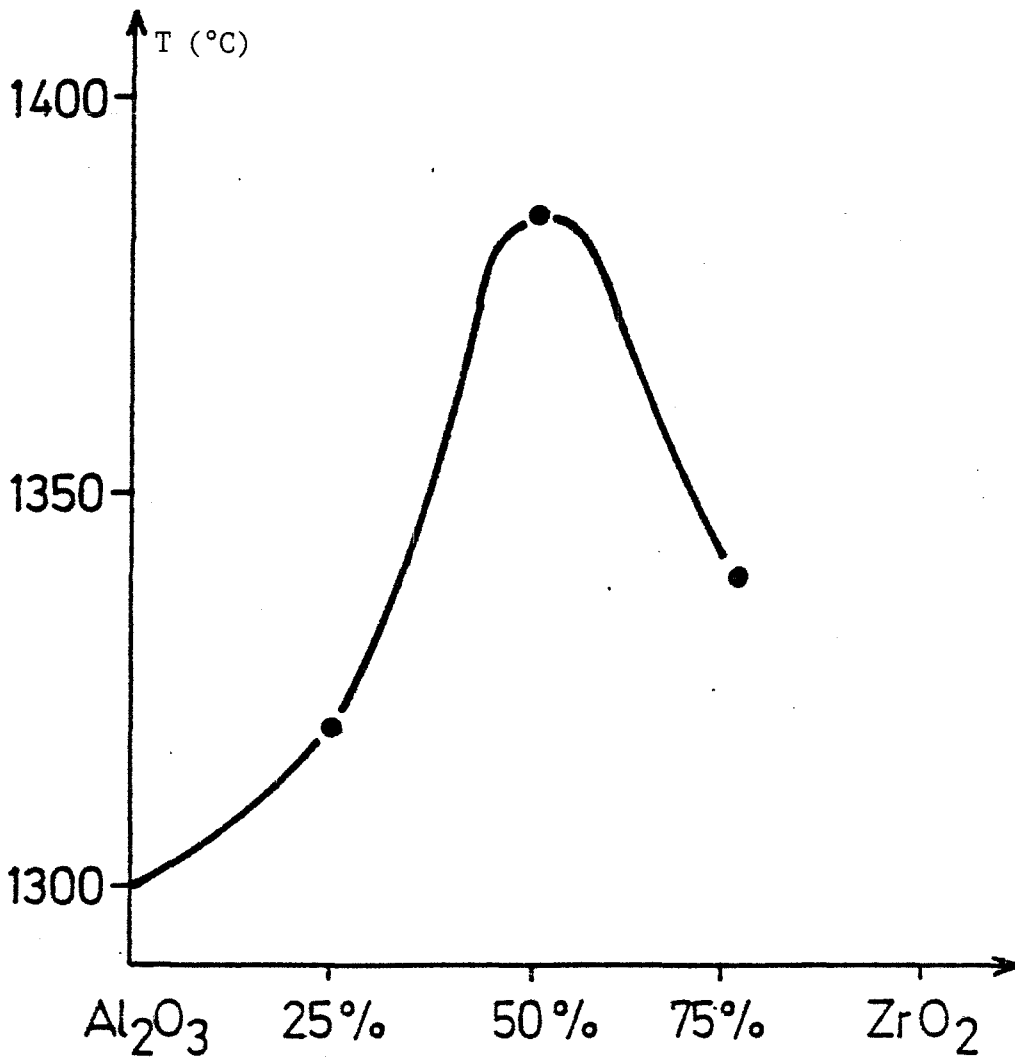


Figure IV.19 Influence de la zircone sur la transformation en alumine  $\alpha$

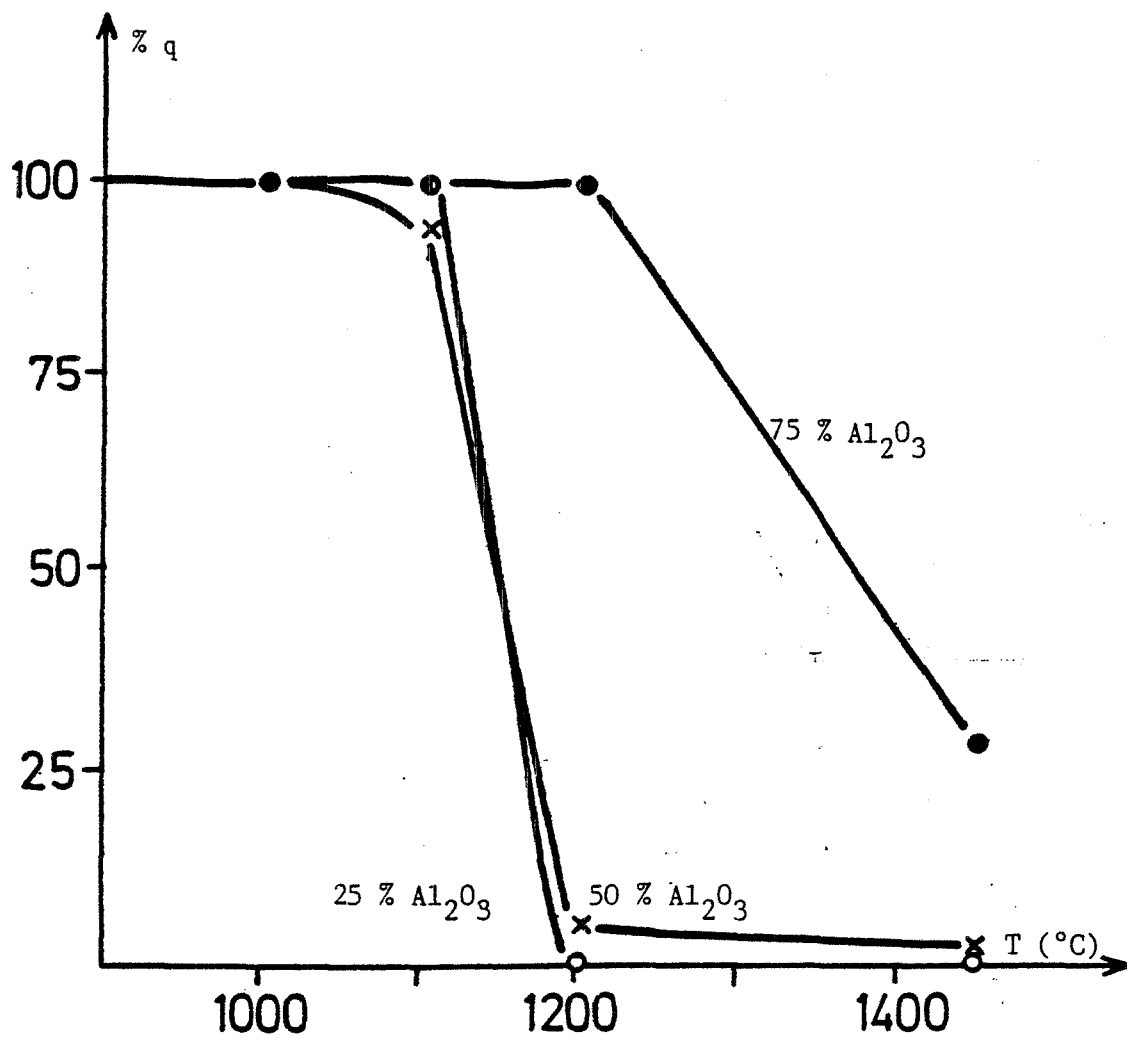


Figure IV.20 Evolution du pourcentage de phase quadratique lors de la calcination

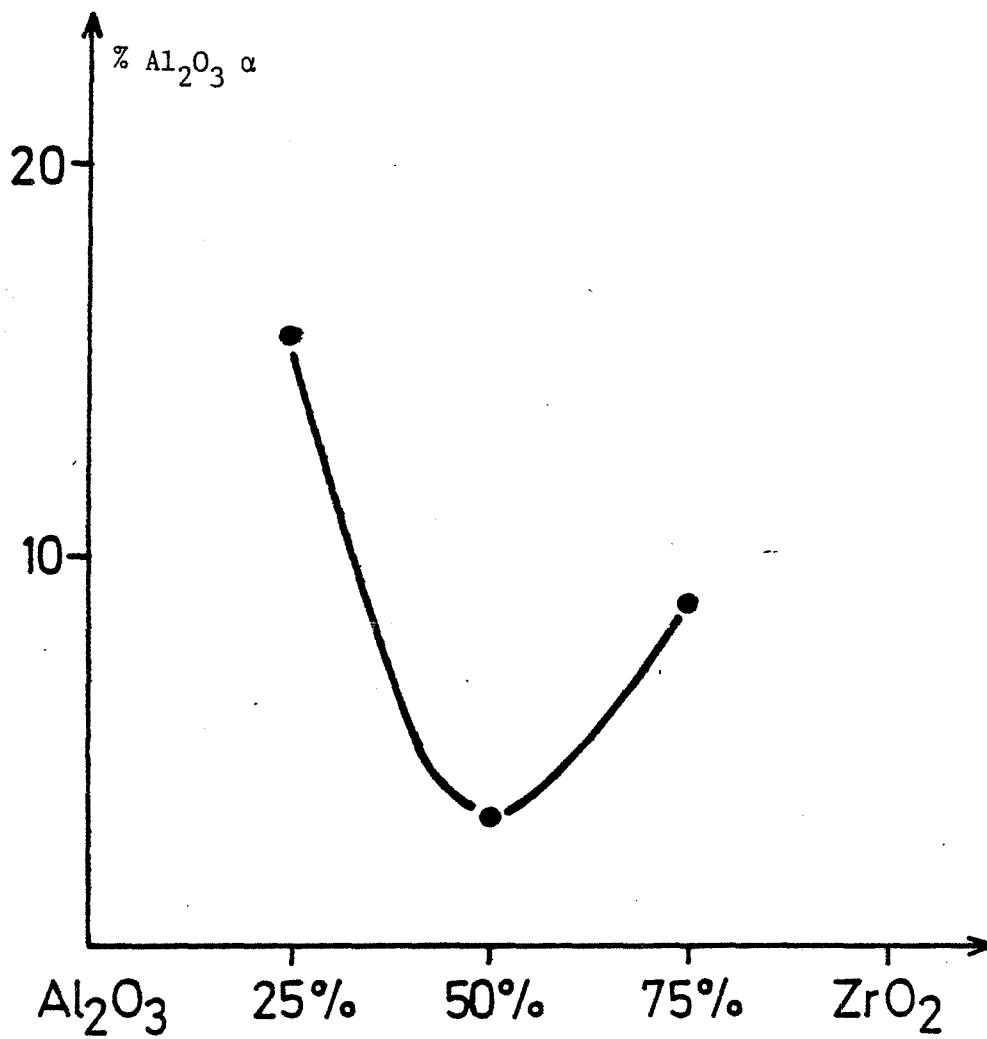


Figure IV.21 Teneur en alumine  $\alpha$   
après cuisson à 1200°C

augmente d'environ 400°C avec l'ajout d'alumine. Celle-ci déplace également les transformations M-q et q-M vers des températures plus basses d'où une augmentation du domaine de stabilité de la phase quadratique.

Enfin, nous avons représenté sur la figure IV.19 en fonction de la teneur en zirconium du composite, l'évolution de la température du pic traduisant l'apparition de l'alumine  $\alpha$ . Celle-ci est retardée à cause de la présence de  $ZrO_2$  et passe par un maximum pour une teneur de 50 %. Ce phénomène est loin d'être négligeable car pour certaines applications, il est intéressant de repousser au maximum la transformation des alumines de transition.

A partir des différents thermogrammes, nous avons choisi de calciner pendant 30 minutes les produits à différentes températures (350, 700, 900, 1000, 1100, 1200, 1450°C) avant de les caractériser à température ambiante par diffraction des rayons X.

L'interprétation des spectres de diffraction des rayons X nous a permis de préciser certains phénomènes.

Les diffractogrammes obtenus sur les produits atomisés et dont le pourcentage en  $ZrO_2$  est de 25 et 50 % font apparaître les raies caractéristiques de la bayérite. Après cuisson à 350 et 700°C, ces mêmes produits semblent être cristallisés sous forme d'alumine de transition.

Le composé dont la teneur en zirconium est de 75 % a une structure amorphe et ce jusqu'à 700°C.

La présence de l'oxyde de zirconium semble donc retarder la cristallisation d'une alumine. Une analyse de phase sur les trois produits calcinés à 900°C permet d'interpréter de façon certaine le premier pic exothermique observé en A.T.D. comme étant la cristallisation de la zirconium sous forme quadratique. Celle-ci peut être stabilisée totalement dans les composites n'ayant pas subi de cuisson au-delà de 1100°C (figure IV.20). Nous constatons de plus que pour une température donnée, une teneur croissante en alumine permet de maintenir une plus grande proportion de la phase quadratique à température ambiante.



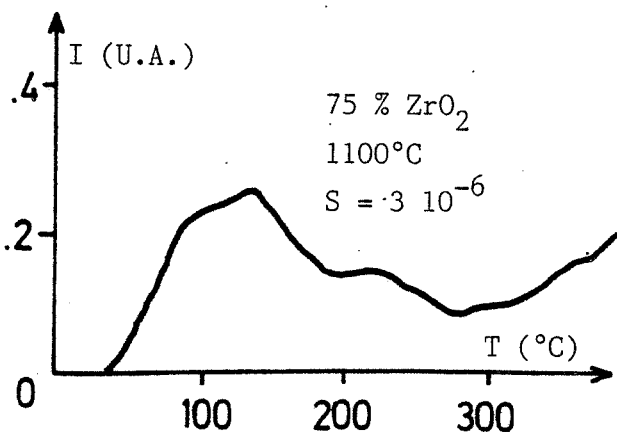
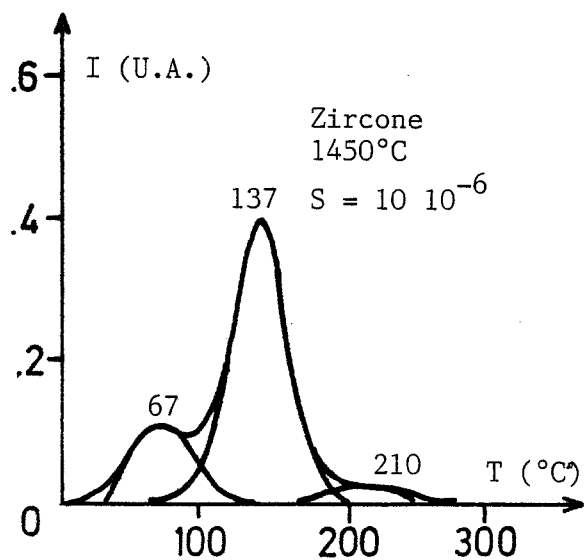
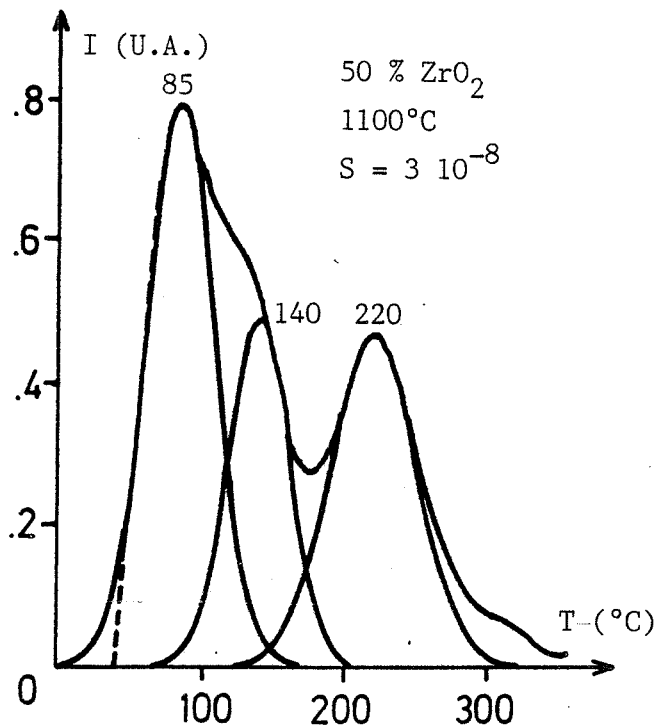
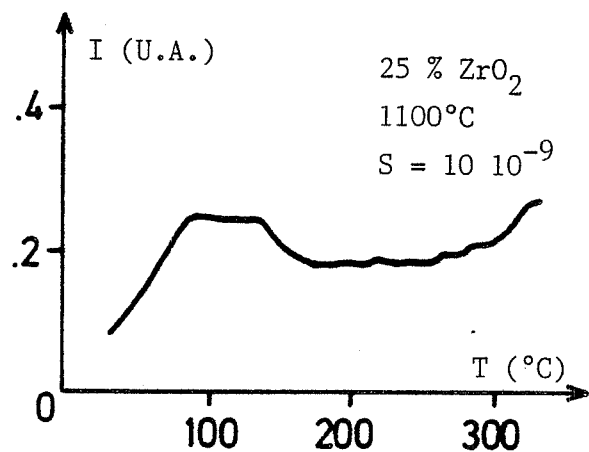
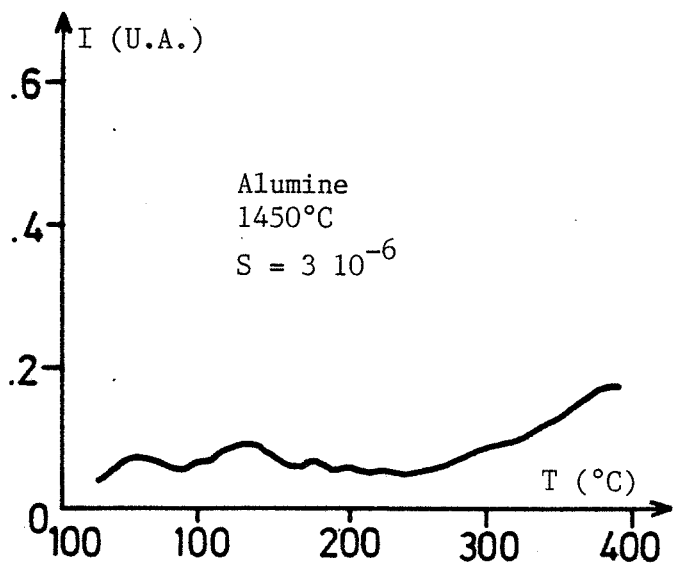


Figure IV.22 Thermogrammes obtenus par thermoluminescence

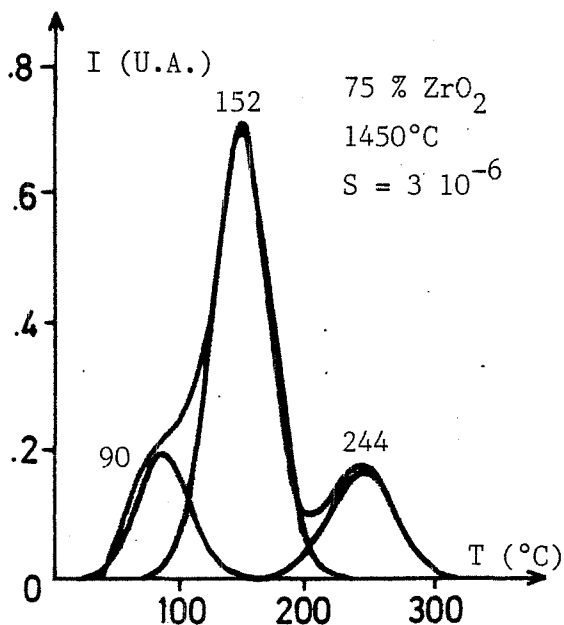
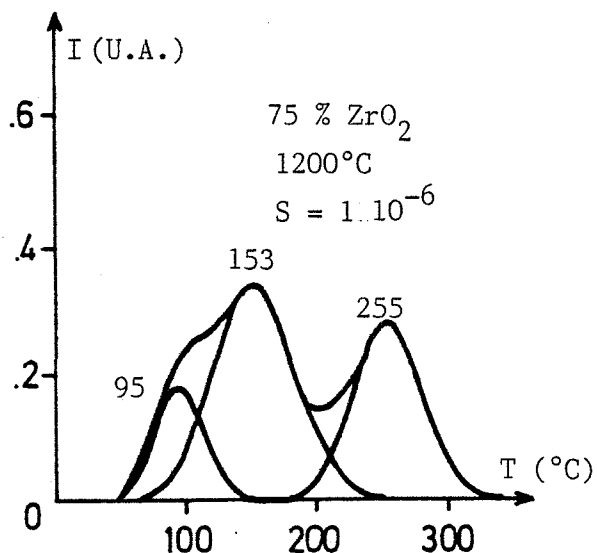
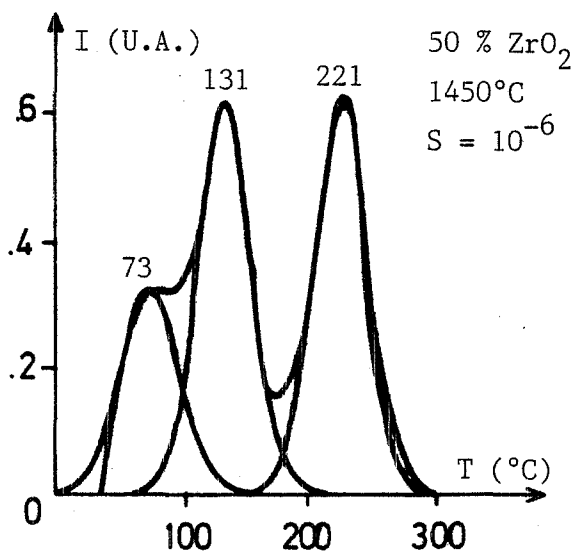
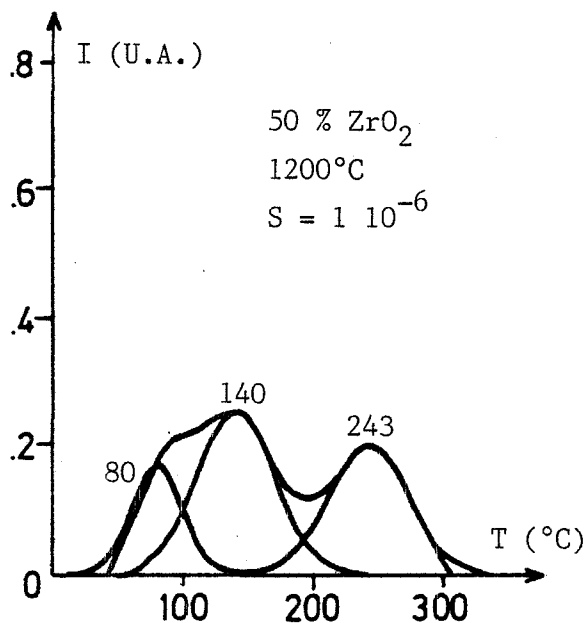
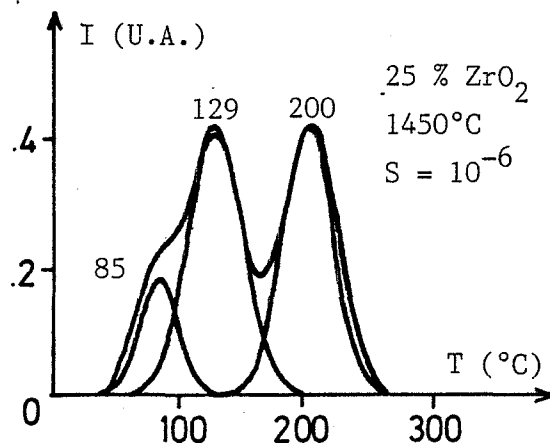
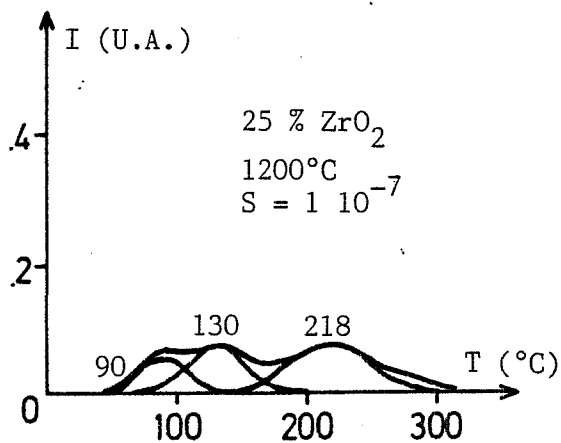
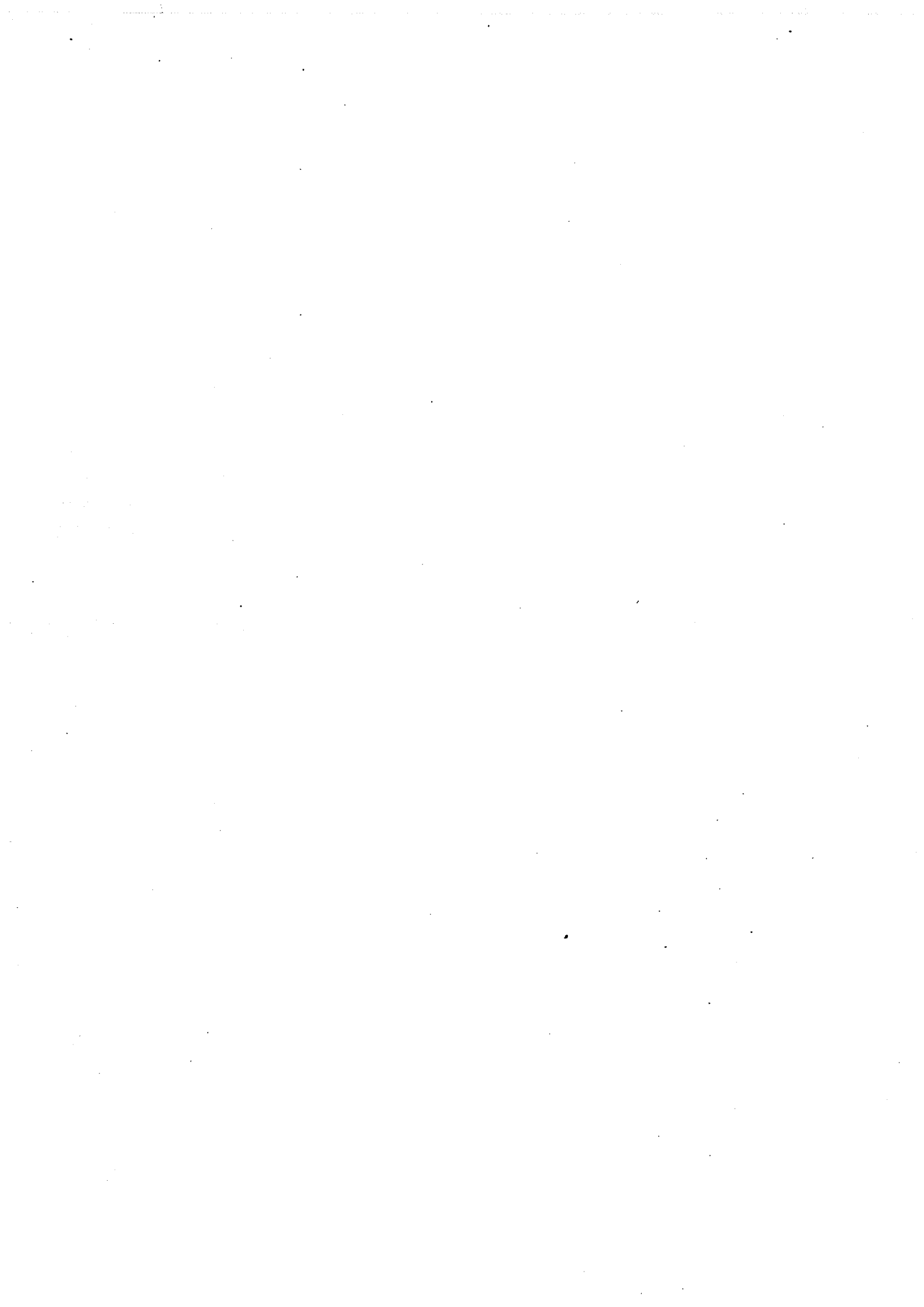


