



**HAL**  
open science

# Effets du zirconium, du manganèse et du titane sur la thermoluminescence et la réactivité de l'alumine-alpha

Christian Sallé

► **To cite this version:**

Christian Sallé. Effets du zirconium, du manganèse et du titane sur la thermoluminescence et la réactivité de l'alumine-alpha. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2003. Français. NNT: . tel-00089012

**HAL Id: tel-00089012**

**<https://theses.hal.science/tel-00089012>**

Submitted on 8 Aug 2006

**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.

Thèse

présentée par

**Christian SALLÉ**

pour obtenir le grade de

**docteur**

de l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne et de l'École Nationale  
Supérieure des Mines de Saint-Étienne  
(spécialité Génie des Procédés)

**EFFETS DU ZIRCONIUM, DU MANGANESE ET  
DU TITANE SUR LA THERMOLUMINESCENCE  
ET LA REACTIVITE DE L'ALUMINE- $\alpha$**

Soutenue à Nice le 18 décembre 2003

Composition du jury :

<b>G. Fantozzi</b>	.....	<b>Président</b>
<b>P. Grosseau</b>		<b>Examineur</b>
<b>B. Guilhot</b>		<b>Examineur</b>
<b>P. Iacconi</b>		<b>Examineur</b>
<b>C. Jardin</b>	.....	<b>Rapporteur</b>
<b>L. Montanaro</b>	.....	<b>Rapporteur</b>

*Membre invité :*

<b>M. Benabdesselam</b>		<b>Examineur</b>
-------------------------	--	------------------

Thèse préparée au centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels – Centre de  
REcherche sur les Solides et leurs Applications »



## Remerciements

*Ce travail s'est déroulé au centre Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'École Nationale Supérieure des Mines de St Etienne en collaboration avec le Laboratoire de Physique Electronique du Solide (LPES) de l'Université de Nice-Sophia-Antipolis, et le Groupe d'Étude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux (GEMPPM) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Je voudrais donc remercier MM. B. Guilhot, P. Iaconi et P. Grosseau pour la confiance qu'ils m'ont accordée en devenant mes directeurs de thèse. Je les remercie également pour m'avoir présenté dans de nombreux congrès. La collaboration avec M. G. Fantozzi m'ayant été précieuse, qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour sa compétence et ses conseils avisés.*

*Son aide technique et scientifique, son soutien moral et sa gentillesse m'ayant été indispensable, que M. M. Benabdesselam trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.*

*Je veux remercier tout spécialement Mlle Montanaro et M. Jardin pour l'intérêt qu'il ont porté à ma thèse en acceptant d'en être rapporteur.*

*Mes plus vifs remerciements vont aux membres du personnel du centre SPIN pour leurs aides scientifiques et techniques indispensables, et pour leur bonne humeur. Et en particulier Mlle M.-C. Bartholin et M. H. Besset.*

*Je souhaite enfin remercier chaleureusement les acteurs de la bonne ambiance qui règne dans le centre : mes collègues passé et présent, mais aussi Mme R. Gibert.*

*Je ne peux citer tout le monde, mais j'aurais ici une pensée particulière pour mes colocataires du bureau C02-07 : les Frédérique et Frédéric, et l'Élodie, qu'ils gardent toute mon amitié pour le reste des temps.*



à Joëlle,  
à mes Parents



<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : Généralités .....</b>	<b>19</b>
<i>I Etude bibliographique : .....</i>	<i>21</i>
I.1 Alumine $\alpha$ : .....	21
I.1.1 Structure cristalline : .....	22
I.1.2 Défauts ponctuels : .....	23
I.1.2.1 Les défauts ponctuels dans l'alumine $\alpha$ : .....	23
I.1.2.2 Diffusion dans l'alumine $\alpha$ : .....	25
I.2 Frittage : .....	26
I.2.1 Les différents stades du frittage : .....	27
I.2.2 Les mécanismes de diffusion : .....	28
I.2.3 Les lois de retrait : .....	29
I.2.4 Frittage de l'alumine : .....	30
I.3 Dopage : .....	31
I.3.1 Influence du dopage : .....	32
I.3.2 Dopage par l'ion $Zr^{4+}$ : .....	33
I.3.3 Dopage par le manganèse : .....	34
I.3.4 Dopage par le titane : .....	34
<i>II Techniques expérimentales : .....</i>	<i>35</i>
II.1 Elaboration des mélanges : .....	35
II.1.1 Poudres utilisées : .....	35
II.1.1.1 Alumines .....	35
II.1.1.2 Oxydes .....	36
II.1.2 Préparation des poudres dopées : .....	36
II.1.2.1 Voie humide : .....	36
II.1.2.2 Imprégnation : .....	37
II.1.3 Calcination : .....	38
II.2 Granulométrie : .....	39
II.3 Diffractométrie des Rayons X (DRX) : .....	39
II.4 Mesure d'aires spécifiques par physisorption (méthode BET) : .....	39

II.5	Thermoluminescence (TL) : .....	40
II.5.1	Principe : .....	41
II.5.2	Analyse spectrale de la thermoluminescence : .....	43
II.5.3	Conditions opératoires : .....	44
II.5.4	Application : .....	45
II.5.4.1	Etude des matériaux : .....	45
II.5.4.2	Datation et authentification .....	46
II.5.4.3	Dosimétrie des rayonnements ionisants (X, UV, $\gamma$ , $\alpha$ ).....	46
II.5.5	La thermoluminescence de l'alumine $\alpha$ : .....	46
II.6	Spectrométrie de l'absorption UV-VIS (réflexion diffuse) : .....	47
II.7	Fluorescence : spectre d'émission et d'excitation : .....	48
II.8	Frittage : .....	49
II.8.1	Compaction : .....	49
II.8.1.1	Liantage : .....	50
II.8.1.2	Déliantage : .....	51
II.8.2	Dilatométrie : .....	52
II.9	Analyse microstructurale : .....	53
<i>III</i>	<i>Bibliographie</i> : .....	54
<b>CHAPITRE 2 : Dopage par le zirconium .....</b>		<b>57</b>
<i>I</i>	<i>Influence sur la thermoluminescence</i> : .....	59
I.1	Thermoluminescence basse température après excitation UV : .....	60
I.2	Thermoluminescence basse température après irradiation X : .....	62
I.3	Analyse spectrale des pics de thermoluminescence : .....	63
<i>II</i>	<i>Etude bibliographique des composites Alumine - Zircone</i> : .....	65
II.1	La thermoluminescence de la zircone : .....	65
II.2	Les phases de la zircone : .....	65
II.3	La transformation martensitique : .....	66
<i>III</i>	<i>Caractérisation des poudres</i> : .....	67
III.1	Alumine $\alpha$ de référence : .....	67
III.2	Zircone monoclinique : .....	68
III.3	Poudres dopées : .....	69

<i>IV</i>	<i>Etude du pic de thermoluminescence à -35°C :</i>	71
IV.1	Stabilisation de la phase quadratique :	71
IV.2	Cas de la zirconne cubique :	73
IV.3	Discussion :	75
<i>V</i>	<i>Aptitude au frittage :</i>	76
V.1	Influence de la zirconne :	76
V.2	Effet des traitements thermiques :	78
<i>VI</i>	<i>Conclusion :</i>	80
<i>VII</i>	<i>Bibliographie :</i>	82
<b>CHAPITRE 3 : Dopage par le manganèse.....</b>		<b>85</b>
<i>I</i>	<i>Influence sur les propriétés optiques :</i>	87
I.1	Thermoluminescence basse température après excitation UV :	88
I.2	Résultats de thermoluminescence basse température sous irradiation X :	90
I.3	Influence du manganèse :	92
I.3.1	Analyse spectrale de la thermoluminescence :	92
I.3.2	Effet de la coloration des échantillons :	95
I.3.3	Fluorescence (émission – excitation) :	96
I.4	Conclusions :	100
<i>II</i>	<i>Influence sur la réactivité :</i>	103
II.1	Caractéristiques morphologiques :	103
II.1.1	Mesure d'aire spécifique :	103
II.1.2	Analyse des compacts avant frittage :	104
II.1.2.1	Effet du dopant sur la densité à vert :	104
II.1.2.2	Effet du dopant sur la taille des pores :	105
II.2	Analyse dilatométrique :	106
II.2.1	Influence du dopant :	106
II.2.2	Discussion sur le pic à 1680°C :	109
II.2.2.1	L'état d'agglomération des poudres :	110
II.2.2.2	Influence de la phase secondaire :	111
II.3	Conclusions :	114
<i>III</i>	<i>Bibliographie :</i>	115

<b>CHAPITRE 4 : Dopage par le titane .....</b>	<b>117</b>
<i>I Influence sur les propriétés optiques : .....</i>	<i>119</i>
I.1 Effet sur la thermoluminescence de l'alumine $\alpha$ : .....	120
I.1.1 Résultats de thermoluminescence basse température : .....	120
I.1.1.1 Thermoluminescence après excitation UV : .....	120
I.1.1.2 Thermoluminescence après irradiation X : .....	122
I.1.2 Thermoluminescence après irradiation à température ambiante : .....	124
I.1.3 Influence de l'atmosphère de calcination : .....	128
I.2 Analyse spectrale de la thermoluminescence : .....	128
I.2.1 Pics de thermoluminescence basse température : .....	129
I.2.2 Pics de thermoluminescence après irradiation à température ambiante : .....	130
I.3 Fluorescence (émission) : .....	131
I.4 Discussion : .....	133
<i>II Influence sur la réactivité : .....</i>	<i>134</i>
II.1 Caractéristiques morphologiques : .....	134
II.1.1 Mesure d'aire spécifique : .....	134
II.1.2 Analyse des compacts avant frittage : .....	135
II.1.2.1 Effet du dopant sur la densité à vert : .....	135
II.1.2.2 Effet du dopant sur la taille des pores : .....	136
II.2 Analyse dilatométrique : .....	137
II.2.1 Influence du dopant : .....	137
II.2.2 Evolution en fonction de la teneur en dopant : .....	138
II.2.2.1 Cas des mélanges avant calcination (« Mx ») : .....	138
II.2.2.2 Cas des mélanges calcinés (« Cx ») : .....	138
II.2.2.3 Diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ : .....	139
II.2.2.4 Reproductibilité des courbes de dilatométrie : .....	140
II.2.3 Evolution des densités finales : .....	141
II.3 Discussion : .....	142
<i>III Influence sur la microstructure : .....</i>	<i>143</i>
III.1 Caractéristiques morphologiques : .....	143
III.1.1 Mesure d'aire spécifique : .....	143
III.1.2 Diffraction des rayons-X : .....	144
III.1.3 Analyse des densités à vert : .....	145

III.1.4	La porosimétrie au mercure.....	147
III.2	Analyse dilatométrique .....	147
III.2.1	Etude des mélanges :.....	147
III.2.2	Evolution des densités finales :.....	149
III.2.3	Diffraction des rayons X :.....	150
III.3	Influence du dopant sur la microstructure.....	150
III.3.1	Microscopie électronique à balayage :.....	150
III.3.2	Analyse élémentaire (EDS) :.....	152
<i>IV</i>	<i>Conclusion</i> : .....	<i>153</i>
<i>V</i>	<i>Bibliographie</i> : .....	<i>155</i>
	<b>Conclusions générales .....</b>	<b>159</b>
	<b>Annexe 1 : Publications.....</b>	<b>167</b>
	<b>Annexe 2 : Résumé illustré .....</b>	<b>187</b>



# Introduction



Deuxième technique du feu maîtrisée par l'homme après la cuisson des aliments, la céramique est un exemple étonnant de l'aptitude humaine à concilier la satisfaction de besoins pratiques et d'aspirations esthétiques. Antérieure au verre, elle connaît un véritable renouveau récent, dans des produits de haute technicité. Ils résultent d'un effort de recherche important, tourné vers la mise au point de pièces résistantes à des températures élevées.

Pour l'historien, la céramique est une source précieuse : les débris traversent les millénaires, enfouis dans le sol sans paraître en souffrir, et l'évolution de leurs formes et de la décoration constituent des repères dans l'évolution des civilisations. Les matériaux céramiques étaient également utilisés en médecine, par exemple : l'alumine, sous forme d'alun, était connu et recherché des Sumériens, des Égyptiens, des Grecs et des Romains qui l'utilisaient comme astringent, anti-inflammatoire, cicatrisant ou anti-transpirant.

De nos jours, la physique et la chimie ont permis une profonde évolution dans l'utilisation de tous ces matériaux. En effet, leurs hautes performances, en particulier à température élevée, permettent des applications là où les métaux atteignent leur limite. Ainsi, l'utilisation de ces nouveaux matériaux en remplacement de certains métaux s'impose grâce aux propriétés intéressantes qu'elles offrent :

- faible réactivité chimique, bonne tenue aux corrosions;
- haute température de fusion ou de décomposition;
- grande dureté;
- bonne résistance à l'usure.

Cependant les céramiques sont des matériaux dont la grande fragilité et la grande dureté rendent l'usinage difficile. De plus, leurs hautes températures de fusion rendent impossible une élaboration par coulage. Ces matériaux sont donc fabriqués par mise en forme de poudre par pressage, puis densifiés par un traitement thermique approprié jusqu'à l'obtention de la pièce finale consolidée. Cette étape à haute température est appelée frittage.

Pour obtenir des matériaux céramiques aux propriétés contrôlées (microstructure, luminescence ...), il est le plus souvent fait appel à l'utilisation d'additions minérales en faible quantité. Ces ajouts permettent de favoriser la densification ou de contrôler le phénomène de grossissement des grains, ou encore de modifier les propriétés mécaniques, physiques ou optiques.

Les caractéristiques microstructurales des céramiques adjuvantées sont liées, lors de l'élaboration des matériaux, à l'action des ajouts. Ces "dopants" peuvent se dissoudre dans la

matrice, formant ainsi des défauts de structure susceptibles de modifier les coefficients de diffusion des espèces et d'altérer ainsi la réactivité et les propriétés optiques de la céramique. Ils peuvent également former des phases étrangères solides ou liquides, aux joints de grains, lors du frittage.

Il est alors intéressant de chercher à caractériser les effets des ajouts minéraux dans une céramique, afin de mieux comprendre les phénomènes liés au dopage. Seule une parfaite compréhension des mécanismes d'action des dopants peut permettre un contrôle rigoureux de leurs effets.

Cette étude a pour objectif de caractériser et de modéliser l'action de certains dopants à la fois sur la réactivité et la microstructure, et sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ .

Ce travail s'inscrit dans la continuité des études qui ont été menées sur les propriétés optiques et la réactivité de l'alumine dopée ou non, notamment les travaux de thèse d'Eric Papin et de Hossein Abdizadeh. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi une alumine pure (99,99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) issue du procédé ex-alun. Pour les dopages, réalisés par mélange d'oxydes, le choix s'est porté sur les dioxydes de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) et de titane ( $\text{TiO}_2$ ), qui sont connus pour augmenter la vitesse de croissance des grains et favoriser la densification, et le dioxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), communément appelé « zircon », connu pour favoriser la densification.

Le premier objectif de ce travail concerne les propriétés optiques de l'alumine. En raison de sa dureté et de son point de fusion élevé, l'alumine est utilisée dans de nombreux domaines tels que les céramiques ou les réfractaires, et son utilisation en dosimétrie de rayonnements ionisants peut se faire sous la forme de pastilles frittés. Il est donc intéressant d'étudier également sa réactivité et sa microstructure.

Ce mémoire présente quatre chapitres.

Le chapitre I concerne la présentation de l'alumine. Nous verrons notamment les défauts ponctuels qui la composent, ainsi que la théorie sur le frittage dans les matériaux céramiques et dans le cas de l'alumine. Dans un deuxième temps, nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. En particulier, les défauts de structure de l'alumine dopée sont étudiés par la technique de thermoluminescence qui permet de révéler et d'identifier les défauts ponctuels de réseau. L'analyse de la réactivité des poudres est réalisée par dilatométrie, et la caractérisation de la microstructure est obtenue par microscopie électronique.

Dans le chapitre II, l'influence du dopant zirconium sera identifiée du point de vue des propriétés optiques du matériau ainsi que du point de vue de sa réactivité.

Le chapitre III traite du dopage de l'alumine par le manganèse. Il s'agira alors de mettre en évidence les modifications à l'échelle atomique du matériau, pour clarifier les mécanismes de thermoluminescence mis en jeu. Nous verrons ensuite que l'aptitude au frittage de l'alumine est modifiée par le dopant manganèse.

Le chapitre IV concerne le cas du dopage de l'alumine par le titane. L'influence sur les propriétés optiques de l'alumine sera étudiée. Le frittage de l'alumine dopée par le titane sera également considéré dans ce chapitre, ainsi que l'influence du dopant sur la microstructure du matériau.

Enfin le chapitre V résumera les résultats obtenus lors de cette étude, et présentera des perspectives d'étude de dosimétrie des alumines dopées par le titane.



# **CHAPITRE 1 :**

## **Généralités**



# I Etude bibliographique :

## I.1 Alumine $\alpha$ :

L'alumine est le terme générique donné aux oxydes d'aluminium de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qu'ils soient anhydres ou hydratés, amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes. C'est un matériau utilisé dans de nombreux domaines, pour des applications très variées (équipements de laboratoire, électronique, réfractaires, céramiques, traitement de l'eau ...).

A l'état naturel, l'alumine se trouve dans la bauxite, qui contient plusieurs oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce minerai est attaqué en milieu sodique, sous pression et à chaud, afin d'obtenir les matières premières dont on tire l'alumine : la bœhmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) et la bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). A partir de ces matières premières, deux procédés sont couramment utilisés pour obtenir des alumines pures : les procédés Bayer et Ex-Alun, dont le principe de base est le suivant :

- Précipitation d'un précurseur ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou Alun d'Ammonium)
- Calcination du précurseur
- Broyage de la poudre

Les alumines existent sous sept formes cristallographiques différentes [GIT70]. Six d'entre elles sont des formes métastables, appelées alumines de transitions :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\chi$ ,  $\text{K}$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  et  $\eta$ . Ces phases de transition sont généralement décrites comme ayant une structure spinelle dans laquelle le sous-réseau cationique n'est pas rempli totalement. Elles se différencient par :

- la répartition des ions  $\text{Al}^{3+}$  et des lacunes cationiques
- le système et la dimension de la maille élémentaire
- la cristallisation plus ou moins parfaite

La phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ , en particulier, est souvent décrite par une structure spinelle inverse, car les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont équirépartis dans les deux types de sites cationiques.

Ces alumines de transition sont toutes instables thermiquement. Au-delà de 1000-1200°C, elles se transforment, par une réaction exothermique irréversible, en alumine  $\alpha$  ou corindon [WIL80].

L'alumine  $\alpha$  est la seule forme stable de l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### I.1.1 Structure cristalline :

Le corindon possède une structure rhomboédrique qui dérive d'un empilement hexagonal compact classique d'atomes [KRO57].

Dans cette structure, les ions oxygène constituent en effet un empilement (A-B-A-B) hexagonal compact dans lequel les ions aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois, et ce dans tout l'espace (voir **Figure I.1.**). Les cations ont trois positions dans l'empilement, dépendantes de la place du site vacant. Si on les appelle a, b et c, on obtient la séquence a-b-c-a-b-c, pour l'empilement des ions aluminium. L'ensemble de la maille hexagonale compacte peut alors s'écrire : A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A.

On voit ainsi qu'il faut sept couches d'ions oxygène pour décrire la maille complète. La coordinence est de 6 et de 4, respectivement pour les cations et les anions. Les rayons ioniques dans cette configuration sont de 0,053 nm pour  $Al^{3+}$  et 0,138 nm pour  $O^{2-}$ . [DOR84]

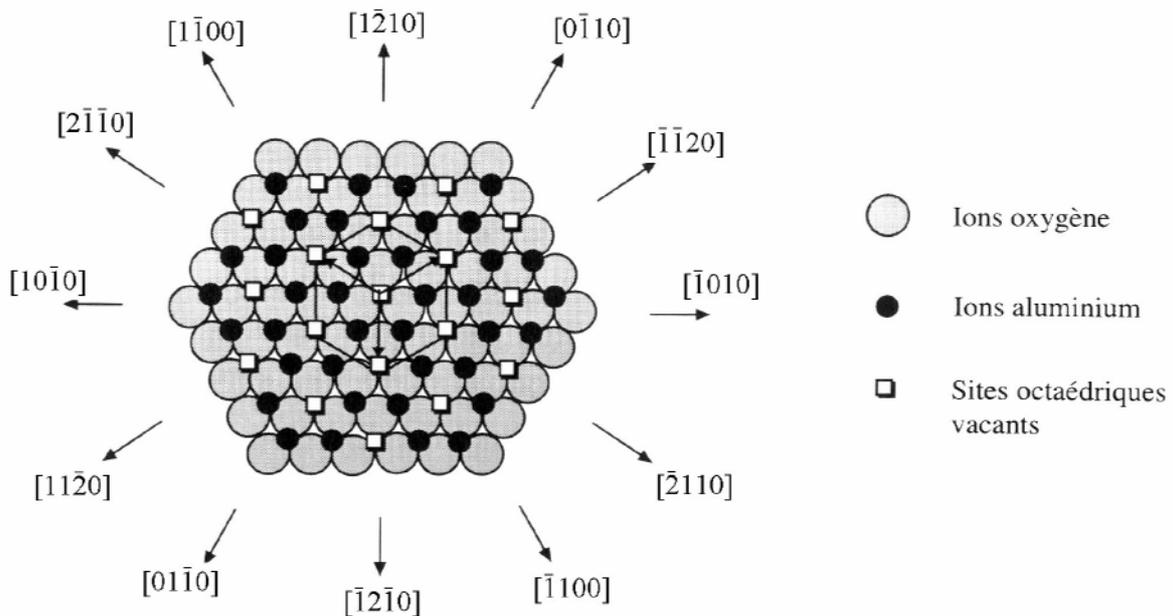


Figure I.1. Empilement des atomes d'aluminium et d'oxygène [DOR84]

**Remarque :** Il convient de noter que, si la représentation de la répartition des atomes d'oxygène et d'aluminium est facile à imaginer dans l'espace, à partir de la **figure I.1.**, ce n'est toutefois pas la façon classique de représenter la structure du corindon. Sa véritable maille, de symétrie rhomboédrique, comme indiqué en début de paragraphe, ne comporte que deux motifs. Il lui correspond donc un volume neuf fois plus faible. Sa visualisation est cependant moins aisée que celle indiquée ici.

## I.1.2 Défauts ponctuels :

Un cristal, dans lequel l'empilement d'atomes est parfaitement régulier dans les trois dimensions, n'existe pas. Dans un cristal réel, on rencontre généralement des imperfections locales (dislocations, insertions, lacunes ...). Elles sont de deux types : les défauts étendus, et les défauts ponctuels qui ne concernent qu'un seul site cristallographique.

Pour les défauts ponctuels, on distingue deux catégories :

- les défauts natifs :

*défauts électroniques* : électrons dans la bande de conduction ou trous d'électron dans la bande de valence,

*défauts atomiques* : les lacunes (sites vacants normalement occupés par un atome), et les interstitiels (atomes hors des sites normalement occupés),

- les défauts extrinsèques :

dus à la présence d'atomes étrangers (impuretés ou dopants), soit en substitution d'un atome du réseau, soit en interstitiel, ou sous formes d'agrégats ou de complexes.

Ces défauts peuvent piéger un ou plusieurs électrons ou trous, ils sont alors ionisés.

### I.1.2.1 Les défauts ponctuels dans l'alumine $\alpha$ :

Les lacunes d'oxygène, les lacunes d'aluminium et les ions aluminium en position interstitielle, sont les défauts natifs les plus souvent cités dans le cas de l'alumine  $\alpha$  [DIE75].

L'alumine  $\alpha$  est considérée à la fois comme un solide de Schottky et comme un solide de Frenkel.

- *Solide de Schottky* : présence simultanée de lacunes de chaque espèce chimique :

un ion aluminium quitte sa position normale pour se placer en position superficielle ou pour passer en phase gazeuse (**Figure I.2**), créant ainsi une lacune d'aluminium (notée  $V_{Al}'''$ ). Afin de conserver l'électroneutralité du cristal, trois lacunes d'oxygène se créent pour deux lacunes d'aluminium.

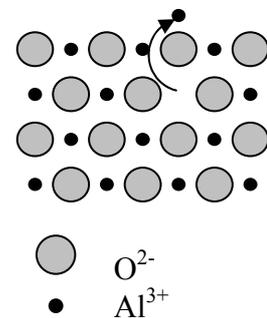


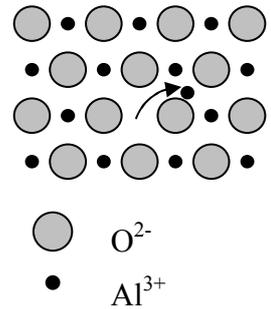
Figure I.2. Défaut de Schottky

L'équilibre de formation de ce désordre s'écrit :



- *Solide de Frenkel* : présence simultanée de lacunes et d'interstitielles du même élément chimique :

un ion aluminium quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle (**Figure I.3**), créant ainsi simultanément une lacune d'aluminium et un aluminium en position interstitielle (notée  $Al_i^{\circ\circ}$ ).



L'équilibre de la formation de ce désordre s'écrit :



*Figure I.3. Défaut de Frenkel*

Les autres défauts sont des impuretés. Un grand nombre d'espèces étrangères est présente dans l'alumine, et cela influence considérablement ses propriétés physico-chimiques. Lorsque l'on connaît l'influence de ces éléments sur la réactivité de l'alumine, on peut les introduire volontairement pour améliorer les propriétés du matériau. On appelle ce procédé : le dopage intentionnel.

Il est généralement admis dans la littérature que ces impuretés ( $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  ... etc.) se placent en substitution du cation. Suivant leur degré d'oxydation, ces cations étrangers créent un déséquilibre électronique dans la matrice. De nombreux travaux ont été menés concernant l'effet des dopants sur les défauts ponctuels de l'alumine [MOH77, WAN80], et les résultats de Kröger et al. [KRO84a, KRO84b] font référence en la matière.

Il a été ainsi déterminé que l'alumine est un solide isolant à basse température et un conducteur ionique et électronique à haute température. Kröger a montré l'influence de ces impuretés sur les propriétés physiques de l'alumine [KRO84a] :

- *Les cations trivalents* : ( $Cr^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  ...)

On les note  $X_{Al}^X$ . Aucune compensation de charge n'étant nécessaire, seules des dislocations peuvent apparaître, dues à la taille du cation dopant.

- *Les cations bivalents* : ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...)

On les note  $X_{Al}^{\cdot}$ . La présence d'une charge négative brise l'électroneutralité du cristal. Afin de rétablir l'équilibre électronique, il se crée soit des lacunes d'oxygène ( $V_O^{\circ\circ}$ ), soit des ions aluminium en position interstitielle ( $Al_i^{\circ\circ}$ ).

- *Les cations tétravalents* : ( $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  ...)

On les note  $X_{Al}^{\circ}$ . Par un raisonnement analogue on montre que la compensation induit des lacunes d'aluminium ( $V_{Al}^{\prime\prime\prime}$ ), ou des ions oxygène en position interstitielle ( $O_i^{\prime\prime}$ ).

La nomenclature utilisée ci-dessus (notation de Kröger-Vink, surtout utilisée par les chimistes), permet de décrire complètement un solide à partir de ses éléments de structure et de leurs charges efficaces associées. Elle peut être récapitulée, pour l'alumine, comme suit :

- Lacune d'oxygène :  $V_{O}^{\circ\circ}$
- Lacune d'oxygène ayant piégé un électron :  $V_{O}^{\circ}$
- Lacune d'oxygène ayant piégé deux électrons :  $V_{O}^{X}$
- Lacune d'aluminium :  $V_{Al}^{\prime\prime\prime}$
- Lacune d'aluminium ayant piégé un trou :  $V_{Al}^{\prime}$
- Lacune d'aluminium ayant piégé deux trous :  $V_{Al}^{\prime\prime}$
- Lacune d'aluminium ayant piégé trois trous :  $V_{Al}^{X}$
- Ions oxygène en position interstitielle :  $O_i^{\circ\circ}$
- Ions aluminium en position interstitielle :  $Al_i^{\circ\circ\circ}$

Cependant, les physiciens parlent plutôt de centres colorés pour définir les défauts ponctuels en raison des nombreuses propriétés optiques qui leur sont associés. On peut résumer ces notations ainsi :

- Lacune d'oxygène :  $F^{2+}$
- Lacune d'oxygène ayant piégé un électron :  $F^+$
- Lacune d'oxygène ayant piégé deux électrons :  $F$
- Lacune d'aluminium :  $V^{3-}$
- Lacune d'aluminium ayant piégé un trou d'électron :  $V^{2-}$
- Lacune d'aluminium ayant piégé deux trous :  $V^-$
- Lacune d'aluminium ayant piégé trois trous :  $V$

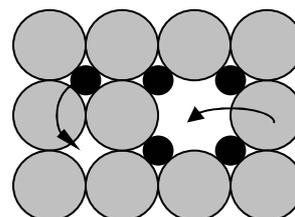
### 1.1.2.2 Diffusion dans l'alumine $\alpha$ :

La diffusion est un des phénomènes les plus importants dans les solides parce qu'elle contrôle presque toutes les propriétés des matériaux aux températures élevées. Pour que les changements microstructuraux ou les transformations chimiques se produisent, les atomes doivent avoir de la mobilité.

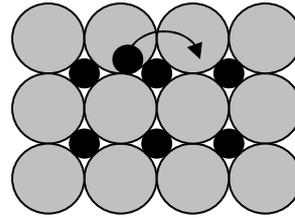
Les lacunes, les interstitiels et les substituants facilitent la diffusion des espèces dans les solides.