Figure IV.23 Thermogrammes (suite)



Après une cuisson à 1200°C pendant 30 minutes, la diffraction des rayons X nous confirme que la proportion d'alumine  $\alpha$  formée est bien fonction du pourcentage de  $ZrO_2$  présent dans le matériau. C'est en effet pour 50 % que la quantité d'alumine  $\alpha$  est la plus faible (figure IV.21) alors que la transition observée en A.T.D. avait lieu à la température la plus élevée.

L'ensemble de ces résultats, nous permet de confirmer l'existence d'une interaction entre les deux oxydes. Si les défauts présents dans le solide et engendrés par la synthèse sont à l'origine de ce phénomène, nous pourrions, grâce à la thermoluminescence recueillir des informations supplémentaires.

Nous avons donc repris sur les figures IV.22 et IV.23 les spectres de thermoluminescence des mélanges calcinés à 1100, 1200 et 1450°C et ceux des deux produits purs cuits à 1450°C.

Le signal dû à  $ZrO_2$  et déjà décrit en III.3.6. se présente sous la forme de trois pics à  $T_1 = 67^\circ C$ ,  $T_2 = 137^\circ C$  et  $T_3 = 210^\circ C$ . Le thermogramme de l'alumine calcinée à 1450°C (et donc sous forme  $\alpha$ ) se traduit par un faible signal de thermoluminescence d'où il est difficile de déceler le nombre de pics.

Le thermogramme obtenu sur le dispersoïde à 75 % de zircone cuit à 1450°C présente les trois pics précédemment décrits avec des rapports de surface quasiment identiques à ceux de la zircone. Cependant, l'intensité surfacique des pics est légèrement plus faible et s'explique aisément par la présence d'alumine (25 %) dans le mélange. Cette diminution du signal total avec la proportion décroissante de zircone est d'ailleurs vérifiée sur les deux autres composés (50 et 75 % d' $Al_2O_3$  ; figure IV.24).

Sur le même dispersoïde (75 % de  $ZrO_2$ ), une diminution de la température de calcination (1200 et 1100°C) nous permet de constater :

- d'une part une diminution de l'intensité des trois pics et donc de la surface totale du signal,
- et d'autre part une variation du rapport des surfaces des pics.

Ces évolutions sont également observées sur les autres composés (50 et 75 % d' $Al_2O_3$ ). Différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces phénomènes.

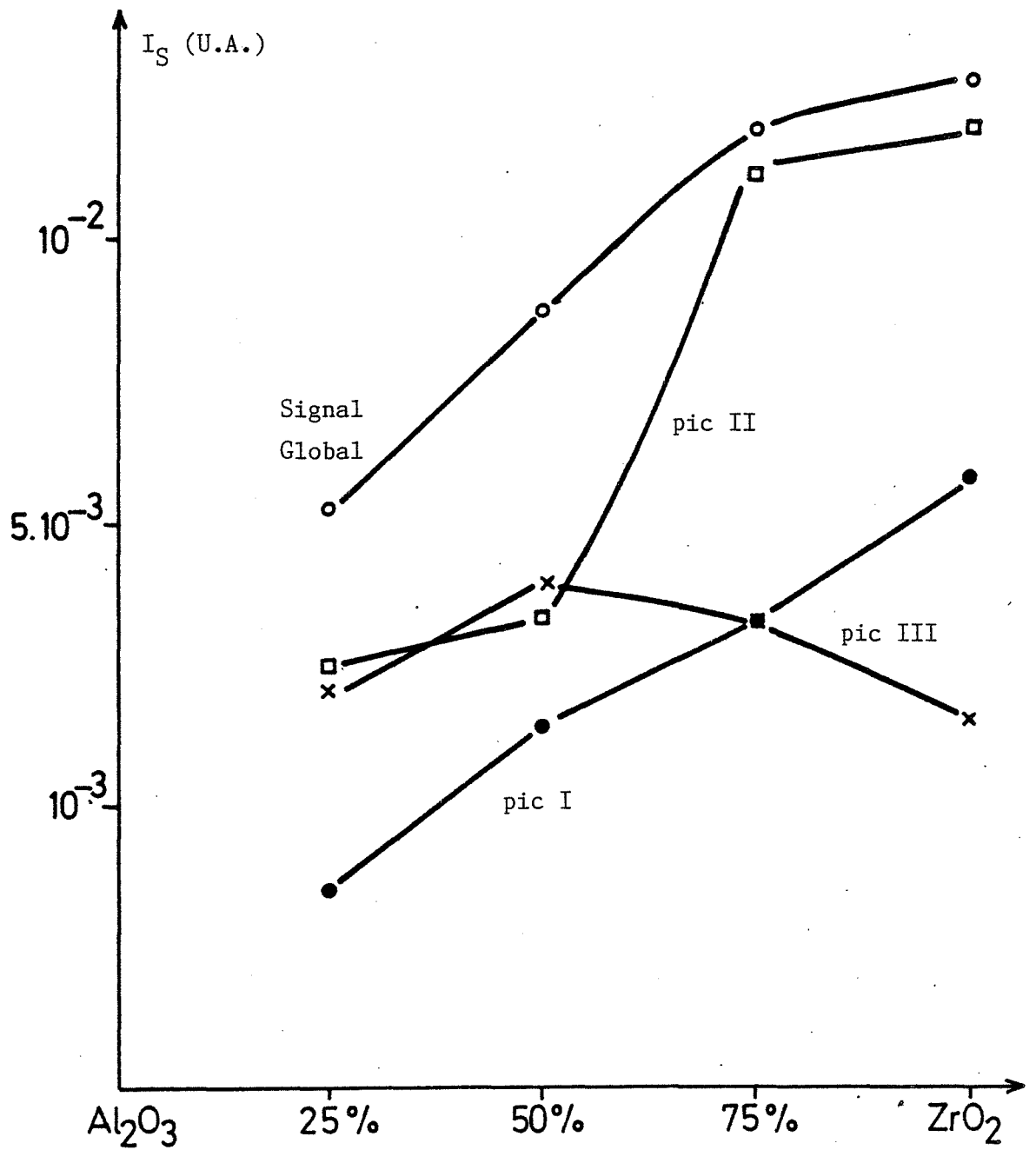


Figure IV.24 Evolution du signal de T.L. des différents pics avec la teneur en ZrO<sub>2</sub>

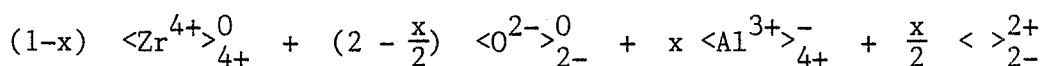
La première est que l'augmentation des pics avec la température est due au passage des alumines de transition en alumine  $\alpha$ . Or, le spectre de T.L. de celle-ci ne révèle pas de fortes variations par rapport aux alumines de transition qui ne présentent quasiment pas de signal de thermoluminescence. Cette hypothèse est donc à exclure.

La seconde peut être basée sur la modification de l'état cristallin de la zirconne car des travaux antérieurs ont montré que le signal de T.L. augmente lors du passage en phase monoclinique. D'après les résultats de diffraction des rayons X (figure IV.20) cette hypothèse pourrait être correcte entre 1100 et 1200°C pour les composés à 75 et 50 % de zirconne ou entre 1200 et 1450°C pour le produit ne contenant que 25 %. Cependant, entre 1200 et 1450°C, la thermoluminescence augmente respectivement d'un facteur 3 pour les deux composés à 75 et 50 % et d'un facteur 20 pour le 25 %.

De plus, dans ce domaine de température et pour la zirconne pure, l'augmentation du signal n'est que d'un facteur 3/2.

Après élimination de cette deuxième hypothèse, seule une interaction entre l'alumine et la zirconne semble possible.

Avec l'augmentation de température, une diffusion de l'alumine dans le réseau de la zirconne est envisageable et se traduirait par l'apparition de lacunes d'oxygène



qui seraient responsables de l'augmentation du signal de T.L..

Pour compléter l'étude, nous avons représenté sur la figure IV.24 l'évolution des différents pics en fonction de la teneur en zirconne dans le dispersoïde pour une calcination à 1450°C.

Seul le pic I croît de façon identique au signal global et semble de ce fait subir l'influence de la dilution.

L'évolution du pic III peut être reliée à deux phénomènes antagonistes. L'augmentation du signal de T.L. serait provoquée par la différence du pourcentage



de phase monoclinique existant entre le composé à 25 % et 50 % de  $ZrO_2$ . La diminution serait attribuée à l'interaction entre les deux oxydes avec une décroissance des centres luminogènes pour de faibles teneurs en alumine.

Actuellement, aucune explication n'est donnée en ce qui concerne la brusque augmentation après 50 % du pic II.

Bien que d'autres valeurs du rapport massique entre  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$  et d'autres expériences soient nécessaires pour compléter cette étude, rien ne paraît mettre en cause l'existence d'une double interaction entre ces deux oxydes.





\*

\* . \*

- La méthode de précipitation de gel est facilement transposable à la préparation du composite alumine-zircone et ce quelle que soit la proportion en masse des deux oxydes.
- Lors de la synthèse d'un dispersoïde à 10 % en masse de  $ZrO_2$ , la modification du pH de neutralisation a permis de repousser la transition en alumine  $\alpha$ .
- Ainsi, il est possible de choisir une température de calcination plus élevée (1200°C) et de contrôler la réactivité avec le frittage.
- L'amélioration des propriétés mécaniques de la céramique résulte du contrôle des propriétés physicochimiques.
- Les mécanismes de renforcement proposés dans la littérature sont basés sur la transformation polymorphique de la zircone ou sur des problèmes mécaniques mais aucun ne fait intervenir les interactions entre constituants.
- Il semble pourtant que celles-ci existent d'après les résultats obtenus en A.T.D., D.R.X., T.L. et qu'elles se traduisent par l'apparition de certains défauts (notamment les lacunes d'oxygène).



## ***CHAPITRE 5***



## Chapitre V

### CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La diversité des phénomènes rencontrés au cours de cette recherche a nécessité outre l'emploi de techniques classiques de caractérisation des poudres (analyse thermique différentielle, microscopie électronique à balayage, granulométrie, surface spécifique, ...), le développement de :

- la thermoluminescence,
- la diffraction des rayons X.

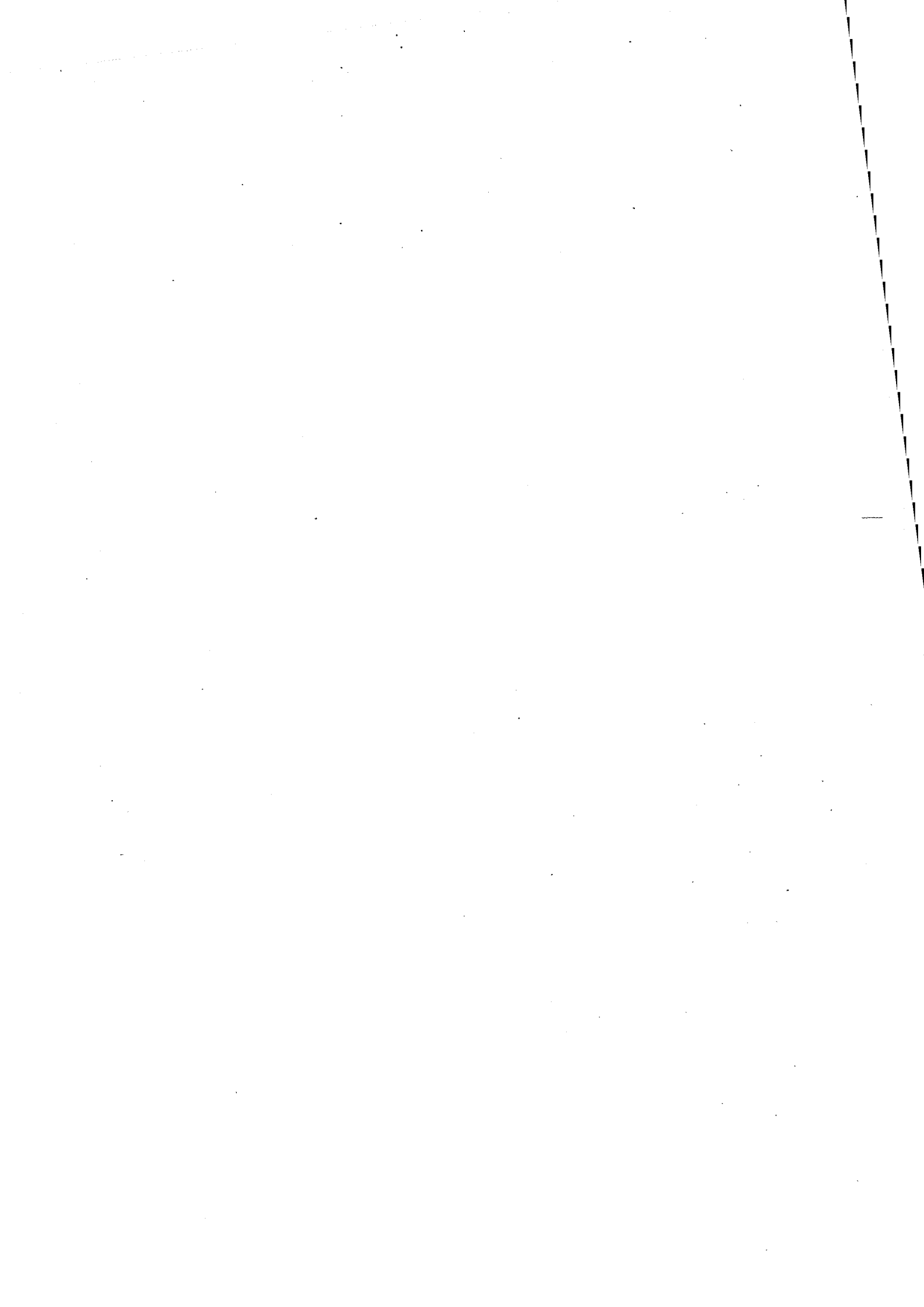
Les signaux de thermoluminescence sont souvent complexes et requièrent pour une meilleure exploitation une désomation des pics à partir du signal total. Ceci a nécessité l'acquisition de données par informatique et la mise au point d'un traitement mathématique.

D. TURPIN a proposé une méthode de mesure des microdistorsions et de la taille des cristallites par élargissement des raies de diffraction des rayons X. Certaines modifications ont été apportées à la méthode initiale afin de mieux l'adapter à l'oxyde de zirconium.

L'ensemble de cette étude comporte trois parties :

Dans un premier temps, nous avons caractérisé différentes zircons industrielles et nous montrons que l'analyse thermique différentielle et la thermoluminescence sont deux techniques de base permettant de différencier les oxydes entre eux. Le mode de synthèse semble être responsable de la nature et de la quantité des défauts qui modifient les propriétés physicochimiques des matériaux.

Afin de mieux appréhender l'origine des divers phénomènes, les solides ont été synthétisés au laboratoire à partir d'un processus de fabrication par précipitation de gel. La reproductibilité des propriétés d'un composé passe par la maîtrise des paramètres qui interviennent lors des diverses étapes



de la synthèse, à savoir :

- la précipitation,
- le lavage,
- le séchage,
- la calcination.

La dernière partie du travail réalisée sur le dispersoïde alumine-zircone a d'ailleurs conforté ces assertions. L'amélioration des propriétés mécaniques d'une céramique est tributaire de la modification des caractéristiques physicochimiques de la poudre calcinée.

En excluant l'étude plus théorique sur la compréhension des phénomènes responsables des signaux de thermoluminescence, les perspectives à envisager pour la suite de ce travail se situent essentiellement au niveau du composite alumine-zircone.

Parmi toutes les étapes du procédé de synthèse, le séchage est sans doute une des plus délicates. A ce sujet, une étude en collaboration avec le Politecnico de Turin a déjà abouti à des résultats prometteurs.

Cette équipe a mis au point un procédé de séchage pour l'extraction de l'eau par un composé de type alcoolique. Pour cela, il est indispensable d'utiliser une solution initiale stable et de transformer le gel en sol (peptisation). Cette transformation se réalise par addition d'une quantité convenable d'agent peptisant (HCl par exemple) qui a pour but d'éviter la décantation des particules de gel en suspension. Avec l'ajout de cet acide, des particules très fines restent en suspension dans le surnageant et pour une valeur particulière de pH la suspension, de granulométrie déterminée, devient stable.

La possibilité de modifications des étapes du processus de séchage et des paramètres de géométrie de l'appareil (difficilement réalisable pour l'atomisation) permet de changer la répartition granulométrique (50 - 150  $\mu\text{m}$  ou 92 - 95  $\mu\text{m}$ ) des poudres (figures V.1 et V.2). De plus, les microsphères obtenues sont massives, propriété qui pourrait être importante lors du processus ultérieur de densification.





Par la suite, il est nécessaire de ne pas détruire ces entités et d'améliorer les traitements thermiques (détermination des cycles de calcination et de frittage), et le procédé de mise en forme du matériau.

Cette recherche devrait déboucher sur une amélioration appréciable des propriétés de ces céramiques.

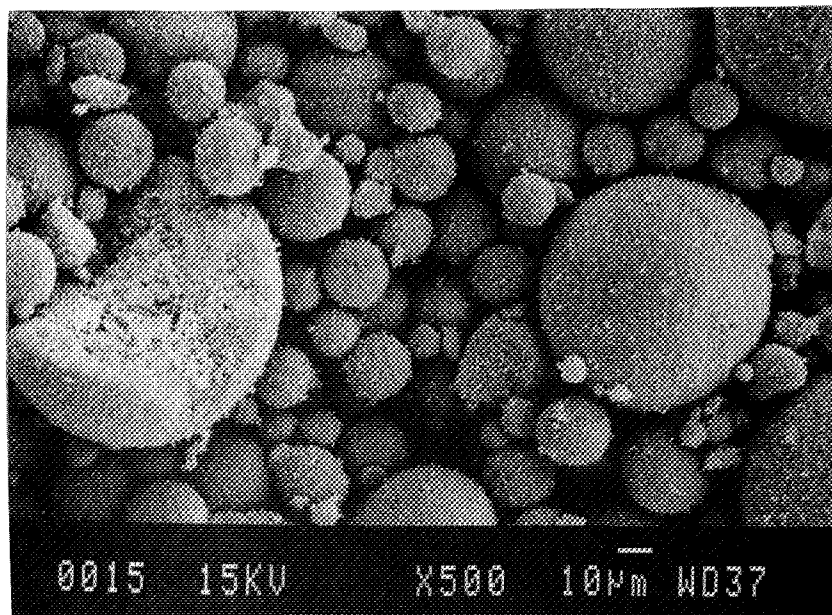
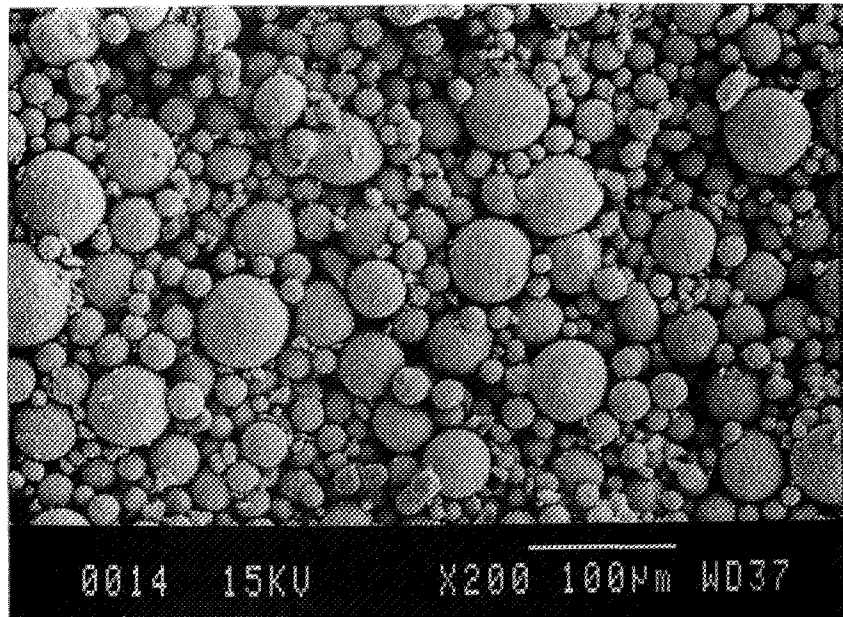


Figure V.1 Morphologie des microsphères (50 - 150 µm)

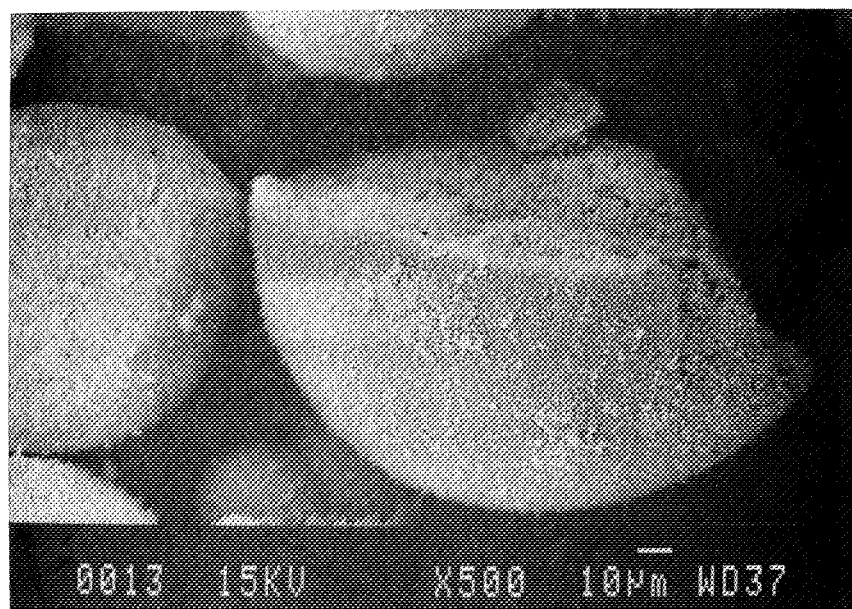
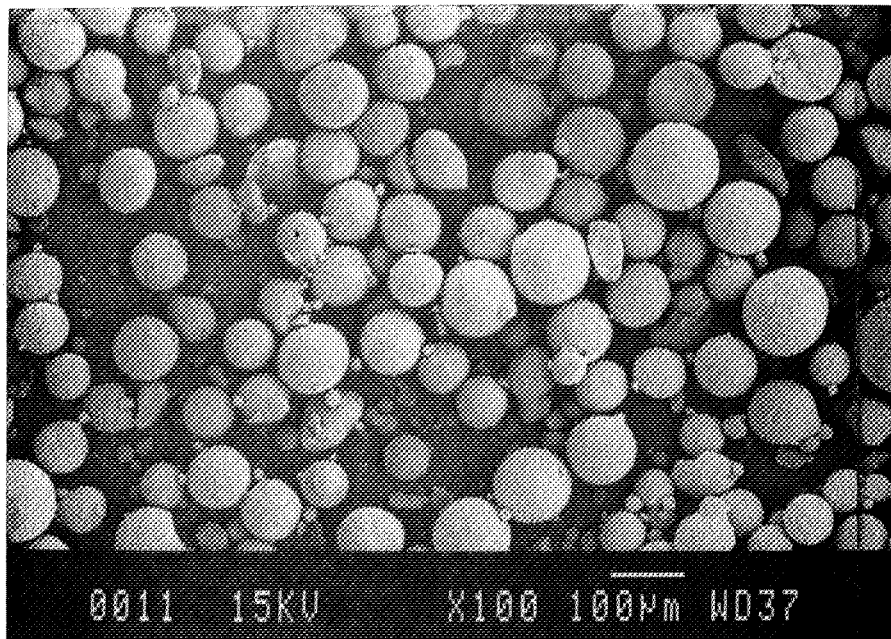


Figure V.2 Morphologie des microsphères (92 - 95 µm)



# ***ANNEXES***



Annexe I

UTILISATION DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X  
POUR LE DOSAGE DES PHASES DANS LA ZIRCONÉ

Il est important de déterminer pour un mélange les pourcentages relatifs de zircone quadratique et monoclinique en comparant les intensités de certaines raies diffractées dans les deux systèmes cristallographiques. Cependant, pour des raisons pratiques ADAM et COX (A1) ont établi une relation de dosage pour les systèmes cubiques et monocliniques.

En connaissant les intensités diffractées par les plans 111 et 11 $\bar{1}$  du système monoclinique et par le plan 111 du système haute température, la relation donnant la fraction de la phase monoclinique est :

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_c(111)} \quad \text{AI.1}$$

En utilisant une structure plus correcte de la phase monoclinique, GARVIE et NICHOLSON (A2) ont vérifié la validité de l'équation AI.1. Celle-ci est exacte si seuls les ions  $Zr^{4+}$  contribuent à l'intensité diffractée. Lorsque les ions  $O^{2-}$  sont inclus, l'application de l'équation AI.1 donne une erreur d'environ 5 %. PORTER et HEUER (A3) ont apporté des améliorations à cette méthode de dosage en considérant des artifices de calcul établis par KLUG et ALEXANDER (A4). L'expression de l'intensité diffractée par une phase p dans un mélange i est donnée par :

$$I_p = \frac{K R_p V_p}{2 \mu_i} \quad \text{AI.2}$$

K est une constante qui dépend de la nature des rayons X et de la taille du faisceau,

$V_p$  est la fraction volumique de la phase p,

$\mu_i$  le coefficient linéaire d'absorption du mélange,

$R_p$  est donné par l'expression





$$R_p = \left( \frac{1}{V_p^2} \right) \left[ \frac{F_p^2}{\rho_p} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_p}{\sin^2 \theta_p \cos \theta_p} \right) \right] (e^{-2m_p}) \quad \text{AI.3}$$

où  $V_p$  est le volume de la maille élémentaire,  $F_p$  le facteur de structure,  $\rho_p$  la multiplicité de la réflexion,  $\theta_p$  l'angle de BRAGG et  $(e^{-2m_p})$  le facteur de température.

Pour un mélange des phases cubiques (c) et monocliniques (m), et en ne considérant que la raie  $11\bar{1}$  du système basse température, PORTER et HEUER ont défini à partir de l'équation AI.2 une relation donnant la fraction volumique de la phase monoclinique.

$$V_m = \frac{\left( \frac{R_c(111)}{R_m(11\bar{1})} \right) I_m(11\bar{1})}{I_c(111) + \left( \frac{R_c(111)}{R_m(11\bar{1})} \right) I_m(11\bar{1})} \quad \text{AI.4}$$

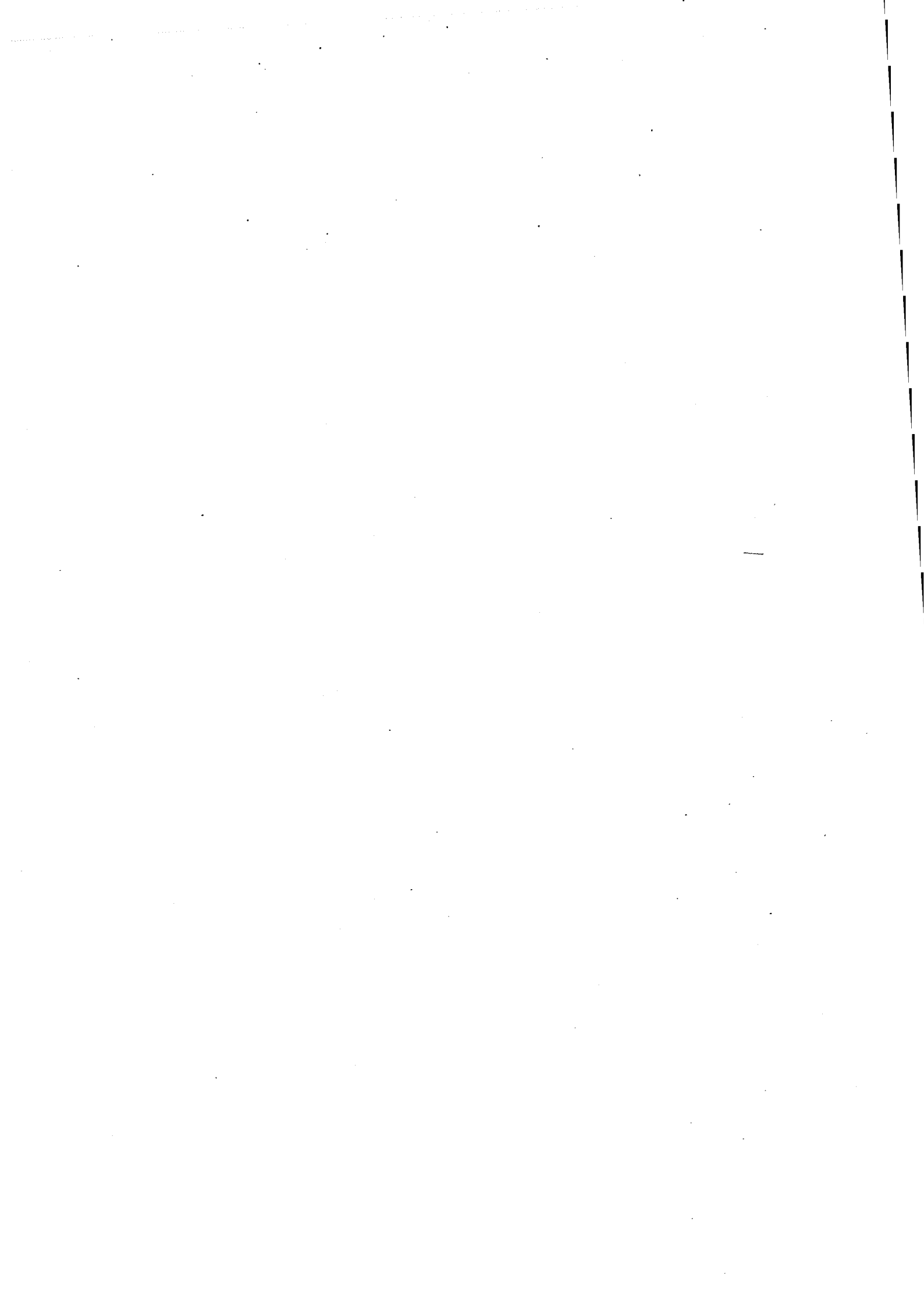
La structure de la zirconne cubique étant bien définie, la valeur de  $R_c(111)$  est sans ambiguïté.

Le calcul de la grandeur  $R_m(11\bar{1})$  est possible à partir des données d'une analyse de structure de la baddeleyite publiées par Mc CULLOUGH et TRUEBLOOD (A5). La formule finale de PORTER et HEUER est donc

$$V_m = \frac{1,603 I_m(11\bar{1})}{I_c(111) + 1,603 I_m(11\bar{1})} \quad \text{AI.5}$$

Elle a été contestée par SMITH et NEWKIRK (A6) qui ont proposé pour la zirconne monoclinique une nouvelle structure cristallographique. La valeur de  $R_m(11\bar{1})$  étant différente, la relation AI.4 devient :

$$V_m = \frac{2,374 I_m(11\bar{1})}{I_c(111) + 2,374 I_m(11\bar{1})} \quad \text{AI.6}$$



Toutes ces formules ont été établies en négligeant la raie 111 du système monoclinique, la plus faible des deux en intensité. En tenant compte de celle-ci, il semble qu'une meilleure précision du dosage des différentes phases soit obtenue. D'une façon générale en considérant un mélange des phases monoclinique (m) et quadratique (q), qui est dosée plus couramment que la cubique, l'expression AI.2 devient :

$$V_m = \frac{\left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right) R_q(111)}{\left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right) R_q(111) + I_q(111) \left( R_m(11\bar{1}) + R_m(111) \right)}$$

A partir de cette identité, TORAYA et al. (A7) ont proposé la relation suivante

$$V_m = \frac{P X_m}{1 + (P-1) X_m} \quad \text{AI.7}$$

$X_m$  est donné par l'expression de GARVIE-NICHOLSON

$$X_m = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_q(111)}$$

En se basant sur une analyse structurale de TEUFER (A8) pour la zirconne quadratique, la grandeur P théorique déterminée à partir de

$$P = \frac{R_q(111)}{R_m(11\bar{1}) + R_m(111)}$$

est de 1,340 tandis que la valeur expérimentale préconisée par les auteurs est de 1,311.

Par la suite FILLIT et al. (A9) ont défini une fraction volumique de zirconne monoclinique par rapport au volume total de zirconne

$$X_m = \frac{V_m}{V_m + V_q} = \frac{C \left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right)}{I_q(111) + C \left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right)} \quad \text{AI.8}$$

	$e^{-2m_p} = 1$	$e^{-2m_p} \neq 1$	$-\Delta R_p$ (%)
$R_m(111)$	61,94	61,47	0,76
$R_m(11\bar{1})$	87,37	86,78	0,68
$R_q(111)$	202,29	200,72	0,78
$R_c(111)$	208,87	207,27	0,77

Tableau AI.1 Evolution de la grandeur R avec le facteur de température

	SMITH-NEWKIRK	LEWIS
$R_m(111)$	61,47	63,14
$R_m(11\bar{1})$	86,78	89,14

Tableau AI.2 Influence de la structure cristallographique sur la valeur de R

$$\text{avec } C = \frac{R_q(111)}{R_m(11\bar{1}) + R_m(111)} = 1,381$$

Tous ces auteurs ont travaillé en supposant que le facteur de température ( $e^{-2m_p}$ ) est égal à 1 pour tout p.

D'après les données de la littérature (A10), nous avons recalculé avec la formule AI.3 les valeurs de  $R_p$  en conservant la structure de SMITH et NEWKIRK et en faisant varier le facteur de température.

Ce dernier est déterminé à partir des tables (A10) qui tiennent compte de la température de Debye et du rapport  $\sin \theta/\lambda$  pour les différentes formes polymorphiques de la zircon. Comme le montre le tableau AI.1 la correction apportée est inférieure à 1 %.

En adoptant pour la zircon monoclinique la structure définie par LEWIS (A11) et en tenant compte du facteur de température, nous avons calculé de nouvelles valeurs de  $R_m(11\bar{1})$  et  $R_m(111)$  (Tableau AI.2).

Suivant que nous adoptons la structure de SMITH et NEWKIRK ou celle de LEWIS, le facteur P est respectivement égal à 1,354 ou 1,318. Ce dernier résultat prouve la validité de nos calculs par rapport au facteur P de 1,311 trouvé expérimentalement par TORAYA et al.

Ceci nous amène donc à retenir les formules suivantes pour le dosage des différentes phases de la zircon.

La fraction volumique de zircon monoclinique est donnée par

$$X_m = \frac{1,318 \left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right)}{1,318 \left( I_m(11\bar{1}) + I_m(111) \right) + I_q(111)} \quad \text{AI.9}$$

tandis que la fraction volumique de zircon quadratique est

$$X_q = 1 - X_m$$

	% de phase M		% de phase Q		
GARVIE-NICHOLSON AI.1	E <sub>1</sub> : 66,86 E <sub>2</sub> : 22,66		E <sub>1</sub> : 33,14 E <sub>2</sub> : 77,34		
PORTER-HEUER AI.5	E <sub>1</sub> : 65,29 E <sub>2</sub> : 21,09		E <sub>1</sub> : 34,71 E <sub>2</sub> : 78,91		
SMITH-NEWKIRK AI.6	E <sub>1</sub> : 73,58 E <sub>2</sub> : 28,37		E <sub>1</sub> : 26,42 E <sub>2</sub> : 71,63		
TORAYA et al. AI.7	P = 1,340 P = 1,311	E <sub>1</sub> : 72,99 E <sub>1</sub> : 72,56	E <sub>2</sub> : 28,19 E <sub>2</sub> : 27,75	E <sub>1</sub> : 27,01 E <sub>1</sub> : 27,44	E <sub>2</sub> : 71,81 E <sub>2</sub> : 72,25
FILLIT et al. AI.8		E <sub>1</sub> : 73,58 E <sub>2</sub> : 28,81		E <sub>1</sub> : 26,42 E <sub>2</sub> : 71,19	
Notre formule AI.9		E <sub>1</sub> : 72,67 E <sub>2</sub> : 27,86		E <sub>1</sub> : 27,33 E <sub>2</sub> : 72,14	

Tableau AI.3 Comparaison des formules de dosage

Dans le tableau AI.3, nous comparons les résultats obtenus en utilisant les différentes formules et ce sur deux échantillons. Le premier ( $E_1$ ) présente une forte teneur en phase monoclinique tandis que dans le second ( $E_2$ ) la quantité de phase quadratique est la plus élevée.

Nous constatons une différence de l'ordre de 7 % entre les résultats obtenus par notre méthode et celles de GARVIE-NICHOLSON et PORTER-HEUER. Par contre, les quatre dernières méthodes sont en accord avec les pourcentages trouvés lorsque  $P = 1.311$ , avec une différence moins prononcée pour notre formule.





## Annexe II

### ELARGISSEMENT DES RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

#### AII.1 RAPPELS DE LA TECHNIQUE

Les imperfections de l'appareillage et l'utilisation de solides pulvérulents provoquent l'élargissement d'un pic de diffraction des rayons X. Il est évident que la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds réciproques n'est pas une fonction de DIRAC (A12). Dès lors, l'élargissement d'un pic de diffraction  $h(X)$  est la résultante :

- d'un effet d'appareillage  $g(X)$ ,
- d'un effet de la taille des domaines cohérents de diffraction et des microdistorsions réticulaires  $f(X)$ .

Cette convolution peut s'exprimer par (A13) :

$$h(X) = g(X) * f(X)$$

La première étape de l'étude consiste tout d'abord à séparer l'élargissement dû à l'effet d'appareillage de celui provoqué par les imperfections cristallines.

La distribution réelle  $f(X)$  de l'intensité diffractée due aux imperfections du cristal sera déduite de la déconvolution des fonctions  $h(X)$  et  $g(X)$ . La fonction  $g(X)$  est obtenue en enregistrant des pics de diffraction d'un produit dit "standard".

Celui-ci est un matériau sans contrainte et dont les tailles de cristallites sont suffisamment importantes pour qu'il n'y ait pas d'élargissement induit par ces deux paramètres. L'élargissement des pics est uniquement dû à des aberrations instrumentales.

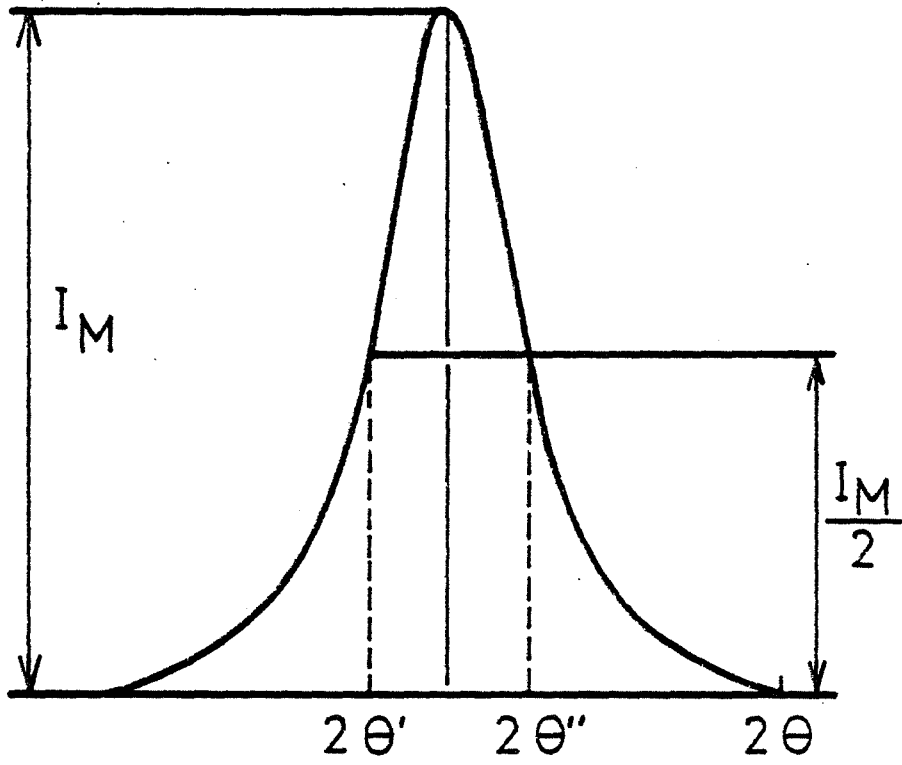


Figure AII.1 Largeur à mi-hauteur.

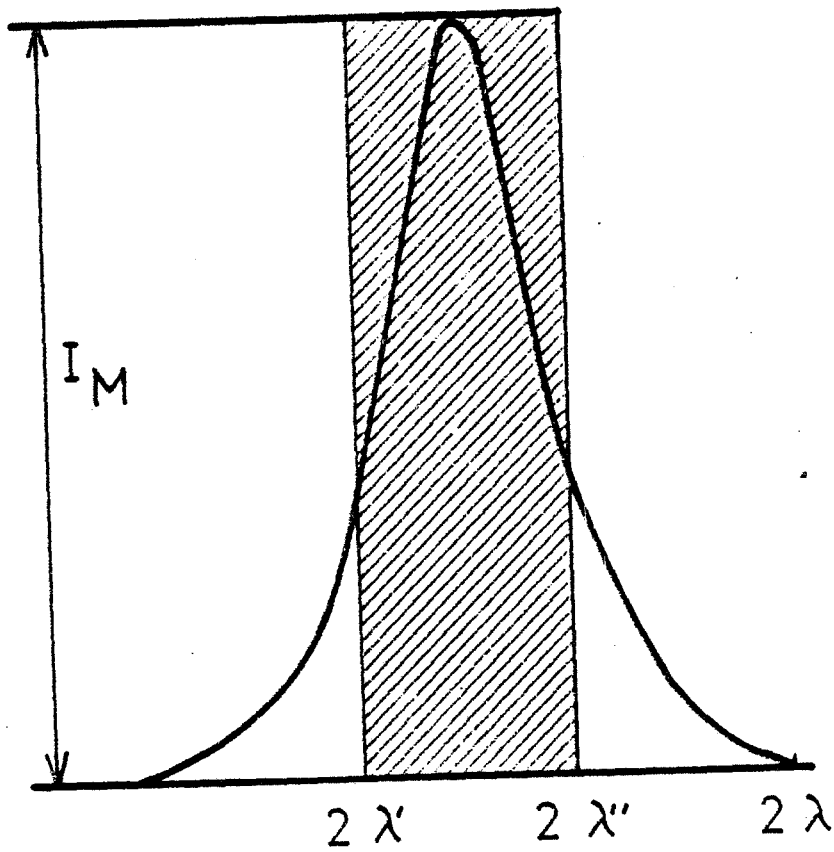


Figure AII.2 Largeur Intégrale

Par une méthode de déconvolution faisant intervenir les différentes largeurs des courbes nous obtenons le profil réel  $f(X)$  du pic de diffraction uniquement élargi par les imperfections cristallines du solide. Celles-ci provoquent un élargissement des raies de diffraction des rayons X qui peut s'expliquer de la façon suivante. Lorsqu'un matériau est sous forme pulvérulente, il est constitué de grains monocristallins ou d'un ensemble de domaines monocristallins (cristallites) légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Lorsque les tailles de ces monodomains sont suffisamment faibles (de l'ordre du millier d'angstroem), il est possible d'observer un élargissement du pic de diffraction. De plus, si ces domaines monocristallins ne sont pas parfaits et qu'il existe des contraintes internes au sein de la particule, provoquant un déplacement des atomes, la raie de diffraction sera élargie de façon plus importante.