Les mécanismes qui contrôlent la diffusion dans un cristal sont très dépendants de la concentration en impureté (ou dopant), et donc en défauts ponctuels [BER93] :

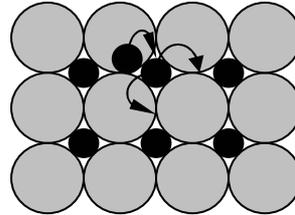
- mécanisme lacunaire : les atomes changent de position en comblant une lacune



- mécanisme interstitiel direct : les atomes passent d'une position interstitielle à l'autre

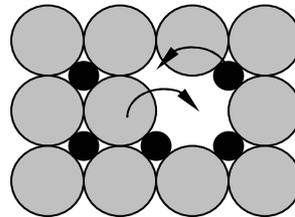


- mécanisme interstitiel indirect : un atome en position interstitielle chasse un atome en position normale de son site

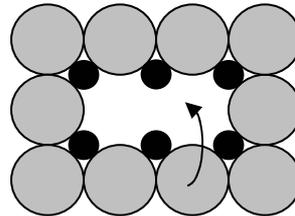


- mécanisme lacunaire assisté :

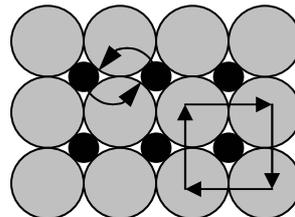
- deux lacunes (une de chaque espèce) sont voisines l'une de l'autre, ce qui aide le déplacement d'un atome de chaque espèce



- deux lacunes (de la même espèce) sont voisines l'une de l'autre, ce qui aide le déplacement d'un atome de l'espèce



- échange direct : deux atomes permutent
- échange cyclique : quatre atomes permutent



## 1.2 Frittage :

Les céramiques sont des matériaux présentant des températures de fusion élevées (rendant impossible le coulage), une grande fragilité et une grande dureté (rendant difficile l'usinage).

Le cycle d'élaboration d'une céramique est donc le suivant :

élaboration d'une poudre – mise en forme – frittage (traitement thermique) – finition

Lors de la phase de frittage, l'échantillon mis en forme se densifie avec une perte de la porosité, tout en gardant sa forme.

Tout cela étant réalisé à une température inférieure à la température de fusion, afin de conserver une certaine tenue mécanique. On peut alors définir simplement le frittage comme la consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un matériau dispersé, à une température inférieure au point de fusion [BER93]. Lors de la cuisson, l'augmentation de la densité de la pièce s'opère par retrait volumique. Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface.

Il existe deux types de frittage :

- en phase liquide lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu,
- en phase solide lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.

Pour améliorer la densification, le traitement thermique est souvent réalisé sous pression.

### **I.2.1 Les différents stades du frittage :**

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un comprimé possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique (3,987 g/cm<sup>3</sup> pour l'alumine).

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau.

Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**Figure I.4**) :

- pour une densité relative inférieure à 65% ( $D_R < 65\%$ ) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),
- pour  $65\% < D_R < 92\%$ , les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),
- pour  $92\% < D_R < 100\%$ , les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

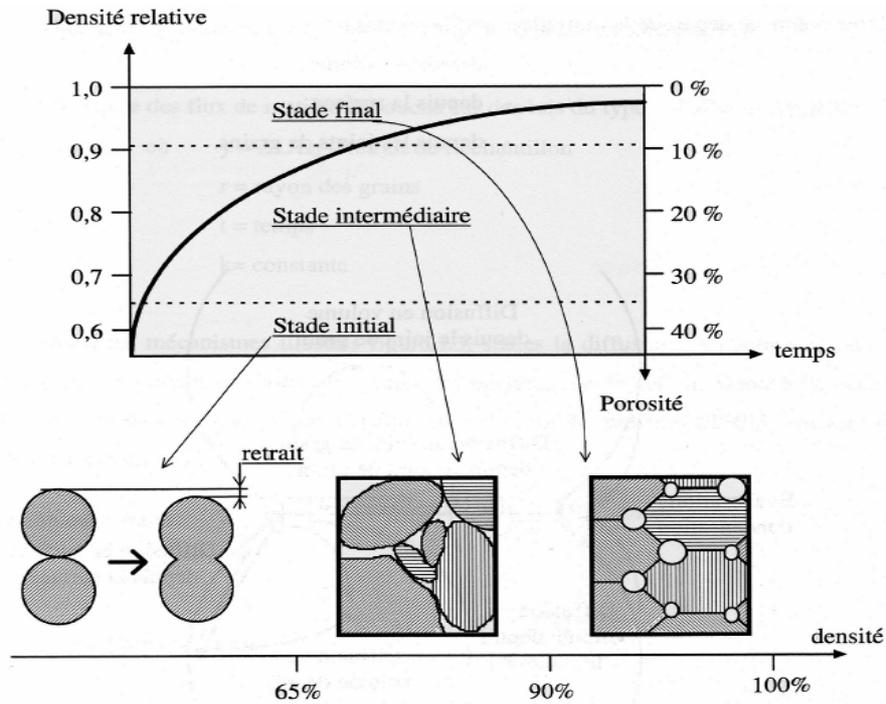


Figure I.4. Les différents stades du frittage [PAP97]

## I.2.2 Les mécanismes de diffusion :

Si nous considérons deux sphères liées (joint de grains, souvent assimilé à un tore), il existe des gradients de contraintes aux interfaces, qui agissent en faveur du frittage.

Il se produit alors un transfert de matière. La diffusion n'aura pas les mêmes conséquences sur l'évolution microstructurale de l'échantillon suivant le chemin privilégié par la matière.

Deux types d'effet peuvent être mis en évidence [PAP97] :

- la coalescence à densité constante, due à la diffusion superficielle (surface des grains) ou à la diffusion en phase gazeuse (**Figure I.5**) ; la consolidation se fait par formation de joint de grains, sans changement de dimension (le centre des grains reste immobile),
- la consolidation avec retrait, dû à la diffusion aux joints de grains ou à la diffusion en volume (**Figure I.5**) ; la matière vient du centre des joints, imposant que peu à peu les centres se rapprochent : il y a à la fois consolidation et retrait volumique.

Trois sources de matière sont envisageables :

- le volume
- la surface
- les joints de grains

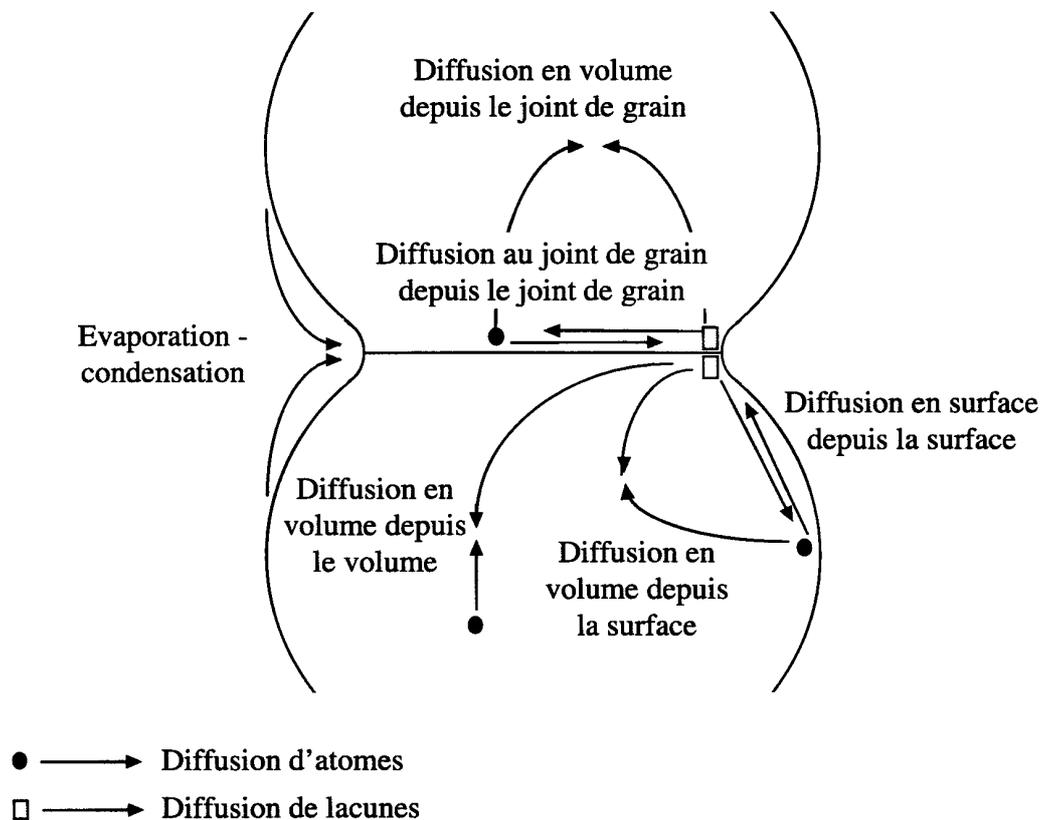


Figure I.5. *Les différents mécanismes de transport de matière lors du frittage*

Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, densification et croissance de grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement de grains étant inévitable.

### I.2.3 Les lois de retrait :

Le retrait impliquant nécessairement le rapprochement des centres des grains, seul les modèles de sphères sécantes peuvent être envisagés. Les équations de flux de matière sont des lois du type :  $(\Delta L/L_0)^n \times r^m = kt$  [BER93]

avec :

$\Delta L/L_0$  : retrait

k : constante

r : rayon des grains

n et m : coefficients dépendant du mécanisme de retrait

t : temps

On peut alors écrire les lois de retrait pour la diffusion en volume et aux joints de grains depuis les joints de grains :

$$\text{Diffusion en volume : } \frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{16\pi \cdot D \cdot \gamma_{sv} \cdot \Omega}{r^3 \cdot RT} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

$$\text{Diffusion aux joints de grains : } \frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{3 \cdot \delta_j \cdot D_j \cdot \gamma_{sv} \cdot \Omega}{4 \cdot r^4 \cdot RT} \right)^{1/3} \cdot t^{1/3}$$

avec :

D : coefficient de diffusion volumique,       $\Omega$  : volume molaire,  
 $D_j$  : coefficient de diffusion le long des joints de grains,      R : constante des gaz parfaits,  
T : température,  
 $\gamma_{sv}$  : tension superficielle solide-vapeur,       $\delta_j$  : épaisseur des joints de grains.

A travers ces équations, il s'avère que différents paramètres influencent ces mécanismes : taille des grains, température, temps, coefficients de diffusion. Par exemple, la diffusion superficielle est favorisée aux basses températures, pour des petits grains et au début du frittage [BER93]. Autrement dit, tout frittage commence par de la diffusion superficielle pour élaborer les liaisons entre grains, puis les mécanismes de densification entrent en jeu : diffusion en volume ou diffusion aux joints de grains. De plus, la densification sera d'autant plus rapide que les coefficients de diffusion seront élevés, ces derniers étant dépendants de la concentration en défauts ponctuels.

## I.2.4 Frittage de l'alumine :

Le frittage de l'alumine a été étudié essentiellement sous deux approches différentes : l'une cherchant à déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alumine, et l'autre regardant l'influence de dopants sur la réactivité du produit.

Lors du frittage, la densification de la matière s'effectue dans le cas de l'alumine par diffusion des espèces aluminium et oxygène (**Figure I.6**).

Dans la littérature, des études montrent que la diffusion aux joints de grains de l'oxygène est rapide. La dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la pression d'oxygène indique que le transport de l'oxygène le long des joints de grains ferait intervenir les ions en position interstitielle  $O_i^x$  [KRO84a].

L'aluminium quant à lui semble diffuser plus rapidement que l'oxygène qui est de plus grande taille. Pourtant il est encore difficile aujourd'hui de conclure sur l'espèce limitante de la diffusion de matière.

De plus, aucune indication n'est apportée sur les défauts impliqués dans les mécanismes de diffusion.

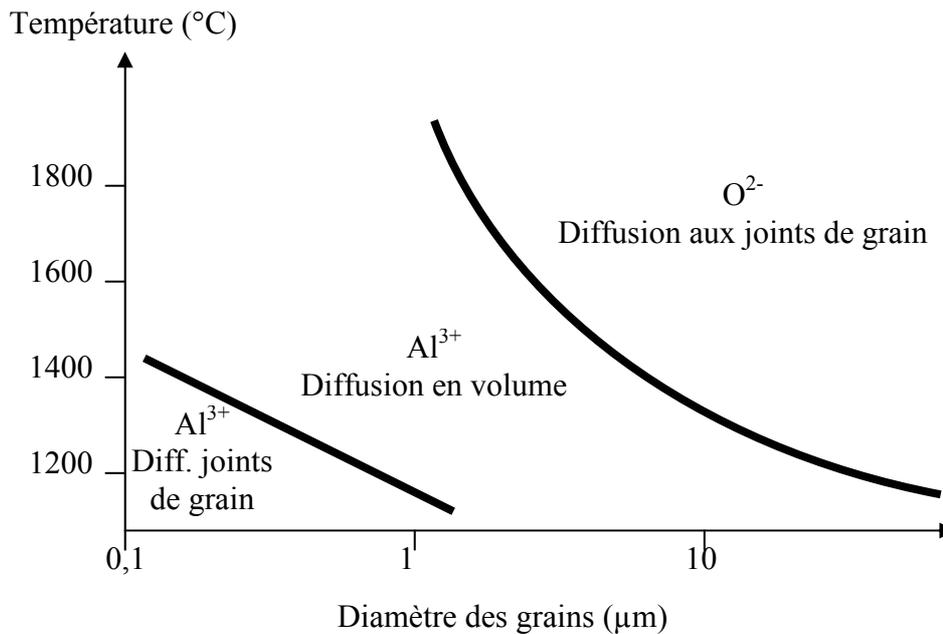


Figure I.6. Mécanismes contrôlant le frittage de l'alumine en fonction de la taille des grains et de la température [HAR80a] (étude faite avec dopage au MgO)

### I.3 Dopage :

Pour améliorer la densification, les ajouts de dopants en faible quantité sont très utilisés dans les systèmes céramiques.

Un dopant peut agir de plusieurs façons distinctes sur le plan physico-chimique, mais pas nécessairement indépendantes.

S'il est en solution solide dans la matrice d'alumine, la concentration en défauts ponctuels changera, entraînant une modification des coefficients de diffusion.

Mais s'il y a ségrégation aux joints de grains (tout ou partie du dopant n'entrant pas dans le réseau de l'alumine), alors : il peut se former une seconde phase solide (du type  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  par exemple), ou une phase liquide (vitreuse) à haute température avec d'autres

impuretés. Dans ces deux cas, le dopant va avoir une influence sur les différentes étapes du frittage : dans un premier temps en agissant sur l'énergie superficielle (force motrice du frittage) ; puis en court-circuitant les chemins de diffusion (la mobilité n'étant pas la même dans une phase liquide, ou dans une seconde phase solide différente de la matrice alumine) ; et dans le stade final du frittage, en modifiant la mobilité des joints de grains (phénomène dont va dépendre la croissance de grains).

Cependant, certains processus permettent de contrôler cette mobilité et par suite d'éviter le grossissement anarchique des grains qui rend le matériau hétérogène et donc plus fragile.

### I.3.1 Influence du dopage :

L'alumine est un oxyde stœchiométrique, ses propriétés de transport et ses propriétés structurales sont contrôlées par les défauts extrinsèques ou dopants qui y sont incorporés. Le dopage de l'alumine est généralement réalisé par mélange d'oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  par exemple), ou par imprégnation (en présence de solvant).

La densité finale est améliorée soit en abaissant la température de frittage, soit en favorisant ou défavorisant le grossissement des grains, ou encore en modifiant les propriétés mécaniques et physiques.

Cation dopant	Rayon ionique (nm)
$\text{Al}^{3+}$	0,054
$\text{Zr}^{4+}$	0,072
$\text{Mn}^{2+}$	0,083
$\text{Mn}^{3+}$	0,058
$\text{Mn}^{4+}$	0,053
$\text{Ti}^{3+}$	0,067
$\text{Ti}^{4+}$	0,061

Tableau I.1 *rayons ioniques de l'aluminium et des dopants étudiés en coordinence 6 [HAN97].*

Les cations étrangers qui intègrent le réseau de l'alumine se placent en général en substitution de l'aluminium. Ayant tous des tailles différentes de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , ces cations peuvent être à l'origine d'une déformation de la maille cristalline plus ou moins importante.

Le **tableau I.1** permet de comparer les rayons ioniques des différents cations susceptibles de se substituer à l'aluminium, et utilisés dans cette étude.

Tous les cations dopants sont plus gros que  $\text{Al}^{3+}$ , à l'exception de  $\text{Mn}^{4+}$ .

### **I.3.2 Dopage par l'ion $\text{Zr}^{4+}$ :**

A cause des effets de taille d'une part, et de charge d'autre part, la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) a tendance à ségréger aux joints de grains de l'alumine [LOU99]. Il est bien connu que la ségrégation d'impuretés aux joints de grains affecte les propriétés physico-chimiques des joints de grains des matériaux, ainsi que leur mobilité lors de la croissance des grains. Lors de la ségrégation, la modification de la structure des joints de grains est généralement attribuée aux ions dopants. Lors du frittage de poudre d'alumine dopée, la croissance des grains a pour conséquence le drainage du soluté lors du déplacement des joints, ce qui se traduit par un enrichissement important des joints de grains en éléments dopants.

Le zirconium initialement en solution solide, se trouve drainé par les joints de grains lors de la croissance granulaire du matériau. Le zirconium se retrouve alors aux joints de grains, sous forme d'agrégats de zircone [LOU99].

La zircone a une structure monoclinique jusqu'à  $1170^\circ\text{C}$ , cubique au-dessus de  $2350^\circ\text{C}$ , et quadratique entre  $1170$  et  $2350^\circ\text{C}$ . Mais ces transformations sont réversibles : si on ne stabilise pas la zircone sous sa forme quadratique, sa structure redevient monoclinique lorsque la température redescend. La zircone quadratique peut être stabilisée en présence d'alumine, à condition que la taille de ses grains soit entre deux valeurs critiques ( $\approx 0,1$  et  $0,5 \mu\text{m}$ ) [HEU82] : ces grains doivent être fins et sphériques.

Ainsi, lors du frittage de l'alumine, avec ajout de  $\text{ZrO}_2$ , une meilleure densité sera obtenue avec des poudres fines et sphériques. En outre, une plus grande quantité de  $\text{ZrO}_2$  quadratique sera stabilisée dans un matériau dense [BAL95].

La présence de zircone aux joints de grains, entraîne une diminution de la vitesse de croissance de grains, ce qui est attribuée aux forces de frottement exercées sur les grains d'alumine par les grains de zircone [PAN99].

De plus, l'ajout de  $\text{ZrO}_2$  retarde le début du retrait volumique lors du frittage.

### I.3.3 Dopage par le manganèse :

Une des propriétés de l'ajout d'oxyde de manganèse dans la matrice d'alumine, est de favoriser la croissance des grains d'alumine. Cependant ce grossissement se fait de façon discontinu et anisotrope [ERK95a] [ERK95b].

En fait, la présence de  $MnO_2$  augmente la vitesse de croissance des grains et aussi la densification. Mn ayant une limite de solubilité élevée dans l'alumine, on voit apparaître une seconde phase au-delà de 0,3 % massique, qui défavorise la densification.

Les ions  $Mn^{2+}$  viennent se positionner en substitution de ceux d'aluminium sur les sites cationiques. Pour conserver l'électroneutralité de la matrice, il y a création de lacunes anioniques. On favorise alors la diffusion des atomes d'oxygène par saut de lacunes.

Erkalfâ et al. présentent l'addition de  $MnO_2$  comme changeant le mécanisme de diffusion d'une diffusion aux joints de grains vers une diffusion en volume des ions d'oxygène [ERK95a]. Mais il semblerait que cela change en fonction de la teneur en manganèse : diffusion en volume en dessous de 0,5 % massique, et diffusion aux joints de grains au-dessus de 0,5 % massique.

Lorsque l'on augmente le pourcentage d'oxyde de manganèse introduit, le grossissement des grains s'intensifie, conduisant au grossissement exagéré pour une durée de frittage élevée [ERK95a]. Il est alors suggéré que Mn est présent sous sa forme divalente ou trivalente :



On a bien la création de lacunes d'oxygène. Cependant, tout cela n'est correct que si l'on suppose être dans des conditions où c'est bien l'ion oxygène qui diffuse le plus lentement dans l'alumine.

### I.3.4 Dopage par le titane :

De la même manière que dans le cas du manganèse, le mécanisme de frittage est contrôlé par la substitution des ions  $Al^{3+}$  par  $Ti^{4+}$  et par la création de lacunes d'aluminium. La même influence sur le grossissement des grains qu'avec l'addition de  $MnO_2$  a été observée [ERK95b].

L'effet de l'ajout d'oxyde de titane dans l'alumine, a été résumé par plusieurs auteurs [KEE63, ROY68]. Sa présence dans l'alumine, lors du frittage, augmente la vitesse de croissance des grains, favorise la densification et augmente la vitesse de retrait.

Bagley et al. [BAG70] supposent alors qu'il y a substitution d'ions  $Al^{3+}$  par des ions  $Ti^{4+}$ , entraînant la production de lacunes d'aluminium. En effet, ils observent une augmentation du coefficient de diffusion en volume de l'aluminium lorsque la teneur en  $TiO_2$  augmente. Ils en concluent que l'aluminium est l'ion qui diffuse le plus lentement lors du frittage.

La limite de solubilité de  $TiO_2$  dans l'alumine est de 0,25 à 0,3 % [ROY68]. Au-delà de ce pourcentage on peut observer une nouvelle phase solide :  $TiAl_2O_5$ .

## II Techniques expérimentales :

### II.1 Elaboration des mélanges :

#### II.1.1 Poudres utilisées :

##### II.1.1.1 Alumines

$Al_2O_3$ - $\gamma$  (Baikowski) :

BET surface spécifique :	105 m <sup>2</sup> /g	
PSD-Sédigraph 5100 :	6,16 $\mu$ m	
MEB : taille des grains	0,25 $\mu$ m	
Analyse chimique :	Na :	7 ppm
	K :	15 ppm
	Fe :	10 ppm
	Si :	11 ppm
	Ca :	3 ppm

L'alumine- $\alpha$  est ensuite obtenue par calcination de l'alumine- $\gamma$ . Afin de servir de référence, la calcination est réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les mélanges (cf. ci-après).

### II.1.1.2 Oxydes

Zircone 1 : ZrO<sub>2</sub> (Rhône-Alpes Chimie) : monoclinique

BET surface spécifique :	3,23 m <sup>2</sup> /g	
Granulométrie :	11,88 μm	
MEB : taille des grains	1,38 μm	
Analyse chimique :	Perte de masse (1000°C) :	0,5 %
	SO <sub>4</sub> :	0,2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0,04 %
	SiO <sub>2</sub> :	0,3 %
	TiO <sub>2</sub> :	0,15 %

Mélange : [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α + ZrO<sub>2</sub> (10 % volumique)] fourni par l'INSA de Lyon. Ce mélange a été réalisé avec une alumine et une zircone monoclinique de pureté supérieure à 99,9%. Les oxydes ont été broyés en voie humide, puis séchés par atomisation (spray-dried). La taille finale des grains dans le mélange varie entre 0,33 et 0,4μm.

MnO<sub>2</sub> (ACROS Organics) :

Granulométrie : après tamisage à 50 μm	12 μm
Analyse chimique :	MnO <sub>2</sub> : 99,999 %

TiO<sub>2</sub> (ACROS Organics) :

BET surface spécifique :	12,81 m <sup>2</sup> /g
Granulométrie :	1,45 μm
MEB :	0,25 μm
Analyse chimique :	TiO <sub>2</sub> : 99,999 %

## II.1.2 Préparation des poudres dopées :

Le mélange d'oxydes est un procédé très utilisé dans l'industrie. Les techniques employées dépendent de la quantité de poudre à mélanger, et du résultat désiré (granulométrie, réactivité). Pour de faibles quantités de poudre, la méthode par « voie humide » est la plus simple.

Quelques échantillons ont aussi été réalisés par imprégnation.

### II.1.2.1 Voie humide :

Le mélange de deux oxydes est effectué dans un volume d'acétone à l'intérieur d'un bécher. L'ensemble est maintenu sous agitation jusqu'à évaporation de l'acétone. (**Figure I.7**)

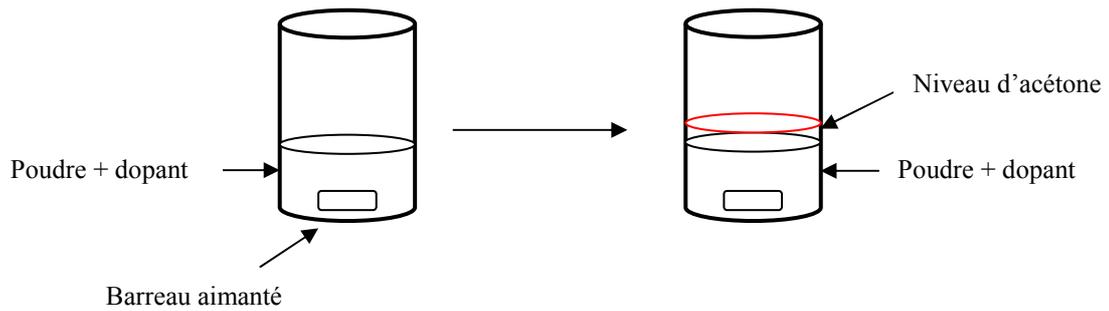


Figure I.7. Schématisation du mélange par voie humide

Dans notre cas, les mélanges sont réalisés de manière à obtenir une masse finale de poudre de 5 g. Ils peuvent être réalisés à partir d'alumine  $\gamma$  ou d'alumine  $\alpha$ .

Une fois le mélange terminé, il est nécessaire de calciner les poudres afin de transformer l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$  (si nécessaire), et pour permettre également à l'espèce dopante de diffuser dans le réseau d'alumine.

### II.1.2.2 Imprégnation :

Cette méthode s'appuie sur le fait que l'alumine  $\gamma$  possède une grande surface spécifique ( $105 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

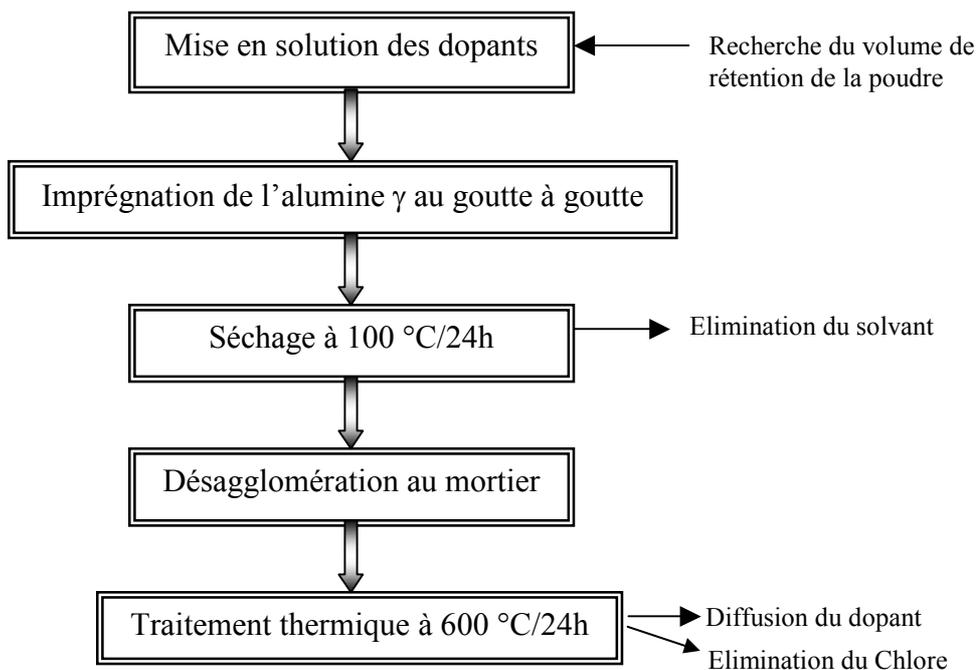


Figure I.8. Schéma du procédé de dopage par imprégnation

Elle consiste à fixer à la surface de la poudre un sel de l'ion dopant mis en solution, puis à faire diffuser le cation au sein de la matrice d'alumine au cours du traitement thermique.

Elle comporte 3 étapes, la mise en solution du dopant, l'imprégnation de l'alumine  $\gamma$  par cette solution puis l'élimination du solvant.

Toutes les étapes du procédé sont schématisées sur la **figure I.8**.

Une fois ces trois étapes réalisées, il faut faire subir aux poudres un traitement thermique afin d'assurer la transformation de l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$ .

### II.1.3 Calcination :

Les traitements thermiques des poudres sont effectués dans un four électrique à tube horizontal, sous balayage de gaz (**Figure I.9**). Le produit de départ est déposé à température ambiante dans un creuset plat en alumine et introduit au centre du four. Afin de purger le système, un balayage de gaz de deux heures est effectué avant le démarrage du cycle de traitement thermique afin d'assurer un bon renouvellement de l'atmosphère. Le gaz utilisé est l'oxygène.