Si une poudre présente ces deux phénomènes d'élargissement, il est intéressant de les séparer par une méthode de déconvolution. C'est le but de la seconde étape qui permet de déduire du profil "vrai"  $f(X)$ , l'effet dû à la taille des domaines cohérents et l'effet dû aux distorsions réticulaires. Des contributions théoriques et pratiques ont montré que les microdistorsions influent sur la partie centrale du profil de diffraction (A14, A15). Dès lors, les courbes de GAUSS sont mieux adaptées. Mais inversement, la taille des cristallites se traduit par une modification des extrémités des raies (A13, A16). Les courbes de CAUCHY permettent donc une meilleure approche. Compte tenu de ces différentes hypothèses, DE KEIJSER et al. ont mis au point une méthode de calcul déterminant la taille des cristallites et la valeur des microcontraintes (A17, A18).

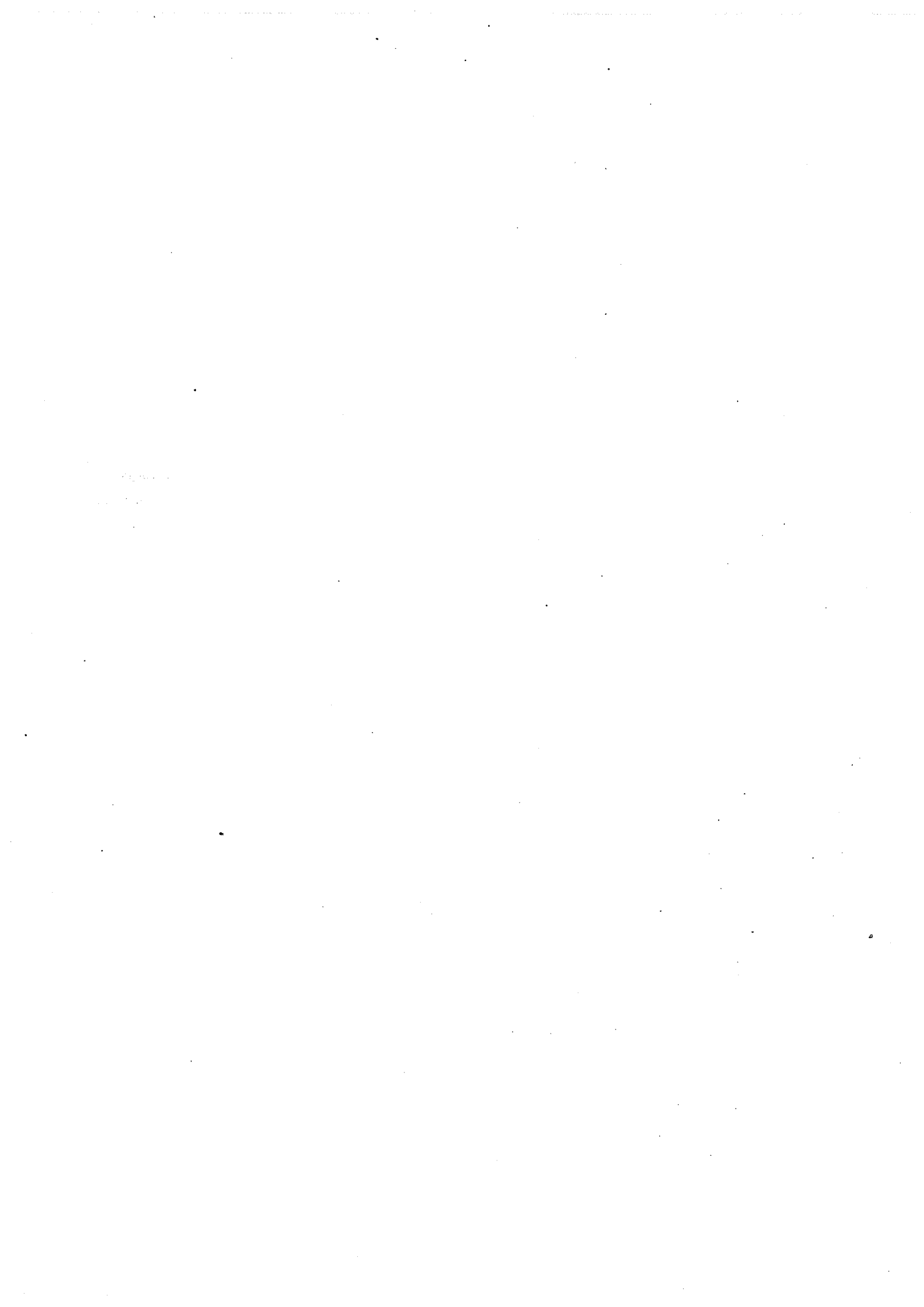
## AII.2 METHODE DE KEIJSER ET AL.

Cette méthode fait intervenir directement les largeurs des profils de la raie de diffraction qui sont :

- la largeur à mi-hauteur  $2\omega$ . C'est la largeur du profil de la raie de diffraction à la moitié de l'intensité maximale du pic, une fois l'élimination du fond continu effectuée (figure AII.1)

$$2\omega = 2\theta'' - 2\theta'$$

Elle est notée  $2\omega^h$ ,  $2\omega^f$  ou  $2\omega^g$  suivant qu'il s'agit de la courbe expérimentale, la courbe réelle ou la courbe standard.



- la largeur intégrale  $\beta$ . C'est la surface totale du pic sans le fond continu, divisée par la hauteur maximale  $I_M$  du pic (figure AII.2)

$$\beta = 2\lambda'' - 2\lambda'$$

Elle notée  $\beta^h$ ,  $\beta^f$  ou  $\beta^g$  pour les mêmes raisons que précédemment.

Lorsque les contraintes et la taille des cristallites contribuent à l'élargissement des raies, aucune des fonctions précédentes ne donne une bonne approximation du profil. Celui-ci est alors décrit par une courbe de VOIGT (A19, A20) qui est la convolution des fonctions de GAUSS et de CAUGHY. Chaque fonction de VOIGT est décrite par le rapport  $2\omega_V/\beta_V$ , appelé facteur de forme.

A l'aide des formules établies par DE KEIJSER et al., d'une part pour les courbes expérimentales :

$$\frac{\beta_C^h}{\beta_V^h} = a_0 + a_1 \left( \frac{2\omega_V^h}{\beta_V^h} \right) + a_2 \left( \frac{2\omega_V^h}{\beta_V^h} \right)^2$$

$$\frac{\beta_G^h}{\beta_V^h} = b_0 + b_{\frac{1}{2}} \left( \frac{2\omega_V^h}{\beta_V^h} - \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} + b_1 \left( \frac{2\omega_V^h}{\beta_V^h} \right) + b_2 \left( \frac{2\omega_V^h}{\beta_V^h} \right)^2$$

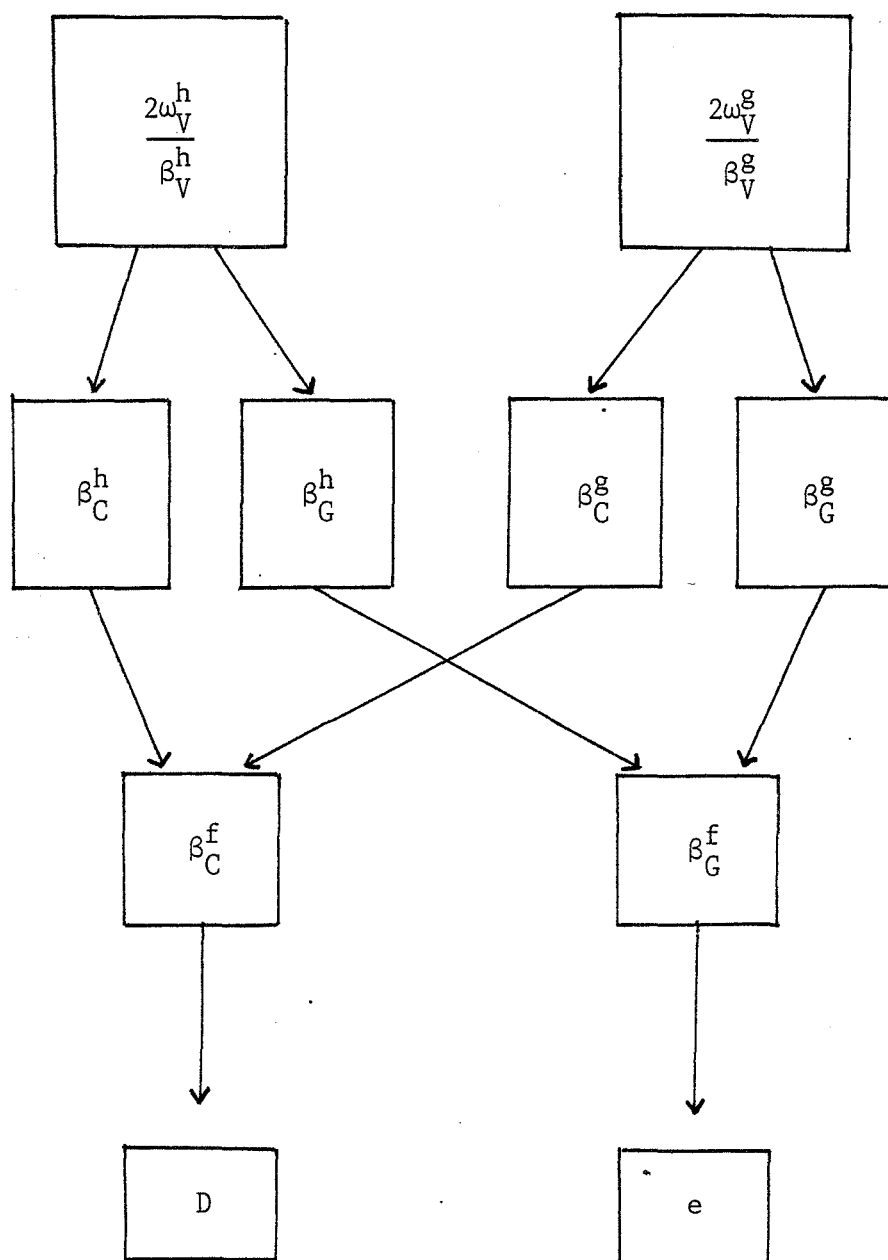
et d'autre part pour les courbes standard

$$\frac{\beta_C^g}{\beta_V^g} = a_0 + a_1 \left( \frac{2\omega_V^g}{\beta_V^g} \right) + a_2 \left( \frac{2\omega_V^g}{\beta_V^g} \right)^2$$

$$\frac{\beta_G^g}{\beta_V^g} = b_0 + b_{\frac{1}{2}} \left( \frac{2\omega_V^g}{\beta_V^g} - \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} + b_1 \left( \frac{2\omega_V^g}{\beta_V^g} \right) + b_2 \left( \frac{2\omega_V^g}{\beta_V^g} \right)^2$$

avec

$a_0 = 2,0207$	$a_1 = -0,4803$	$a_2 = -1,7756$
$b_0 = 0,6420$	$b_{\frac{1}{2}} = 1,4187$	$b_1 = -2,2043$
$b_2 = 1,8706$		



Détermination du facteur de forme  
 - sur les courbes expérimentales  
 - sur les courbes standards

Recherche des composantes de CAUCHY et de GAUSS dans la fonction de VOIGT d'après les formules de DE KEIJSER et al.

Déconvolution du profil standard

Calcul des cristallites et des microdistorsions

Figure AII.3 Méthode de DE KEIJSER et al.

il est possible de déterminer la contribution

de la composante de CAUCHY	$\beta_C^h$	ou	$\beta_C^g$
et de la composante de GAUSS	$\beta_G^h$	ou	$\beta_G^g$
dans la fonction de VOIGT	$\beta_V^h$	ou	$\beta_V^g$

Ensuite, la déconvolution du profil standard s'effectue différemment suivant que le pic est de GAUSS ou de CAUCHY. Si nous considérons l'effet de taille notée D.

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g = \beta^D$$

Avec la formule de SCHERRER (A21), la taille des cristallites est donnée par

$$D = \frac{\lambda}{\beta^D \cos \theta}$$

Dans le cas des microdistorsions e

$$\beta_G^f = ((\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2)^{\frac{1}{2}} = \beta^e$$

L'équation de STOKES et WILSON (A22) devient

$$e = \frac{\beta^e}{4 \operatorname{tg} \theta}$$

$\lambda$  et  $\theta$  étant respectivement la longueur d'onde et la position angulaire.

La méthode peut être résumée selon le schéma de la figure AII.3. La difficulté se situe au niveau de l'évaluation de  $2\omega_V^h$ ,  $\beta_V^h$ ,  $2\omega_V^g$ ,  $\beta_V^g$ .

Pour cela, nous effectuons un certain nombre de traitements sur le pic brut. Ceux-ci sont présentés dans le paragraphe suivant sous forme d'un organigramme (figure AII.4).



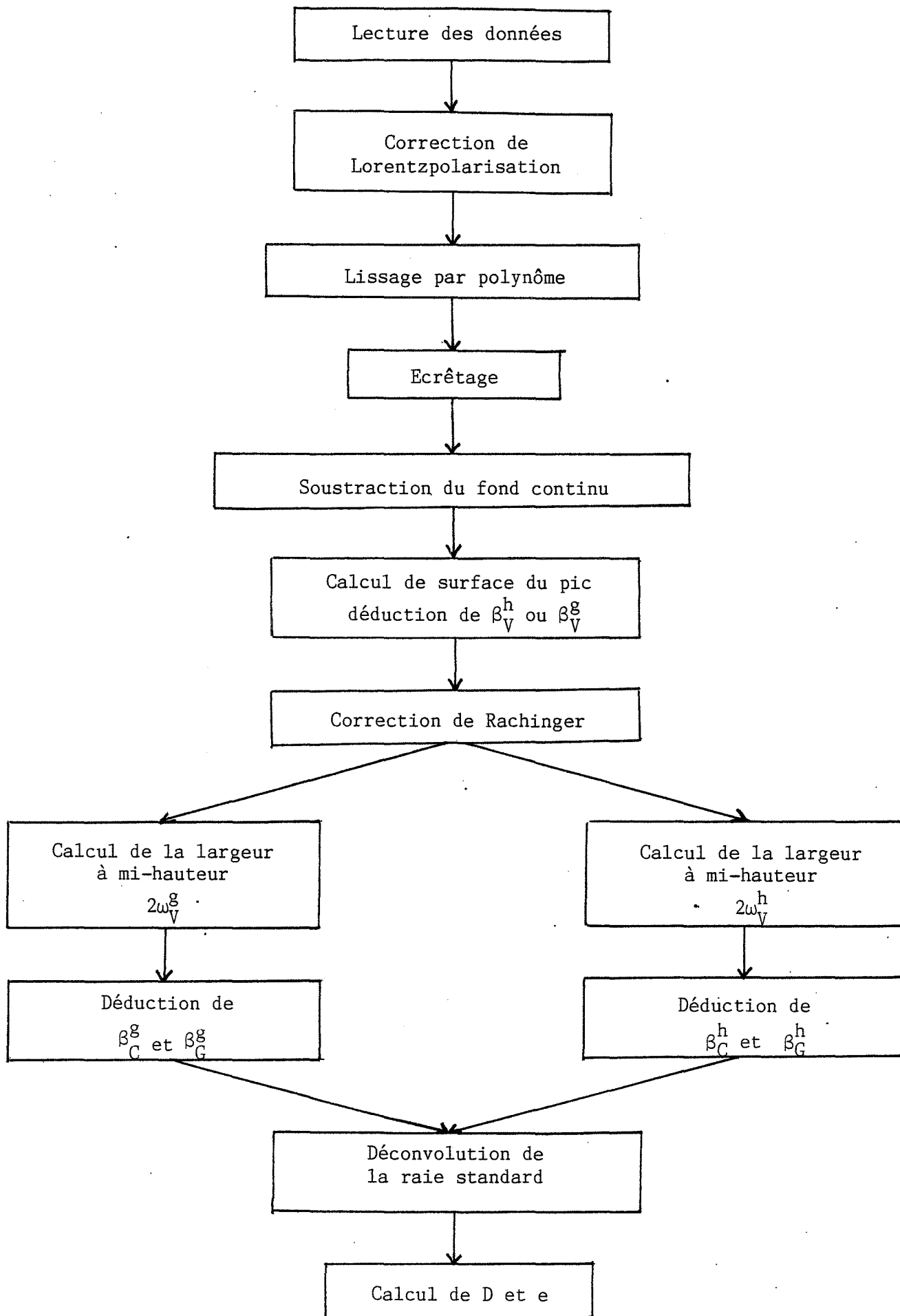


Figure AII.4 Organigramme de l'analyse d'un pic

### AII.3 ANALYSE DU PIC DE DIFFRACTION

Nous avons tenté de mettre au point un programme dans lequel l'intervention de l'opérateur au cours du calcul est minimisée.

Comme le montre la figure AII.4, la première étape après la lecture du fichier de données est la correction dite "Lorentz-polarisation" (A23, A24). L'intensité réelle d'un profil est obtenue en divisant l'intensité du profil expérimental par LP

$$LP = \frac{1 + 2,65 \cdot 10^{-2} \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Ceci ne peut être négligé pour les pics situés aux grands angles ou très élargis.

Les trois étapes suivantes, à savoir :

- le lissage par polynôme,
- l'écrêtage,
- la soustraction du fond continu,

sont les points les plus importants pour la définition du pic. La validité du résultat final dépend en grande partie de la précision avec laquelle ces traitements sont effectués. C'est dans ce domaine et principalement au niveau de l'écrêtage que nous avons modifié la méthode initiale de TURPIN (A25). Pour effectuer une suppression correcte du fond continu, nous devons connaître avec précision les angles AD et AT à partir desquels le signal caractéristique de la raie n'appartient plus au fond continu (figure AII.5).

Certaines oscillations dans les pieds du pic (de AI à AD +  $\Delta 2\theta$ ) et (de AF à AT -  $\Delta 2\theta$ ) peuvent être néfastes. Dès lors, un lissage par polynôme (A26, A27) est introduit pour amortir les imperfections de la statistique de comptage sans modifier la forme du profil.

Dans le programme d'écrêtage développé par MIGNOT, le pic de diffraction est séparé en deux parties. Le premier ensemble est constitué par les points allant de AI à AM et le second de AM à AF. Pour des raisons de symétrie, nous considérons le raisonnement sur la première partie du spectre (figure AII.6). Nous effectuons une moyenne sur l'ensemble des points  $Y_0(2\theta)$  et nous déduisons

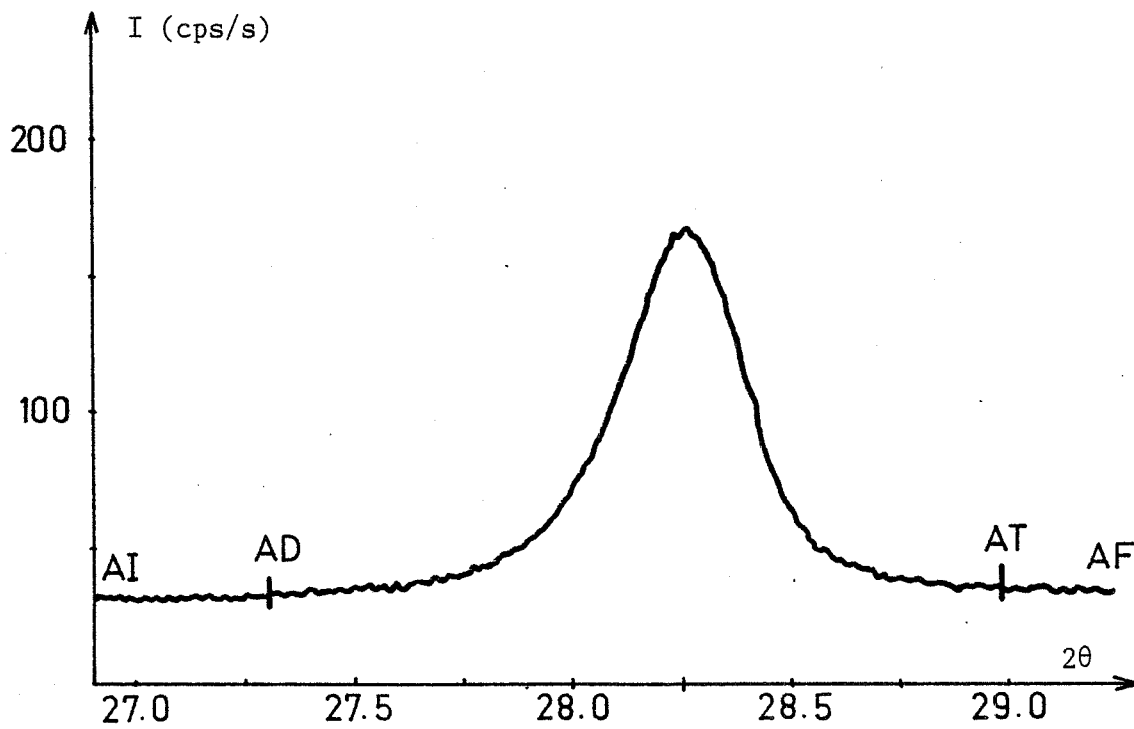


Figure AII.5 Détermination des bornes de début et fin de pic

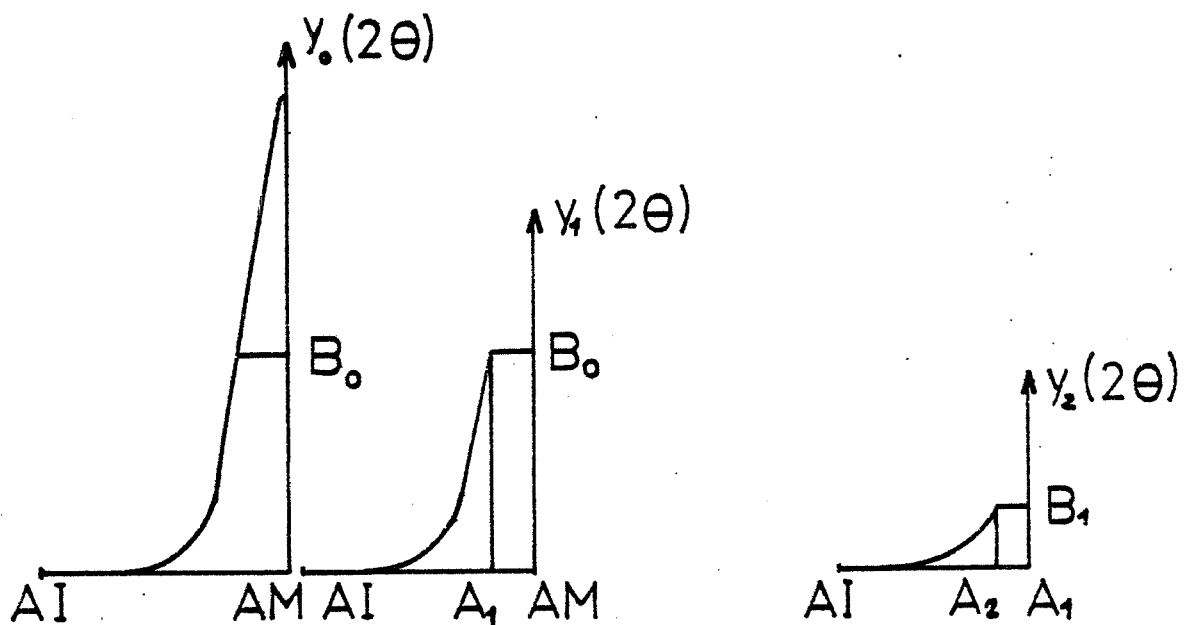


Figure AII.6 Représentation de l'écrêtage

$$B_0 = Y_{\text{Moy}} + T_w \cdot \sigma$$

avec

$$Y_{\text{Moy}} = \frac{\sum_{i=1}^N Y_{0_i}(2\theta)}{N}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left( Y_{0_i}(2\theta) - Y_{\text{Moy}} \right)^2}{N}}$$

$T_w \in (-1,1)$  est appelé facteur de bruit.

Nous pouvons tracer la courbe  $Y_1(2\theta)$  dans le domaine  $AI-AM$ , compte tenu des critères suivants :

$$\forall i, Y_{1_i}(2\theta) = Y_{0_i}(2\theta) \iff Y_{0_i}(2\theta) < B_0$$

et  $\forall i, Y_{1_i}(2\theta) = B_0 \iff Y_{0_i}(2\theta) \geq B_0$

En partant de  $AI$ , le premier point de cette courbe ayant comme intensité la valeur  $B_0$  est noté  $A_1$ .

Entre  $AI$  et  $A_1$  nous effectuons la moyenne sur l'ensemble des intensités  $Y_1(2\theta)$  pour obtenir la valeur  $B_1$ . En utilisant les mêmes critères que précédemment, nous traçons ainsi une nouvelle courbe donnant les  $Y_2(2\theta)$ . Le point  $A_2$  est le premier point où l'intensité, en partant de  $AI$ , est égale à  $B_1$ .

Ce processus par itération s'arrêtera lorsque  $A_N = A_{N-1}$ . Les bornes  $AD$  et  $AT$  étant déterminées, nous calculons la valeur  $NI = AT - AD$ , qui représente la grandeur du domaine de définition de la courbe.

Pour une raie standard et pour une raie quelconque élargie, nous adoptons le protocole opératoire suivant.

Nous effectuons pour chaque pic un lissage sur un ensemble de 7, 9, 17 ou 25 points. L'opérateur introduit dans chaque cas des valeurs du facteur de



( $T_w$ ) comprises entre -1 et +1 par incrément de 0, 1.

Nous obtenons ainsi un ensemble de courbes différentes sur lesquelles nous déterminons le nombre d'indice de définition du pic (NI) et nous retenons la valeur la plus élevée.

Bien qu'une surestimation des limites du pic soit préférable, il faut cependant prendre garde de ne pas trop réduire les segments (AI, AD) et (AT, AF) servant à la soustraction du fond continu.

Les figures AII.7 et AII.8 montrent :

- d'une part pour un  $T_w$  donné l'influence du lissage,
- et d'autre part pour un lissage donné l'influence du  $T_w$  sur la grandeur du domaine de définition du pic.

La dernière correction qui intervient sur les clichés est la séparation du doublet  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  par une méthode mathématique proposée par RACHINGER (A28).

Ce traitement induit vers les grands angles des oscillations qui ont une grande influence sur le calcul de la surface de la raie. Celle-ci est donc calculée avant la correction de RACHINGER moyennant l'approximation suivante

$$S_{\alpha_1} = \frac{2}{3} S_{\alpha_1+\alpha_2} - \frac{1}{6} T(\theta)$$

$$\text{et } T(\theta) = \sum_{j=1}^N (\text{tg } \theta(J+1) - \text{tg } \theta(J)) (Y(J+1) + Y(J))$$

$S_{\alpha_1}$  : surface de la raie  $K_{\alpha_1}$

$S_{\alpha_1+\alpha_2}$  : surface du doublet

$T(\theta)$  : erreur d'approximation.

Une fois cette opération terminée, les calculs du facteur de forme  $2\omega_V/\beta_V$  des raies élargie et standard permettent d'obtenir la taille des cristallites et les microdistorsions par les formules de DE KEIJSER et al.

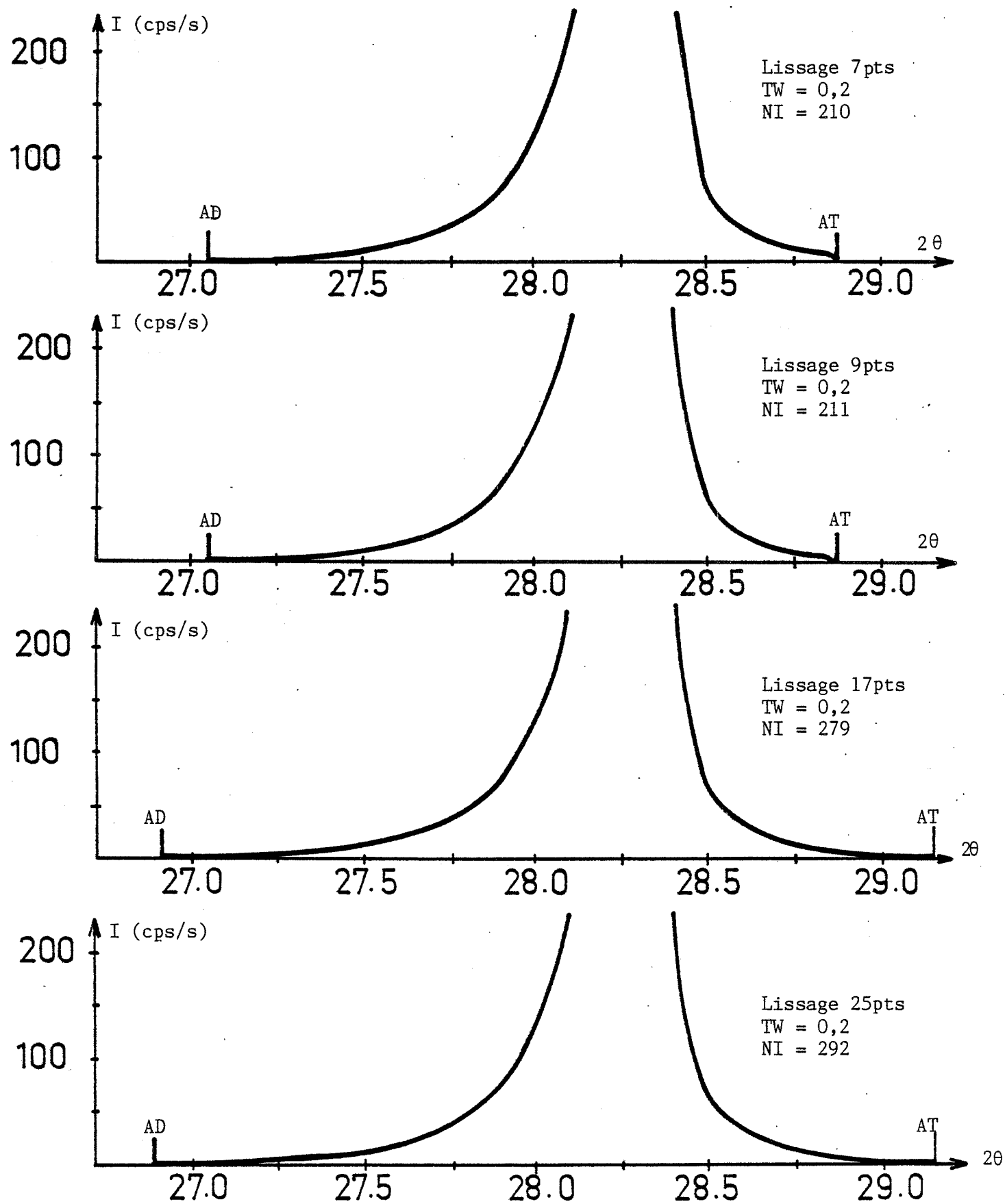


Figure AII.7 Influence du lissage sur la position des bornes AD et AT

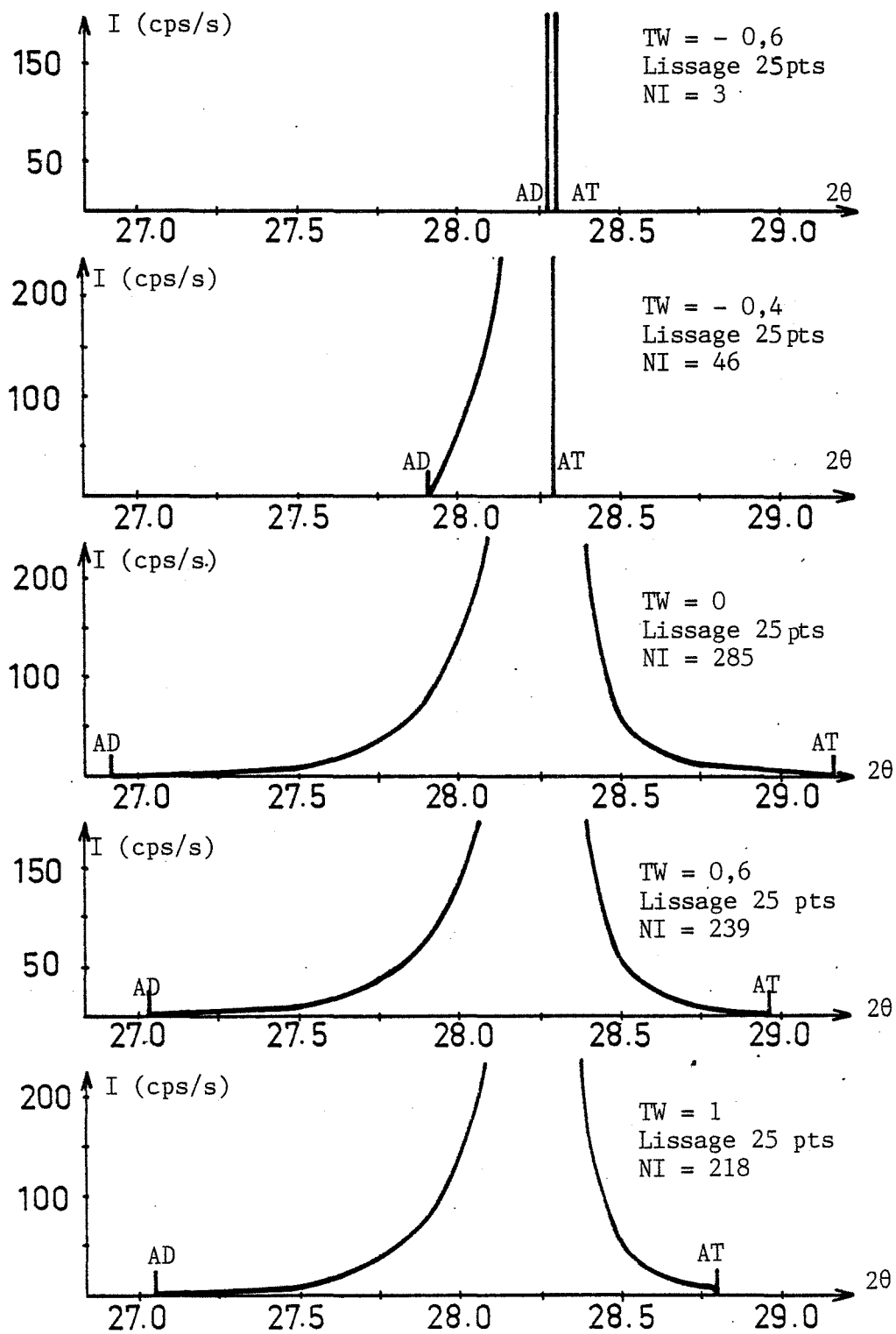


Figure AII.8 Influence du facteur de bruit ( $TW$ ) sur la grandeur du domaine de définition du pic





### Annexe III

#### PRESENTATION ET EXPLOITATION DE LA THERMOLUMINESCENCE

##### AIII.1 DESCRIPTION GENERALE DES MECANISMES DE LUMINESCENCE

En adoptant la théorie des bandes d'énergie, les impuretés et les défauts présents dans un solide détruisent la périodicité du réseau et introduisent, localement dans la bande interdite, des niveaux supplémentaires d'énergie permise. Ceux-ci sont à l'origine des phénomènes de luminescence cristalline représentés sur la figure AIII.1 (A29).

Lorsqu'un cristal est soumis à une irradiation (U.V., X,  $\gamma$ , ...), des électrons de la bande de valence sont excités et transférés dans la bande de conduction, laissant des trous d'électrons dans le niveau fondamental. Ces derniers sont capturés par les centres luminogènes tandis que les électrons en mouvement se comportent de différentes façons.

Une partie peut retourner directement vers les centres luminogènes donnant lieu à une luminescence qui peut être détectée pendant l'irradiation (fluorescence).

L'autre partie des électrons excités est piégée dans des niveaux situés dans la bande interdite donnant une structure cristalline métastable.

Pour les niveaux pièges situés à une faible profondeur par rapport à la bande de conduction, l'agitation thermique du réseau peut suffire pour communiquer aux électrons piégés l'énergie nécessaire pour quitter les pièges. Le retour à l'équilibre donne lieu au phénomène de phosphorescence.

Par contre, en fournissant au cristal de l'énergie sous forme thermique, les niveaux pièges plus profonds se dépeuplent et les électrons redescendent vers la bande de valence. S'ils se recombinent avec des trous localisés dans

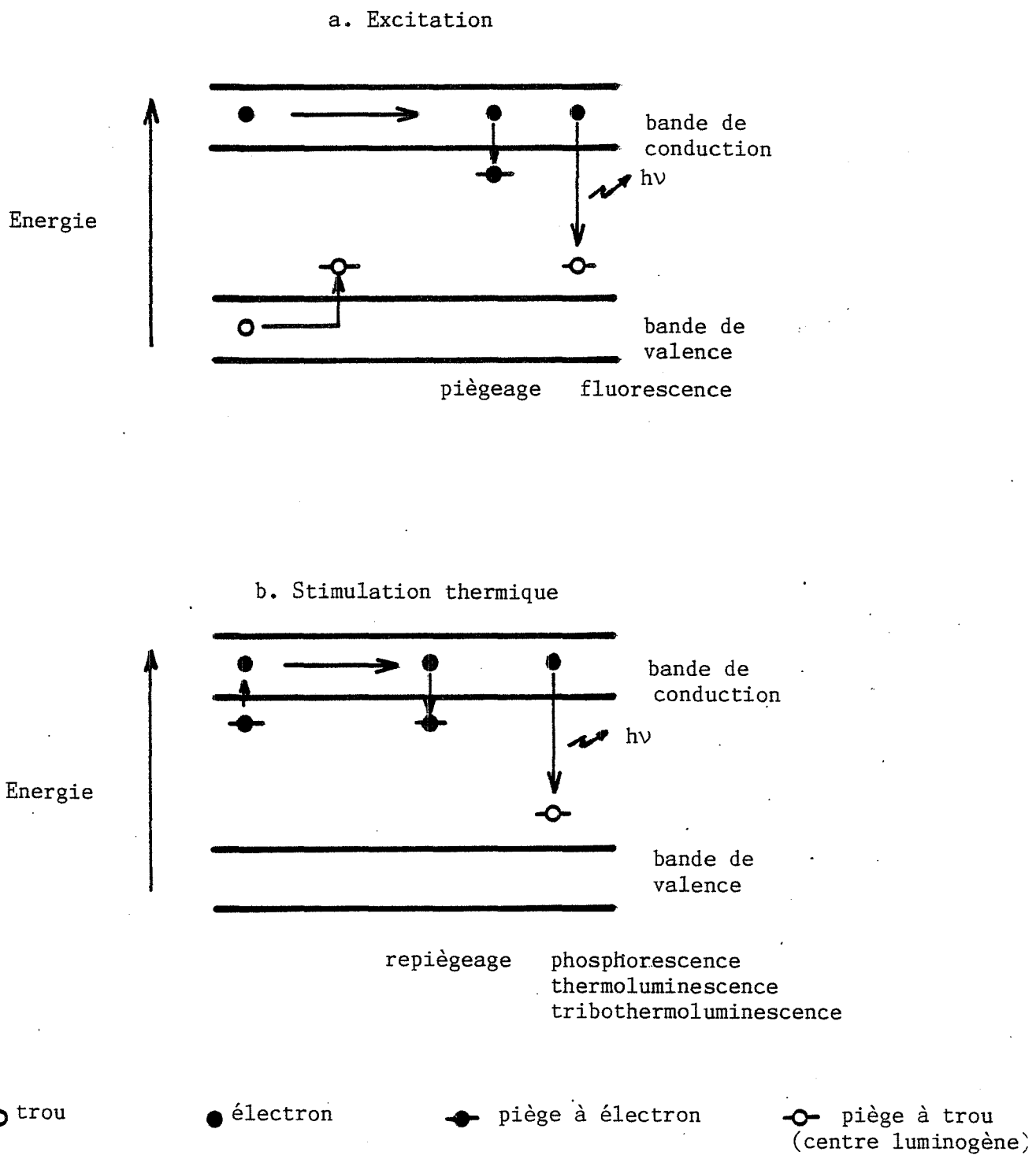


Figure AIII.1 Description des phénomènes de luminescence cristalline

les centres luminogènes, on observe une émission de photons correspondant au phénomène de thermoluminescence.

Certains matériaux présentent une luminescence cristalline sans avoir subi une irradiation préalable. Ce phénomène de tribothermoluminescence, non renouvelable, caractérise en général les solides qui au cours de leur passé ont connu diverses sollicitations (contraintes géologiques, mode de synthèse, irradiation naturelle, stimulation mécanique, traitement thermique, ...).

Les courbes obtenues représentent donc la lumière recueillie en fonction de la température de l'échantillon.

#### AIII.2 MODELISATION DES PHENOMENES DE PHOSPHORESCENCE ET DE THERMOLUMINESCENCE

HALPERIN et BRANER (A30) furent les premiers à appliquer la théorie de ADIROVITCH (A31) au cas de la thermoluminescence. Ils ont établi les équations qui décrivent les mouvements des électrons entre les pièges, la bande de conduction et les centres luminogènes. La répartition des pièges et des centres luminogènes schématisés sur la figure AIII.2 est réduite à un seul niveau pour chaque type.

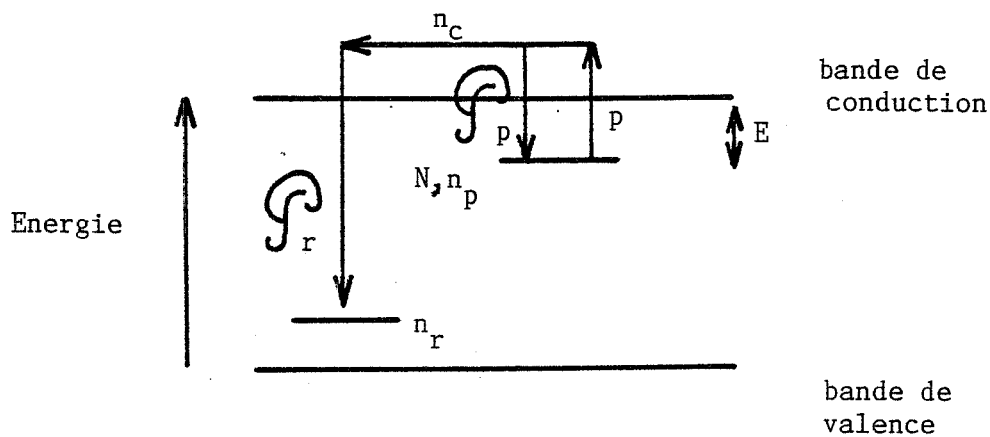
La première équation décrit la recombinaison des électrons avec les centres luminogènes

$$I(t) = - \frac{dn_r}{dt} = \int_r n_r n_c \quad \text{AIII.1}$$

L'intensité de lumière émise est proportionnelle à la vitesse de recombinaison.

La seconde relation représente le trafic des électrons entre les pièges et la bande de conduction

$$\frac{dn_p}{dt} = - s n_p \exp(-E/kT) + n_c \int_p (N-n_p) \quad \text{AIII.2}$$



- par unité de volume à l'instant  $t$  ( $\text{cm}^{-3}$ )

$N$  : Nombre total de pièges

$n_p$  : Nombre d'électrons piégés

$n_c$  : Nombre d'électrons dans la bande de conduction

$n_r$  : Nombre de centres de recombinaison.

- par unité de temps ( $\text{sec}^{-1}$ )

$$P_p = s \exp(-E/kT)$$

$P_p$  : probabilité de recapture par le piège pour un électron libre

$P_r$  : probabilité de recombinaison pour un électron libre

-  $E$  : la profondeur du piège en eV

Figure AIII.2 Mouvements des électrons

La dernière équation est celle de la neutralité de charge

$$n_r = n_p + n_c$$

$$\text{ou } \frac{dn_r}{dt} = \frac{dn_p}{dt} + \frac{dn_c}{dt}$$

Avec les relations AIII.1 et AIII.2, elle se met sous la forme

$$\frac{dn_c}{dt} = s n_p \exp(-E/kT) - n_c (n_r \mathcal{P}_r + \mathcal{P}_p (N-n_p)) \quad \text{AIII.3}$$

Les hypothèses émises par ADIROVITCH pour la phosphorescence et plus tard par différents auteurs (A32-A35) pour la thermoluminescence sont :

- la concentration des électrons dans la bande de conduction est en tout moment inférieure à la concentration des électrons dans les pièges,
- il n'y a pas accumulation des électrons dans la bande de conduction

$$\text{soit } n_c \ll n_p \quad \text{et} \quad dn_c/dt \ll dn_p/dt$$

$$\text{nous obtenons } n_r \approx n_p \quad dn_r/dt \approx dn_p/dt$$

La relation AIII.2 peut s'écrire

$$- \mathcal{P}_r n_r n_c = - s n_p \exp(-E/kT) + n_c \mathcal{P}_p (N-n_p)$$

$$\text{donc } n_c = \frac{s n_p \exp(-E/kT)}{\mathcal{P}_r n_r + \mathcal{P}_p (N-n_p)}$$

finalement l'intensité de lumière émise s'écrit

$$I = - \frac{dn_p}{dt} = \frac{s n_p \exp(-E/kT) \mathcal{P}_r n_r}{\mathcal{P}_r n_r + \mathcal{P}_p (N-n_p)} \quad \text{AIII.4}$$

Dans certains cas particuliers, deux représentations de la variation de I sont possibles :

- en fonction du temps (à température constante) : le déclin de phosphorescence,



- en fonction de la température : la thermoluminescence ou la tribothermoluminescence.

Les cas simples étudiés sont :

- la cinétique d'ordre un,
- la cinétique de second ordre,
- la cinétique d'ordre général.