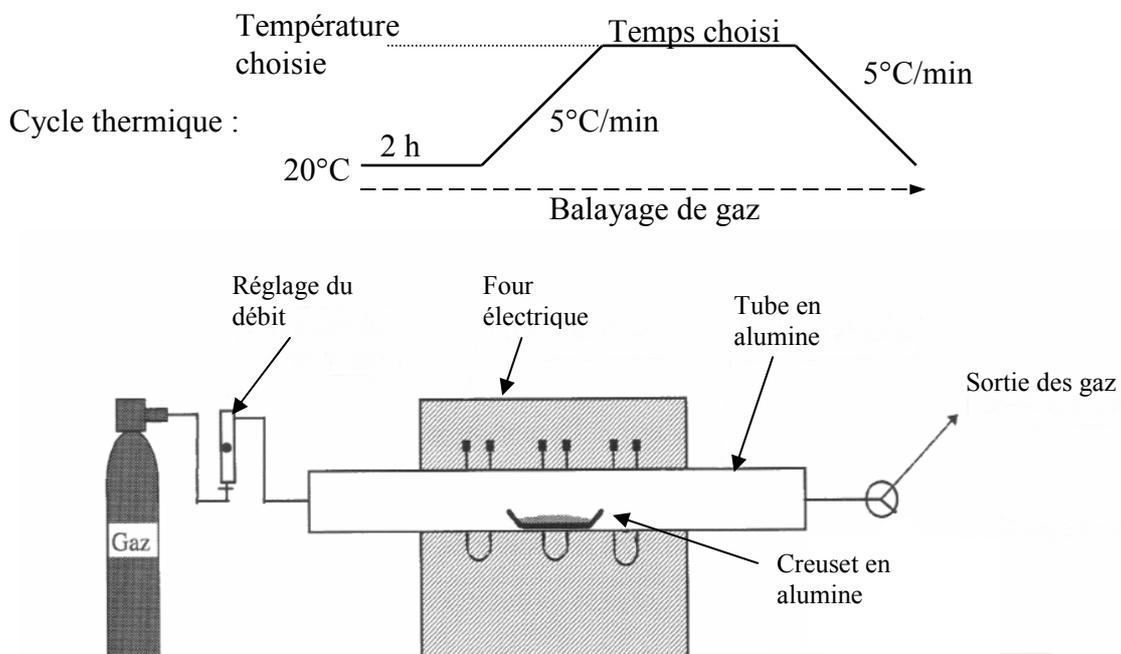


Figure I.9. *Schéma du four à atmosphère contrôlée*

## *II.2 Granulométrie :*

La mesure est basée sur le phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique cohérente et monochromatique, par le contour des particules maintenues en suspension dans l'eau par circulation continue.

L'appareil utilisé, est un granulomètre laser « Coulter LS 130 » ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ ). Il exploite les trois composantes de la diffraction par une particule : réfraction, réflexion, diffraction. Son domaine de détection s'étend de 0,1 à 900  $\mu\text{m}$ . De 900 à 0,4  $\mu\text{m}$ , le modèle de Fraunhofer est utilisé pour déterminer la taille des particules ; en dessous de cette valeur le système effectue des mesures de l'intensité de polarisation de la lumière diffusée (PIDS).

## *II.3 Diffractométrie des Rayons X (DRX) :*

Le diffractomètre utilisé est de type « Siemens D5000 ». La nature du produit est déterminée par comparaison du diffractogramme obtenu avec les fiches ASTM. L'appareillage est constitué d'un générateur de rayons X (tube à anticathode de cuivre  $\lambda=0,154 \text{ nm}$ ), d'un goniomètre ( $\theta/2\theta$ ), d'un compteur à scintillations, et d'un ordinateur pour le pilotage et le traitement des données.

## *II.4 Mesure d'aires spécifiques par physisorption (méthode BET) :*

Les mesures des aires spécifiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil « Micromeritics 2100 E » dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode d'adsorption successive de gaz en multicouche à basse température (Méthode de Brunauer, Emmet et Teller).

L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures d'aire, par adsorption d'azote ou de krypton à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique ( $-196^\circ\text{C}$ ).

Pour mesurer une surface spécifique inférieure à  $2\text{m}^2/\text{g}$ , on utilise le krypton (comme gaz d'analyse), et pour une surface spécifique supérieure à  $2\text{m}^2/\text{g}$ , on utilise l'azote.

L'échantillon est préalablement dégazé à  $120^\circ\text{C}$  pendant quelques heures.

## II.5 Thermoluminescence (TL) :

Si on applique la théorie des bandes d'énergie au cas d'un cristal parfait, isolant ou semi-conducteur, on observe trois bandes : la bande de valence, la bande interdite, et la bande de conduction. La bande de valence regroupe les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons autour d'une espèce chimique dans un solide. La bande interdite correspond au gap d'énergie nécessaire à un électron pour passer dans la bande de conduction, c'est donc une zone dans laquelle il n'y a pas de niveau d'énergie possible pour les électrons.

Ceci n'est vrai que dans le cas d'un cristal parfait. Dans un cristal réel, les défauts ponctuels perturbent la symétrie cristalline et créent localement des niveaux d'énergie possibles dans la bande interdite.

Lorsqu'un cristal réel est soumis à une irradiation (UV, X,  $\gamma$  ...), les électrons de la bande de valence sont excités et si l'énergie apportée est suffisante, une paire électron-trou est créée. Les électrons excités peuvent passer dans la bande de conduction et ainsi circuler dans le cristal.

Dans le même temps, les trous (lacunes d'électron) formés dans la bande de valence par le départ des électrons, vont se comporter comme des charges positives et seront capturés par les centres de recombinaisons. Les paires électrons-trous peuvent se recombiner avec ou sans émission d'un photon :

- Une partie des électrons peut se recombiner lors de la phase d'irradiation, une luminescence peut alors être détectée, c'est la fluorescence.
- L'autre partie est piégée dans les niveaux situés dans la bande interdite :
  - Si ces niveaux sont peu profonds par rapport à la bande de conduction, l'agitation thermique du réseau cristallin peut suffire pour dépiéger ces électrons. On parle alors de phosphorescence.
  - Pour les niveaux plus profonds, il faut plus d'énergie. Celle-ci peut être apportée en chauffant le cristal, libérant les électrons piégés plus profondément, pour leur permettre de se recombiner avec les trous d'électrons localisés sur les centres de recombinaison. Lorsque cette recombinaison est radiative, on observe alors une émission de thermoluminescence.

## II.5.1 Principe :

Comme on vient de le voir, la présence de défauts ponctuels introduit des niveaux supplémentaires dans la bande interdite. Les électrons ainsi que les trous peuvent être piégés dans ces niveaux. Suivant leurs positions dans la bande interdite, on en distinguera deux types (**Figure I.10**) : les pièges à électron ou centres donneurs (cas où les défauts apportent des niveaux d'énergie permis près de la bande de conduction), et les pièges à trou ou centres accepteurs (cas où les défauts apportent des niveaux d'énergie permis près de la bande de valence).

La recombinaison des électrons et des trous, a lieu dans des niveaux d'énergie que l'on appelle centres de recombinaison, ou d'émission (ces centres sont aussi dus à des défauts). C'est lors de cette recombinaison qu'il peut y avoir émission d'un photon (dans le visible).

Le phénomène de thermoluminescence s'appuie sur la présence de ces trois types de défauts (piège à électron, piège à trou et centre de recombinaison). Lorsque le solide est irradié, il se crée des paires électron-trou. Les électrons excités, circulent dans la bande de conduction jusqu'à ce qu'ils rencontrent un défaut. Ils sont alors piégés dans un centre donneur, proche de la bande de conduction. De la même manière, les trous d'électrons vont être piégés dans un centre accepteur, proche de la bande de valence, par la rencontre du défaut correspondant.

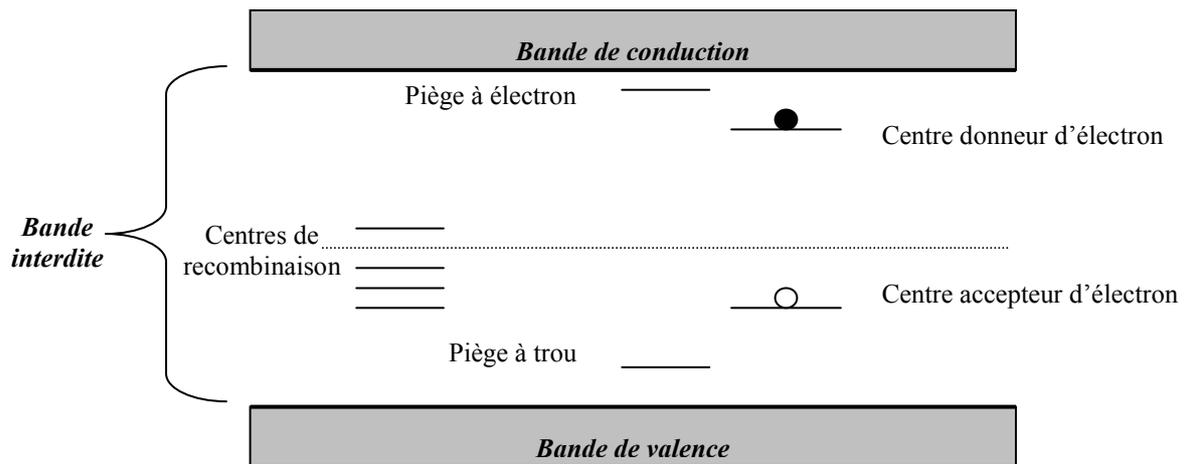


Figure I.10. Niveaux d'énergie impliqués dans les mécanismes de TL

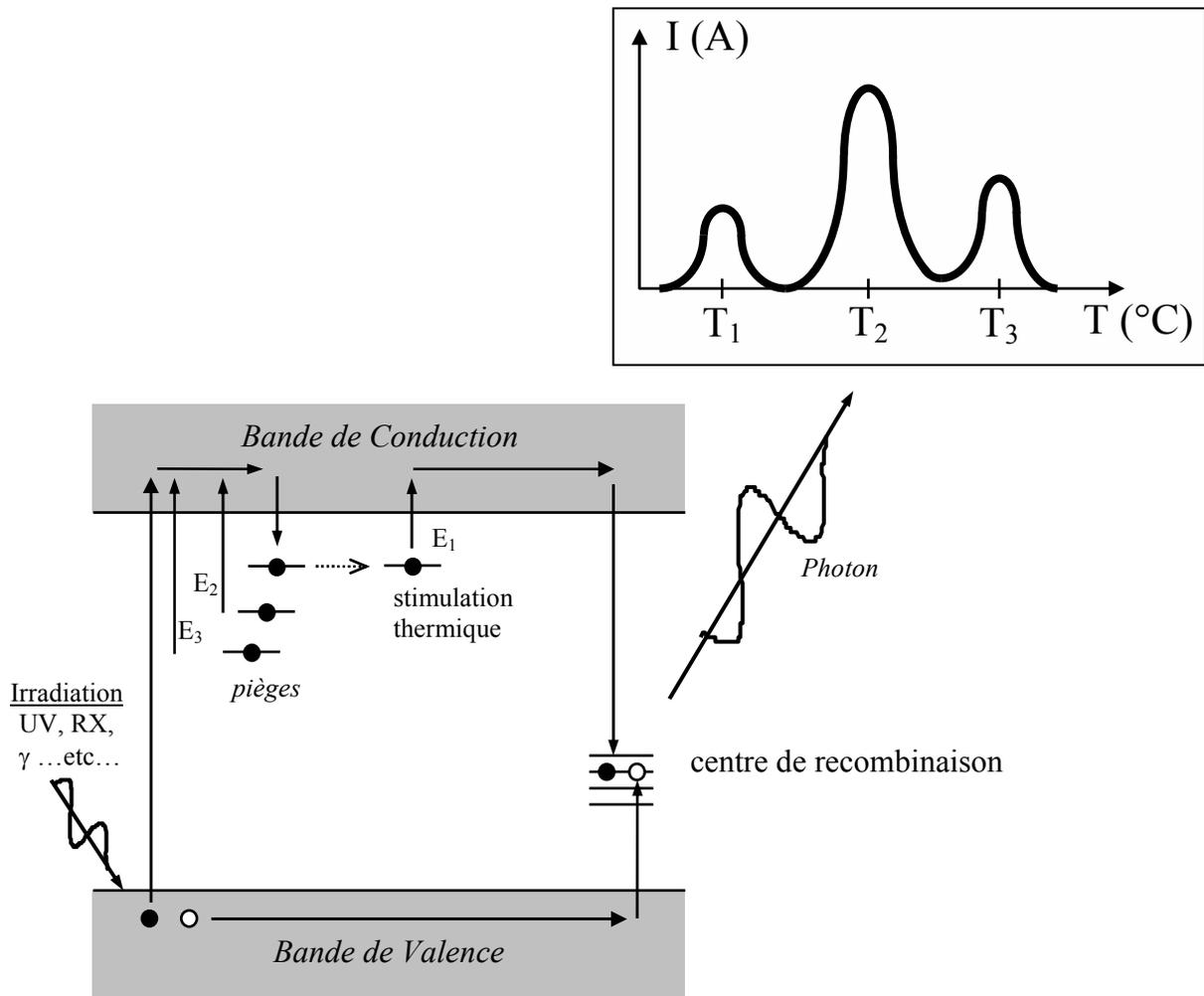


Figure I.11. *Principe de la thermoluminescence*

Lorsque le solide est chauffé, les charges retenues dans les pièges vont être libérées, les électrons retournant dans la bande de conduction. Ils circulent à nouveau, jusqu'à rencontrer un centre de recombinaison. Lorsque la recombinaison est radiative, on mesure l'émission lumineuse qui en découle (**Figure I.11**).

Bien sûr, plus un piège est profond, correspondant aux niveaux d'énergie les moins proches de la bande de conduction (ou de valence), plus il faudra d'énergie pour libérer un électron (ou un trou) piégé. Les pièges ne se vident donc pas en même temps lors du chauffage. En fait, l'élévation progressive de la température entraîne le vidage successif des pièges les moins profonds vers les pièges les plus profonds.

Sur un cycle thermique, on peut donc mesurer plusieurs pics de luminescence. La température  $T_i$  du  $i^{\text{ème}}$  pic est liée à la profondeur du  $i^{\text{ème}}$  piège. A chaque pic correspond donc

un et un seul type de défaut piège. Malheureusement il est très difficile de savoir quel défaut joue le rôle de piège pour un pic donné.

La forme des pics permet de déterminer l'ordre de cinétique et le facteur de fréquence de la cinétique de dépiégeage. A la température T, la vitesse de vidage des pièges dépend de la densité de niveaux pièges occupés n et de la barrière de potentiel E de ces pièges. D'une manière générale, elle est telle que :

$$\frac{-dn}{dt} = s \cdot n^\alpha \cdot e^{(-E/k_B T)} \quad [\text{CHE97}]$$

où  $\alpha$  est l'ordre de cinétique,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et « s » est appelé facteur de fréquence.

L'ordre de cinétique dépend de la probabilité de repiégeage. Cette dernière est liée au rapport de concentration entre les défauts pièges et les centres de recombinaison.

L'intensité d'un pic est liée au rendement radiatif  $\eta$  (rapport entre la probabilité de recombinaison radiative divisée par la somme des probabilités de recombinaison radiative et non radiative) et à la concentration en défauts. En effet, les émissions ne sont pas toujours radiatives, au lieu de photons, la recombinaison peut émettre des phonons, qui ne sont pas détectés en thermoluminescence [KEE95]. En outre, plus il y a de défauts ponctuels, plus la probabilité de piéger des électrons ou trous est grande. Or, pour qu'il y ait recombinaison d'une paire électron-trou, il faut un défaut piège, mais il faut aussi au moins un autre défaut qui joue le rôle de centre de recombinaison.

Bien sûr, l'intensité d'un pic de TL peut changer (lorsque l'on fait varier un paramètre dans l'élaboration des mélanges, par exemple), du fait des deux concentrations : soit la concentration du défaut piège, soit celle du défaut centre de recombinaison, ou encore du fait des deux à la fois (il n'est d'ailleurs pas toujours possible de trancher par le simple résultat de TL entre ces trois possibilités). Il existe aussi d'autres paramètres influençant l'intensité de thermoluminescence, comme : la taille des grains, les impuretés, ...etc.

## **II.5.2 Analyse spectrale de la thermoluminescence :**

L'intensité lumineuse émise par l'échantillon est mesurée par un photomultiplicateur dont la réponse de la photocathode s'étend entre deux valeurs de longueur d'onde. Les courbes de TL représentent donc l'intégrale du signal sur toutes les longueurs d'onde. Il peut être très utile de connaître la longueur d'onde d'émission qui dépend du centre de recombinaison.

La technique consiste à placer une fibre optique au dessus de l'échantillon, en lieu et place du photomultiplicateur (le protocole restant le même que pour une mesure de TL classique). Cette fibre conduit la lumière jusqu'à la fente d'entrée d'un spectromètre (Chromex 250IS, Princeton Instruments). La lumière est réfléchiée et dispersée par la surface d'un miroir convexe, puis va illuminer un réseau de diffraction. Le signal lumineux diffracté atteint une matrice rectangulaire de capteurs CCD, refroidis à l'azote liquide. Chaque rangée verticale de CCD sera ainsi illuminée par un faisceau quasi monochromatique, et restituera un signal électrique proportionnel à l'intensité du signal, à une longueur d'onde donnée. L'association de tous ces signaux donnera la répartition spectrale de l'émission.

La couleur de l'émission renseigne sur la nature du centre de recombinaison. Il est à noter que plusieurs bandes d'émission peuvent être détectées pour un même pic. Ce qui veut dire que différents centres de recombinaison peuvent émettre en même temps. Et le même centre de recombinaison peut intervenir dans plusieurs pics, contrairement aux centres de piégeage. Trois centres émetteurs sont connus dans l'alumine [PAP97] :

- les centres F (lacunes d'oxygène doublement ionisées) qui émettent autour de 420 nm,
- les centres  $F^+$  qui émettent autour de 310 nm,
- le chrome (impureté) qui émet un doublet intense constitué de deux raies à 692,2 nm et 693,6 nm, plus des émissions satellites.

### II.5.3 Conditions opératoires :

L'irradiation des échantillons peut s'effectuer à différentes températures : on parlera de TL basse température (TLBT) pour une irradiation à la température de l'azote liquide (-196°C sous vide secondaire), et de TL normale (TLN) quand elle a lieu à température ambiante.

L'appareillage utilisé est schématisé **Figure I.12**. L'échantillon est déposé sur une coupelle qui est placée sur un four. L'émission de photons est détectée par un photomultiplicateur (PM) ou une fibre optique.

Les expériences de TLBT réalisées à l'École des Mines de St Etienne, ont lieu après une excitation UV (253,7 nm), avec une rampe de montée en température de 60°C/min. Le PM utilisé a une réponse spectrale s'étalant de 160 à 850 nm et sa tension d'alimentation est réglée sur 700 V.

Les expériences de TLN réalisées à l'École des Mines de St Etienne, ont lieu après une excitation UV (253,7 nm), ou sous irradiation X (45 kV et 10 mA), avec une rampe de montée

en température de 60°C/min. Le PM utilisé a une réponse spectrale s'étalant de 200 à 650 nm, et sa tension d'alimentation est réglée sur 1100 V dans le cas des poudres, et 500 V dans le cas des frittés (car les émissions sont beaucoup plus intenses dans les cas des frittés).

Les expériences de TL réalisées au Laboratoire de Physique Électronique des Solides de l'Université de Nice-Sophia-Antipolis, sont effectuées après une excitation UV (253,7 nm), ou sous irradiation X (45 kV, 2 mA), avec une rampe de montée en température de 30°C/min. Deux PM ont été utilisés, avec une gamme de détection respectivement de 200 à 650 nm, et de 280 à 850 nm.

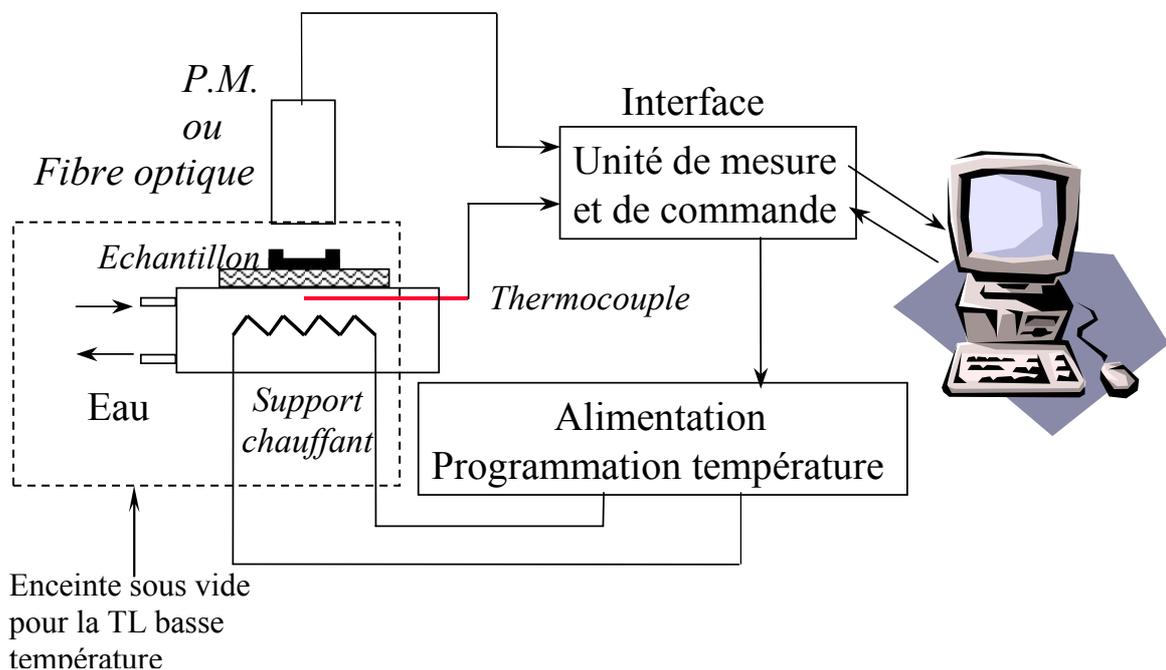


Figure I.12. Ensemble de mesure pour la TL haute température

## II.5.4 Application :

Plusieurs applications peuvent être rattachées à la TL. En voici une brève présentation.

### II.5.4.1 Etude des matériaux :

- Caractérisation de la structure fine des solides,
- propriétés optiques des solides minéraux, cristallisés, ...,
- physique des états excités dans les solides,

- mise en évidence de changements de structure cristalline,
- vieillissement des matériaux,
- contrôle du degré de pureté des matériaux.

#### *II.5.4.2 Datation et authentification*

- datation absolue en archéologie, géologie, océanographie, volcanologie,
- authentification des œuvres d'art céramiques anciennes par datation.

L'intensité de TL est proportionnelle à la dose d'irradiation reçue. L'âge d'un échantillon sera donc donné par la dose totale absorbée (mesurée par TL), divisée par la dose annuelle reçue. Cette dernière est déduite de la concentration en radioéléments de l'échantillon.

#### *II.5.4.3 Dosimétrie des rayonnements ionisants (X, UV, $\gamma$ , $\alpha$ )*

Cette application est une des principales et certainement le moteur des recherches sur la TL. La radioprotection, l'environnement, la médecine (radiothérapie) sont les domaines utilisateurs.

Dans des conditions de linéarité, le principe est assez simple. Plus la dose d'irradiation absorbée par un solide est grande, plus nombreuses sont les charges excitées et piégées ; donc, lors de la stimulation thermique, plus l'émission lumineuse est intense. Ceci signifie que l'intensité des pics de TL est une fonction de la dose absorbée par le solide.

En fait, le nombre de défauts susceptibles de piéger des électrons (ou des trous) n'est pas infini. Lorsque ceux-ci sont remplis, il n'est plus possible d'augmenter l'émission de TL. Donc à partir d'une certaine dose, le signal de TL sature. En outre, ce signal commence à être détectable à partir d'un certain seuil de dose. En plus de la résolution de l'appareillage, ces deux caractéristiques propres au dosimètre utilisé déterminent la gamme de dose mesurable.

### **II.5.5 La thermoluminescence de l'alumine $\alpha$ :**

De très nombreuses études ont été menées pour caractériser la TL de monocristaux ou de poudres d'alumine  $\alpha$ . Molnar [MOL00] en présentent un résumé très complet. L'alumine  $\alpha$  présente treize pics de TL à des températures variant de 105 K à 1200 K. Seulement neuf d'entre eux ont été observés dans cette étude. Leurs principales caractéristiques sont données

au **tableau I.2** : nature du piège ( $e^-$  : piège à électron /  $h^+$  : piège à trou), défaut ponctuel impliqué, atmosphère favorisant la présence du pic (oxydante / réductrice).

Pics	B	B'	C''	C'	C	D	<b>D'</b>	E	<b>E'</b>
Température (°C)	-40	-10	20	50	90	145	<b>190</b>	280	<b>330-370</b>
Nature	$h^+$	$e^-$	$h^+$	$e^-$	$h^+$	$h^+$	<b><math>e^-</math></b>	$h^+$	<b><math>h^+</math></b>
Piège	$Mg^{3+}$	?	?	?	?	$V_{Al}'$	<b><math>(V_{Al}-V_O)</math> ?</b>	$V_{Al}''$	<b><math>Cr^{4+}</math></b>
Atmosphère	?	red	ox	red	ox	ox	<b>red</b>	red	?

Tableau I.2 *Température des pics, et défauts ponctuels impliqués dans la TL de l'alumine  $\alpha$  [MOL00]*

Nous nous intéresserons particulièrement aux pics D' et E' dans la mesure où ce sont les pics qui présentent la plus grande intensité de TL. D'autre part, le pic D' est le pic dosimétrique de l'alumine  $\alpha$ .

La nature du défaut piège à l'origine du pic D' a été proposée dans la thèse de F. Ferey [FER02] comme une association ( $V_{Al}-V_O$ ) se conduisant comme un piège à électron.

Les centres de recombinaison sont les autres défauts ponctuels à l'origine de la TL. Dans l'alumine, on trouve essentiellement les centres F et F<sup>+</sup>, et les ions Cr<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup> et Ti<sup>4+</sup>.

## II.6 Spectrométrie de l'absorption UV-VIS (réflexion diffuse) :

Le spectrophotomètre Cary-500 (Varian) utilisé est un appareil à double faisceau. L'un traverse l'air (faisceau de référence) et l'autre traverse l'échantillon. Les spectres ont toujours été enregistrés dans les mêmes conditions, entre 220 et 800 nm, à température ambiante. La limite de détection est d'environ 0,01 en densité optique (Do).

Dans le cas des poudres, nous ne pouvons pas travailler en transmission. Nous avons donc utilisé la technique de réflexion diffuse. Dans ce cas, le spectrophotomètre est muni d'une sphère de réflexion diffuse. La poudre déposée sur un support d'aluminium est maintenue par un hublot en quartz. Un faisceau incident de lumière monochromatique arrivant sur l'échantillon est diffusé à sa surface. Cette réflexion diffuse de la lumière est intégrée par

la sphère en Téflon et la valeur de la densité optique est extraite du signal par un algorithme de Kubelka-Munk [MAR79]. Les spectres sont enregistrés par rapport à une référence en Téflon à la température ambiante.

## II.7 Fluorescence : spectre d'émission et d'excitation :

Le dispositif est représenté à la **figure I.13**. Les caractéristiques spectrales (figure II. 11) de la lampe à xénon (Oriol-6261, 450 W) nous permettent de travailler de 200 à 800 nm. Etant données les variations importantes de l'intensité d'excitation entre 200 et 400 nm, les spectres d'excitation dans ce domaine ont été corrigés par la répartition spectrale de la lampe.

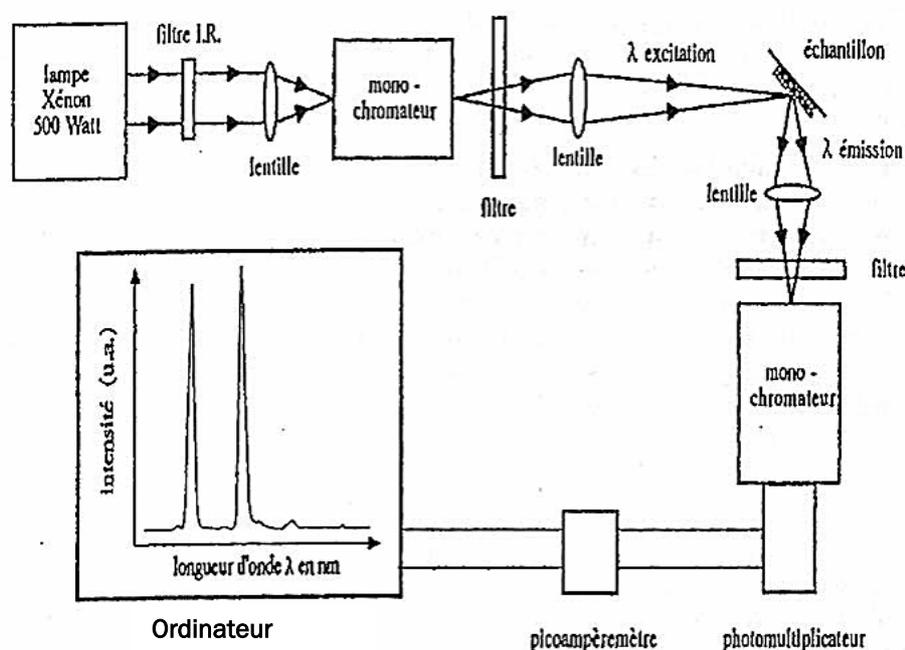


Figure I.13. Schéma du dispositif d'étude de la fluorescence (excitation et émission)

Le faisceau de la lampe est collimaté et rendu monochromatique par interposition d'un monochromateur à réseau de diffraction (H25, Jobin-Yvon) et de filtres interférentiels. Les filtres utilisés sont de marque MTO. L'ensemble des filtres permet de couvrir le domaine spectral 200 - 800 nm.