### AIII.2.1. Cinétique de premier ordre

Dans leur hypothèse simplificatrice RANDALL et WILKINS (A36-A38) ne considèrent pas le repiégeage. Le seul processus existant est la recombinaison des électrons dans les centres luminogènes. Ceci se traduit par la condition mathématique suivante

$$P_r n_r \gg P_p (N - n_p)$$

En conservant les hypothèses de ADIROVITCH, nous écrivons

$$I = - \frac{dn_p}{dt} = s n_p \exp(-E/kT) \quad \text{AIII.5}$$

#### AIII.2.1.1. Déclin de phosphorescence

A température constante, nous pouvons écrire :

$$- \frac{dn_p}{n_p} = s \exp(-E/kT) dt$$

Cette équation admet comme solution

$$n_p = n_{p0} \exp(-s \exp(-E/kT) t)$$



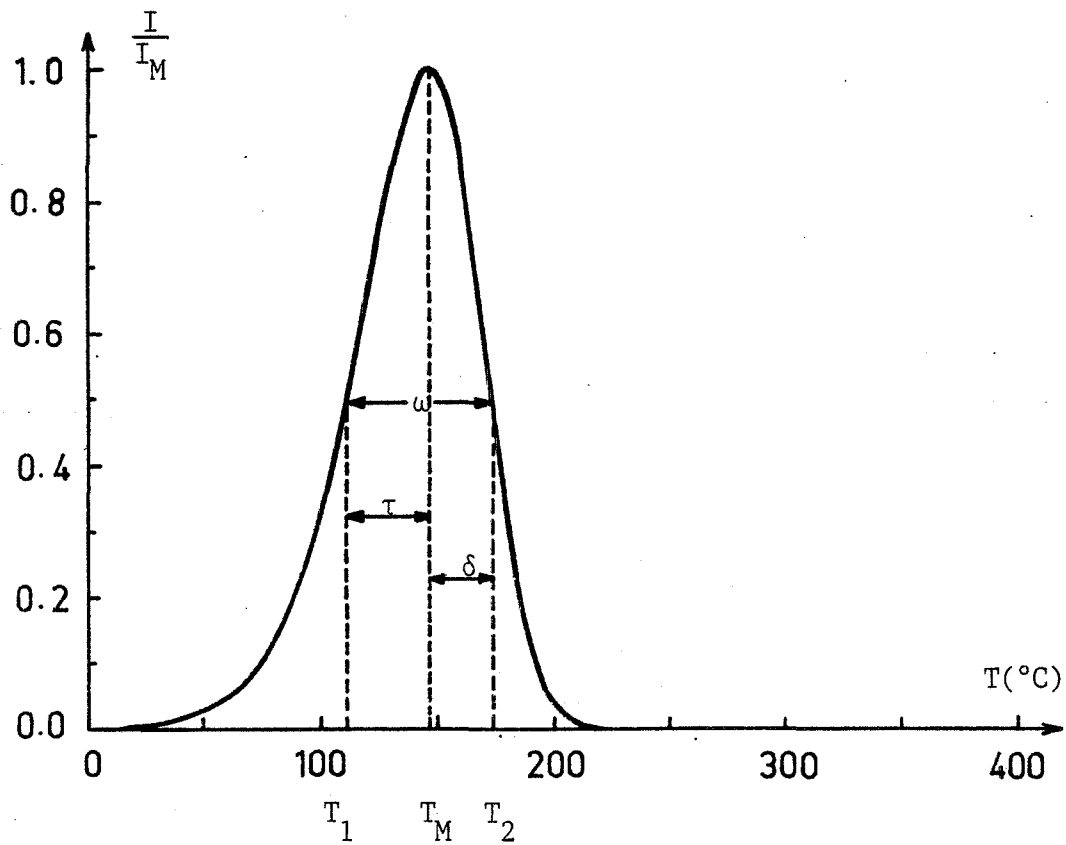


Figure AIII.3 Profil normalisé de thermoluminescence

En remplaçant dans l'équation AIII.5

$$I(t) = s n_{p0} \exp(-E/kT) \exp(-s \exp(-E/kT) t)$$

Si  $p = s \exp(-E/kT)$  et pour  $t = 0$ ,  $I_0 = p n_{p0}$

$$I(t) = I_0 \exp(-p t)$$

#### AIII.2.1.2. Thermoluminescence ou tribothermoluminescence

Si on se place dans le cas où la température du cristal varie linéairement selon une vitesse de chauffe  $\beta$

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{dT}{dt}$$

l'équation AIII.5 s'écrit

$$-\frac{dn_p}{n_p} = \frac{s}{\beta} \exp(-E/kT) dT$$

après intégration, nous obtenons :

$$n_p(T) = n_{p0} \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right)$$

L'expression de I est donc

$$I(T) = s n_{p0} \exp(-E/kT) \exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT\right)$$

Sur la figure AIII.3, nous avons repéré différents paramètres :  $T_M$  est la température de sommet du pic, caractéristique de la profondeur du piège, c'est-à-dire de l'énergie correspondant à la transition niveau piège- bande de conduction.



$T_1$  et  $T_2$  sont les températures à mi-hauteur. Les trois autres paramètres sont définis comme étant

$$\delta = T_2 - T_M$$

$$\omega = T_2 - T_1$$

$$\text{et } \tau = T_M - T_1$$

### AIII.2.2. Cinétique du second ordre

GARLICK et GIBSON (A39) ont considéré que les probabilités de repiégeage et de recombinaison sont équivalentes, ce qui se traduit par

$$\mathcal{P}_p = \mathcal{P}_r$$

Avec les hypothèses de ADIROVITCH, la relation AIII.4 devient

$$I = -\frac{dn_p}{dt} = \frac{s}{N} n_p^2 \exp(-E/kT)$$

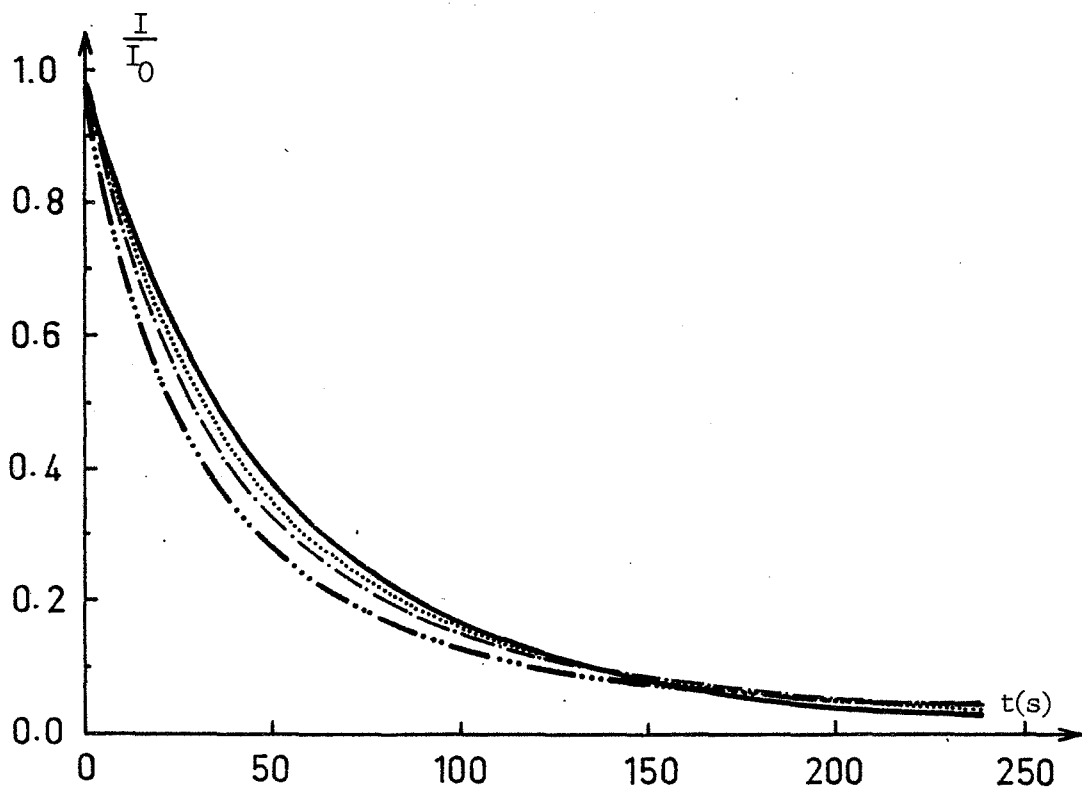
si  $s/N = s'$ , nous pouvons écrire

$$I = -\frac{dn_p}{dt} = s' n_p^2 \exp(-E/kT) \quad \text{AIII.6}$$

#### AIII.2.2.1. Déclin de phosphorescence

A température constante, l'intensité émise se met sous la forme

$$I(t) = -\frac{dn_p}{dt} = p n_p^2$$



— ORDRE 1.2    ..... ORDRE 1.4    - · - · - ORDRE 1.6    - - - ORDRE 1.8    - - - - ORDRE 2.0

Figure AIII.4 Déclins normalisés de phosphorescence

Après intégration,

$$n_p = \frac{n_{p0}}{1 + n_{p0} p t}$$

qui introduit dans la relation précédente donne

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + n_{p0} p t)^2}$$

#### AIII.2.2.2. Thermoluminescence ou tribothermoluminescence

En adoptant une vitesse de chauffe  $\beta$  linéaire, l'expression de I pour une cinétique de second ordre devient après intégration

$$I = s' n_{p0}^2 \exp(-E/kT) \left(1 + \frac{n_{p0} s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dt\right)^{-2} \quad \text{AIII.7}$$

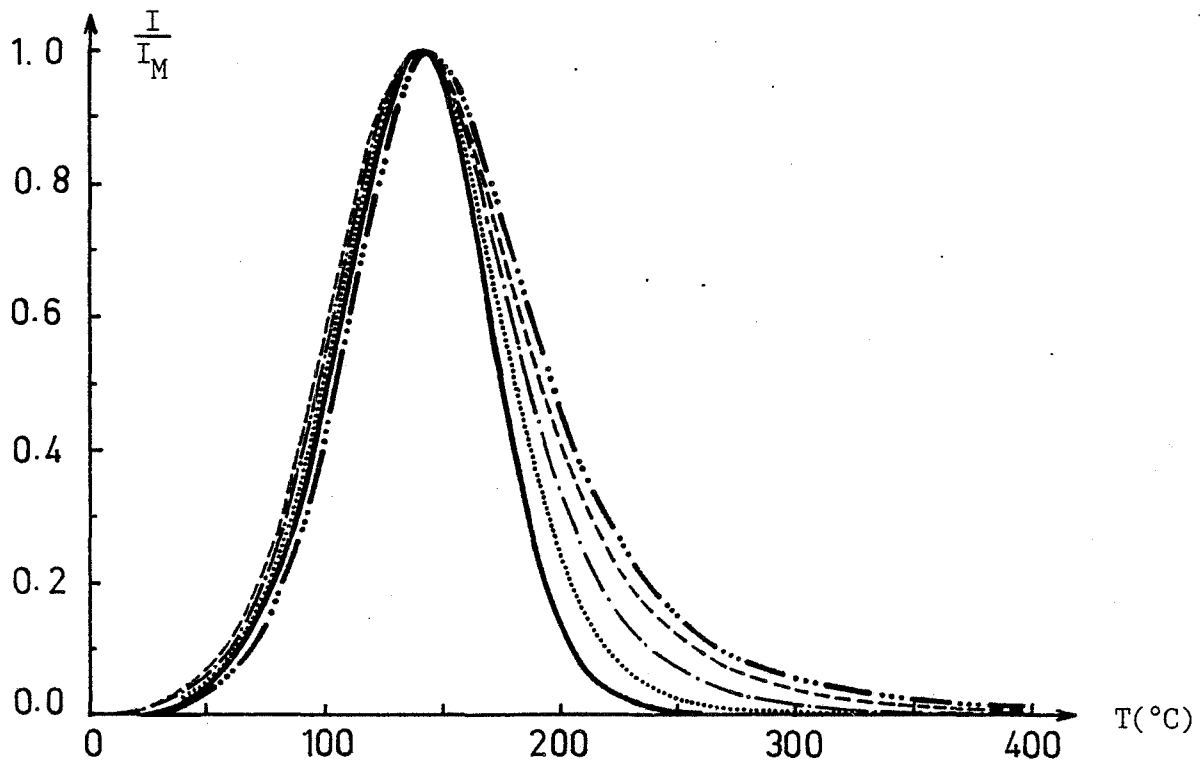
#### AIII.2.3. Cinétique d'ordre général

Les relations AIII.5 et AIII.6 sont des expressions théoriques obtenues dans des cas simplifiés du modèle. Différents auteurs (A40-A41) ont introduit une équation empirique décrivant les phénomènes de luminescence d'une façon plus générale.

$$I = -\frac{dn_p}{dt} = s' n_p^b \exp(-E/kT) \quad \text{AIII.8}$$

$1 < b < 2$  étant l'ordre de la cinétique.

Ainsi les déclin de phosphorescence (figure AIII.4) obtenus, sont donnés par la formule de BECQUEREL (A42)



— ORDRE 1.2    ..... ORDRE 1.4    - - - ORDRE 1.6    - - - ORDRE 1.8    - - - ORDRE 2.0

Figure AIII.5 Influence de l'ordre sur le profil normalisé de thermoluminescence

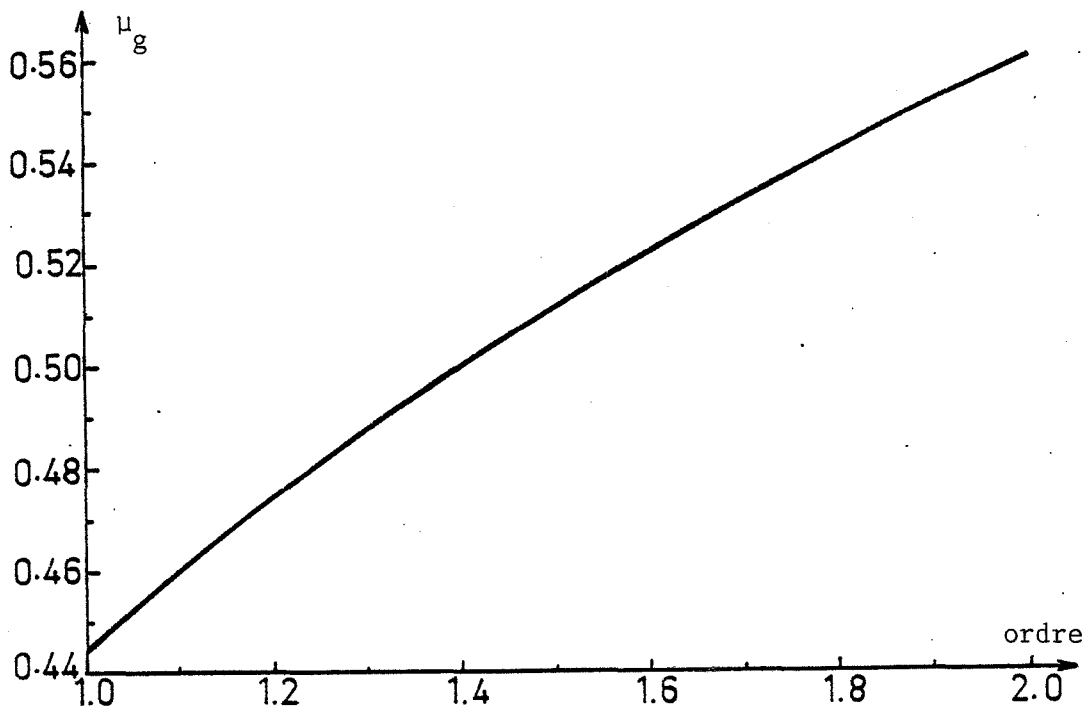


Figure AIII.6 Influence de l'ordre de la cinétique sur le facteur de symétrie

$$I(t) = \frac{I_0}{(1 + n_{p0}^{b-1} (b-1) p t)^{b/b-1}}$$

avec  $p = s' \exp (-E/kT)$

Tandis que pour la thermoluminescence ou la tribothermoluminescence, l'équation AIII.8 a comme solution

$$I(T) = s' n_{p0}^b \exp (-E/kT) (1 + n_{p0}^{b-1} \frac{s'}{\beta} (b-1) \int_{T_0}^T \exp (-E/kT) dT)^{-b/b-1}$$

Nous remarquons immédiatement que la relation AIII.7 est un cas particulier lorsque  $b = 2$ .

Les différents paramètres  $E$ ,  $s$  et  $b$  intervenant dans les expressions de  $I = f(t)$  peuvent être déterminés à partir des profils de thermoluminescence tels qu'ils sont représentés sur la figure AIII.5.

### AIII.3. DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UN PROFIL DE THERMOLUMINESCENCE

Les informations obtenues généralement et à partir des signaux de thermoluminescence sont la profondeur du piège ( $E$ ), le facteur de fréquence ( $s$ ) et l'ordre de la cinétique ( $b$ ). D'après la figure AIII.5, il est évident que l'ordre de la cinétique a une influence sur la symétrie du profil de thermoluminescence. Ainsi, CHEN (A41, A43) a défini un facteur de symétrie  $\mu_g$  à partir des paramètres définis au paragraphe AIII.2.1.2.

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega}$$

A chaque ordre de cinétique, peut être associé un facteur de symétrie  $\mu_g$  et inversement (figure AIII.6).



	Zircone 1 pic	Zircone 2 pics		Zircone 3 pics		
T(K)	413	350	411	346	412	522
E(eV)	0,52	0,38	0,45	0,38	0,66	1,10
s(s <sup>-1</sup> )	8,40 10 <sup>4</sup>	1,36 10 <sup>4</sup>	1,25 10 <sup>4</sup>	1,68 10 <sup>4</sup>	6,80 10 <sup>6</sup>	2,30 10 <sup>9</sup>
ordre	1,26	1,33	1,26	1,26	1,34	1,40

Tableau AIII.1 Caractéristiques des différentes zircons

Un autre moyen simple pour obtenir l'ordre consiste à enregistrer, à la température du maximum du signal de thermoluminescence, la décroissance isotherme du signal ( $I = f(t)$ ).

Il suffit ensuite de rechercher la meilleure droite entre  $\ln \frac{I_0}{I} = f(t)$  ou  $(I_0/I)^{b-1/b} = f(t)$  pour différentes valeurs de  $b$  (A44).

Les problèmes de détermination des profondeurs de pièges et du facteur de fréquence sont abondamment décrits dans la littérature (A45). Néanmoins, la méthode développée par HOOGENSTRAATEN est une des plus fiables.

Elle consiste à partir de divers comptes de valeurs ( $T_M, \beta$ ) obtenus expérimentalement à tracer la droite

$$\ln \frac{\beta}{T_M^2} = f(1/T_M)$$

dont la pente est  $(-E/k)$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln(s k/E)$ . L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'on minimise les erreurs en multipliant les points de mesure. Nous avons mis en application ces différentes méthodes pour des signaux de thermoluminescence obtenus sur différents oxydes de zirconium (tableau AIII.1). Dans le premier cas, pour une zircone présentant un seul pic (figure AIII.7), la détermination des paramètres est relativement simple. Les valeurs de  $E$  et  $s$  déterminées à partir de la méthode de HOOGENSTRAATEN sont respectivement de 0,52 eV et  $8,4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ . L'ordre de la cinétique déterminé à partir d'une courbe expérimentale de décroissance isotherme est voisin de 1,3. Pour les autres cas plus fréquents de zircone présentant plusieurs pics (figure AIII.7), les valeurs des paramètres sont reprises au tableau AIII.1.

Notons que pour une température donnée, il semblerait logique de trouver les mêmes valeurs de profondeur de piège.

Ainsi, pour le pic à 410 K, les différences observées peuvent être attribuées à :

- la méthode utilisée qui est fondée sur la détermination de la température du maximum à partir du modèle de cinétique d'ordre un qui ne considère pas le repiégeage,

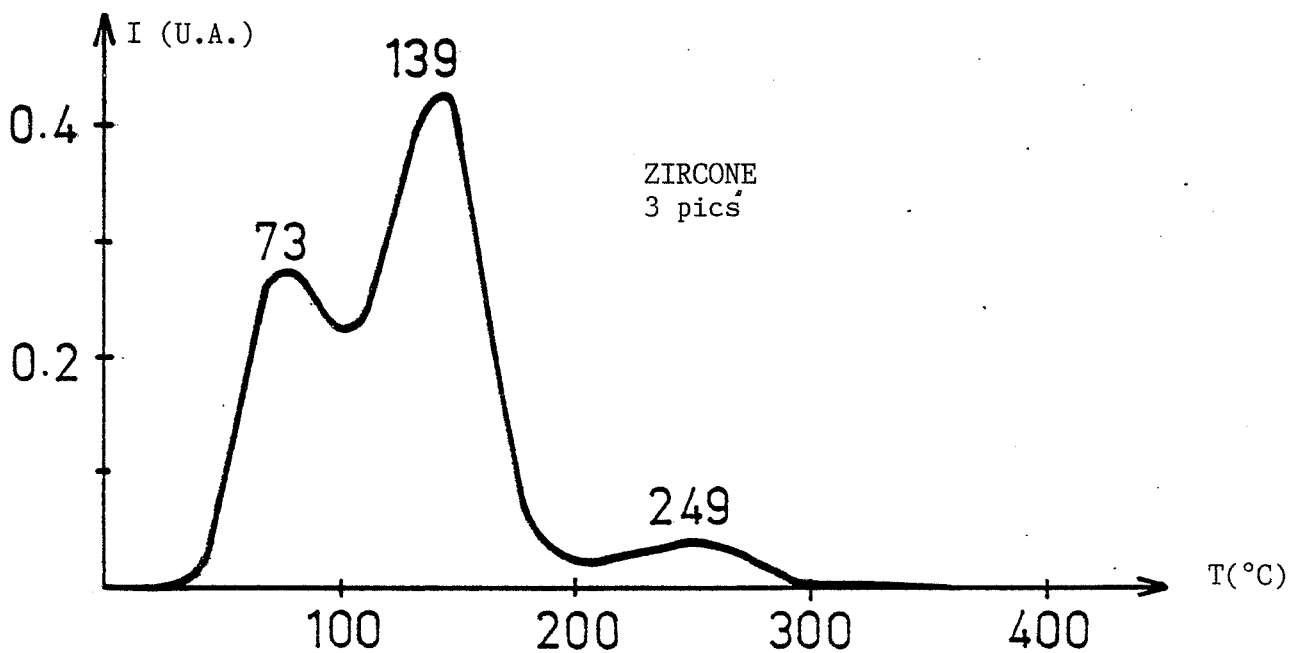
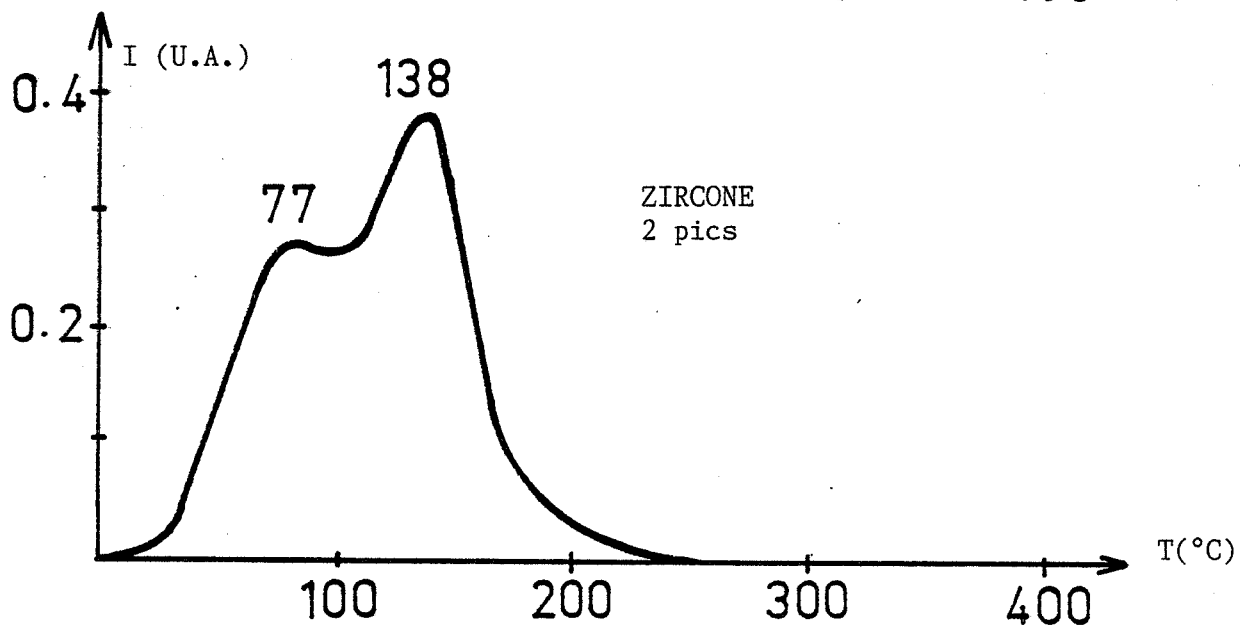
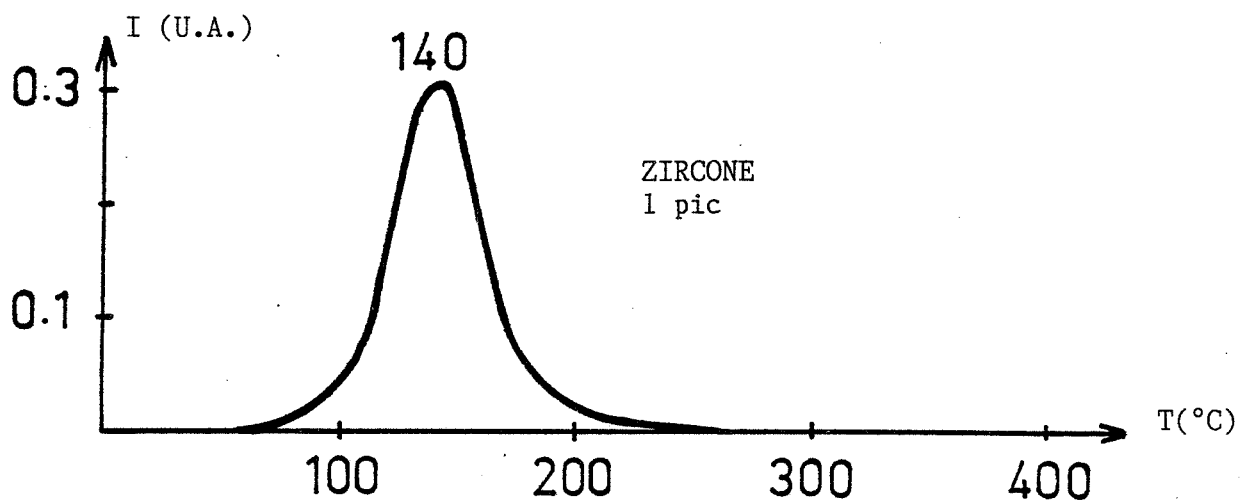


Figure AIII.7 Signaux types de thermoluminescence de l'oxyde de zirconium

- une interférence entre les pics qui peut provoquer un déplacement de cette température,
- une imprécision expérimentale liée au gradient thermique existant entre le point de mesure de température et la surface émettrice de l'échantillon.