Le faisceau incident est réfléchi à la surface de la poudre (à température ambiante). L'échantillon (une couche de poudre sous hublot en silice) est positionné sous un angle de 35

à 40° par rapport à la lumière d'excitation et nous observons l'émission sous l'angle correspondant (55-50°), de façon à éliminer la réflexion directe du faisceau d'excitation.

L'émission de l'échantillon est focalisée et passe à travers un filtre passe-haut (permettant d'éliminer au maximum la lumière d'excitation) avant d'être envoyée sur la fente d'entrée du monochromateur d'analyse (H25, Jobin-Yvon). Un photomultiplicateur (R928, Hamamatsu avec une photocathode S20K) de réponse spectrale s'étalant de 150 à 800 nm convertit l'information sous forme d'un signal électrique lequel est amplifié par un picoampèremètre (Keithley 485) puis envoyé vers un ordinateur. Dans le cas d'émissions de longueurs d'onde supérieures à 600 nm, les spectres d'émission ont été corrigés par la réponse spectrale du PM.

## *II.8 Frittage :*

### **II.8.1 Compaction :**

Les poudres sont comprimées dans une matrice cylindrique de 8mm de diamètre, à l'aide d'une presse « LLOYD LR50K ».

Une masse de 0,5 g de poudre est pesée, puis introduite dans la matrice. Une pression uniaxiale est alors appliquée suivant la procédure :

- Etape 1 :    Vitesse : 10 mm/min            Pression : 300 MPa pendant 1 min
- Etape 2 :    Vitesse : 10 mm/min            Pression : 0 MPa pendant 0,5 min
- Etape 3 :    Vitesse : 10 mm/min            Pression : 300 MPa pendant 1 min
- Etape 4 :    Vitesse : 10 mm/min            Pression : 0 MPa

Le compact ainsi réalisé est pesé et mesuré (par la méthode géométrique) afin de déterminer sa densité à vert (densité avant frittage). Toutes les densités seront exprimées en valeur relative par rapport à la densité théorique des mélanges.

L'objectif de cette compaction est d'obtenir une pastille avec la meilleure densité à vert possible, soit une densité aux alentours de 50 à 60%. Or certains de nos mélanges n'ont aucune tenue mécanique après compaction. Avant d'être compactées, ces mélanges ont du subir un ajout de liant et de plastifiant :

### II.8.1.1 Liantage :

Le rôle d'un liant (polymère de haut poids moléculaire) est de favoriser l'agglomération des grains. Dans le cas des poudres d'alumine, il est possible d'utiliser de nombreux systèmes.

Le choix adéquat du liant a une grosse influence sur la résistance à cru. Harvey [HAR80b] a montré qu'il existe une limite supérieure de la concentration en liant, pour une pression donnée, à laquelle on obtient une résistance à cru maximale. De manière générale, il n'est pas conseillé de dépasser 3 % massique d'addition de polymère. Ces matières organiques sont éliminées par traitement thermique, et si l'on veut éviter l'emprisonnement de gaz lors du frittage, pendant la fermeture des pores, leur concentration ne doit pas être trop grande [AGN92].

Les meilleurs résultats sont enregistrés lorsque la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est légèrement inférieure à la température ambiante, ce qui permet au liant d'être suffisamment mou dans les conditions de pressage, sans pour autant causer une trop grosse perte en résistance à cru de l'échantillon pressé [GUR87].

Une bonne solution pour diminuer le  $T_g$  d'un liant est de le mélanger à un plastifiant [NIE84]. L'usage de plastifiants permet de réduire la tendance des céramiques crues contenant un ou plusieurs liants à se fissurer au cours du séchage ou du déliantage, et de diminuer les frictions internes entre les particules, en somme d'augmenter la fluidité des mélanges "poudre-liant".

Le couple liant-plastifiant le plus utilisé pour l'alumine est le poly vinyl alcool (PVA)-poly éthylène glycol (PEG) [NIE84] (voir **Tableau I.3**). Si la quantité du PVA diminue ou celle du PEG augmente, la résistance mécanique de l'échantillon ainsi que sa  $T_g$  diminuent mais sa densité augmente.

PVA/PEG (% massique)	$T_g$ à 50% d'humidité (°C)
100/0	47
80/20	37
60/40	22
40/60	18
20/80	17

Tableau I.3 Température de transition du PVA en fonction de la concentration en PEG

Notre choix s'est porté sur une concentration en couple liant/plastifiant de 3 % massique dont 40 % de PVA et 60 % de PEG.

Pour chaque échantillon, 2 g de poudre ont été mélangés à 24 mg de PVA et à 36 mg de PEG. Dans un bécher, le PVA et le PEG sont dissouts dans 7ml d'eau milli-Q, puis on ajoute 25 ml d'éthanol. A cette solution est ajoutée la poudre, le tout étant mis sous agitation magnétique et chauffé à 75 °C. Lorsque le liquide est totalement évaporé, l'échantillon est mis dans une étuve (100 °C) pendant une heure. La poudre séchée est broyée.

Cette poudre est ensuite compactée selon les conditions opératoires précisées précédemment. Pour des raisons évidentes, les densités à vert ne sont calculées qu'après déliantage.

### *II.8.1.2 Déliantage :*

La densification finale du produit cru est toujours précédée par le déliantage : élimination des ajouts organiques par traitement thermique à une température légèrement supérieure à leur température d'évaporation.

Il est très important de maîtriser cette étape afin d'éviter la formation et le développement de défauts, et de minimiser les résidus carbonés qui peuvent être néfastes au processus de frittage et donc aux propriétés finales de la céramique [BEN85 et LAN89]. L'enlèvement de phases polymériques par un traitement thermique, sans provoquer de fissuration dans les produits crus, nécessite des durées très longues [DON89].

Le déliantage est effectué dans un four tubulaire à atmosphère contrôlée (dans notre cas sous air). La température idéale choisie pour éliminer les additifs est 600°C, et le cycle thermique est le suivant :

- Rampe de montée : 15°C/h [ELM95],
- Température du Palier : 600°C [ELM95],
- Durée du palier : 2h,
- Rampe de descente : libre.

Il est très important que la rampe de montée en température soit suffisamment lente afin que les matières aient le temps de diffuser et de s'éliminer.

## II.8.2 Dilatométrie :

L'analyse dilatométrique consiste à mesurer une dimension d'un échantillon lorsqu'on lui fait subir un cycle thermique. Cette analyse permet de déterminer la vitesse de retrait, ainsi que la température de début de frittage (**Figure I.14**).

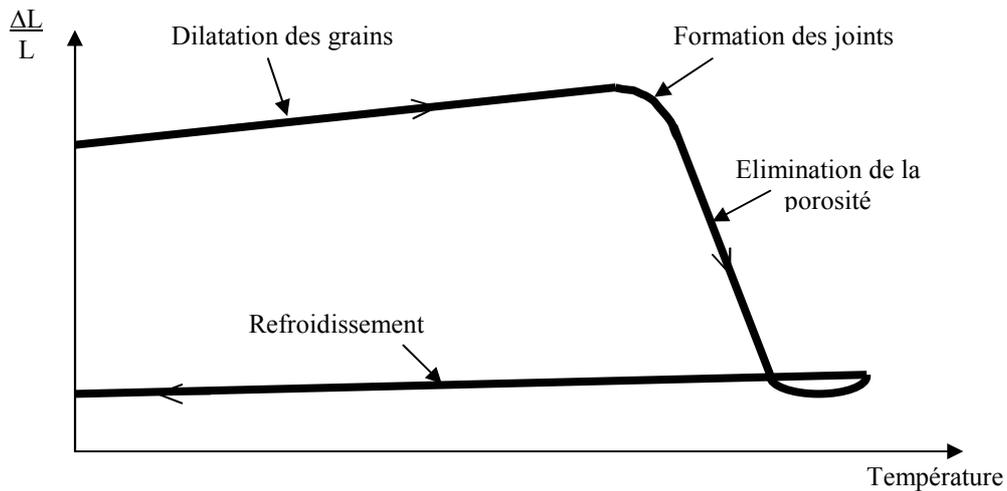


Figure I.14. Courbe de dilatométrie type d'un compact de poudre

Le dilatomètre utilisé est un « SETARAM TMA 92 » configuré pour monter à 1700°C, avec une sensibilité de 4000 μm.

Le compact est placé sur un porte-échantillon en alumine, sur lequel vient s'appuyer un palpeur qui est l'élément de mesure de l'appareil (**figure I.15**). Le palpeur capte les déplacements lors du cycle thermique, et renvoie la mesure des variations de longueur  $\Delta L$  de l'échantillon. Les mesures sont réalisées sur les compacts des poudres, sous oxygène, selon la procédure suivante :

- 45 min de vide primaire
- 15 min de vide secondaire
- Remplissage de l'enceinte de l'échantillon par l'oxygène : réglage du débit
- Procédure :
  - isotherme : 20°C, pendant 60 s : tare à 30 s
  - rampe : 5°C/min
  - isotherme : 1700°C, pendant 600 s

- rampe : 5°C/min
- isotherme : 20°C, pendant 200 s

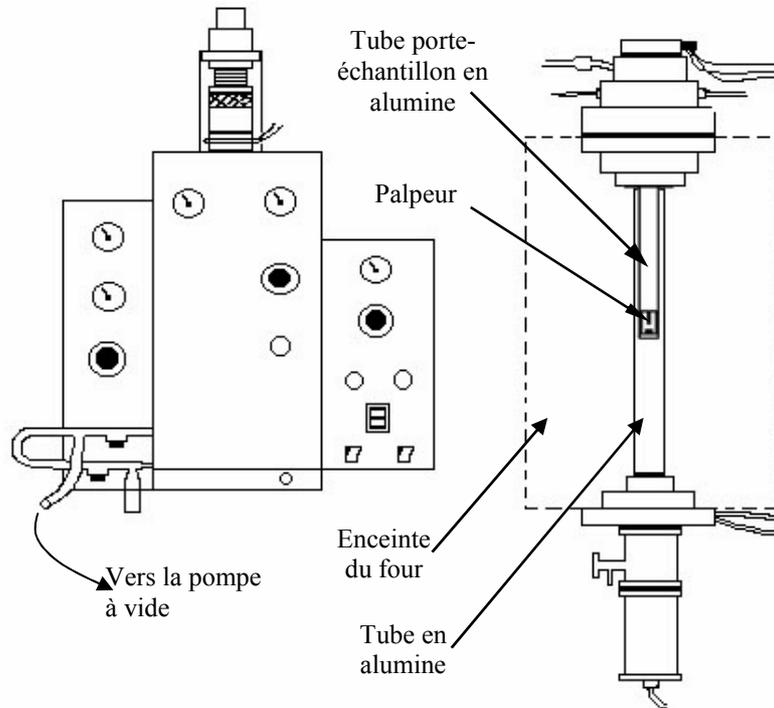


Figure I.15. Schéma du dilatomètre

## II.9 Analyse microstructurale :

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) utilisé est du type *Jeol JSM 840*. Les photos de MEB sont réalisées sur des échantillons pulvérulents ou frittés. Dans le cas des frittés, les pastilles sont polies, puis traitées thermiquement sous oxygène à 100°C sous la température de frittage pendant 1 h. Les échantillons observés sont préalablement métallisés afin de les rendre conducteurs. Cet appareil permet d'apprécier la morphologie des particules ainsi que la microstructure des frittés (taille, forme, joints de grains). Les échantillons peuvent être métallisés à l'or, ou au graphite dans le cas d'un couplage avec une sonde de micro-analyse (EDS).

### III Bibliographie :

- [AGN92] Y. Agniel,  
*Rôle des Propriétés des Granules pour la Fabrication de Pièces de Poudres Céramiques Granulées sans Défaut de Compaction*  
Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France, (1992)
- [BAG70] R. D. Bagley, I. B. Cutler, and D. L. Johnson  
*Effect of  $TiO_2$  on initial sintering of  $Al_2O_3$*   
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53 [3] 136-141 (1970)
- [BAL95] M. Balasubramanian, S.K. Malohtra, C.V. Gokularathnam  
*Influence of particule characteristics on sintering behaviour of alumina-zirconia composites*  
Journal of Materials Science Letters, Vol 14 [21] 1484-1485 (1995)
- [BEN85] J.S. Bennison & M.P. Harmer,  
*Swelling of Hot-pressed Alumina*  
J. Am. Ceram.Soc., Vol. 68, N° 11, 591-96, (1985)
- [BER93] *Chimie Physique du Frittage*, coordonnateur D. Bernache-Assolant, Ed Hermès, Paris 1993
- [CHE97] R. Chen and S.W.S. McKeever  
*Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*  
World Scientific Publications, London, NJ, Singapore, 576pp (1997)
- [DIE75] G.J. Dienes, D.O. Welch, C.R. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth, M. Samberg  
*Shell-model calculations of some point-defect properties in  $\alpha-Al_2O_3$*   
Phys. Rev. B, Vol 11, 3060-3070 (1975)
- [DON89] C. Dong & B H.K. Owen,  
*Hot-stage Study of Bubble Formation During Binder Burnout*,  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, N° 6, 1082-87, 1985
- [DOR84] E. Dörre, H. Hubner  
*Alumina : processing, properties and applications*  
Materials Research and Engineering, (1984)
- [ELM95] M. El-Morabit,  
*Contribution à l'Etude du Déliantage Thermique de Matériaux Céramiques Système  $Al_2O_3$ -(PVA/PEG) : Détermination Expérimentale et Théorique des Mécanismes Réactionnels Mis à Jeu*,  
Thèse Docteur d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et l'Université Claude Bernard Lyon I - France, (1995)
- [ERK95a] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification and Microstructural Development of  $Al_2O_3$  with Manganese Oxide Addition*  
J. European Ceram. Soc, Vol. 15, 165-171 (1995)
- [ERK95b] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification of Alumina at  $1250^\circ C$  with  $MnO_2$  and  $TiO_2$  additives*  
Ceramics International, Vol. 21, 345-348 (1995)
- [FER02] F. Ferey, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n° d'ordre 262 CD, 2002.

- [GIT70] W.H. Gitzen  
*Alumina as a ceramic material*  
Ed par W.H. Gitzen, The American Ceramic Society, Ohio 1970
- [GUR87] N. R. Gurak et al.,  
*Properties and Uses of Synthetic Emulsion Polymers as Binders in Advanced Ceramics Processing*  
Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 66, N° 10, 1495-1497, (1987)
- [HAN97] Handbook of chemistry and physics, 78<sup>th</sup> Edition 1997-1998
- [HAR80a] M.P. Harmer, R.J. Brook  
*The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
J. Mat. Sci. 15 (1980), 3017-3024
- [HAR80b] J. W. Harvey & D. W. Jr. Johnson,  
*Binder Systems in Ferrites*  
Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 59, N° 6, 637-639, (1990)
- [HEU82] A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, M. Rühle  
*Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramics matrices.*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65 [12] 642-650 (1982)
- [KEE63] W. D. McKee, JR., and E. Aleshin  
*Aluminum Oxide-Titanium Oxide Solid Solution*  
Journal of The American Ceramic Society, Vol. 46 [1] 54-58 (1963)
- [KEE95] S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend  
*Thermoluminescence Dosimetry Materials : Properties and Uses*  
Nuclear Technology Publishing (1995)
- [KRO57] M.L. Kronberg  
*Plastic deformation of single crystals of sapphire : basal slip and twinning*  
Acta Met. 5 (1957) 507-524
- [KRO84a] F.A. Kröger  
*Defects related Properties of Doped Alumina*  
Solid State Ionics, 12, 189-199, (1984)
- [KRO84b] F.A. Kröger  
*Defect Models for sintering and densification of  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti and  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zr*  
J. Am. Ceram. Soc, vol 67 [6] 390-392 (1984)
- [LAN89] F.F. Lang', B.I. Davis & E. Wright,  
*Processing Related Fractur Origins: Elimination of voids Produced by Organic Inclusions*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69, N°1, 66-69, (1989)
- [LOU99] M.K. Loudjani, R. Cortès et P. Carry  
*Étude de l'environnement et de la chimie locale autour du dopant zirconium dans l'alumine- $\alpha$  en relation avec la microstructure*  
J. Phys. IV, (1999), Vol : 9 , Num : 4
- [MAR79] A.S. Marfunin,  
*Spectroscopy, luminescence and radiation centers in materials*  
Springer – Verlag, Berlin, DDR (1979)
- [MOH77] S.K. Mohapatra, F.A. Kröger  
*Defect Structure of  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped with Titanium*  
J. Am. Ceram. Soc, Vol 60, [9-10], 381-387 (1977)
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (2000)
- [NIE84] C. W. Nies & G. L. Messing,  
*Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized*

- Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction*  
 J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, N°. 4, 301-304, (1984)
- [PAN99] Yi-ming Pan, R.A. Page, G.G. Long, S. Krueger  
*Role of zirconia addition in pore development and grain growth in alumina compacts*  
 J. Mater. Res., Vol 14 [12] 4602-4614 (1999)
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 172 CD (1997).
- [ROY68] S.K. Roy, R.L. Coble  
*Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminium Oxide*  
 J. Am. Ceram. Soc., 51 [1] 1-6 (1968)
- [WAN80] H.A. Wang, F.A. Kröger  
*Chemical Diffusion in Polycrystalline  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$*   
 J. Am. Ceram. Soc., 63 [11-12] 613-619 (1980)
- [WIL80] S.J. Wilson, J.D.C. McConnell  
*A kinetic study of the system  $\gamma\text{AlOOH}-\text{Al}_2\text{O}_3$*   
 J. Sol. State Chem., 34 [3] 315-322 (1980)

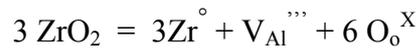
# **CHAPITRE 2 :**

## **Dopage par le zirconium**



Ce chapitre concerne l'étude de l'alumine dopée au zirconium. Le dopage de l'alumine par un cation tétravalent entraîne un excès de charges positives. La mise en place de l'ion  $Zr^{4+}$  en substitution de l'aluminium va s'accompagner de la création de lacunes d'aluminium ( $V_{Al}'''$ ) ou d'ions oxygène en position interstitielle ( $O_i''$ , plus improbable).

Par analogie avec les travaux réalisés par Grimes [GRI94] sur l'alumine- $\alpha$  dopée au titane, nous pouvons écrire l'équilibre de mise en solution solide du zirconium comme suit :



Dans un premier temps nous examinerons l'influence du dopant sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ . Par la suite, la réactivité de l'alumine sera étudiée du point de vue de son aptitude au frittage.

## I Influence sur la thermoluminescence :

Le dopage de l'alumine  $\alpha$  par le zirconium a été réalisé par mélange d'oxydes (cf. chap. 1 : II-1-1). Les mélanges ainsi réalisés sont calcinés à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène (cf. chap. 1 : figure I.9.). Nous avons choisi une atmosphère oxydante car elle favorise la présence de lacunes d'aluminium, et donc l'insertion des dopants tétravalents.

Le type de mélange réalisé rend difficile le dopage en faible proportion (problème d'homogénéité du mélange d'une poudre dans l'autre). La solubilité de l'ion zirconium dans l'alumine étant faible (entre 500 et 1500 ppm [FER02, WAN91]), nos dopages se situent au-dessus de la limite de solubilité. Nous avons réalisé des dopages à 1 %, 2,5 %, 5 %, 7,5 %, 10 % et 15 % massique de  $ZrO_2$ .

Par la suite, nous appellerons les mélanges :

- « **M0** » : pour l'alumine non dopée,
- « **Mx** » : pour le mélange non calciné réalisé avec x % massique de  $ZrO_2$ ,

Quand aux mélanges calcinés à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène, nous les dénommerons :

- « **C0** » : pour l'alumine non dopée calcinée,
- « **Cx** » : pour le mélange calciné à x % massique de  $ZrO_2$ ,

## I.1 Thermoluminescence basse température après excitation UV :

Les intensités des pics de TL étant très grandes, nous avons utilisé un filtre (Oriel 50560) atténuant par 1000 l'intensité des pics de TL.

Les mélanges réalisés ont été caractérisés en TL basse température après une excitation UV (1 min d'excitation à 253,7 nm) à St Etienne (voir Chapitre 1 : paragraphe II.5.3).

On observe 5 pics situés à  $-170^{\circ}\text{C}$ ,  $-145^{\circ}\text{C}$ ,  $-90^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  (voir **Figure II.1**) dont l'intensité augmente avec la teneur en zircon dans les mélanges. Mais dans le cas des mélanges calcinés (« Cx ») nous voyons apparaître un pic supplémentaire, sur les courbes de TL, situé à  $-35^{\circ}\text{C}$  (voir **Figure II.1**).

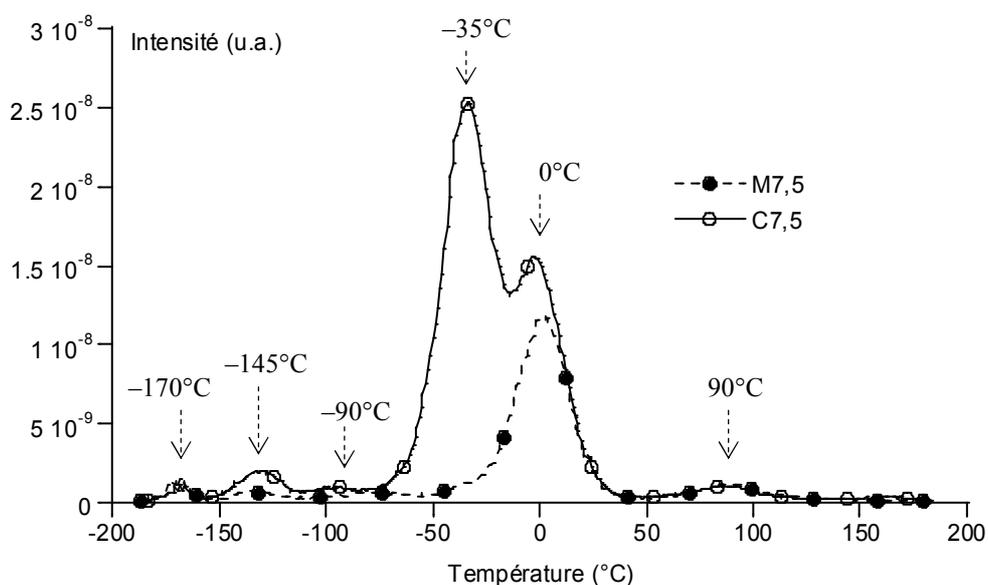


Figure II.1. TL après excitation UV, de deux échantillons d'un mélange à 7,5 % massique de  $\text{ZrO}_2$  : l'un ayant été calciné (« C7,5 ») et l'autre non (« M7,5 »)

Si nous comparons les courbes de TL obtenues sur les oxydes pris séparément, étudiés avant et après un traitement thermique identique à celui des mélanges, on s'aperçoit que l'alumine- $\alpha$  utilisée dans notre étude (échantillon « M0 » et « C0 ») ne présente aucun pic de TL sous excitation UV (voir **Figure II.2**).

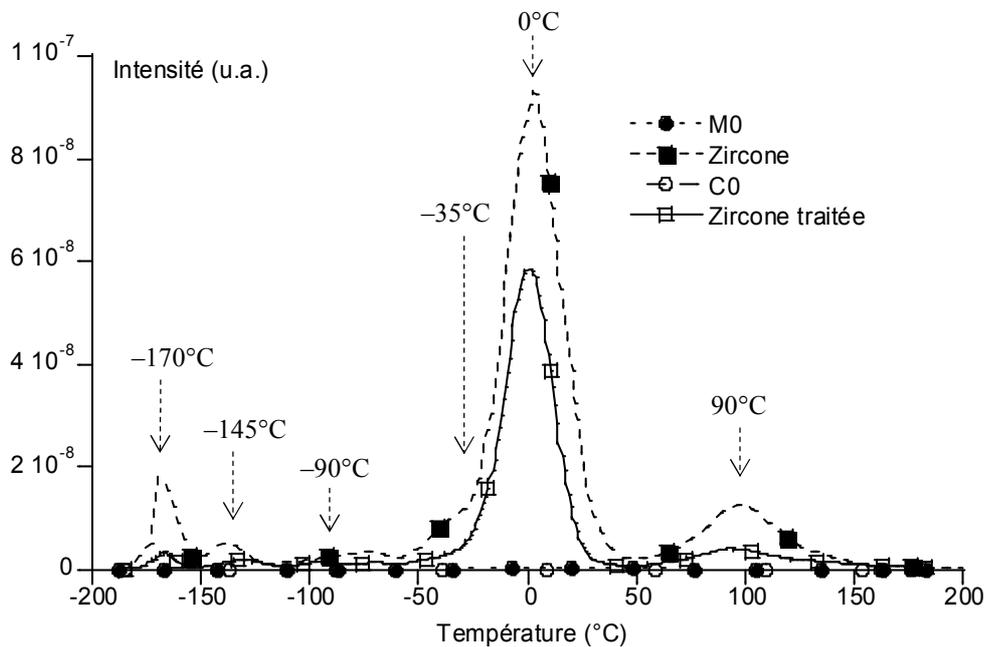


Figure II.2. TL après excitation UV, des oxydes pris séparément et analysés avant et après calcination

Quant à la zircone utilisée pour effectuer nos mélanges, sa courbe de TL présente 6 pics situés à  $-170^{\circ}\text{C}$ ,  $-145^{\circ}\text{C}$ ,  $-90^{\circ}\text{C}$ ,  $-35^{\circ}\text{C}$  (sous forme d'épaulement),  $0^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$  ; le pic à  $-35^{\circ}\text{C}$  disparaissant après le traitement thermique (voir **Figure II.2**).

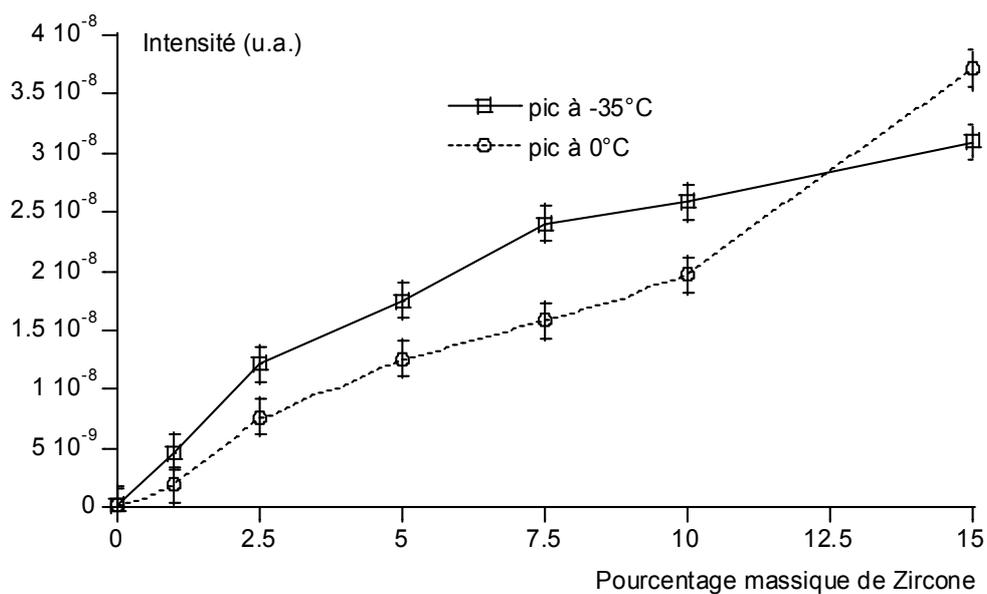


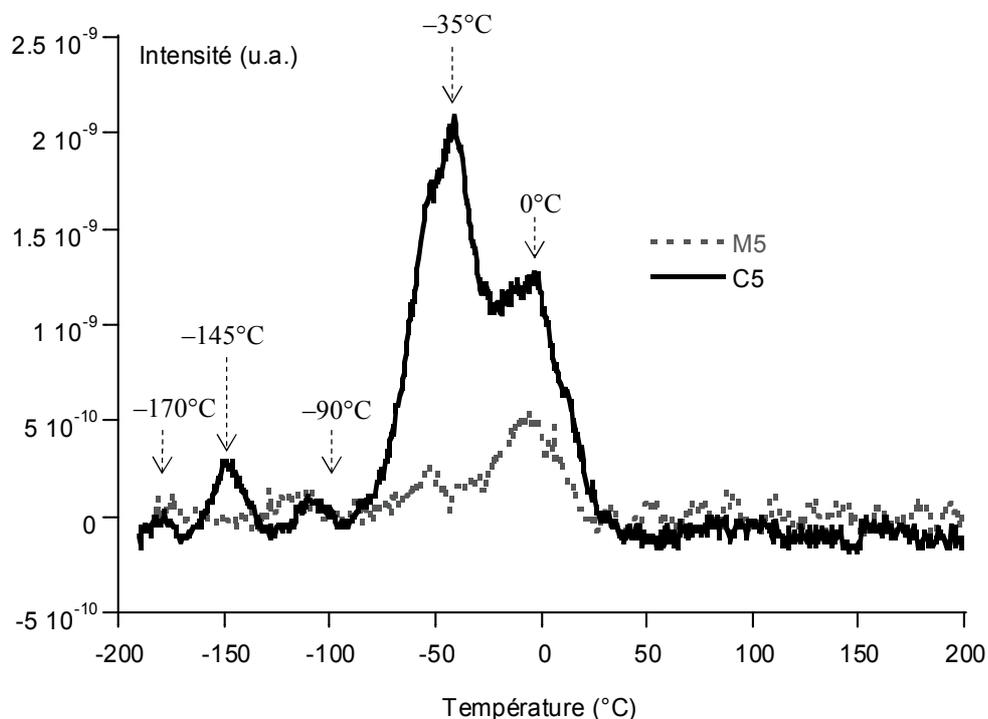
Figure II.3. Evolution des intensités des 2 pics principaux de TL pour les mélanges calcinés, en fonction de la teneur en Zircone

La **figure II.3** représente, pour les poudres dopées, l'évolution des intensités des deux pics de TL les plus intenses : à  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ . On peut alors s'apercevoir que les deux augmentent avec la teneur en zircon, mais l'un (pic à  $-35^{\circ}\text{C}$ ) moins que l'autre (pic à  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Les pics de TL observés dans les mélanges calcinés ou non semblent donc être dus à la zircon.

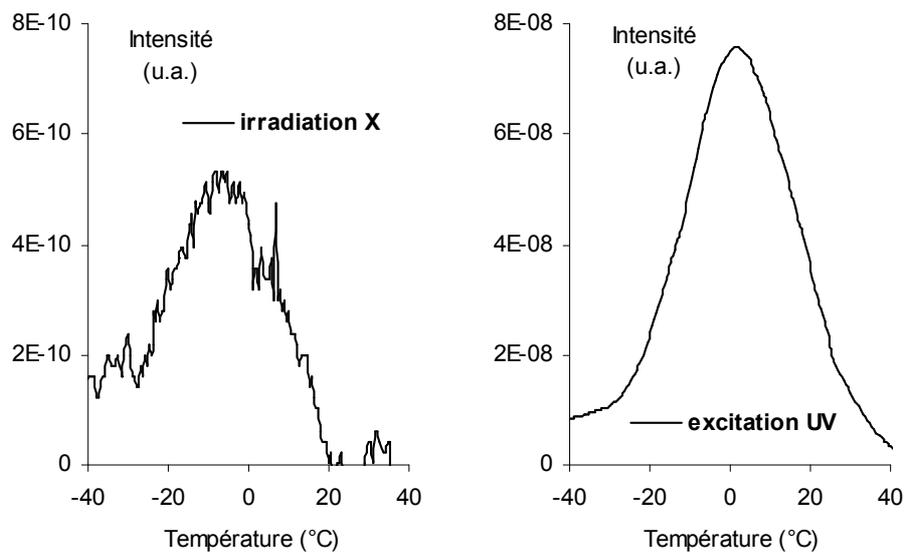
## I.2 Thermoluminescence basse température après irradiation X :

Des analyses ont été réalisées après irradiation X au LPES (15 min d'irradiation à 45 kV et 2 mA) avec le photomultiplicateur de réponse spectrale s'étalant de 200 à 650 nm. Les mélanges avant (« Mx ») et après calcination (« Cx ») présentent des thermogrammes avec des pics de TL de très faible intensité (150 fois moins intense que sous excitation UV) (voir **Figure II.4**). Ces pics apparaissent aux mêmes températures que ceux obtenus sous excitation UV : notamment les pics à  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ .



*Figure II.4. TL après irradiation X, de deux échantillons d'un mélange à 5 % massique de  $\text{ZrO}_2$  : l'un ayant été calciné (« C5 ») et l'autre non (« M5 »)*

Comme dans le cas de la **figure II.1** le pic à  $-35^{\circ}\text{C}$  apparaît après le traitement thermique (échantillon « C5 » sur la **figure II.4**). Après irradiation X, les pics auraient été très intenses s'ils étaient dus à l'alumine. Ce matériau est plus sensible aux RX qu'aux UV (l'alumine  $\alpha$  obtenue par calcination sous atmosphère oxydante n'est pas thermoluminescente après excitation UV) [FER02]. L'intensité des pics observés après excitation UV aurait dû augmenter après irradiation X si les défauts liés à l'alumine étaient responsables des pics de TL observés : la **Figure II.5** montre en exemple le pic à  $0^{\circ}\text{C}$ . Donc tous les pics observés, en particulier celui à  $-35^{\circ}\text{C}$ , sont dus aux défauts liés à la zirconce.



*Figure II.5. Thermogramme du mélange « M5 » après irradiation X ou sous excitation UV*

### *I.3 Analyse spectrale des pics de thermoluminescence :*

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une analyse spectrale des pics de TL basse température après excitation UV. Les analyses sont réalisées dans les conditions des expériences de TL basse température sous excitation UV en remplaçant le photomultiplicateur par une fibre optique reliée à un capteur CCD (voir Chapitre 1 : paragraphe II-5-2) :

- Irradiation : UV (254 nm) 5 min, puis obscurité de 2 min
- Température d'irradiation :  $-182^{\circ}\text{C}$
- Vitesse :  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$
- Réseau 500, centré sur 520 nm

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la zircone pure. Nous observons sur le spectre une seule bande centrée sur 495 nm : la **figure II.6** présente cette bande pour les pics de TL situés à  $-90^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ . Cette bande est cependant observée pour tous les pics de TL de la zircone pure.

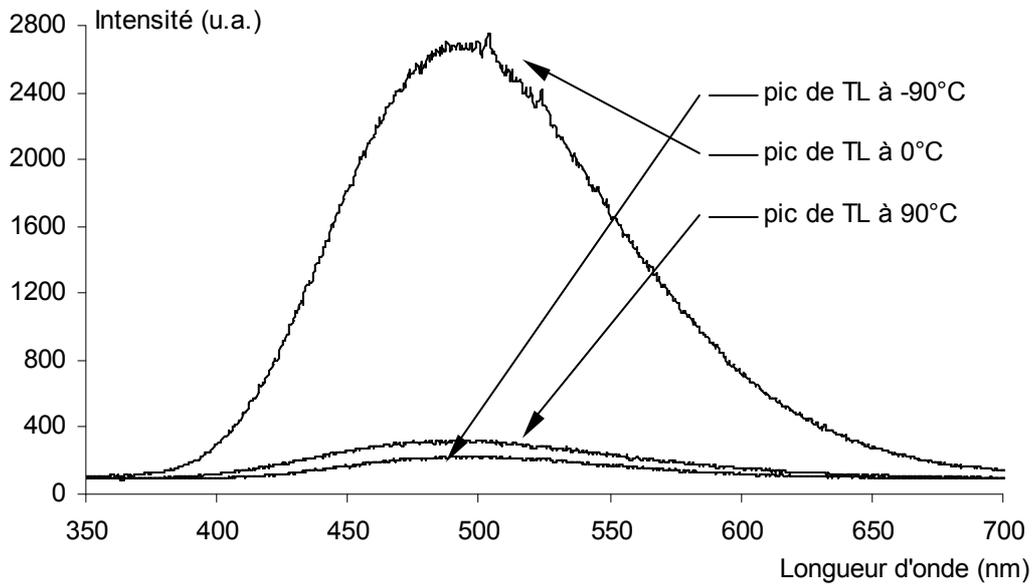


Figure II.6. Analyse spectrale des pics de TL situés à  $-90^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ , et  $90^{\circ}\text{C}$  pour la zircone pure

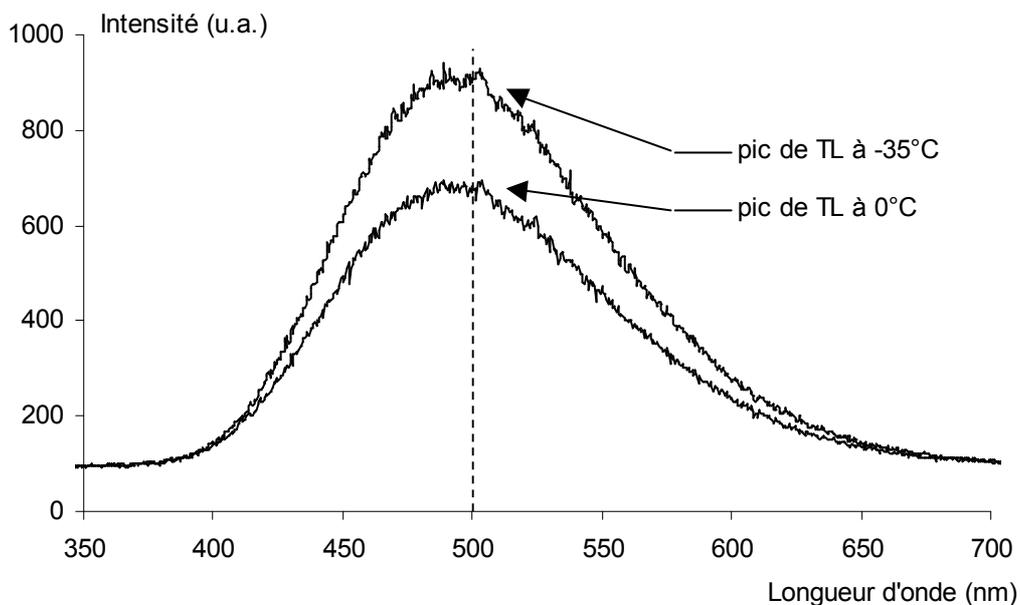


Figure II.7. Analyse spectrale des pics de TL situés à  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon « C7,5 »

Nous avons ensuite caractérisé nos mélanges après calcination (« Cx »). La **figure II.7** présente les spectres d'analyse spectrale des pics de TL situés à  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon « C7,5 ». Dans le cas des deux pics, nous pouvons constater la présence de la même unique bande centrée sur 495 nm que pour la zirconne pure.

Ces résultats confirment l'hypothèse que les pics observés en TL basse température après excitation UV, dans le cas des mélanges calcinés, sont bien dus aux défauts liés à la zirconne.

## **II Etude bibliographique des composites Alumine - Zirconne :**

### *II.1 La thermoluminescence de la zirconne :*

Divers auteurs ont déjà étudié le thermogramme de la zirconne monoclinique [BET69, IAC78, SAR66]. Ces auteurs ont pu observer six pics de TL situés à  $-170^{\circ}\text{C}$ ,  $-140^{\circ}\text{C}$ ,  $-85^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}$  et  $110^{\circ}\text{C}$ . Cinq de ces pics sont attribués à la zirconne monoclinique, tandis que le sixième (situé à  $-30^{\circ}\text{C}$ ) a été attribué à la présence de zirconne quadratique qui est présente en tant que phase étrangère dans les échantillons de zirconne monoclinique.

Iaconi et al. [IAC78] ont suggéré que le centre d'émission soit du type localisé. Ils proposent un centre luminogène constitué par l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  entouré de six oxygènes.

### *II.2 Les phases de la zirconne :*

La zirconne peut se trouver sous trois formes polymorphiques. Elle est monoclinique en dessous de  $1170^{\circ}\text{C}$ , puis sa structure évolue vers la phase quadratique, stable jusqu'à  $2370^{\circ}\text{C}$ , et puis cubique à haute température jusqu'au point de fusion ( $2680^{\circ}\text{C}$ ). [SUB74]

Le polymorphisme de la zirconne est à l'origine de son utilisation pour le renforcement des céramiques.

La transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est de type martensitique, c'est à dire qu'elle se fait sans diffusion d'atome en dehors de la maille élémentaire. La longueur des liaisons entre atomes est modifiée et ils se réorientent les uns par rapport aux autres [BAN 72,

BAN74]. Cette transformation est beaucoup étudiée à cause de son anisotropie et de l'importante augmentation de volume (3 à 5%) qu'elle engendre [WOL63].

### II.3 La transformation martensitique :

Cette transformation est très utilisée pour le renforcement des composites comme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (« transformation toughening »). En effet, la transformation  $q \rightarrow m$  de la zirconite permet de stopper la propagation des fissures dans le matériau. Le champ de contrainte induit par la fissure peut être suffisant pour impliquer la transformation des particules quadratiques : l'expansion volumique exerçant alors une compression sur la surface de la fissure [CAN89]. L'énergie de propagation de la fissure peut aussi être dissipée par la formation et la propagation de microfissures.

Cette transformation permet aussi, en quantité suffisante (teneur en  $\text{ZrO}_2$  supérieure ou égale à 5 % en volume [LAN 81, 84]), de limiter la croissance anormale des grains d'alumine. Dans l'alumine, la phase quadratique n'est stable à température ambiante que si la taille des grains de zirconite est inférieure à une taille critique ( $\approx 0,5\mu\text{m}$ ) (**Figure II.8**).

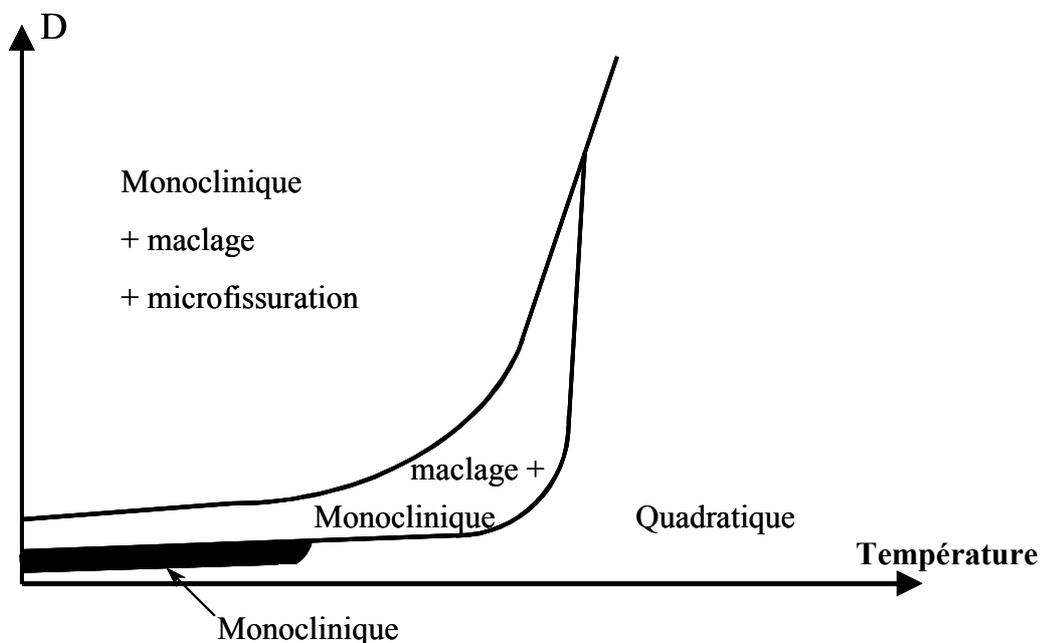


Figure II.8. Domaines de transformation des particules de zirconite en fonction de leur diamètre D  
[FAN88]

Par contre, les particules de zirconne qui restent quadratiques à température ambiante ne sont capables de donner un renforcement par transformation martensitique (à la faveur des contraintes du matériau) que si la taille des grains de zirconne reste supérieure à une deuxième taille critique ( $\approx 0,1\mu\text{m}$ ) (voir **Figure II.8**) [HEU82]. Ces valeurs critiques dépendent des contraintes dans la matrice d'alumine, et de la quantité de zirconne : la fraction de phase quadratique augmente quand la teneur en zirconne diminue (30 % de phase quadratique pour 5 % volumique de  $\text{ZrO}_2$ , mais seulement 5 % de phase quadratique pour 20 % volumique de  $\text{ZrO}_2$  [CLA78]).

### III Caractérisation des poudres :

Nous avons analysé les caractéristiques morphologiques de nos poudres afin de connaître les possibilités de présence de zirconne quadratique dans nos mélanges.

#### *III.1 Alumine $\alpha$ de référence :*

Nous rappelons ici que l'alumine- $\alpha$  ayant servi dans nos mélanges, a été obtenue par calcination à  $1400^\circ\text{C}$  sous balayage continu d'oxygène, d'une alumine  $\gamma$  commerciale (voir Chapitre 1 : paragraphe II-1-1).

L'analyse de la répartition en taille de grains réalisée par granulométrie laser sur notre alumine  $\alpha$  donne la répartition suivante : un pic très large centré sur  $35\ \mu\text{m}$  avec deux épaulements vers  $6$  et  $12\ \mu\text{m}$ . Cette répartition semble plutôt correspondre à la présence d'agglomérats dans la poudre. L'aire spécifique mesurée à  $1,53\ \text{m}^2/\text{g}$  par la méthode BET correspond quand à elle à un diamètre moyen de grains d'environ  $1\ \mu\text{m}$ .

Nous avons pris des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) de notre alumine- $\alpha$  pour différentes résolutions. Nous pouvons constater sur la **figure II.9** que notre poudre se présente sous la forme de plaquettes ayant les dimensions suivantes :

- épaisseur d'environ  $3\ \mu\text{m}$ ,
- longueur/largeur variant entre  $15$  et  $45\ \mu\text{m}$ .

Quand à la taille des grains, elle varie entre  $0,25$  et  $0,5\ \mu\text{m}$ .

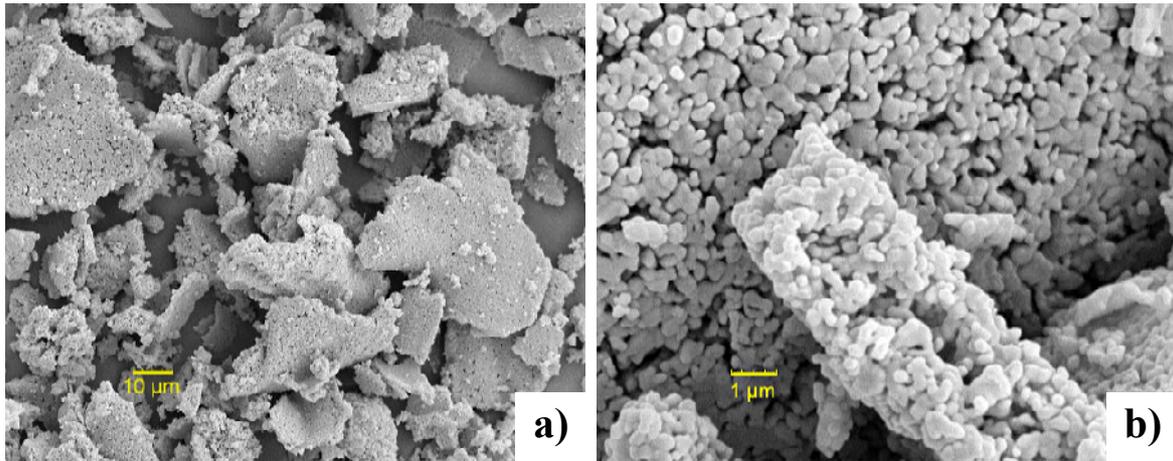


Figure II.9. Photographies MEB du mélange 0 à différentes résolutions : a) grossissement x750 ; b) grossissement x7000

### III.2 Zircono monoclinique :

La répartition en taille de grains analysée par granulométrie laser sur la zircono monoclinique commerciale qui a servi dans nos mélanges donne le résultat suivant : un pic large centré sur 17 µm avec un épaulement vers 4 µm, et un pic très large centré sur 0,35 µm (Figure II.10). La première valeur fait plutôt penser à des agglomérats.

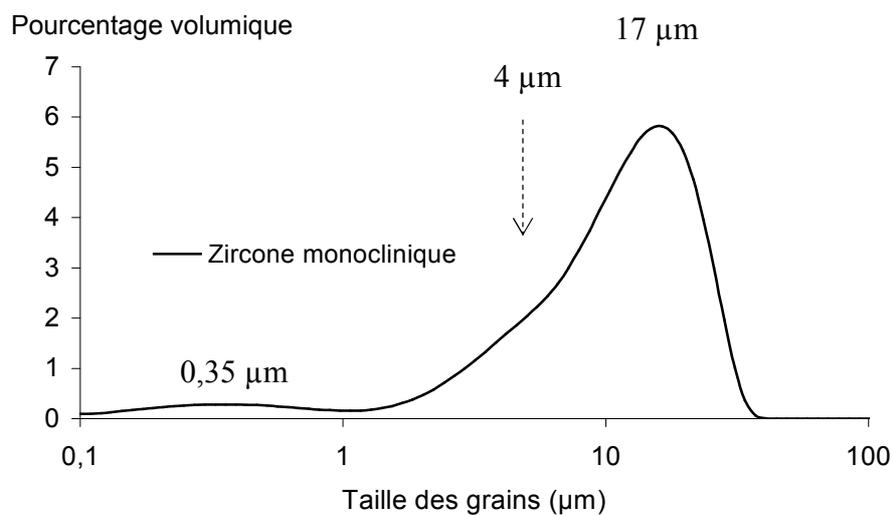
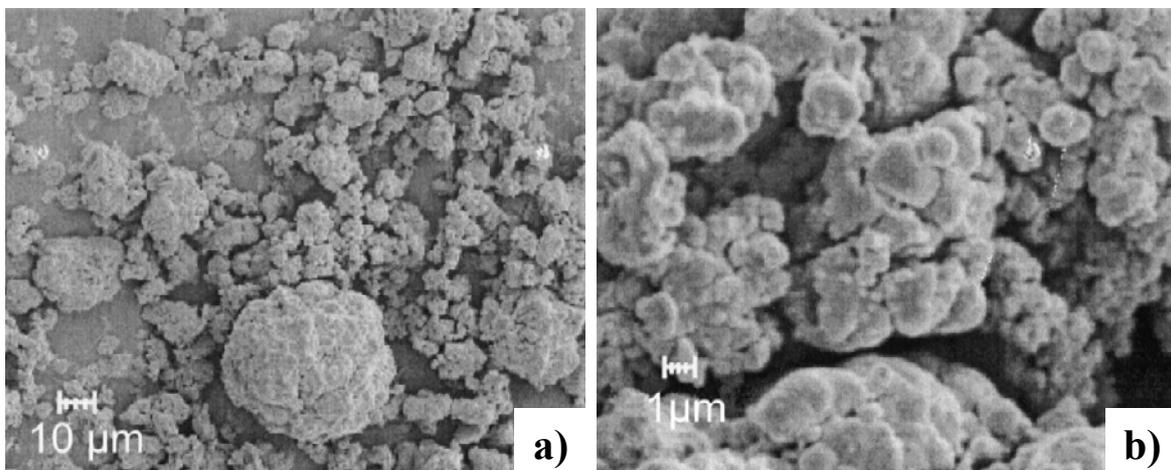


Figure II.10. Granulométrie laser : répartition en taille de grains de la zircono monoclinique commerciale

La surface spécifique mesurée à 3,23 m<sup>2</sup>/g par la méthode BET correspond à un diamètre moyen de grains d'environ 0,6 µm.

Nous avons pris des photographies au MEB de cette zircone pour différentes résolutions. Nous observons sur la **figure II.11** que la zircone monoclinique utilisée pour nos mélanges se présente sous la forme d'agglomérats sphériques de diamètre variant entre 4 et 40 µm.

Quand à la taille des grains, elle varie entre 0,5 et 2 µm, avec la plus grosse population se situant vers 1 µm et plus.



*Figure II.11. Photographies MEB de la zircone monoclinique à différentes résolutions : a) grossissement x700 ; b) grossissement x5000*

En réalisant une analyse de diffractométrie de rayons X sur la poudre de zircone monoclinique, nous avons pu observer la présence, en tant que phase étrangère, de traces de zircone quadratique dans la poudre.

### *III.3 Poudres dopées :*

Même si l'alumine utilisée dans notre étude présente un diamètre moyen de grains assez faible, la zircone utilisée pour nos mélanges présente une taille de grains assez importante. Nous ne sommes pas dans les conditions décrites précédemment, qui favorise la stabilisation de la zircone quadratique dans la matrice d'alumine lors du dopage.

Malgré ces conditions défavorables, la phase quadratique peut être présente dans nos mélanges.

Afin de déterminer les phases présentes dans nos poudres après calcination à 1400°C sous balayage continu d'oxygène, nous avons réalisé une étude de diffractométrie des rayons X.

La **figure II.12** présente le spectre de diffraction des mélanges calcinés réalisés avec 5 % et 10 % massique de  $ZrO_2$ . On peut voir sur ce graphique que l'intensité des pics de la zirconite monoclinique augmente avec le pourcentage de dopant. On observe pour la poudre réalisée avec 10 % massique de  $ZrO_2$ , la présence d'un faible pic dû à la zirconite quadratique. Ce pic n'apparaît que pour teneurs en dopant strictement supérieures à 7,5 % massique.

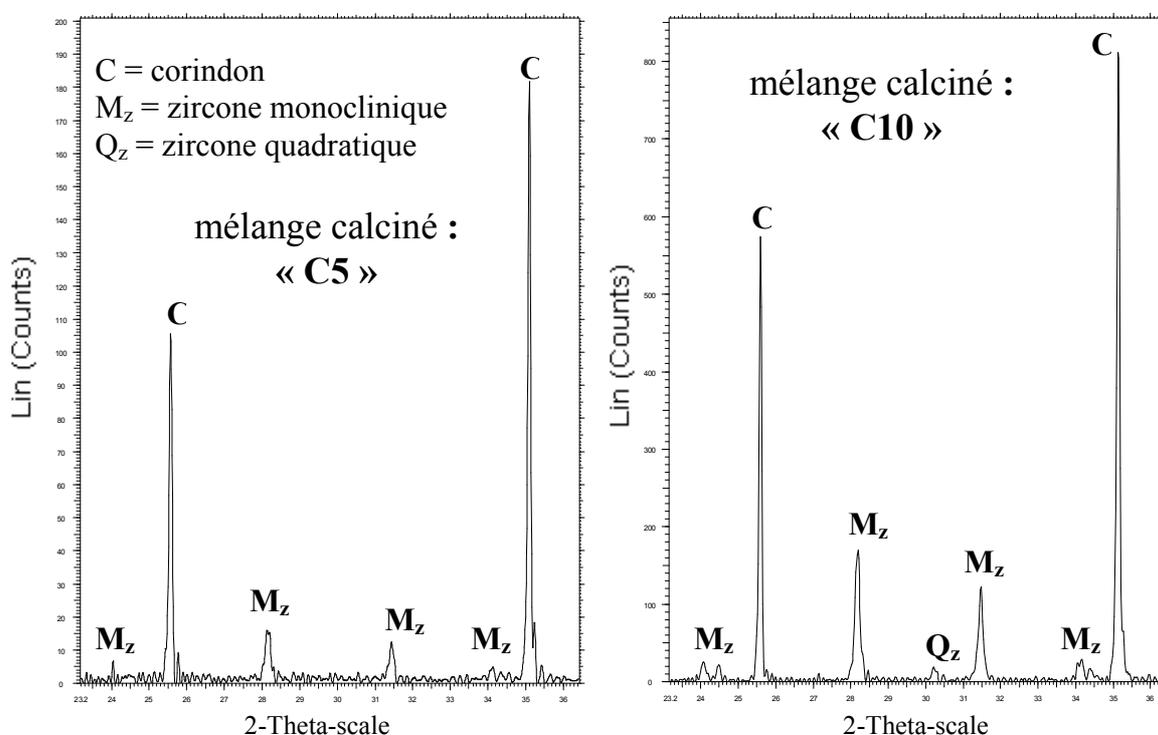


Figure II.12. Analyse par diffractométrie de rayons X de deux mélanges calcinés : « C5 » et « C10 »

Il y a donc bien présence de zirconite quadratique stabilisée dans nos poudres d'alumine dopées par le zirconium.

Cependant nous ne pouvons pas affirmer que la zirconite quadratique n'est pas présente à plus faible teneur en dopant. En effet, si la limite de détection de cette phase est atteinte pour une teneur en zirconite de 10 % massique dans les mélanges, nous n'observons pas de zirconite quadratique en DRX pour des teneurs inférieures.

## IV Etude du pic de thermoluminescence à $-35^{\circ}\text{C}$ :

Afin de pouvoir attribuer le pic de TL à  $-35^{\circ}\text{C}$  observé sur les thermogrammes des échantillons d'alumine dopée, nous avons réalisé des analyses complémentaires. Dans un premier temps, nous avons étudié un mélange commercial (contenant 10 % volumique de  $\text{ZrO}_2$ ), permettant la stabilisation de la zircone sous forme quadratique après frittage. Dans un deuxième temps, nous avons examiné l'effet de la zircone cubique sur la TL de l'alumine. Car la zircone cubique peut aussi être stabilisée à température ambiante dans la matrice [TOM95].

### *IV.1 Stabilisation de la phase quadratique :*

Le mélange commercial étudié a été réalisé avec une alumine contenant plus de 99,9 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et une zircone monoclinique contenant plus de 99,9 % de  $\text{ZrO}_2$ . Les oxydes ont été mélangés par voie humide dans un broyeur planétaire, puis séchés par atomisation (spray-dried). La taille finale des grains dans le mélange est comprise entre 0,33 et 0,40  $\mu\text{m}$ .

Nous avons fait subir au mélange le même traitement thermique que celui que nous avons utilisé pour nos calcinations (3 heures à  $1400^{\circ}\text{C}$  sous balayage continu d'oxygène). Ce mélange a ensuite été caractérisé avant et après traitement thermique en TL basse température, ainsi que par diffractométrie des rayons X.

Dans le cas du mélange avant traitement thermique, nous observons (voir **Figure II.13**) 4 pics : un à  $-165^{\circ}\text{C}$ , un à  $-145^{\circ}\text{C}$ , un vers  $-50^{\circ}\text{C}$ , et le pic caractéristique de la zircone monoclinique à  $10^{\circ}\text{C}$  [IAC78].

L'analyse en DRX de cette poudre montre que la phase quadratique n'est pas présente dans le mélange, ou si peu qu'elle n'est pas détectable (**Figure II.14**).