Lorsque les courbes de thermoluminescence sont composées d'une superposition de pics, il est intéressant de déterminer la contribution de chacun dans le signal global.

L'objectif essentiel est de pouvoir réaliser l'ajustement d'un profil théorique sur les courbes expérimentales.

#### AIII.4. AJUSTEMENT D'UN PROFIL THEORIQUE SUR UNE COURBE EXPERIMENTALE

La méthode utilisée généralement (A46) consiste tout d'abord à estimer pour chaque pic les paramètres caractéristiques ( $E$ ,  $s$ ,  $n_0$ ,  $b$ ) afin d'établir un profil théorique. Celui-ci comparé au signal expérimental donne une valeur de l'écart quadratique moyen entre les deux courbes. Afin de minimiser une déviation éventuelle, de nouvelles valeurs sont déterminées et ce jusqu'au meilleur ajustement possible. Ce processus est relativement simple bien qu'il présente déjà un inconvénient : un nombre considérable de manipulations supplémentaires (voir § AIII.3) est nécessaire afin de connaître les valeurs initiales des paramètres cités antérieurement.

De plus, dans les cas fréquents de recouvrement de courbes, ceux-ci ne peuvent être déterminés de façon équivoque par les théories développées au paragraphe AIII.3. Il est nécessaire de recourir à une démarche supplémentaire (A47) qui a pour conséquence de rendre plus complexe la méthode. Nous avons donc mis au point une technique plus simple susceptible de dissocier les différentes composantes d'un profil expérimental.



AIII.5. PRINCIDE DE LA METHODE

Les études préliminaires effectuées sur les différents oxydes de zirconium (tableau AIII.1) ont montré que sur ces produits, le phénomène de thermoluminescence se déroule selon une cinétique d'ordre 1,3 , 1,4. le facteur de symétrie  $\mu_g$  associé à cette valeur est approximativement de 0,5 (pic symétrique). Le principe de la méthode est donc fondé sur le fait qu'un pic de thermoluminescence peut être décrit avec une bonne précision par une gaussienne.

$$I(T) = I_M \exp\left(-\frac{(T - T_M)^2}{2 \sigma^2}\right)$$

Dans cette expression :

$I_M$  est l'intensité maximale du signal,

$T_M$  est la position en température du maximum,

$\sigma$  est l'écart type.

A mi-hauteur, on peut écrire que

$$I = \frac{1}{2} I_M \quad \text{et} \quad T - T_M = \frac{D}{2}$$

où D est défini comme la largeur à mi-hauteur

$$\frac{1}{2} I_M = I_M \exp\left(-\frac{(D/2)^2}{2 \sigma^2}\right)$$

donc  $D = K \sigma$  avec  $K = 2 \sqrt{2 \ln 2}$

L'expression de la gaussienne peut aussi se mettre sous la forme

$$I(T) = I_M \exp\left(-\frac{K^2 (T - T_M)^2}{2 D^2}\right)$$

Les paramètres à déterminer au cours de l'ajustement du meilleur profil théorique sur une courbe expérimentale sont donc  $I_M$ ,  $T_M$  et D.



AIII.5.1. Ajustement du profil théorique sur un pic expérimental de thermoluminescence

La recherche des inconnues est facilitée par la connaissance de valeurs approchées ce qui permet l'utilisation d'une méthode par approximations successives. En chaque point  $i$ , nous pouvons définir un écart  $\varepsilon_i$  entre la courbe expérimentale ( $Y = f(t)$ ) et la courbe théorique ( $I = f(T)$ ).

$$\varepsilon_i = Y_i - I_i = Y_i - I_M \exp\left(-\frac{K^2 (T_i - T_M)^2}{2 D^2}\right)$$

L'écart quadratique moyen est défini par

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2}{N}}$$

Posons  $E' = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$  et  $A_i = \exp\left(-\frac{K^2 (T_i - T_M)^2}{2 D^2}\right)$

donc  $E' = \sum_{i=1}^N Y_i^2 - 2 I_M \sum_{i=1}^N Y_i A_i + I_M^2 \sum_{i=1}^N A_i^2$

Une méthode des moindres carrés consiste à rendre  $E'$  minimum. Celui-ci est recherché en résolvant le système AIII.9 d'équations non linéaires formé par les dérivées de  $E'$  par rapport à chacune des inconnues.

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1 = \frac{\partial E'}{\partial I_M} = - \sum_{i=1}^N Y_i A_i + I_M \sum_{i=1}^N A_i^2 = 0 \\ f_2 = \frac{\partial E'}{\partial T_M} = - \sum_{i=1}^N Y_i A_i (T_i - T_M) + I_M \sum_{i=1}^N A_i^2 (T_i - T_M) = 0 \\ f_3 = \frac{\partial E'}{\partial D} = - \sum_{i=1}^N Y_i A_i (T_i - T_M)^2 + I_M \sum_{i=1}^N A_i^2 (T_i - T_M)^2 = 0 \end{array} \right. \quad \text{AIII.9}$$





La résolution approchée de ce type de système est possible en utilisant la méthode de Newton (A48).

Considérons le système général d'équations non linéaires.

$$\begin{cases} f_1 (I_M, T_M, D) = 0 \\ f_2 (I_M, T_M, D) = 0 \\ f_3 (I_M, T_M, D) = 0 \end{cases} \quad \text{AIII.10}$$

L'ensemble des arguments  $I_M, T_M, D$  peut être considéré comme un vecteur de dimension 3.

$$x = \begin{pmatrix} I_M \\ T_M \\ D \end{pmatrix}$$

De façon analogue, l'ensemble des fonctions  $f_1, f_2, f_3$  forme un vecteur de dimension 3.

$$F = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{pmatrix}$$

Le système AIII.10 peut donc s'écrire sous une forme abrégée

$$F(x) = 0 \quad \text{AIII.11}$$

dont la résolution fait appel à la méthode des approximations successives.

Supposons que nous ayons trouvé le p-ième approximation

$$x^{(p)} = (I_M^{(p)}, T_M^{(p)}, D^{(p)})$$

d'une des solutions isolées  $x = (I_M, T_M, D)$  de l'équation vectorielle AIII.11. La solution exacte de AIII.11 peut se mettre sous la forme



$$x = x^{(p)} + \Delta^{(p)}$$

où  $\Delta^{(p)} = (\Delta_{I_M}^{(p)}, \Delta_{T_M}^{(p)}, \Delta_D^{(p)})$  est une correction.

En portant cette expression dans AIII.11, nous avons

$$F(x^{(p)} + \Delta^{(p)}) = 0 \tag{AIII.12}$$

Supposons que la fonction  $F(x)$  soit continûment dérivable dans un domaine qui contient  $x$  et  $x^{(p)}$  et décomposons le premier membre de l'équation AIII.12 par rapport aux puissances du vecteur  $\Delta^{(p)}$  en nous bornant aux termes linéaires.

$$F(x^{(p)} + \Delta^{(p)}) = F(I^{(p)}) + F'(I^{(p)}) \Delta^{(p)} = 0$$

En prenant pour approximation initiale des valeurs approchées de la solution cherchée

$$I^{(0)} = (I_M^0, T_M^0, D^0)$$

on obtient donc le système sous une forme développée

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1(I_M, T_M, D) = f_1(I_M^0, T_M^0, D^0) + \frac{\partial f_1}{\partial I_M} (I_M - I_M^0) + \frac{\partial f_1}{\partial T_M} (T_M - T_M^0) + \frac{\partial f_1}{\partial D} (D - D^0) = 0 \\ f_2(I_M, T_M, D) = f_2(I_M^0, T_M^0, D^0) + \frac{\partial f_2}{\partial I_M} (I_M - I_M^0) + \frac{\partial f_2}{\partial T_M} (T_M - T_M^0) + \frac{\partial f_2}{\partial D} (D - D^0) = 0 \\ f_3(I_M, T_M, D) = f_3(I_M^0, T_M^0, D^0) + \frac{\partial f_3}{\partial I_M} (I_M - I_M^0) + \frac{\partial f_3}{\partial T_M} (T_M - T_M^0) + \frac{\partial f_3}{\partial D} (D - D^0) = 0 \end{array} \right.$$

sous forme de matrices, on a

$$\begin{pmatrix} f_1(I_M^0, T_M^0, D^0) \\ f_2(I_M^0, T_M^0, D^0) \\ f_3(I_M^0, T_M^0, D^0) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial I_M} & \frac{\partial f_1}{\partial T_M} & \frac{\partial f_1}{\partial D} \\ \frac{\partial f_2}{\partial I_M} & \frac{\partial f_2}{\partial T_M} & \frac{\partial f_2}{\partial D} \\ \frac{\partial f_3}{\partial I_M} & \frac{\partial f_3}{\partial T_M} & \frac{\partial f_3}{\partial D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_M - I_M^0 \\ T_M - T_M^0 \\ D - D^0 \end{pmatrix} = 0$$



En supposant que la matrice jacobienne est régulière, les valeurs des inconnues  $I_M$ ,  $T_M$  et  $D$  sont obtenues en résolvant l'équation matricielle suivante.

$$\begin{pmatrix} I_M \\ T_M \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_M^o \\ T_M^o \\ D^o \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial I_M} & \frac{\partial f_1}{\partial T_M} & \frac{\partial f_1}{\partial D} \\ \frac{\partial f_2}{\partial I_M} & \frac{\partial f_2}{\partial T_M} & \frac{\partial f_2}{\partial D} \\ \frac{\partial f_3}{\partial I_M} & \frac{\partial f_3}{\partial T_M} & \frac{\partial f_3}{\partial D} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} f_1(I_M^o, T_M^o, D^o) \\ f_2(I_M^o, T_M^o, D^o) \\ f_3(I_M^o, T_M^o, D^o) \end{pmatrix}$$

Chaque nouvelles valeurs sont réintroduites comme valeurs initiales et on procède par itérations successives jusqu'à minimisation de l'écart quadratique. Sur la figure AIII.8, nous avons représenté un signal réel de thermoluminescence présentant un seul pic ainsi que deux profils théoriques obtenus :

- soit en utilisant la formule

$$I(T) = s' n_0^b \exp(-E/kT) \left( 1 + n_0^{b-1} \frac{s'}{\beta} (b-1) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \right)^{-b/b-1}$$

où les valeurs approchées de  $E$ ,  $s$  et  $b$  sont données par le tableau AIII.1,

- soit en utilisant l'approximation par une gaussienne où les valeurs approchées de  $I_M$ ,  $T_M$  et  $D$  sont celles de la courbe réelle.

La différence de surface par rapport à la courbe réelle est de l'ordre de - 3 % dans le premier cas, et de + 4 % pour l'approximation par la gaussienne. L'erreur commise est pratiquement la même en valeur absolue.

Compte tenu de la difficulté de mise en oeuvre de la première méthode et du fait que les erreurs expérimentales sont généralement de l'ordre de 8 %, l'approximation du signal par une gaussienne est donc tout à fait acceptable, bien que moins rigoureuse d'un point de vue analytique.

Nous avons donc généralisé cette méthode dans le but d'effectuer une séparation en plusieurs pics d'un signal complexe.



AIII.5.2. Application au problème de désomation de pics

Le problème posé est de pouvoir déterminer les différentes composantes d'un signal de thermoluminescence. Si nous supposons que celui-ci est la somme de plusieurs pics  $j$  qui sont caractérisés chacun par une gaussienne, le signal total peut s'exprimer sous la forme

$$I(T) = \sum_{j=1}^P I_{M_j} \exp\left(-\frac{K^2 (T - T_{M_j})^2}{2 D_j^2}\right)$$

$P$  étant le nombre de pics.

Comme précédemment, après avoir calculé les écarts  $\epsilon_i$  en chaque point, nous pouvons déterminer

$$E' = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^2$$

$$\text{Avec } A_{ij} = \exp\left(-\frac{K^2 (T_i - T_{M_j})^2}{2 D_j^2}\right)$$

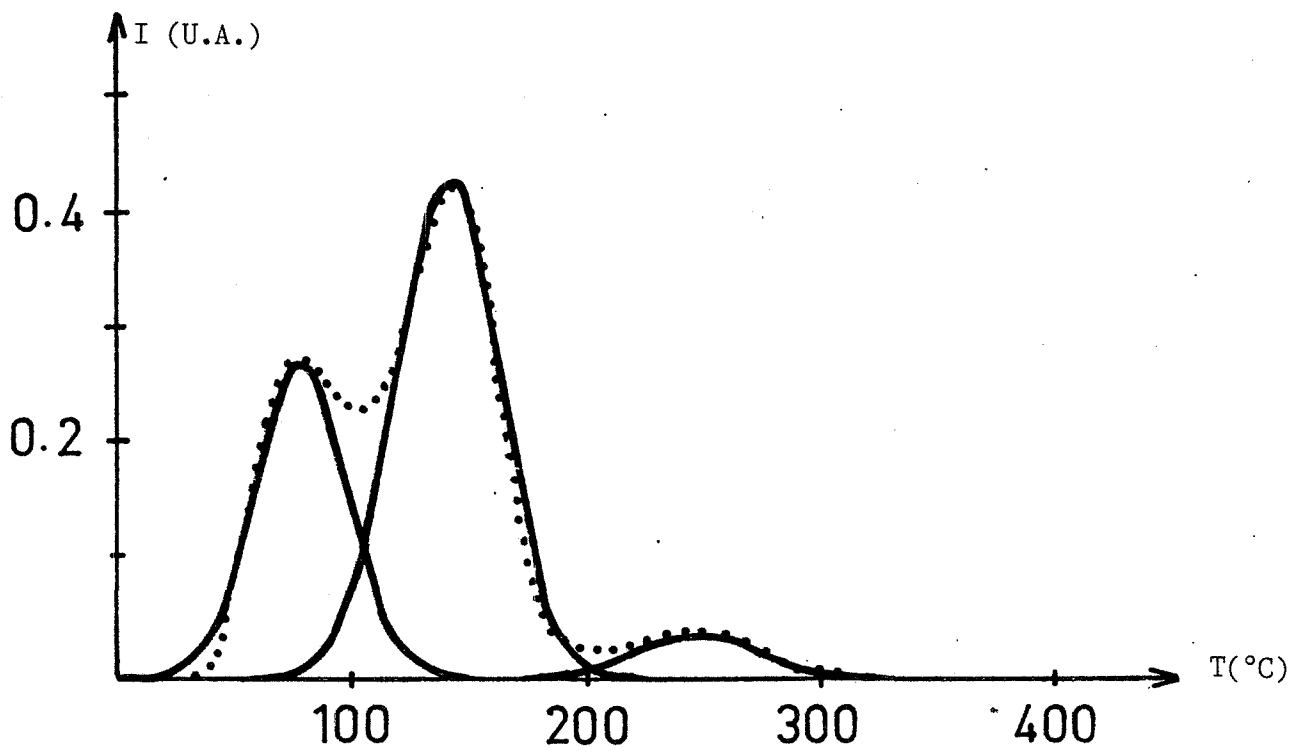
$$E' = \sum_{i=1}^N Y_i^2 - 2 \sum_{j=1}^P \left[ I_{M_j} \sum_{i=1}^N Y_i A_{ij} \right] + \sum_{j=1}^P \left[ I_{M_j}^2 \sum_{i=1}^N A_{ij}^2 \right]$$

$$+ \left[ \sum_{j=1}^P I_{M_j} \sum_{i=1}^N A_{ij} \right]^2 - \sum_{j=1}^P \left[ I_{M_j}^2 \left( \sum_{i=1}^N A_{ij} \right)^2 \right]$$

La minimisation de cette valeur est possible avec la condition suivante :

$$\forall j \in (1, P) \quad = \quad \frac{\partial E'}{\partial I_{M_j}} = \frac{\partial E'}{\partial T_{M_j}} = \frac{\partial E'}{\partial D_j} = 0$$





••• signal total

— courbes désommées

Figure AIII.9 Exemple de désommation sur un signal de thermoluminescence

En procédant de la même façon que pour la résolution d'un pic, nous obtenons l'équation matricielle, à partir de laquelle nous déterminons les valeurs caractéristiques de chaque pic  $j$  ( $I_{M_j}$ ,  $T_{M_j}$ ,  $D_j$ ).

$$\forall k \in (1,3P) , \quad \forall j \in (1,P)$$

$$f_k(I_{M_j}^o, T_{M_j}^o, D_j^o) + \begin{pmatrix} \frac{\partial f_k}{\partial I_{M_j}} & \frac{\partial f_k}{\partial T_{M_j}} & \frac{\partial f_k}{\partial D_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{M_j} - I_{M_j}^o \\ T_{M_j} - T_{M_j}^o \\ D_j - D_j^o \end{pmatrix} = 0$$

Comme le montre la figure AIII.9, la méthode proposée a été appliquée à un signal de thermoluminescence de l'oxyde de zirconium présentant trois pics.

Dans la plupart des cas, de bons résultats sont obtenus mais la précision est toutefois limitée pour les pics faiblement dissociés. Ainsi, la limite d'utilisation dépend du rapport

$$\frac{\text{écartement des pics}}{\text{largeur des pics}}$$

L'erreur introduite lors de la séparation est d'autant plus forte que ce rapport est petit.

Pour terminer, nous présentons sur la figure AIII.10 l'organigramme des principales étapes de calcul que comporte le programme mis au point sur un microordinateur HP 86 B ou IPC HP.



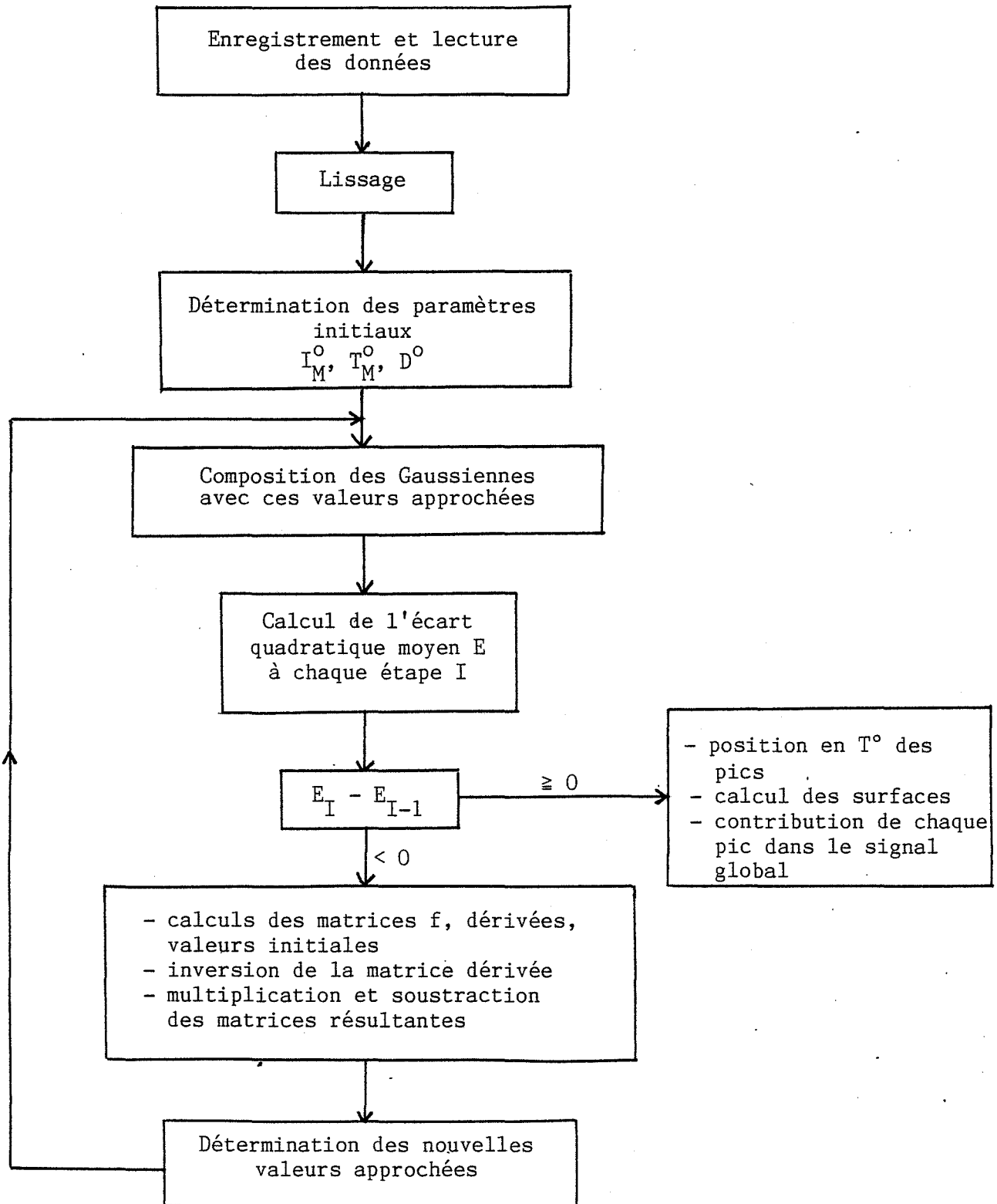


Figure AIII.10 Analyse d'un profil de thermoluminescence



Annexe IV

PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-ZIRCON

Le but de ce paragraphe n'est pas de discuter la mécanique ou la thermodynamique de la rupture des matériaux. Nous présentons uniquement les résultats des propriétés mécaniques considérées en quelque sorte comme un test de "réactivité" des composés céramiques.

Les poudres calcinées sont densifiées par un processus de frittage sous charge (1550 - 1600°C, 40 MPa sous vide).

Sur ces échantillons frittés ( $\emptyset$  20 x 12 mm<sup>3</sup>), nous avons déterminé le pourcentage de zircone quadratique par diffraction des rayons X. Après usinage et découpage à la scie diamantée, des barrettes (4 x 3 x 18 mm<sup>3</sup>) sont élaborées afin de réaliser des essais de résistance à la flexion (trois points) et de ténacité (méthode SENB). Les analyses microstructurales de ces échantillons polis et attaqués thermiquement permettent de compléter cette étude.

Nous présentons dans le tableau AIV.1 l'ensemble des propriétés obtenues sur les différents composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Pour les produits calcinés à 1100°C, une densité supérieure à 95 % de la densité théorique est rarement atteinte. Dans ce type de matériau, une porosité ouverte trop importante est généralement défavorable aux propriétés mécaniques. Néanmoins, les composés calcinés à 1200°C puis frittés à 1600°C présentent la meilleure densification.