En s'intéressant au cas du mélange après traitement thermique (**Figure II.13**), on observe la disparition du pic à  $10^{\circ}\text{C}$  (le plus intense de la zircone monoclinique) et l'apparition d'un pic à  $-35^{\circ}\text{C}$ .

L'analyse de DRX correspondante (**Figure II.14**) montre cette fois une forte prédominance de la phase quadratique de la zircone, ainsi qu'une trace de présence de la phase monoclinique.

La présence d'un pic à  $-35^{\circ}\text{C}$  sur les thermogrammes de poudres d'alumine dopée par le zirconium semble bien dû à la présence de zircone quadratique stabilisé dans l'alumine.

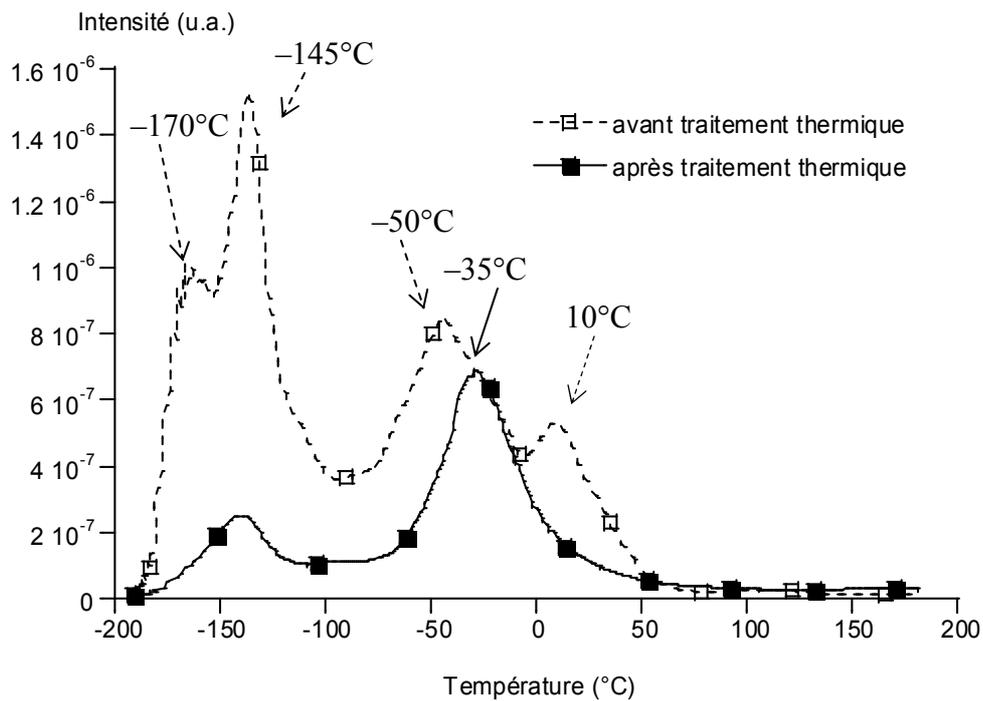


Figure II.13. Thermoluminescence du mélange commercial avant et après le traitement thermique à 1400°C sous oxygène

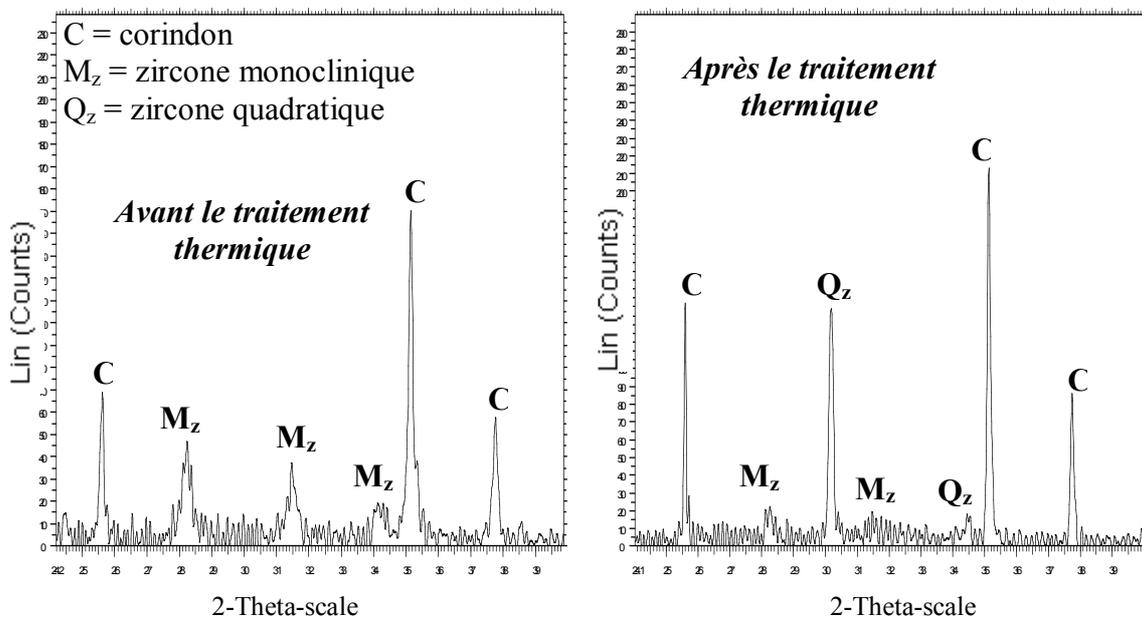


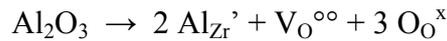
Figure II.14. Analyse par diffractométrie de rayons X du mélange commercial avant et après le traitement thermique

## IV.2 Cas de la zirconne cubique :

Nous savons par ailleurs que sous certaines conditions la zirconne cubique peut être présente dans l'alumine à température ambiante. En effet, Tomaszewski et Godwod [TOM95] ont montré qu'en contrôlant la concentration en lacunes d'oxygène dans la zirconne on peut stabiliser la phase cubique à température ambiante. Ils ont aussi mis en évidence le rôle des contraintes que la matrice d'alumine impose aux particules de zirconne. La transformation cubique → quadratique peut être empêchée par ces contraintes.

Nos traitements thermiques sont réalisés sous atmosphère oxydante, ce qui ne favorise pas la présence de lacunes d'oxygène. Cependant des études ont montré que lors du dopage par  $Y_2O_3$  d'une zirconne, la substitution de l'ion  $Zr^{4+}$  par l'ion  $Y^{3+}$  crée par compensation de charge des lacunes d'oxygène [KOU93].

Nous pouvons penser que lors de nos dopages la zirconne est elle-même dopée par l'alumine. Par analogie aux travaux de Kountouros, nous pouvons écrire l'équilibre de substitution de l'ion  $Zr^{4+}$  par l'ion  $Al^{3+}$  comme suit :

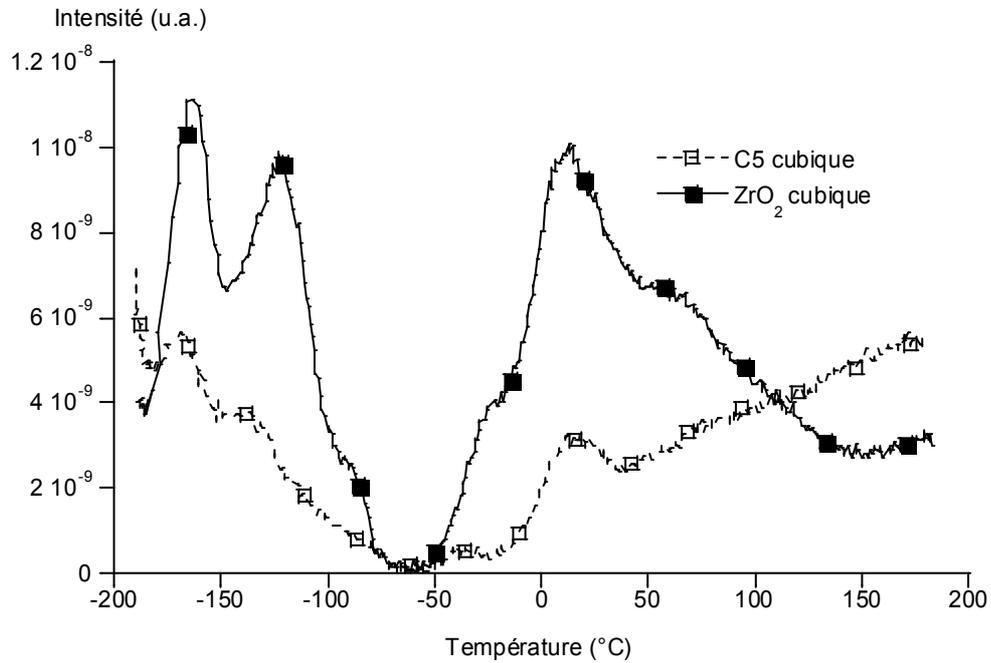


Un mélange d'alumine- $\alpha$  et de 5 % massique de zirconne cubique a été préparé par voie humide, comme les mélanges précédents. Nous l'appellerons « M5 cubique ». Une partie du mélange a alors subi le traitement thermique sous balayage d'oxygène à 1400°C : nous la nommerons « C5 cubique ».

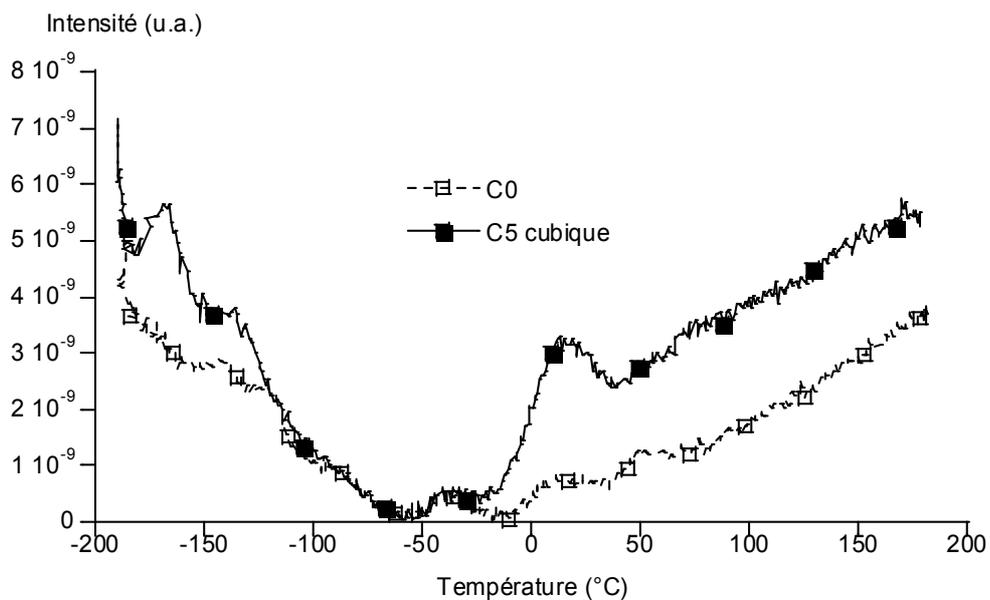
Les analyses de TL basse température après excitation UV ont été réalisées sur ce mélange avant et après le traitement thermique, ainsi que sur la zirconne cubique pure. Ces analyses ont été réalisées sans le filtre atténuateur du fait de la faible intensité des pics de TL. La zirconne cubique présente un thermogramme dans lequel on observe 5 pics situés à : -165°C, -125°C, -20°C, 10°C et 60°C (voir **Figure II.15**). Le thermogramme du mélange après calcination présente 3 des pics de la zirconne cubique (**Figure II.15**) : à -165°C, -125°C et 10°C. Si on compare ce thermogramme avec celui de l'alumine de référence (échantillon « dopé 0 ») (**Figure II.16**), nous constatons bien que ces pics ne sont pas présents pour l'alumine ; ils sont donc probablement associés à la zirconne cubique.

Les résultats de TL de la zirconne cubique ne font apparaître aucun pic à -35°C. De plus, l'intensité des pics de TL dans le cas de mélanges réalisés à partir de zirconne monoclinique ou de zirconne cubique est sans commune mesure, puisqu'en présence du filtre

atténuateur seul le mélange préparé avec la phase monoclinique possède un thermogramme présentant des pics de TL (**Figure II.17**).



*Figure II.15. TL basse température sous excitation UV de la zircone cubique et du mélange « C5 cubique »*



*Figure II.16. TL basse température sous excitation UV d'un échantillon d'alumine non dopée (« C0 ») et d'un mélange à 5 % massique de zircone cubique (« C5 cubique »)*

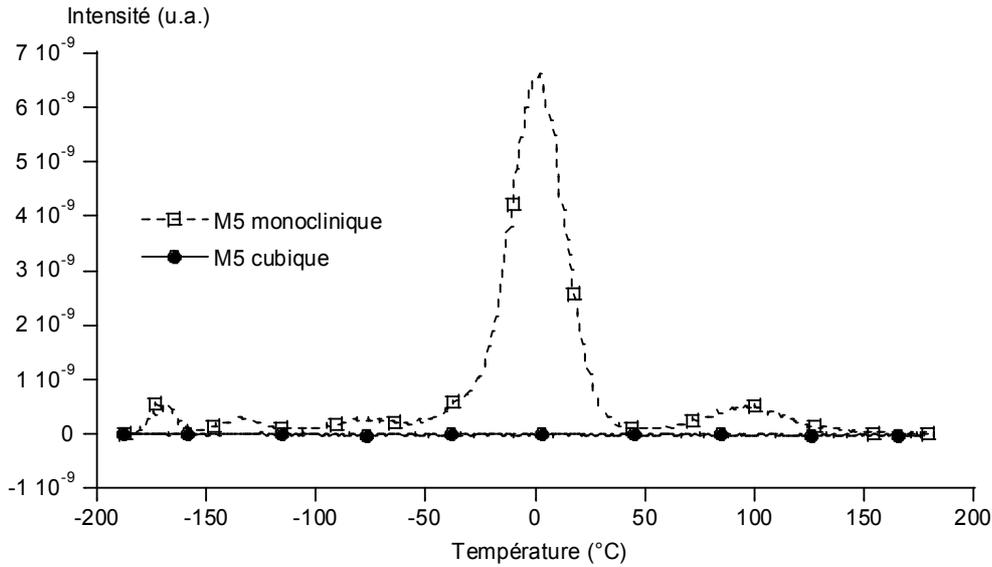


Figure II.17. Intensité comparée de TL basse température sous excitation UV (en présence d'un filtre atténuateur) de mélanges alumine – zircon à 5 % massique de  $ZrO_2$  monoclinique (« M5 monoclinique ») ou cubique (« M5 cubique »)

Le pic à  $-35^\circ\text{C}$  n'est donc pas du à la présence de zircon cubique, mais bien à celle de zircon quadratique.

### IV.3 Discussion :

Lorsqu'on caractérise les mélanges « alumine- $\alpha$  zircon-monoclinique », avant et après traitement thermique, en TL basse température après excitation UV, on observe après calcination l'apparition d'un pic à  $-35^\circ\text{C}$ .

La faible intensité des pics observés en TL basse température après irradiation X, pour les mélanges avant et après traitement thermique, ainsi que l'augmentation de l'intensité après excitation UV, indiquent que le pic à  $-35^\circ\text{C}$  n'est pas dû à l'alumine.

Pour le mélange commercial, quand la phase monoclinique de la zircon disparaît (après traitement thermique), on observe en TL la disparition du pic à  $0^\circ\text{C}$ , et l'apparition d'un pic intense à  $-35^\circ\text{C}$ . Ce pic n'est donc pas du à la présence de zircon monoclinique.

Les expériences réalisées avec une zircon cubique, pour lesquelles on observe aucune émission en TL basse température, nous indiquent que la présence de zircon cubique n'est pas responsable du pic à  $-35^\circ\text{C}$ .

Nous avons donc pu attribuer l'apparition du pic à  $-35^{\circ}\text{C}$ , observé en TL basse température pour les mélanges traités thermiquement, à la présence de zircone quadratique stabilisée dans l'alumine. Les autres pics sont dus à de la zircone monoclinique.

*Remarque :* la présence du pic à  $-35^{\circ}\text{C}$  dans le thermogramme de la zircone monoclinique seule (**Figure II.2**), s'explique donc par la présence de zircone quadratique en tant que trace dans notre zircone commerciale. Lorsque cette zircone est traitée thermiquement, il y a croissance des grains. La taille des grains de zircone quadratique devient supérieure à la taille critique sous laquelle la zircone reste quadratique à température ambiante. Lors de la calcination le peu de zircone quadratique se transforme en zircone monoclinique, et l'on observe alors la disparition du pic à  $-35^{\circ}\text{C}$  dans le thermogramme de la zircone monoclinique.

## V Aptitude au frittage :

Le frittage de l'alumine dopée par le zirconium a été très étudié [BEC83, MUL93], en grande partie pour le phénomène de renforcement lié à la transformation zircone-monoclinique (m)  $\leftrightarrow$  zircone-quadratique (q) dont nous avons déjà parlée.

Lors du frittage, les particules de zircone passent de la forme quadratique à la forme monoclinique stable pendant le refroidissement. Cette transformation s'accompagnant d'une expansion volumique, il se produit des microfissures qui réduisent la résistance mécanique, bien que la ténacité à la rupture (fracture toughness) soit augmentée [BAL95]. Toutes les particules de zircone quadratique ne se transforment pas. Certaines restent présentes à température ambiante car elles sont stabilisées par la matrice d'alumine (voir paragraphes précédents). La densité de l'échantillon fritté affecte également la transformation m  $\leftrightarrow$  q : des quantités plus élevées de zircone quadratique sont stabilisées dans un matériau dense [MOF89].

### V.1 Influence de la zircone :

Nos mélanges sont frittés dans un dilatomètre à  $1700^{\circ}\text{C}$  sous oxygène après une compaction à 300 MPa (voir chapitre 1 : paragraphe II.8).

On observe sur la **figure II.18** que l'alumine- $\alpha$  utilisée dans nos mélanges présente un faible taux de densification, ainsi qu'une température de maximum de vitesse de retrait (1560°C) élevée.

Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'une poudre ayant la distribution de taille de grain la plus fine fritte avec la densité finale la plus haute [TIN95]. Or notre alumine a une distribution en taille de grains fine, comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.1.

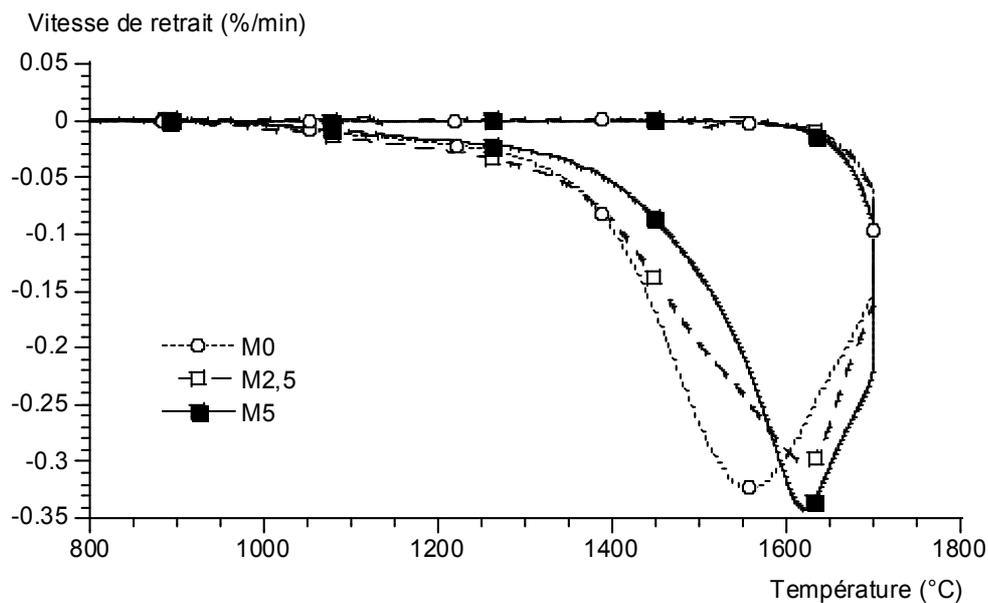


Figure II.18. *Courbes dérivées de dilatométrie de différents mélanges alumine-zircone*

Dans le cas de nos mélanges, la présence de zircone a pour effet l'augmentation de la température du maximum de vitesse de retrait, avec dans certains cas l'augmentation de la vitesse de frittage (**figure II.18**). Cela est dû au fait que la présence de zirconium dans l'alumine retarde la densification au premier stade du frittage et diminue la croissance des grains d'alumine en fin de frittage, augmentant ainsi la vitesse de frittage [TAR94].

Nos conditions de mélange et de frittage ne sont pas optimales pour observer une amélioration du frittage de l'alumine- $\alpha$ . En effet, s'il est connu que la zircone peut influencer défavorablement le frittage de l'alumine, elle peut aussi lui être bénéfique en permettant une densité finale plus élevée [TAR94].

L'ion  $Zr^{4+}$  peut être présent en solution solide ou sous la forme de zircone ségrégée aux joints de grain d'alumine [SDR98], et ce même pour de faibles concentrations en dopant, car la limite de solubilité de  $Zr^{4+}$  dans l'alumine est faible [FER02, WAN91]. Certains auteurs

[LOU99], travaillant avec une concentration en zircone de 300 ppm, ont pu déterminer que la ségrégation aux joints de grain dépendait de la taille des grains d'alumine après frittage. Les gros grains (environ 3,5  $\mu\text{m}$ ) favorisent la ségrégation [LOU99]. La ségrégation de la zircone aux joints de grain permet la diminution de la croissance des grains d'alumine.

Pour obtenir une amélioration du frittage de l'alumine avec des concentrations en zircone plus importantes, il faut une taille de grain très fine (grains d'alumine d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ ) et une taille de grain de zircone inférieure à celle de l'alumine (ce qui n'est pas notre cas) [HE94].

D'une manière générale il faut de bonnes conditions de frittage de l'alumine pour que le dopage par le zirconium améliore encore le frittage [TAR94].

Un autre phénomène peut être à l'origine d'un effet positif du dopant zirconium sur le frittage de l'alumine : pour de faibles concentrations en dopant (entre 250 et 500 ppm), la présence de zirconium stabilise la surface spécifique à des valeurs plus élevées que celle de l'alumine non dopée [FER02].

## V.2 Effet des traitements thermiques :

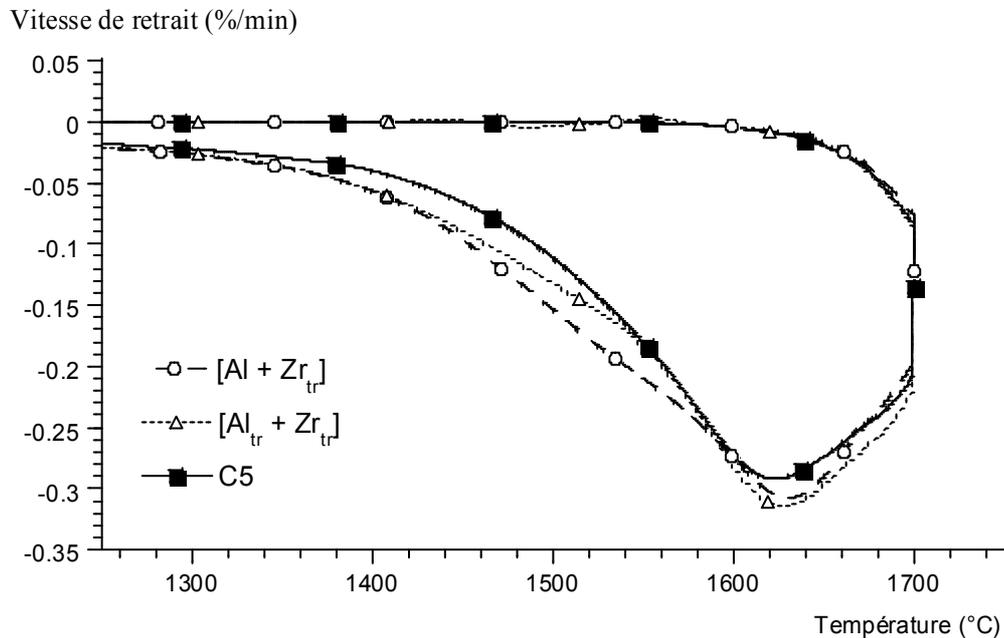
Nos conditions de mélange et de frittage ne permettant pas d'observer une amélioration du frittage de l'alumine, nous avons étudié l'effet de traitements thermiques sur le frittage de mélanges alumine-zircone.

Pour cela nous avons réalisé différents mélanges en ayant pris soin de faire subir un traitement thermique à nos différents oxydes avant mélange. Le traitement thermique est le même que dans le cas des mélanges précédents. Nous avons choisi un pourcentage de  $\text{ZrO}_2$  de 5% massique. Les oxydes purs,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{ZrO}_2$  sont traités thermiquement séparément et mélangés par voie humide (voir [chapitre 1 : paragraphe II.1.2](#)), comme le résume le **tableau II.1** :

Notation des mélanges :	Réalisation des mélanges :
M5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha + (5 \% \text{ massique})\text{ZrO}_2$
C5	$[\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha + (5 \% \text{ massique})\text{ZrO}_2]$ traité
$[\text{Al}_{\text{tr}} + \text{Zr}_{\text{tr}}]$	$[\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha]$ traité + $[(5 \% \text{ massique})\text{ZrO}_2]$ traité
$[\text{Al} + \text{Zr}_{\text{tr}}]$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha + [(5 \% \text{ massique})\text{ZrO}_2]$ traité

Tableau II.1. *Notation et réalisation des mélanges avec les oxydes pré-traités thermiquement*

La **figure II.19** présente les courbes dérivées de dilatométrie de ces mélanges. La température du maximum de vitesse de retrait est la même pour tous les mélanges : 1620°C.



*Figure II.19. Courbes dérivées de dilatométrie de différents mélanges alumine-zircone avec pré-calcination ou non des oxydes purs*

Par contre, le frittage commence plus tôt dans les cas des mélanges réalisés avec de la zircone traitée thermiquement (présence d'un épaulement vers 1500°C). Le frittage commence également plus tôt dans le cas de l'échantillon « M5 » (non présent sur la figure II.17), mais sans la présence de l'épaulement. Le retard du frittage de l'alumine en présence de zircone est dû, selon les travaux de Wang [WAN91], à l'effet d'augmentation de l'énergie d'activation du frittage par ce dopant. Il semble donc que lorsque l'on fait réagir l'alumine et la zircone en traitant thermiquement un mélange des deux (échantillon « C5 ») avant frittage, on augmente l'effet du dopant sur l'énergie d'activation du frittage de l'alumine.

On peut alors penser que l'échantillon « C5 » est celui qui fritte le moins bien. Pourtant si l'on regarde les densités finales relatives atteintes par nos mélanges (**tableau II.2**), nous pouvons constater que c'est le mélange [Al<sub>tr</sub> + Zr<sub>tr</sub>] qui possède la densité finale la plus faible. Les densités à vert et finales sont exprimées en pourcentage de la densité théorique de l'alumine : %D<sub>théorique</sub>.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échantillon « C5 » possède la densité à vert la plus élevée. On peut aussi mettre en avant la taille des grains de zircone qui a augmenté lors du pré-traitement thermique (échantillon  $[Al_{tr} + Zr_{tr}]$ ). De plus, la stabilisation de la zircone quadratique (plus fine), dans la matrice, en plus grande quantité dans l'échantillon « C5 » peut avoir une influence sur la densification.

Mélanges :	Densité finale (% $D_{théorique}$ )	Densité à vert (% $D_{théorique}$ )
M5	79,5	53,6
C5	76,8	55,4
$[Al_{tr} + Zr_{tr}]$	75,1	52,8
$[Al + Zr_{tr}]$	78,9	53,3

Tableau II.2. *Densités à vert et densités finales des mélanges avec pré-calcination ou non des oxydes purs*

Une série de mélanges a aussi été réalisée pour une concentration en zircone de 0,5 % massique. Les résultats sont identiques à ceux présentés ci-dessus.

## VI Conclusion :

Nous avons montré que la thermoluminescence (TL) basse température après une excitation UV est une excellente technique permettant de détecter la présence de la phase quadratique de la zircone, stabilisée par l'alumine, dans les composites alumine-zircone.

Cependant la TL a déjà été présentée comme une technique permettant la détection de phase étrangère dans l'alumine. Ferey [FER02] a montré dans ces travaux que l'alumine  $\alpha$  dopée calcium présente un double pic de TL vers 110 et 130°C, qui peut être corrélé à la présence d'une seconde phase dans la matrice : l'hibonite ( $CaAl_2O_9$ ).

De plus, nous observons avec la TL une limite de détection sensiblement meilleure qu'avec la technique de diffractométrie des rayons X (DRX). En effet, on ne détecte la présence de zircone quadratique qu'à partir de 10% massique de zircone ajoutée dans le composite, par la méthode de DRX. Alors qu'en TL, le pic à -35°C associé à la présence de cette phase apparaît pour 1% massique de zircone.

La présence de zircone dans l'alumine peut favoriser le frittage dans des conditions qui ne sont pas réunies dans notre étude. Par ailleurs nous avons montré que dans le cas des composites alumine-zircone, un traitement thermique du mélange était préférable pour l'aptitude au frittage à un traitement des oxydes seuls avant mélange.