L'amélioration de la réactivité au niveau des propriétés physicochimiques (IV.3.1.) se concrétise après frittage par des matériaux céramiques dont les propriétés mécaniques sont les meilleures (pH 10,5 calciné à 1200°C et densifié à 1600°C).

pH	T <sub>C</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	% ZrO <sub>2</sub> quadratique	d/d <sub>th</sub>	σ <sub>F</sub> (MPa)	K <sub>IC</sub> (MPa √m)
7,5	1100	1600	80	93,5	494 ± 52	4,5 ± 0,2
	1200	1550	93	94,5	623 ± 75	
		1600	100	96,9	731 ± 87	
9	1100	1600	15	97,6	434 ± 75	5,0 ± 0,2
	1200	1550	100	96,6	704 ± 102	
		1600	100	98,2	798 ± 48	
10,5	1100	1600	100	94,2	755 ± 58	4,8 ± 0,2
	1200	1550	96	98,6	706 ± 95	
		1600	97	98,7	841 ± 45	

Tableau AIV.1 Propriétés des matériaux céramiques

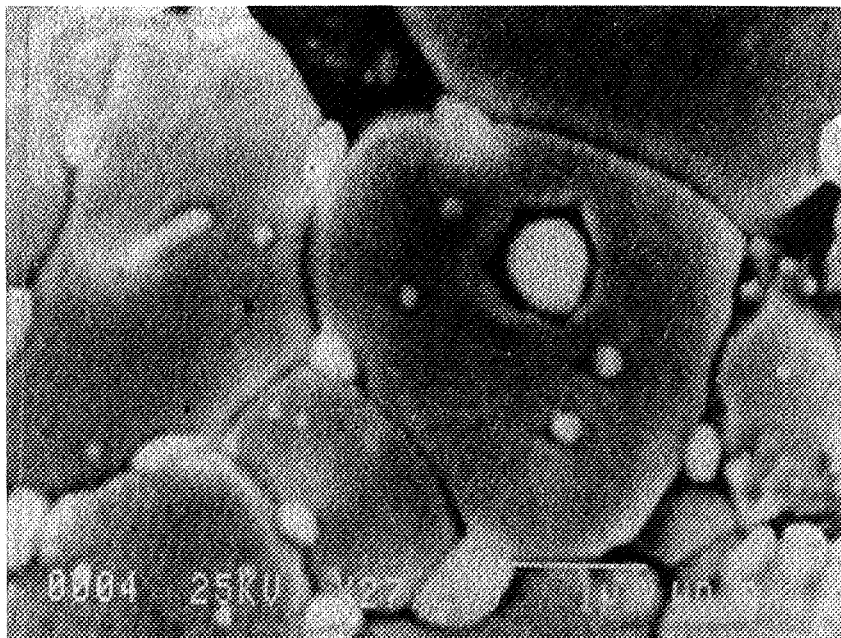
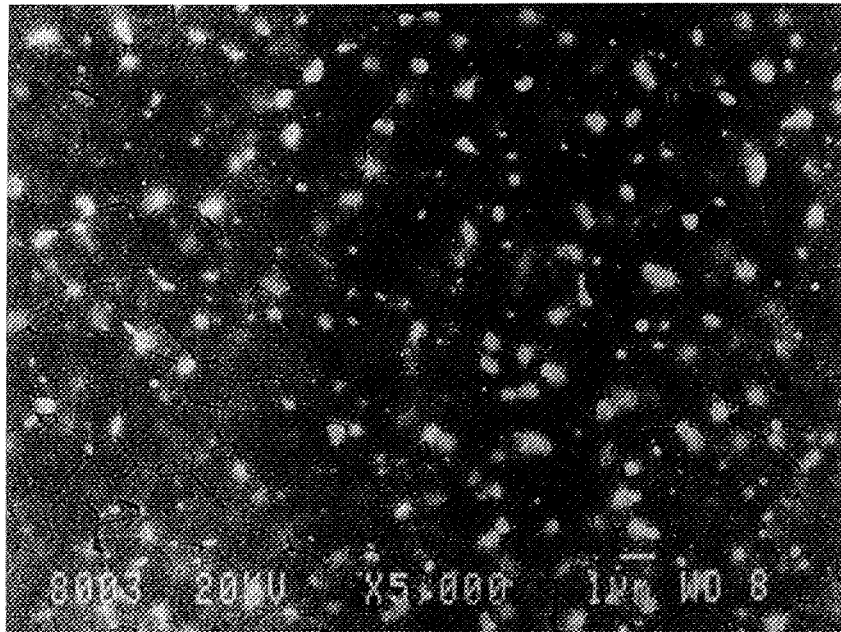
Les observations par microscopie électronique à balayage (figure AIV.1) révèlent une bonne dispersion des grains de zircon dans la matrice d'alumine bien que certains se trouvent en position intragranulaire.

Le diamètre moyen des grains est respectivement pour l'alumine  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$  et pour la zircon  $d_{50} = 0,25 \mu\text{m}$ .

Plus de 95 % des grains de zircon ont une taille inférieure à  $0,6 \mu\text{m}$  tandis que le diamètre critique de transformation est plus grand que cette valeur. Les grains de zircon sont donc retenus sous la phase quadratique métastable. Il est donc envisageable que le renforcement se produise par transformation de phase induite sous contrainte.







FigureAIV.1 Microstructure des frittés



## ***BIBLIOGRAPHIE***



BIBLIOGRAPHIE

DU CHAPITRE III

- III. 1 - R.J. BRATTON, S.K. LAU,  
*"Science and Technology of Zirconia", advances in ceramics, Vol. 3.,*  
*ed. by A.H. HEUER and L.W. HOBBS, American Ceramic Society Inc.,*  
*Columbus, 1981*
- III. 2 - A.M. ANTHONY,  
*"Science and Technology of Zirconia", advances in ceramics, Vol. 3.,*  
*ed. by A.H. HEUER and L.W. HOBBS, American Ceramic Society Inc.,*  
*Columbus, 1981*
- III. 3 - G.H. HAERTLING, C.E. LAND,  
*Bull. Amer. Ceram. Soc.,* 49, 411, 1970
- III. 4 - C.A. SEABRIGHT,  
*Ceramic Pigments, U.S. Patent 2, 441-447, May 11, 1948*
- III. 5 - K. NASSAU,  
*Lapidary Journal, 31, 900-904, 922-926, 1977*
- III. 6 - J.D. Mc CULLOUGH, K.N. TRUEBLOOD,  
*Acta Crystallogr.,* 12 (7), 507, 1959
- III. 7 - D.K. SMITH, H.W. NEWKIRK,  
*Acta Crystallogr.,* 18 (6), 983, 1965
- III. 8 - G. TEUFER,  
*Acta Crystallogr.,* 15 (11), 1187, 1962
- III. 9 - D.K. SMITH, C.F. CLINE,  
*J. Amer. Ceram. Soc.,* 45 (5), 249, 1962
- III.10 - O. RUFF, F. EBERT,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.,* 180 (1), 19, 1929
- III.11 - E.C. SUBBARAO, H.S. MAITI, K.K. SRIVASTAVA,  
*Phys. Stat. Sol. (a),* 21, 9, 1974
- III.12 - G.M. WOLTEN,  
*J. Amer. Ceram. Soc.,* 46 (9), 418, 1963

- III.13 - G.K. BANSAL, A.H. HEUER,  
*Acta Metall.*, 20 (11), 1281, 1972 ; 22 (4), 409, 1974
- III.14 - S.T. BULJAN, H.A. KINSTRY, V.S. STUBICAN,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 59 (7-8), 351, 1976
- III.15 - G.M. WOLTEN,  
*Acta Crystallogr.*, 17 (6), 763, 1964
- III.16 - C.F. GRAIN, R.C. GARVIE,  
*U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, 6619, 1965
- III.17 - R.N. PATIL, E.C. SUBBARAO,  
*Acta Crystallogr.*, A26 (5), 535, 1970
- III.18 - J.F. BAILEY,  
*Proc. R. Soc. London. Ser. A*, 279 (1378), 395, 1964
- III.19 - W.A. LAMBERTSON, M.H. MUELLER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 365, 1953
- III.20 - R.C. WEBER, M.A. SCHWARTZ,  
*Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39, 391, 1957
- III.21 - C.T. LYNCH, F.W. VAHLDIEK, L.B. ROBINSON,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 147, 1961
- III.22 - R.F. GELLER, P.J. YAVORSKY,  
*J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 35 (1), 87, 1945
- III.23 - A. DIETZEL, H. TOBER,  
*Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 30, 47, 1953 ; 30, 71, 1953
- III.24 - L.L. FEHRENBACHER, L.A. JACOBSON,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 48 (3), 157, 1965
- III.25 - H.S. MAITI, K.V.G.K. GOKHALE, E.C. SUBBARAO,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 55 (6), 317, 1972
- III.26 - R.N. PATIL, E.C. SUBBARAO,  
*J. Appl. Crystallogr.*, 2, 281, 1969
- III.27 - O.J. WHITTEMORE, N.N. AULT,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 39 (12), 443, 1956
- III.28 - A.G. KING, P.J. YAVORSKY,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 (1), 38, 1968
- III.29 - R.C. GARVIE, P.S. NICHOLSON,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 55 (3), 152, 1972
- III.30 - D.J. GREEN, D.R. MAKI, P.S. NICHOLSON,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (3), 136, 1974

- III.31 - D.L. PORTER, A.H. HEUER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 62 (5-6), 298, 1979
- III.32 - G.K. BANSALL, A.H. HEUER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 58 (5-6), 235, 1975
- III.33 - F. FARNWORTH, S.L. JONES, I. Mc ALPINE,  
*Royal Society of Chemistry, Special publication n°40*
- III.34 - P. IACCONI,  
*Thèse de Docteur es Sciences Physiques, Nice, 1979*
- III.35 - C. BETTINALI, G. FERRARESSO, J.W. MANCONI,  
*J. Chem. Phys.*, 50 (9), 3957, 1969
- III.36 - J.F. SARVER,  
*J. Electrochem. Soc.*, 113 (2), 124, 1966
- III.37 - D. TURPIN,  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne, 1985*
- III.38 - D.W. JOHNSON,  
*Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 60 (2), 221, 1981
- III.39 - D.R. ULRICH,  
*"Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites",*  
Ed. by L.L. HENCH, D.R. ULRICH, John Wiley & Sons, New York, 6, 1984
- III.40 - J.D. MACKENSIE,  
*"Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites",*  
Ed. by L.L. HENCH, D.R. ULRICH, John Wiley & Sons, New York, 15, 1984
- III.41 - J. LIVAGE, J. LEMERLE,  
*Ann. Rev. Mater. Sci.*, 12, 103, 1982
- III.42 - D.W. JOHNSON,  
*Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (12), 1597, 1985
- III.43 - B.J.J. ZELINSKI, D.R. UHLMANN,  
*J. Phys. Chem. Solids.*, 45 (10), 1069, 1984
- III.44 - B. JIRGENSONS, M.E. STRAUMANIS,  
*"Colloid Chemistry",* Mc Millan Co., New York, 1962
- III.45 - M. PRASSAS, L.L. HENCH,  
*"Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites",*  
Ed. by L.L. HENCH, D.R. ULRICH, John Wiley & Sons, New York, 100, 1984
- III.46 - Ph. COLOMBAN,  
*L'Industrie Céramique*, 792, 187, 1985
- III.47 - J.F. HUGO,  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne, 1982*



- III.48 - A. CLEARFIELD, Ph.A. VAUGHAN,  
*Acta. Crystallogr.*, 9, 555, 1956
- III.49 - A.N. ERMAKOV, I.N. MAROV, V.K. BALYAEVA,  
*Russ. J. Inorg. Chem.*, 8, 845, 1963
- III.50 - H. Th. RIJNTEN,  
*Thèse, Delft (N)*, 1969
- III.51 - M.J. TORALVO-FERNANDEZ,  
*Thèse de Docteur es Sciences, Madrid*, 1976
- III.52 - M.A. BLESA MAROTO, S.I. PASSAGGIO, N.E. FIGLIOLIA, G. RIGOTTI,  
*J. Mater. Sci.*, 20, 4601, 1985
- III.53 - R. ROY,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 344, 1969
- III.54 - R. JABRA, J. PHALIPPOU, J. ZARZYCKI,  
*Rev. Chim. Min.*, 15, 245, 1979
- III.55 - J. PHALIPPOU, M. PRASSAS, J. ZARZYCKI,  
*Verres et Refract.*, 35, 975, 1981
- III.56 - C.J. SERNA, J.L. WHITE, S.L. HEM,  
*J. Pharm. Sci.*, 67 (8), 1179, 1978
- III.57 - F.G.R. GIMBLETT, A.A. RAHMAN, K.S.W. SING,  
*J. Coll. Interf. Sci.*, 84 (2), 337, 1981
- III.58 - E.D. WHITNEY,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 53 (12), 697, 1970
- III.59 - C. OTERO AREAN, M.A. VILLA GARCIA, J.M. FERNANDEZ COLINAS,  
*Mat. Chem. Phys.*, 13, 163, 1970
- III.60 - M.J. TORRALVO-FERNANDEZ, M.A. ALARIO-FRANCO,  
*J. Coll. Interf. Sci.*, 77 (1), 29, 1980
- III.61 - T.M. EL. AKKAD,  
*J. Chem. Tech. Biotech.*, 30, 497, 1980
- III.62 - E. CRUCEAN, B. RAND,  
*Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 78 (3), 58, 1979
- III.63 - G.F. NEILSON, G.L. SMITH, M.C. WEINBERG,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 68 (11), 629, 1985
- III.64 - J. LIVAGE, K. DOI, C. MAZIERES,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 (6), 349, 1968
- III.65 - M.J. TORRALVO, M.A. ALARIO, J. SORIA,  
*J. Catalys.*, 86, 473, 1984
- III.66 - B.H. DAVIS,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, C-168, 67 (8), 1984

- III.67 - M.J. TORRALVO, J. SORIA, M.A. ALARIO,  
*Mater. Sci. Monogr.*, 10, 512, 1982
- III.68 - G. GIMBLETT, A.A. RAHMAN, K.S.W. SING,  
*J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 51, 1980
- III.69 - M.L. VEIGA BLANCO, M. VALLET REGI, A. MATA ARJONA, E. GUTIERREZ RIOS,  
*Anales De Quimica*, 76, 218, 1979
- III.70 - R.C. MACKENSIE, G. BERGGREN,  
*"Differential Thermal Analysis"*, Ed. by Mackensie Robert, Academic  
Press, London 1971, 1, 271
- III.71 - R. CYPRES, R. WOLLAST, J. RAUCQ,  
*Ber. Dtsch. Keram. Gest.*, 40 (9), 527, 1963
- III.72 - A. CLEARFIELD,  
*Inorg. Chem.*, 3 (1), 146, 1964
- III.73 - E.D. WHITNEY,  
*Trans. Faraday. Soc.*, 61 (9), 1991, 1965
- III.74 - T. MITSUHASHI, M. ICHIHARA, U. TATSUKE,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (2), 97, 1974
- III.75 - R.C. GARVIE,  
*J. Phys. Chem.*, 69 (4), 1238, 1965
- III.76 - K.S. MAZDIYASNI, C.T. LYNCH, J.S. SMITH,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (5), 286, 1966
- III.77 - J.E. BAILEY, D. LEWIS, Z.M. LIBRANT, L.J. PORTER,  
*Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 71, 25, 1972
- III.78 - T. ITOH,  
*J. Mater. Sci.*, 4, 1029, 1985
- III.79 - T. ITOH,  
*J. Mater. Sci.*, 5, 107, 1986



BIBLIOGRAPHIE

DU CHAPITRE IV

- IV. 1 - A.A. GRIFFITH,  
*Phil. Trans. Roy. Soc.*, 221 A (4), 163, 1920
- IV. 2 - R.C. GARVIE, R.H. HANNINK, R.T. PASCOE,  
*Nature*, 258, 183, 1977
- IV. 3 - A.G. EVANS, R.M. CANNON,  
*Acta. Met.*, 34 (5), 761, 1986
- IV. 4 - A.G. EVANS,  
"Advances in Ceramics Vol. 12", *Science and Technology of Zirconia II*,  
Ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE, A.H. HEUER, The Amer. Ceram. Soc., Columbus  
Ohio, 1983, 193
- IV. 5 - N. CLAUSSEN,  
"Advances in Ceramics Vol. 3", *Science and Technology of Zirconia*, Ed.  
by A.H. HEUER, L.W. HOBBS, The Amer. Ceram. Soc., Columbus Ohio, 1981,  
137
- IV. 6 - N. CLAUSSEN,  
"Advances in Ceramics Vol. 12", *Science and Technology of Zirconia II*,  
Ed. by N. CLAUSSEN, M. RÜHLE, A.H. HEUER, The Amer. Ceram. Soc., Columbus  
Ohio, 1983, 325
- IV. 7 - N. CLAUSSEN,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 59, 49, 1976
- IV. 8 - A.G. EVANS, A.H. HEUER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (5-6), 241, 1981
- IV. 9 - R.M. Mc MEEKING, A.G. EVANS,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 65 (5), 242, 1982
- IV.10 - A.G. EVANS, K.T. FABER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 64, 394, 1981
- IV.11 - W. KREHER, W.J. POMPE,  
*J. Mater. Sci.*, 16, 694, 1981
- IV.12 - F.E. BURESCH,  
*Powder Met. Int.*, 12, 123, 1980

- IV.13 - P. BURTIN,  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne, Novembre 1985*
- IV.14 - J.P. LECOMPTE, P. ORLANS, B. GUILHOT,  
*Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Bruxelles, 1984,*  
15, 284.

BIBLIOGRAPHIE

DES ANNEXES DU CHAPITRE II

- A 1 - J. ADAM, B. COX,  
*J. Nucl. Energy. Part A.*, 1959, 11, 31
- A 2 - R.C. GARVIE, P.S. NICHOLSON,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1972, 55 (6), 303
- A 3 - D.L. PORTER, A.H. HEUER,  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1979, 62 (5-6), 298
- A 4 - H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER,  
*"X-ray diffraction procedures"*. John WILEY & Sons Inc., New York, 1954
- A 5 - J.D. McCULLOUGH, K.N. TRUEBLOOD,  
*Acta Cryst.*, 1959, 12, 507
- A 6 - D.K. SMITH, H.W. NEWKIRK,  
*Acta Cryst.*, 1965, 18, 983
- A 7 - H. TORAYA, M. YOSHIMURA, S. SŌMIYA,  
*Communications of the American Ceramic Society*, 1984, C-119
- A 8 - G. TEUFER,  
*Acta Cryst.*, 1962, 15, 1187
- A 9 - R. FILLIT, P. HOMERIN, J. SCHAFER, H. BRUYAS, F. THEVENOT,  
*J. Mater. Sci.*, *Sous presse*, 1987
- A10 - "International tables for X-ray crystallography", published by the  
Kynoch Press, Birmingham, 1952, Vol. 1, 2, 3 et 4
- A11 - LEWIS,  
*"Powder diffraction file"* published by J.C.P.D.S., Philadelphia, 1972,  
13 (307), 497
- A12 - A. NONAT,  
*Thèse 3ème cycle*, Dijon, 1981
- A13 - F.W. JONES,  
*Proc. Roy. Soc. (London)*, 1938, A166, 16
- A14 - C.C. MURDOCK,  
*Phys. Rev.*, 1930, 35, 8

- A15 - C.N.J. WAGNER, E.N. AQUA,  
*"Advance in X-ray analysis"*, ed. Plenum Press, New York, 1964, 7, 46
- A16 - L.E. ALEXANDER,  
*J. Appl. Phys.*, 1948, 19, 1068
- A17 - J.I. LANGFORD,  
*J. Appl. Cryst.*, 1978, 11, 10
- A18 - Th.H. DE KEIJSER, J.I. LANGFORD, E.J. MITTEMEIJER, A.B.P. VOGELS,  
*J. Appl. Cryst.*, 1982, 15, 308
- A19 - W. VOIGT,  
*Münch, Berlin*, 1912, 603
- A20 - H.C. VAN DE HULST, J.J.M. REESINCK  
*Astrophysical J.*, 1947, 106, 121
- A21 - P. SCHERRER,  
*Gött. Nachr.*, 1918, 2, 98
- A22 - R.R. STOKES, A.J.C. WILSON,  
*Proc. Phys. Soc. (London)*, 1944, 56, 174
- A23 - H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER,  
*"X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials"*,  
ed. by J. WILEY and SONS, New York, 2nd edition, 1974
- A24 - A. GUINIER,  
*"Théorie et technique de la radio-cristallographie"*, Dunod, Paris, 1956,  
24 et 134
- A25 - D. TURPIN,  
*Thèse de Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne*, 1985
- A26 - A. SAVITZKY, M. GOLAY,  
*Anal. Chem.*, 1964, 36 (8), 1627
- A27 - J. STEINIER, Y. TERMONIA, J. DELTOUR,  
*Anal. Chem.*, 1972, 44 (11), 1906
- A28 - W.A. RACHINGER,  
*J. Sci. Instr.*, 1948, 25, 254
- A29 - Y.S. HOROWITZ,  
*"Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry"*, C.R.C. Press Inc,  
Boca Raton, 1984, 1, 1
- A30 - A. HALPERIN, A.A. BRANER,  
*Phys. Rev.*, 1960, 117, 408
- A31 - E.I. ADIROVITCH,  
*J. Phys. Radiat.*, 1956, 17, 705

- A32 - G.A. DUSSEL, R.H. BUBE,  
*Phys. Rev.*, 1967, 155, 764
- A33 - I.J. SAUNDERS,  
*Br. J. Appl. Phys.*, 1967, 18, 1219
- A34 - D. DE MUER,  
*Physica*, 1970, 48, 1
- A35 - P.J. KELLY, P. BRAÜNLICH,  
*Phys. Rev.*, 1970, 131, 1587
- A36 - J.T. RANDALL, M.H.F. WILKINS,  
*Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.*, 1945, 184, 347
- A37 - J.T. RANDALL, M.H.F. WILKINS,  
*Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.*, 1945, 184, 366
- A38 - J.T. RANDALL, M.H.F. WILKINS,  
*Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A.*, 1945, 184, 390
- A39 - G.F.J. GARLICK, A.F. GIBSON,  
*Proc. Roy. Soc. (London)*, 1948, 60, 574
- A40 - C.E. MAY, J.A. PARTRIDGE,  
*J. Chem. Phys.*, 1964, 40 (5), 1401
- A41 - R. CHEN,  
*J. Electrochem. Soc.*, 1969, 116 (9), 1254
- A42 - J. BECQUEREL,  
*Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, 1911, 152, 511
- A43 - R. CHEN,  
*J. Appl. Phys.*, 1969, 40 (2), 570
- A44 - S.V. MOHARIL,  
*J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 1984, 17, 2301
- A45 - P. IACCONI,  
*Thèse de Docteur es Sciences Physiques, Nice*, 1979
- A46 - R.G. FAIRCHILD, P.L. MATTERN, K. LENG WEILER, P.W. LEVY,  
*J. Appl. Phys.*, 1978, 49 (8), 4253
- A47 - S.W.S. Mc KEEVER,  
*Phys. Stat. Sol. (a)*, 1980, 62, 331
- A48 - G.D. BYRNE, C.A. HALL,  
*"Numerical solution of systems of nonlinear algebraic equations"*, Academic Press, New York and London, 1973





AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . A. NEGRO
- . M. RENAUD
- . P. IACCONI

**Monsieur ORLANS Patrick**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 28 septembre 1987

Le Président de l'E.M.S.E



Le Président de l'INP-G

**Georges LESPINARD**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

**P.O. le Vice-Président.**





Nom : ORLANS Patrick

Titre de la thèse : Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoïde alumine-zircone

Spécialité : Génie des procédés

**Mots clés :** Physicochimie  
Céramique  
Précipitation de gel  
Zircone

Dispersoïde alumine-zircone  
Analyse thermique différentielle  
Thermoluminescence  
Diffraction des rayons X

**Résumé :**

Le procédé de synthèse et les différents traitements thermiques ou mécaniques modifient les propriétés physicochimiques des poudres de zircons industrielles. Cependant, l'origine exacte de ces modifications est difficile à déterminer compte tenu des imprécisions concernant la préparation des produits industriels. Dès lors, les oxydes de zirconium sont synthétisés par précipitation de gel.

Les propriétés physicochimiques de la zircone sont liées aux différents paramètres de la synthèse tels que la température de précipitation, le pH de fin de neutralisation, le mode de séchage et les conditions de calcination.

L'obtention du dispersoïde alumine-zircone par coprécipitation de gels permet une bonne homogénéisation des poudres. Selon les conditions de synthèse, l'interaction entre les deux oxydes peut devenir un phénomène important qui, dans certains cas, contribue à l'amélioration notable des propriétés mécaniques des matériaux obtenus.