## VII Bibliographie :

- [BAN72] G.K. Bansal, et A.H. Heuer,  
*On a martensitic phase transformation in Zirconia (ZrO<sub>2</sub>): I, Metallographic Evidence.*  
Acta Metall., 20(11), 1281-1289 (1972)
- [BAN74] G.K. Bansal, et A.H. Heuer,  
*On a martensitic phase transformation in Zirconia (ZrO<sub>2</sub>): II, Crystallographic aspects.*  
Acta Metall., 22(4), 409-4179 (1974)
- [BAL95] M. Balasubramanian, S.K. Malhotra, C.V. Gokularathnam  
*Influence of particle characteristics on sintering behaviour of alumina-zirconia composites*  
J. Mat. Sci. Let., 14, 1484-1485, (1995)
- [BEC83] P.F. Becher  
J. Amer. Ceram. Soc., vol 66, p.485, (1983)
- [BET69] C. Bettinali, G. Ferraresso, et J.W. Manconi,  
J. Chem. Phy., 50, 3957 (1969)
- [CAN89] W.R. Cannon  
*Transformation toughened ceramics for structural applications*  
J.B. Wachtman "structural ceramics", p.195-228, Academic press (1989)
- [CLA78] N. Claussen, et J. Jahn,  
*Transformation of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in a ceramic matrix.*  
Ber. Dtsch. Keram. Ges., 55(11), 487-491 (1978)
- [FAN88] G. Fantozzi  
*Comportement mécanique des céramiques composites à fibres et à dispersoïdes.*  
Silic. Ind., 5-6, 67-84 (1988)
- [FER02] F. Ferey, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n° d'ordre 262 CD, 2002.
- [GRI94] R.W. Grimes  
*Solution of MgO, CaO and TiO<sub>2</sub> in  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 378-384 (1994)
- [HE94] Y.J. He, A.J.A. Winnubst, H. Verweij, A.J. Burggraaf  
*Sinter forging of zirconia toughened alumina*  
J. Mat. Sci., 29, 6505-6512, (1994)
- [HEU82] A.H. Heuer, N. Claussen, W.H. Kriven, M. Rühle  
*Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices*  
J. Am. Ceram. Soc., 65 [12] 642-650 (1982)
- [IAC78] P. Iaconi, D. Lapraz, et R. Caruba,  
*Traps and emission centres in thermoluminescent ZrO<sub>2</sub>*  
Phys. Stat. Sol., vol 50, 275-283 (1978)
- [KOU93] P. Kountouros, G. Petzow  
*Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals*  
" Proceedings of the Fifth International Conference on Science and Technology of Zirconia ", Technomic Publishing Co. Inc., PA, USA, 1993, 30-48
- [LAN81] F.F. Lange, et D.J. Green,

- Effect of inclusions size on the retention of tetragonal ZrO<sub>2</sub>: theory and experiments. In Advances in Ceramics 3, Science and Technology of Zirconia.* Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, pp. 217-225 (1981)
- [LAN84] F.F. Lange, et M.M. Hirlinger,  
*Hindrance of grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by ZrO<sub>2</sub> inclusions.*  
J. Am. Ceram. Soc., 67(3), 164-168 (1984)
- [LOU99] M.K. Loudjani, R. Cortès et P. Carry  
*Etude de l'environnement et de la chimie locale autour du dopant zirconium dans l'alumine- $\alpha$  en relation avec la microstructure*  
J. Phys. IV France 9, (1999)
- [MOF89] W.C. Moffatt et H.K. Bowen,  
J. Mater. Sci., vol 24, p3984, (1989)
- [MUL93] J. Mullot, J.P. Lecompte, L. Montanaro et A. Negro  
J. Eur. Ceram. Soc., vol 11, p.309, (1993)
- [SAR66] J.F. Sarver  
J. Electrochem. Soc., **113**, 124 (1966)
- [SDR98] V.V. Sdric, D.I. Savic  
*Grain growth in sol-gel derived alumina-zirconia composites*  
J. Mat. Sci., 33, 2391-2396, (1998)
- [SUB74] E.C. Subarao, H.S. Mati, et Srivastava,  
*Phase transformations in Zirconia.*  
Phys. Status Solidi A, 21(1), 9-40 (1974)
- [TAR94] S. Taruta, K. Kawashima, K. Kitajima, N. Takusagawa, K. Okada et N. Otsuka  
*Influence of zirconia addition on the sintering behavior of bimodal size distributed alumina powder mixtures*  
J. Ceram. Soc. Jap., 102(2), 139-144, (1994)
- [TIN95] J.-M. Ting et R.Y. Lin  
*Effect of particle size distribution on sintering : part II - Sintering of alumina*  
J. Mat. Sci., 30, 2382-2389, (1995)
- [TOM95] H. Tomaszewski, K. Godwod  
*Influence of Oxygen Partial Pressure on the Metastability of Undoped Zirconia Dispersed in Alumina Matrix.*  
J. Eur. Ceram. Soc., 15 (1995) 17-23
- [WAN91] J. Wang et R. Raj,  
*Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics*  
J. Am. Ceram. Soc., 74(8), 1959-1963 (1991)
- [WOL63] G.M. Wolten,  
*Diffusionless phase transformations in Zirconia and Hafnia.*  
J. Am. Ceram. Soc., 46(9), 418-422 (1963)



# **CHAPITRE 3 :**

## **Dopage par le manganèse**



Ce chapitre traite de l'influence du manganèse sur la réactivité de l'alumine.

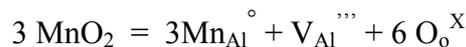
L'influence de l'ajout d'oxyde de manganèse au premier stade du frittage de l'alumine ainsi que l'étude de l'évolution et des caractéristiques microstructurales en cours de frittage a fait l'objet de peu d'études [ERK95a].

Le manganèse possède différents degrés d'oxydation ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  ...). Il est généralement admis dans la littérature que l'ion manganèse qui se substitue à celui d'aluminium dans la matrice d'alumine peut se présenter sous sa forme divalente ou trivalente [ERK95a et b, KES54] :



On a alors création de lacunes d'oxygène qui s'accompagne d'une augmentation du coefficient de diffusion en volume de ces éléments.

Cependant, certaines études mentionnent la possibilité au stade initial du frittage de la substitution de l'ion  $Al^{3+}$  par l'ion  $Mn^{4+}$  [ABD97, GES62], ce qui s'accompagne de la création de lacunes d'aluminium ( $V_{Al}'''$ ) ou d'ions oxygène en position interstitielle ( $O_i''$ , plus improbable). On peut alors écrire :



Dans un premier temps nous suivrons l'effet du manganèse sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ . Puis nous examinerons l'influence du manganèse sur la réactivité de l'alumine frittée.

## I Influence sur les propriétés optiques :

Comme dans le cas du zirconium, le dopage de l'alumine- $\alpha$  par le manganèse est réalisé par mélange d'oxydes. Les mélanges sont réalisés à partir d'alumine- $\alpha$ , obtenue par calcination à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène d'une alumine  $\gamma$  commerciale (voir [chapitre 1 : figure I.9](#)). Une partie des mélanges ainsi réalisés est calcinée à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène.

La limite de solubilité du manganèse dans l'alumine est atteinte pour une concentration supérieure à 0,3 % massique d'ajout de  $MnO_2$  [ERK95a]. Nous avons réalisé des mélanges à 0,1 %, 0,3 %, 0,5 %, 0,7 % et 1 % massique de  $MnO_2$ .

Par la suite, nous désignerons ces poudres :

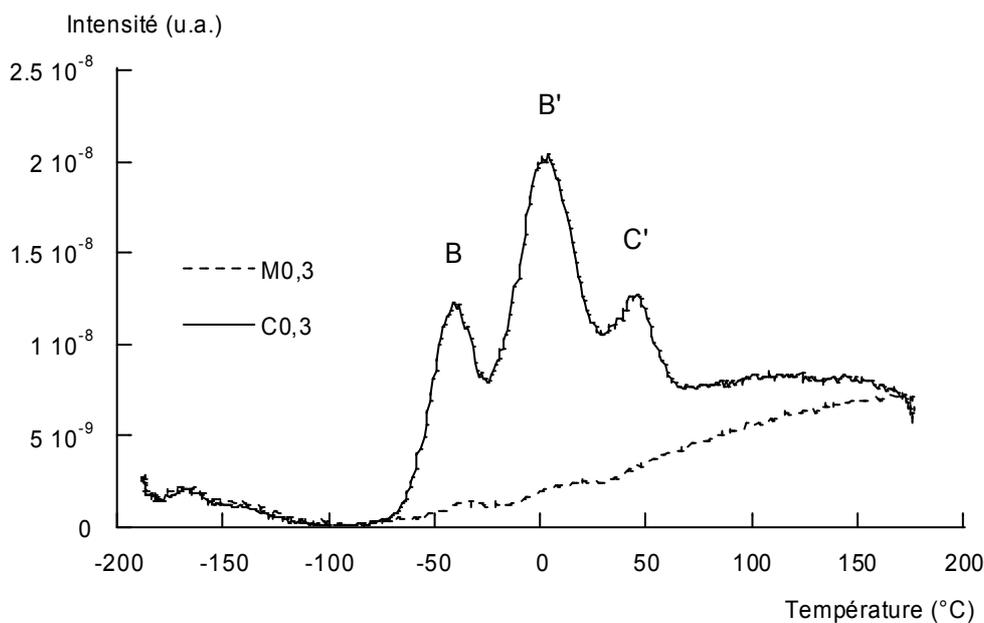
- « **M0** » : pour l'alumine non dopée,
- « **Mx** » : pour le mélange non calciné réalisé avec x % massique de  $MnO_2$ ,

- « C0 » : pour l'alumine non dopée calcinée à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène,
- « Cx » : pour le mélange à x % massique de MnO<sub>2</sub>, calciné à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène,

### *I.1 Thermoluminescence basse température après excitation UV :*

Les expériences de TL basse température après excitation UV (253,7 nm durant 1 min) ont été réalisées à St Etienne (voir [chapitre 1 : paragraphe II.5.3](#)). Aucun filtre atténuateur n'a été utilisé pour réaliser l'étude de la TL de l'alumine dopée par le manganèse, car l'intensité des émissions ne le rend pas nécessaire.

Les mélanges étudiés ont été caractérisés en TL basse température après excitation UV avant et après calcination. L'alumine- $\alpha$  utilisée dans nos mélanges ne présente pas de thermoluminescence sous excitation UV (253,7 nm). Son thermogramme est identique à celui obtenu pour les mélanges non calcinés (voir courbe de TL de l'échantillon « M0,3 » sur la **figure III.1**).



*Figure III.1. TL après excitation UV d'un mélange d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  et de TiO<sub>2</sub> : mélange pur « M0,3 », et mélange calciné à 1400°C sous O<sub>2</sub> « C0,3 »*

En revanche, sur le thermogramme des mélanges calcinés, on observe trois pics de TL situés à  $-40^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  et  $45^{\circ}\text{C}$ . Ces pics sont connus dans l'alumine et sont nommés respectivement B, B', et C' (voir **Figure III.1** et **Tableau III.1**). Ils n'apparaissent que dans le cas des échantillons calcinés, le dioxyde de manganèse pur (calciné ou non) ne présentant pas de signal en TL.

Pics	A	B	B'	C''	C'	C	D	D'
Température (°C)	-165	-40	-10	20	50	90	~145	~190
Nature	$e^{-}$	$h^{+}$	$e^{-}$	$h^{+}$	$e^{-}$	$h^{+}$	$h^{+}$	$e^{-}$
Piège	$V_{Al}''$	$Mg_{Al}^x$	?	?	?	?	$V_{Al}'$	$(V_{Al}-V_O) ?$
Atmosphère	red	?	red	ox	red	ox	ox	<b>red</b>

*Tableau III.1. Température des pics, et défauts ponctuels impliqués dans la TL basse température de l'alumine  $\alpha$  [MOL00], avec :*

*$e^{-}/h^{+}$  : piège à électron / piège à trou*

*ox/red : atmosphère oxydante / réductrice, favorisant l'apparition du pic*

Ces pics de TL ont une évolution différente en fonction de la teneur en  $MnO_2$  ajouté (voir **Figure III.2**). Les pics B et à C' évoluent de façon identique : leurs intensités augmentent fortement pour 0,1 % massique de  $MnO_2$ , puis décroissent quand le pourcentage augmente.

Cela peut s'expliquer par un phénomène d'extinction par concentration ou par une augmentation du coefficient d'absorption des poudres due à la coloration des mélanges calcinés : en effet, la couleur de ces mélanges change quand la teneur en manganèse augmente.

**Remarque :** *l'extinction par concentration, aussi appelée quenching, peut être définie comme la réabsorption de photons, émis lors de la recombinaison d'une paire électron-trou en TL, par un défaut ponctuel se trouvant dans le voisinage du centre de recombinaison responsable de l'émission. Considérons dans la matrice un défaut ponctuel « A ». Ce défaut est proche d'un autre du même type « A bis ». Si « A » intervient comme centre de recombinaison en TL, alors « A bis » peut réabsorber le photon émis lors d'une recombinaison sur « A ». De fait, plus la concentration en défaut est grande dans la matrice,*

et plus la probabilité d'avoir deux défauts de même type voisins est grande. L'extinction par concentration a pour conséquence une chute rapide du signal de TL au delà d'une concentration seuil en défaut (directement liée à une distance minimale entre deux défauts voisins de même type).

Ce phénomène a déjà été observé dans l'alumine dopée par le chrome ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ) par Daviller [DAV90].

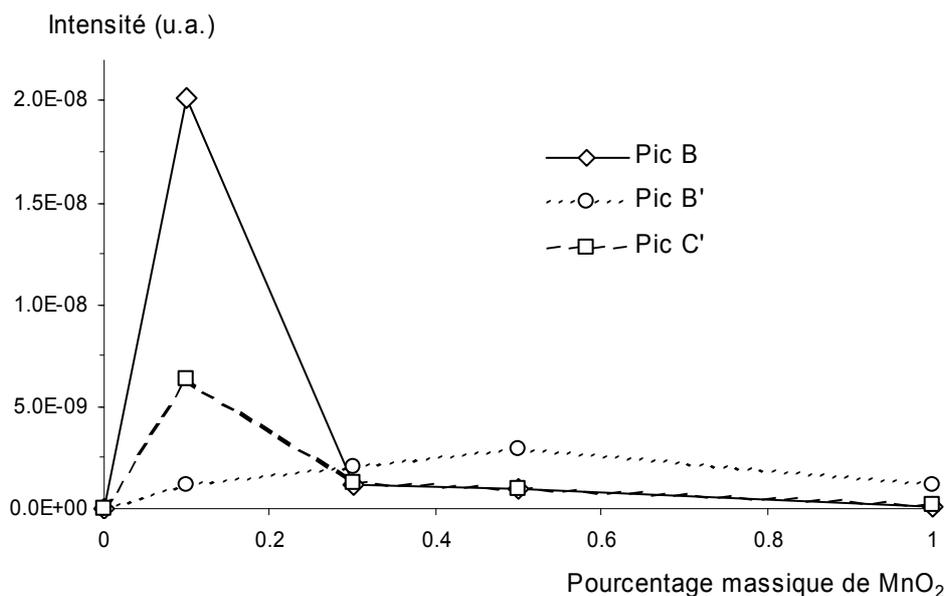


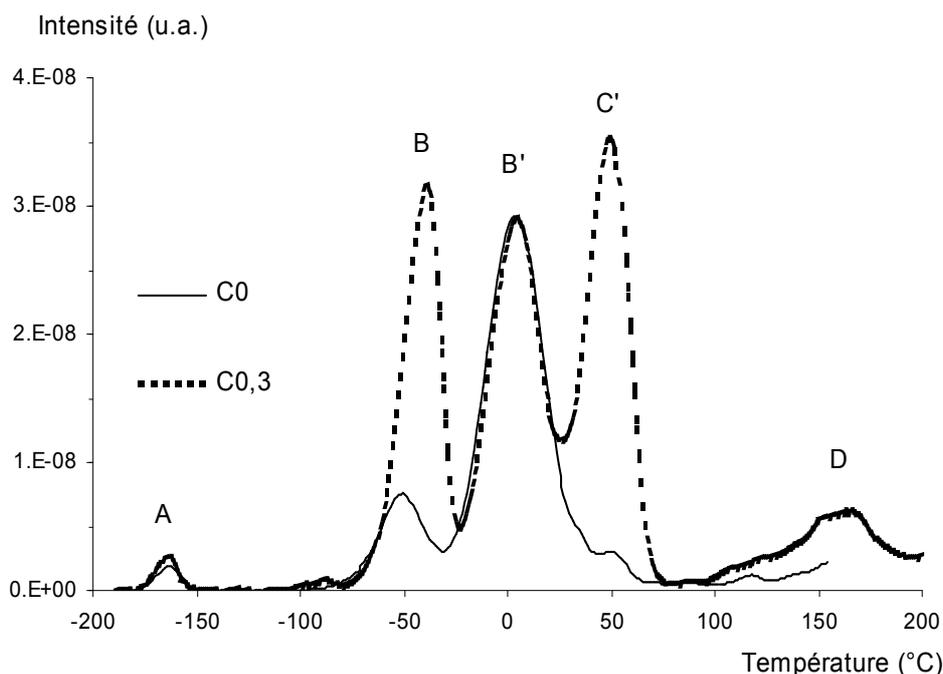
Figure III.2. Evolution des intensités des pics de TL (excitation UV) en fonction du pourcentage de  $\text{MnO}_2$  dans les mélanges calcinés

Le pic B' (situé à 0°C) a une évolution très différente en fonction du pourcentage de  $\text{MnO}_2$  ajouté à l'alumine, puisque son intensité augmente lentement jusqu'à 0,5 % massique, puis diminue pour 1 % massique de  $\text{MnO}_2$  (voir **Figure III.2**).

## *1.2 Résultats de thermoluminescence basse température sous irradiation X :*

Les mélanges avant et après calcination ont été caractérisées en TL basse température sous irradiation X au LPES (15 min d'irradiation à 45 kV et 2 mA) avec le photomultiplicateur de réponse spectrale s'étalant de 280 à 850 nm (voir chapitre 1 : paragraphe II.5.3).

Les mélanges avant calcination présentent un thermogramme de nouveau semblable à celui de l'alumine- $\alpha$  calcinée ou non. Le thermogramme de l'alumine- $\alpha$  pure présente cinq pics. En plus des pics B ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), B' ( $0^{\circ}\text{C}$ ) et C' ( $45^{\circ}\text{C}$ ), déjà observés après excitation sous UV, on constate la présence des pics A ( $-165^{\circ}\text{C}$ ) et D ( $150^{\circ}\text{C}$ ) (voir **Tableau III.1** et **Figure III.3**). On retrouve les mêmes pics dans le cas des mélanges après calcination, mais avec des intensités différentes (voir **Figure III.3**).



*Figure III.3. TL après irradiation X de l'alumine pure calcinée « C0 », et d'un mélange à 0,3 % de  $\text{TiO}_2$  après calcination « C0,3 »*

Les pics de TL basse température après irradiation X, observés dans le cas des mélanges calcinés, sont donc des pics de l'alumine. Leur évolution est un peu différente de celle observé en TL après excitation UV. L'intensité du pic A n'évolue pas. Celle du pic D augmente un peu en présence de manganèse, puis ne varie plus avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MnO}_2$ .

L'intensité des pics B et C' augmente jusqu'à 0,3 % massique de  $\text{MnO}_2$  ajouté, puis diminue fortement (voir **Figure III.4**). Cette évolution est semblable à celle observée après excitation UV. Le maximum d'intensité semble être atteint entre 0,1 et 0,3 % massique en TL après irradiation X. Le comportement de ces pics en fonction de la teneur en dopant, peut faire penser au phénomène d'extinction par la concentration.

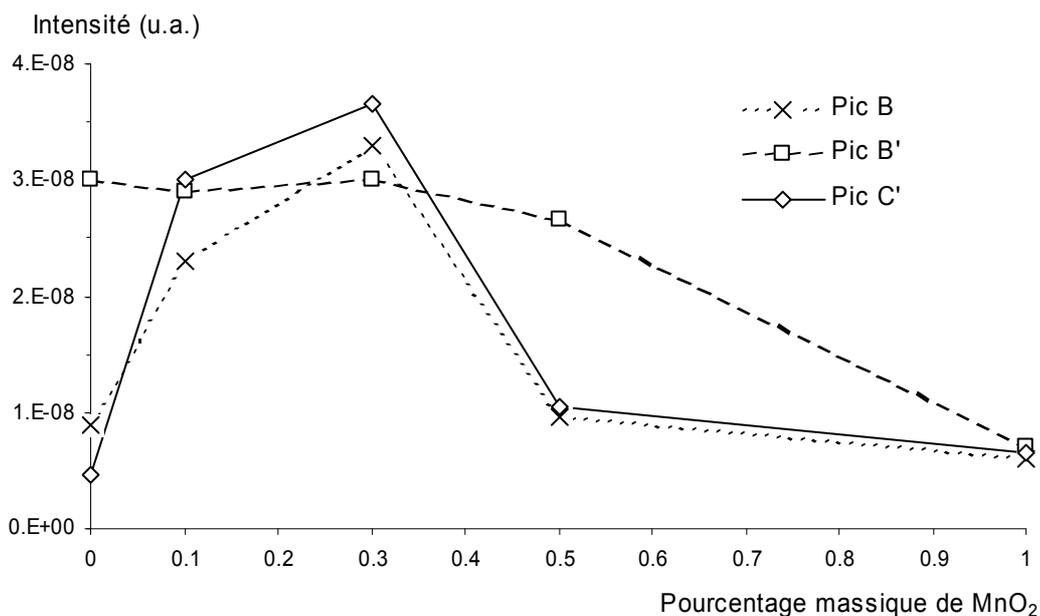


Figure III.4. Evolution des intensités des pics de TL (irradiation X) en fonction du pourcentage de MnO<sub>2</sub> dans les mélanges calcinés

L'intensité du pic B' diminue jusqu'à 0,5 % massique, puis baisse fortement dans le cas du mélange à 1 % massique de MnO<sub>2</sub> ajouté.

Le comportement du pic B' observé en TL basse température après irradiation X des mélanges calcinés (voir figure III.4), ne semble pas correspondre à un effet d'extinction par la concentration.

### *I.3 Influence du manganèse :*

#### **I.3.1 Analyse spectrale de la thermoluminescence :**

Les spectres des pics de TL ont été effectués au LPES à Nice. Ils ont été réalisés avec le réseau 780 centré sur 730 nm. Le temps d'exposition est de 8 secondes, et l'ouverture des fentes de 500 μm (voir Chapitre 1 : paragraphe II.5.2).

L'analyse spectrale présente une émission à 695 nm pour tous les pics de TL observés pour les mélanges calcinés (obtenus après excitation UV ou irradiation X). Or un des centres de recombinaison, le mieux connu dans l'alumine : le chrome trivalent (présent comme impureté dans l'alumine) est responsable d'une double émission à 692,2 et 693,6 [LAP91].

Cela correspond avec notre émission située à 695 nm. Dans le cas des pics B et C' on observe un pic d'émission supplémentaire à 679 nm (voir **Figure III.5**).

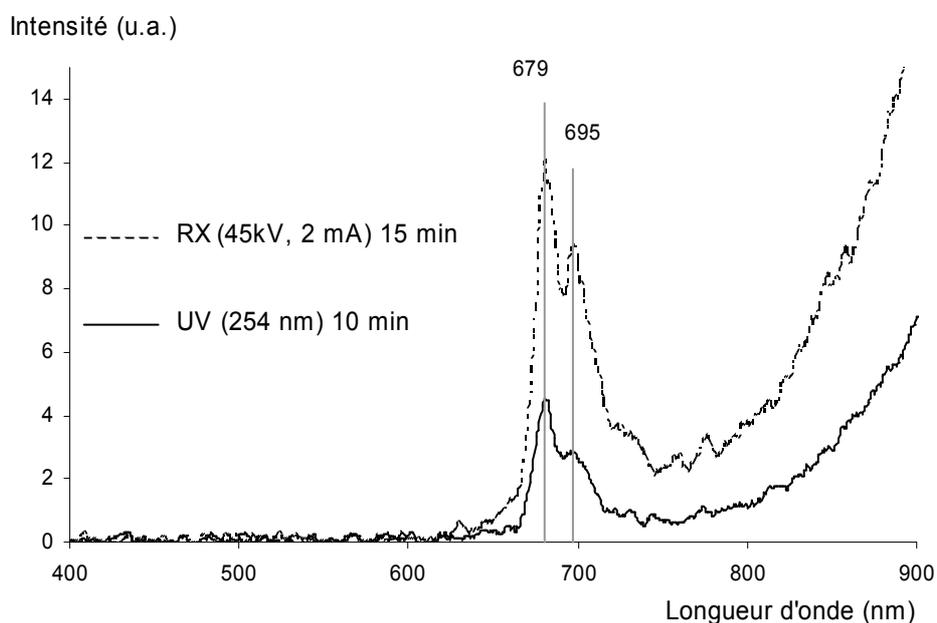


Figure III.5. Analyse spectrale du pic B suivant la nature de l'irradiation, pour le mélange à 0,3 % massique de  $MnO_2$  après calcination : « C0,3 »

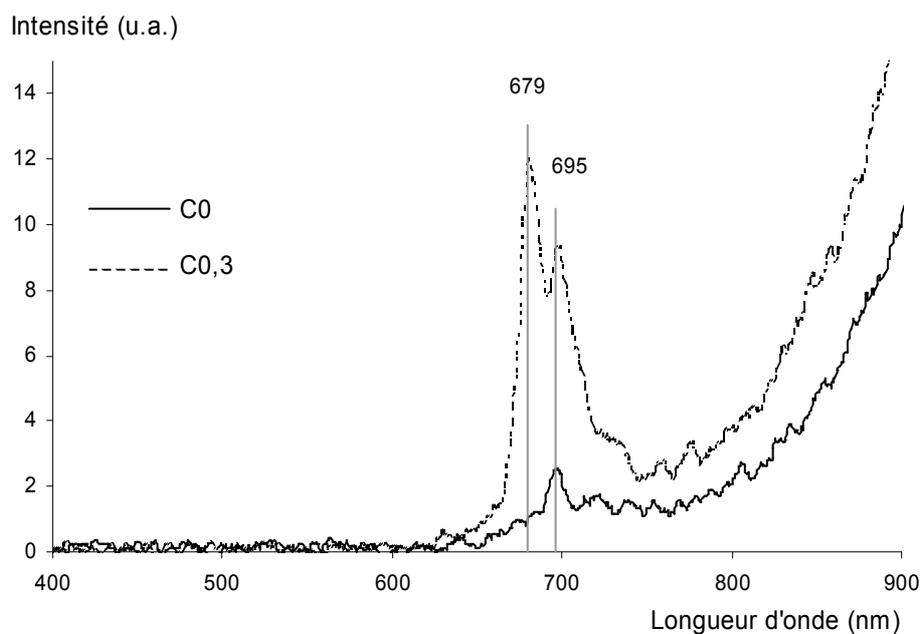
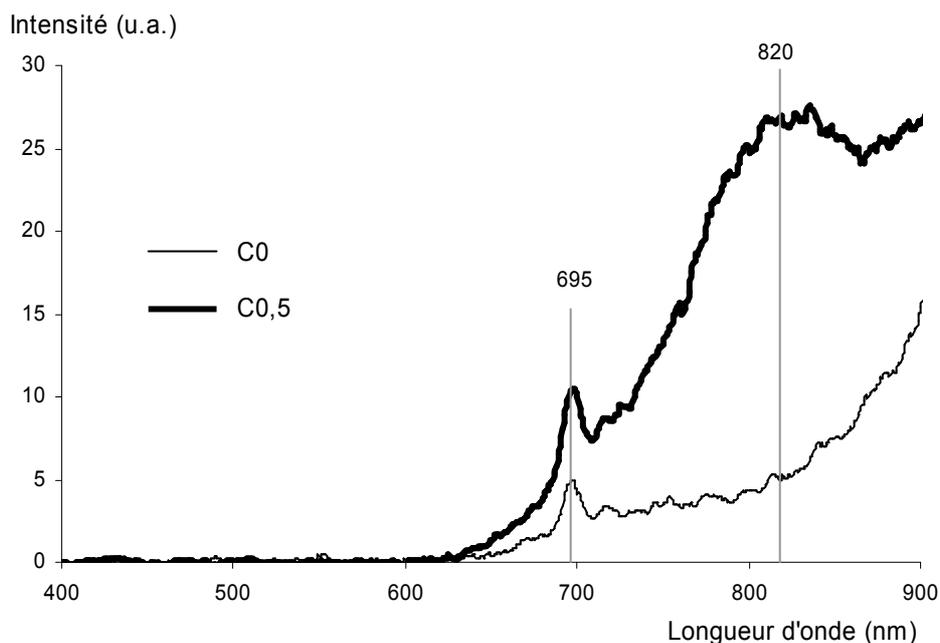


Figure III.6. Analyse spectrale du pic B dans le cas de l'alumine pure calcinée « C0 », et d'un mélange à 0,3 % massique de  $MnO_2$  après calcination « C0,3 »

L'augmentation, observée en présence de manganèse, de l'intensité de TL de ces deux pics est liée à la présence de cette émission supplémentaire. En effet, cette émission à 679 nm n'est pas présente dans le cas de l'alumine pure (voir **Figure III.6**).

Dans le cas du pic B' (situé à 0°C), il n'y a pas d'émission à 679 nm, par contre, la raie d'émission du chrome à 695 nm est présente. La **figure III.7** présente les spectres de l'alumine non dopée (échantillon « C0 ») et de l'alumine dopée à 0,5 % massique de MnO<sub>2</sub>.



*Figure III.7. Analyse spectrale du pic B' dans le cas de l'alumine pure calcinée « C0 », et d'un mélange à 0,5 % massique de MnO<sub>2</sub> après calcination « C0,5 »*

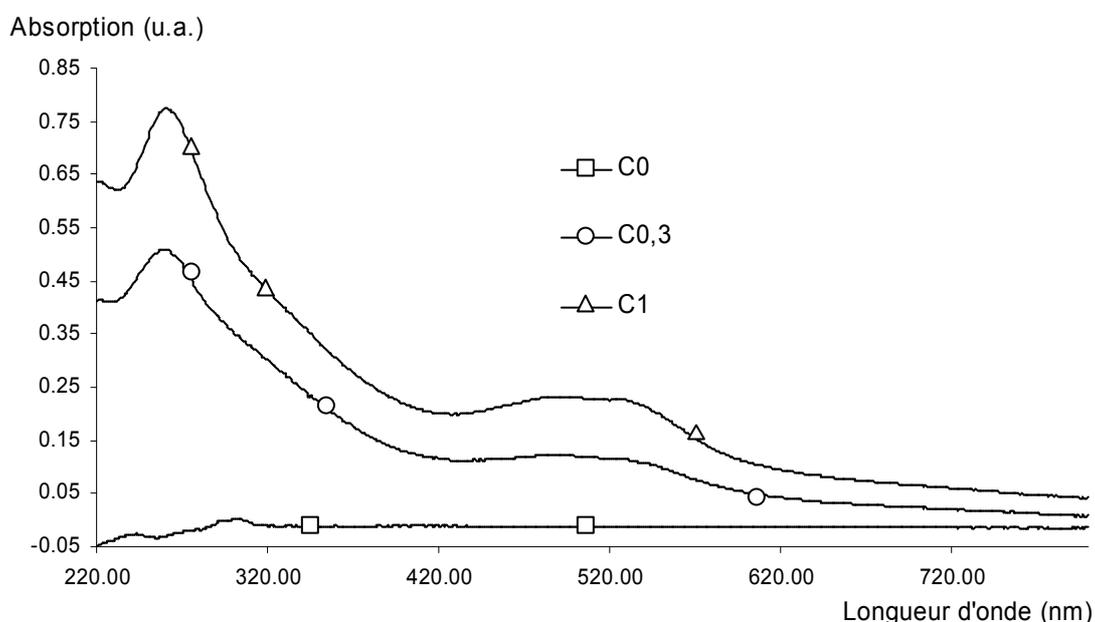
Dans le cas du mélange calciné « C0,5 », on constate sur la **figure III.7** une bande d'émission supplémentaire centrée sur 820 nm. Cette bande n'est pas présente pour l'alumine pure, bien qu'il soit difficile de l'affirmer étant donné que le signal émis est très faible. En effet, le bruit de fond dû au rayonnement du four pourrait masquer une bande de faible intensité. Le rayonnement du four se caractérise par deux bandes centrées sur 935 et 985 nm dont l'intensité augmente avec la température d'analyse.

La présence de manganèse dans la matrice d'alumine a donc une influence sur les pics B et C' de l'alumine situés à -40°C et à 45°C. Ils sont associés à deux centres pièges différents : B à un piège à trou (h<sup>+</sup>) tandis que C' est associé à un piège à électron (e<sup>-</sup>) [MOL00].

Les pics d'émission de TL (679 et/ou 695 nm) de l'alumine dopée par le manganèse sont situés dans le rouge. Nous avons réalisé un spectre d'absorption de nos mélanges calcinés, afin de déterminer si la coloration des échantillons était responsable de la perte de signal de TL lorsqu'on augmente la teneur en  $MnO_2$  dans nos mélanges.

### I.3.2 Effet de la coloration des échantillons :

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une sphère d'intégration de réflexion diffuse (voir Chapitre 1 : paragraphe II.6). Ce dispositif nous a permis de caractériser les mélanges calcinés. La **figure III.8** présente les spectres d'absorption de l'alumine pure et de deux mélanges après traitement thermique.



*Figure III.8. Spectres d'absorption comparés de l'alumine pure « C0 » et de l'alumine dopée par le manganèse : à 0,3 % massique « C0,3 » et à 1 % massique « C1 »*

Nous pouvons observer sur cette figure que les mélanges calcinés absorbent sur tout le spectre mesuré (entre 220 et 800 nm). Nous pouvons également constater la présence d'une bande d'absorption situés à 255 nm, ainsi qu'un épaulement vers 340 nm, et une large bande contenant deux pics centrés sur 485 et 535 nm.

La **figure III.9** montre l'évolution des bandes à 255 et à 485-535 nm en fonction de la teneur en  $MnO_2$  dans les mélanges. Les bandes se comportent de manière semblable. La

valeur maximum des pics en absorption augmente puis n'évolue plus entre 0,7 et 1 % massique de  $MnO_2$  ajouté. On semble donc atteindre un seuil en absorption pour 0,7 % massique de  $MnO_2$  dans nos mélanges.

En fait, c'est l'ensemble du spectre d'absorption mesuré (entre 220 et 800 nm) qui évolue de cette façon.

En résumé, plus la teneur en manganèse dans l'alumine est élevée et plus les mélanges calcinés absorbent les longueurs d'onde entre 620 et 720 nm, c'est à dire dans la zone du spectre où a lieu l'émission de TL.

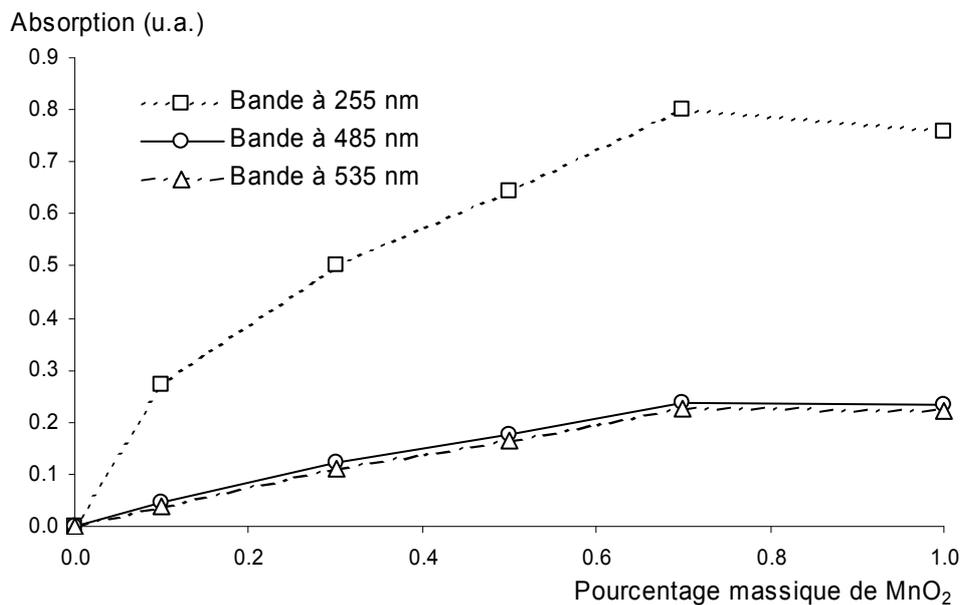


Figure III.9. Evolution de trois bandes d'absorption de l'alumine dopée par le manganèse en fonction de la teneur en  $MnO_2$  ajouté dans les mélanges

### I.3.3 Fluorescence (émission – excitation) :

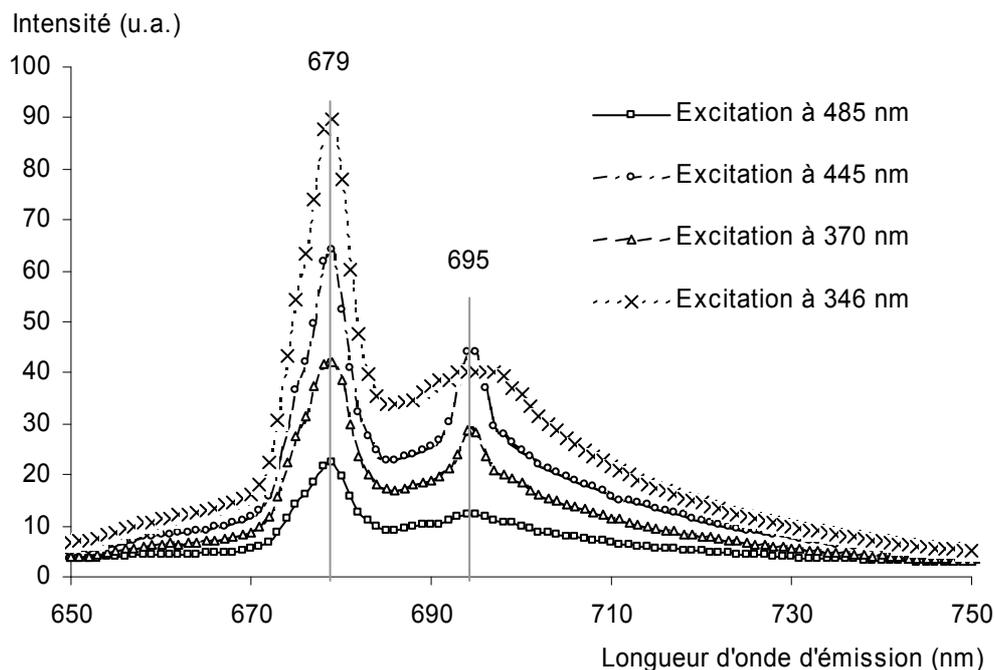
Afin de déterminer quels éléments sont responsables de l'émission de TL présentés par les alumines dopées par le manganèse, nous avons analysé nos mélanges en fluorescence.

Les spectres d'émission ont été réalisés à différentes longueurs d'onde d'excitation à travers des filtres sélectifs : excitation à 445 nm → filtre MTO 445 nm (voir Chapitre 1 : paragraphe II.7). Les fentes du monochromateur d'excitation sont réglées sur 2 et 1 mm d'ouverture (entrée – sortie). Le spectre est mesuré entre 550 et 800 nm. Les fentes du

monochromateur d'émission sont réglées sur 0,5 mm d'ouverture. La longueur d'onde est incrémentée avec un pas d'1 nm et un temps d'intégration de 3 s.

Les mélanges avant calcination ne présentent aucun signal de fluorescence. Nous nous sommes alors intéressés à l'analyse du mélange à 0,1 % massique de  $MnO_2$  après calcination (échantillon « C0,1 ») car c'est l'échantillon qui présente les intensités de TL les plus élevées.

Sur la **figure III.10** nous pouvons constater la présence de deux émissions situés aux mêmes longueurs d'onde qu'en TL : à 679 nm et 695 nm.



*Figure III.10. Spectres d'émission du mélange à 0,1 % massique de  $MnO_2$  après calcination « C0,1 » à différentes longueurs d'onde d'excitation*

Les intensités de ces deux raies évoluent de la même manière en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous avons tracé en partie les spectres d'excitation des deux raies en reportant sur la **figure III.11** les intensités maximales des raies en fonction des longueurs d'onde d'excitation appliquées.

On observe sur cette figure des spectres d'excitation similaires. Il faudrait cependant plus de points pour affirmer que les deux spectres sont identiques.

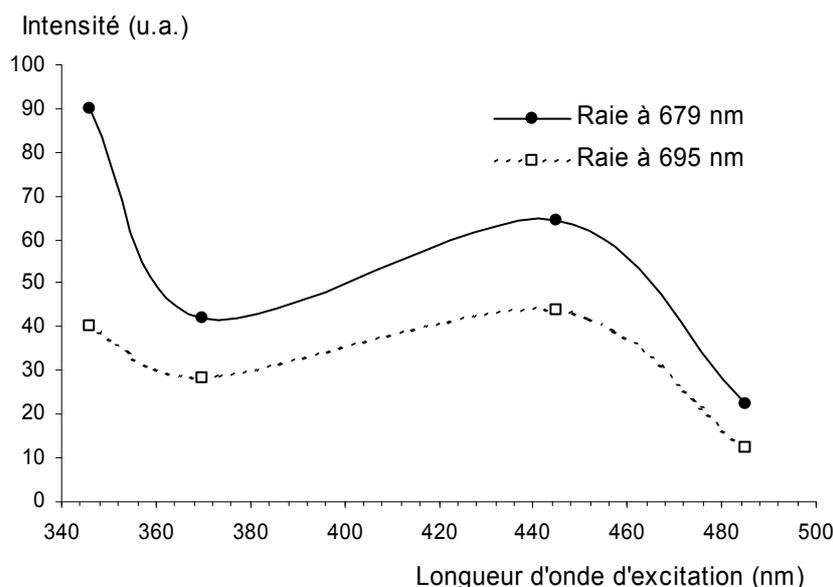


Figure III.11. Evolution des intensités maximales des raies à 679 nm et 695 nm en fonction de la longueur d'onde d'excitation

Gabor Molnar recense dans ses travaux [MOL00] les principaux centres d'absorption et d'émission connus dans l'alumine, dont on peut extraire le **tableau III.2** :

Centre	Absorption (nm)	Emission (nm)
$\text{Cr}_{\text{Al}}^{\text{x}} (\text{Cr}^{3+})$	180, 250, 400, 550	694
$\text{Mn}_{\text{Al}}^{\circ} (\text{Mn}^{4+})$	205, 250, 325, 480	675

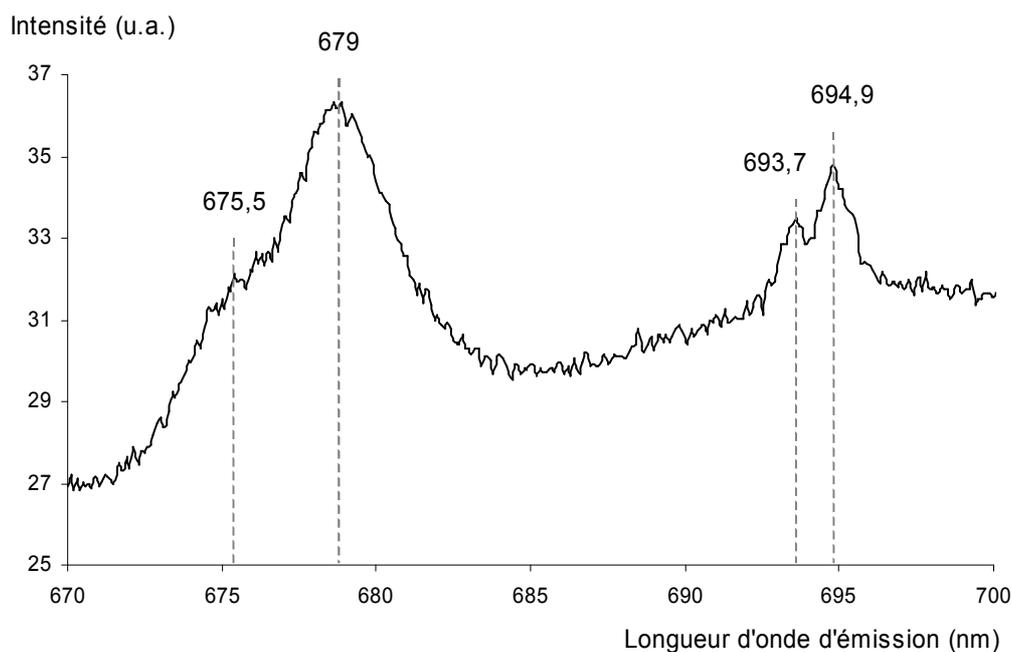
Tableau III.2. Longueurs d'onde d'émission et d'excitation des centre  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans l'alumine [MOL00]

Lorsqu'il est présent en même temps dans deux environnements différents, le chrome peut émettre à des longueurs d'onde très proche.

La raie à 679 nm peut donc s'expliquer soit par la présence de chrome dans une autre matrice que l'alumine, soit par la présence d'un ion  $\text{Mn}^{4+}$  en substitution de  $\text{Al}^{3+}$ . Aucune autre phase que le corindon n'est détectée par diffractométrie des rayons X pour une teneur en dopant inférieure à la limite de solubilité dans l'alumine (0,3 % massique de  $\text{MnO}_2$  ajouté). Or la raie à 679 nm est déjà présente pour l'échantillon « C0,1 ». Cependant il est probable que l'on soit sous la limite de détection de la DRX.

On ne peut donc pas trancher en faveur d'une hypothèse plus que d'une autre.

Nous avons procédé à une analyse plus précise de ces raies (voir **figure III.12**). Les fentes du monochromateur d'excitation sont alors réglées sur 0,5 mm d'ouverture (entrée – sortie). Le spectre est enregistré de 670 à 700 nm. Les fentes du monochromateur d'émission sont réglées sur 0,1 mm d'ouverture. La longueur d'onde est incrémentée avec un pas de 0,1 nm et un temps d'intégration de 10 s.



*Figure III.12. Spectre d'émission du mélange à 0,1 % massique de  $MnO_2$  après calcination « C0,1 » (mesure réalisée avec 10 s de comptage tous les 0,1 nm)*

Le chrome trivalent est connu comme centre de recombinaison dans l'alumine. Il émet un doublet intense constitué de deux raies à 692,2 nm et 693,6 nm, plus des émissions satellites [PAP97]. On peut constater sur la **figure III.12** la présence de ce doublet, dans notre cas décalé à plus haute longueur d'onde : 693,7 et 694,9 nm. Nous pouvons remarquer dans un premier temps que l'écart entre les deux raies du doublet est le même dans notre analyse que dans la littérature (respectivement 1,2 et 1,4 nm). Nous sommes donc bien en présence de l'émission du chrome trivalent présent en tant qu'impureté dans l'alumine.

On observe également sur la **figure III.12** que la raie centrée sur 679 nm présente un épaulement à 675,5 nm. Or l'émission du centre  $Mn^{4+}$  dans l'alumine est située à 675 nm.

Nous pouvons alors émettre une hypothèse supplémentaire sur le centre responsable de l'émission du doublet à 675,5-679 nm : la raie à 679 nm pouvant être liée au centre  $\text{Cr}^{3+}$  dans une matrice différente de l'alumine, et la raie à 675,5 nm pouvant être due au centre  $\text{Mn}^{4+}$  en substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ .

Nous avons réalisé le même type d'analyse pour des échantillons avec différentes teneurs en dopant. Nous observons pour toutes les concentrations les deux raies situées à 679 et 695 nm. Et les mêmes conclusions peuvent être faites concernant le comportement de ces raies en fonction de la longueur d'onde d'excitation, que dans le cas du mélange à 0,1 % massique de  $\text{MnO}_2$ . Cependant, nous avons pu constater une inversion dans le rapport des intensités de ces raies (voir **figure III.12**). L'intensité de la raie à 695 nm diminue moins vite avec la teneur en dopant que la raie à 679 nm.

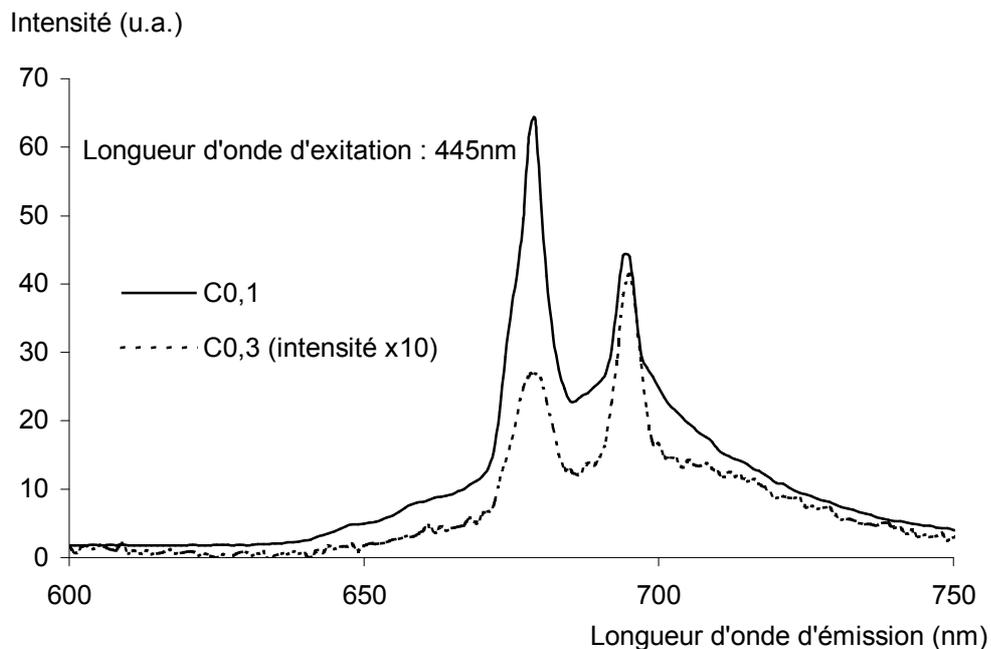


Figure III.13. Spectre d'émission pour différentes concentrations en dopant dans l'alumine

## I.4 Conclusions :

Nous avons montré l'influence du dopage par le manganèse sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ . En particulier sur les pics B et C' observés en TL basse température, puisque

l'intensité de ces pics augmente en présence du dopant du fait de la présence d'une émission supplémentaire à 679 nm.

Le coefficient d'absorption des mélanges calcinés augmente avec la concentration en manganèse dans le réseau, perturbant l'analyse en TL puisque cette absorption se situe en particulier dans la zone du spectre où a lieu l'émission de TL.

Le chrome trivalent  $\text{Cr}^{3+}$  est associé à l'émission observée pour tous les pics de TL à 695 nm (en fait un doublet à 693,5 et 694,8 nm). Le chrome est un centre de recombinaison connu dans l'alumine, et différents mécanismes de TL ont été proposés [MOL00, SUM84] :

- $\text{Cr}^{2+} + \text{h}^+ \rightarrow (\text{Cr}^{3+})^* \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{h}\nu$  (695 nm)
- $\text{Cr}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow (\text{Cr}^{3+})^* \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{h}\nu$  (695 nm)
- $\text{Cr}^{3+} + \text{Ti}^{3+} + \text{h}^+ \rightarrow (\text{Ti}^{4+})^* + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + (\text{Cr}^{3+})^* \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Cr}^{3+} + \text{h}\nu$  (695 nm)

$(\text{Cr}^{3+})^*$  désigne un ion  $\text{Cr}^{3+}$  à l'état excité. La relaxation s'accompagne d'une émission lumineuse mesurée en TL.

Ces différents mécanismes peuvent intervenir selon que le piège responsable de la TL est un piège à trou ou à électron.

Rappelons que deux types de centres interviennent dans les mécanismes de TL. A chaque pic est associé un centre de piégeage et un ou plusieurs centres de recombinaison. Les trois principaux centres de recombinaison dans l'alumine sont : F,  $\text{F}^+$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . Les centres F sont des lacunes d'oxygène ayant piégé deux électrons. Ils se caractérisent par une bande d'émission centrée sur 415 nm [LEE79]. Les centres  $\text{F}^+$  sont des lacunes d'oxygène ayant piégé un électron. Leur émission se situe vers 335 nm [EVA78].

Les trois émissions (335, 415 et 695 nm) peuvent être présentes dans tous les pics de TL de l'alumine. Leur rendement optique dépendant de la température, les pics à basse température sont essentiellement dus à l'émission des centres F et  $\text{F}^+$  alors que les pics à plus haute température sont liés au  $\text{Cr}^{3+}$  [EVA78].

Dans le cas du pic B (situé à  $-40^\circ\text{C}$ ), Kortov et al. [KOR85] proposent un mécanisme de TL faisant intervenir les centres de recombinaison F et  $\text{F}^+$ . Or dans nos analyses, nous n'observons pas l'émission des centres F et  $\text{F}^+$ . Ceci s'explique peut-être par un transfert d'énergie entre les centres F et  $\text{Cr}^{3+}$ . Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'alumine dopée par le chrome par Daviller [DAV90].

L'intensité de l'émission du chrome à 695 nm diminue moins vite avec la teneur en manganèse que l'émission à 679 nm (inversion dans le rapport des intensités des raies constatée sur la **figure III.12**). Ceci peut s'expliquer par un transfert d'énergie entre les

centres F et  $\text{Cr}^{3+}$ . Pour cela il faut que la concentration en centres F augmente avec la teneur en dopant.

L'analyse thermogravimétrique révèle que  $\text{MnO}_2$  est rapidement réduit lorsqu'on le chauffe : d'abord en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  vers  $620^\circ\text{C}$ , puis en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vers  $1000^\circ\text{C}$  (voir **Figure III.14**). En fait, toutes les études réalisées sur le frittage de l'alumine dopée par le manganèse ne tiennent compte que des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  [ERK95a, ERK95b, ABD97].

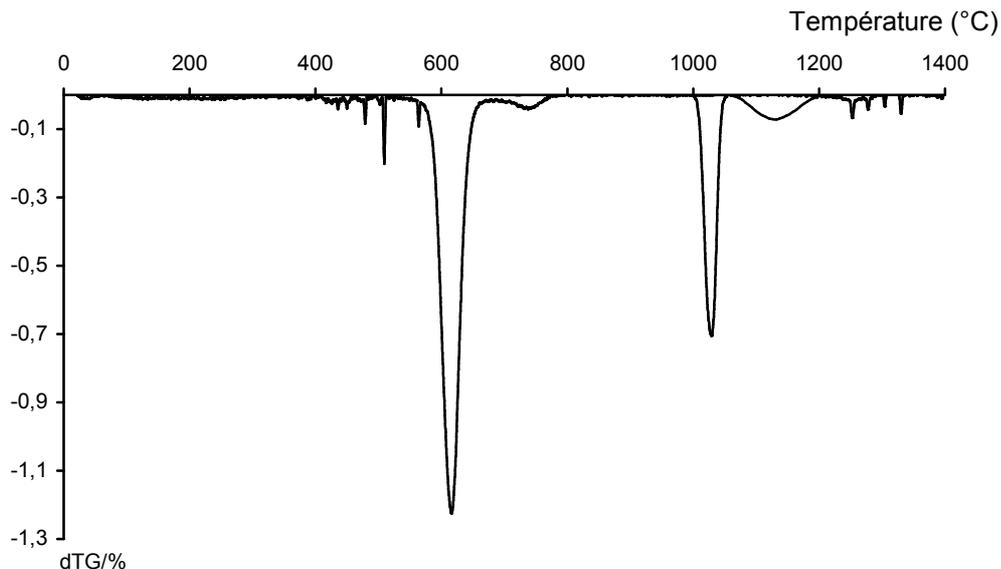


Figure III.14. *Analyse thermogravimétrique de  $\text{MnO}_2$*

Si l'on considère les études menées sur la luminescence de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  dans l'alumine, l'insertion de cet ion dans la matrice n'est en fait possible que s'il y a compensation de charge avec un ion bivalent, généralement  $\text{Mg}^{2+}$  (déjà présent comme impureté dans l'alumine) [GES62, TIP70].

Donc dans nos échantillons, la concentration en ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  est beaucoup plus importante qu'en ions  $\text{Mn}^{4+}$ . Or l'insertion de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est compensée par la création de lacune d'oxygène dans l'alumine. La concentration en centre F augmente donc avec la teneur en  $\text{MnO}_2$  ajouté dans les mélanges.

L'émission à  $679\text{ nm}$  n'a pu être attribuée avec certitude. Cette émission se compose en fait de deux raies à  $675,5$  et  $679\text{ nm}$ . Ces raies peuvent être liées soit :

- au centre  $\text{Mn}^{4+}$  ; même si ce centre n'est pas connu comme responsable d'un doublet, on peut imaginer l'émission de centres  $\text{Mn}^{4+}$  et de centres  $\text{Mn}^{4+}$  perturbés par la

présence d'un autre défaut voisin (ce phénomène est connu dans le cas d'un dopage par le titane [MOL00])

- au centre  $\text{Cr}^{3+}$  présent dans un environnement autre que l'alumine ; pour vérifier cette hypothèse il pourrait être envisagé d'étudier la TL du dioxyde de manganèse dopé par le chrome.
- aux deux centres :  $\text{Mn}^{4+}$  étant associé à l'émission à 675,5 nm et  $\text{Cr}^{3+}$  (dans une matrice différente de l'alumine) étant alors responsable de l'émission à 679 nm.

## II Influence sur la réactivité :

Nous allons présenter dans cette partie l'influence du dopage par le manganèse sur la réactivité de l'alumine- $\alpha$ , dans le cas des mélanges étudiés en TL.

### II.1 Caractéristiques morphologiques :

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de ce dopant sur la morphologie des poudres obtenues.

#### II.1.1 Mesure d'aire spécifique :

La **figure III.15** présente l'évolution des aires spécifiques en fonction du pourcentage massique de  $\text{MnO}_2$  dans les mélanges calcinés à 1400°C sous oxygène (mélanges « Cx »).

Les aires spécifiques évoluent très peu avec la teneur en dopant (entre 0,92 et 1,25  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ceci s'explique par le fait que les mélanges sont réalisés à partir d'alumine- $\alpha$ .

En effet, il est connu que le dopage tend à augmenter l'aire spécifique de l'alumine [DAU89, FER02], puis à la stabiliser à partir d'une certaine teneur en dopant [FER02], mais ceci n'est vrai que pour les dopages réalisés à partir d'alumine- $\gamma$ . La présence de dopant a une influence sur la température de transformation de l'alumine- $\gamma$  en alumine- $\alpha$  (augmentation de cette température) [BAD76]. C'est donc la présence en concentration plus importante d'alumine- $\gamma$  (dont l'aire spécifique est très grande) dans la poudre qui influe sur l'aire spécifique de l'alumine dopée.

Notre alumine- $\gamma$  est calcinée à 1400°C pendant 3 h pour obtenir l'alumine- $\alpha$  utilisée pour les mélanges. La phase corindon est la seule présente dans notre alumine- $\alpha$ .

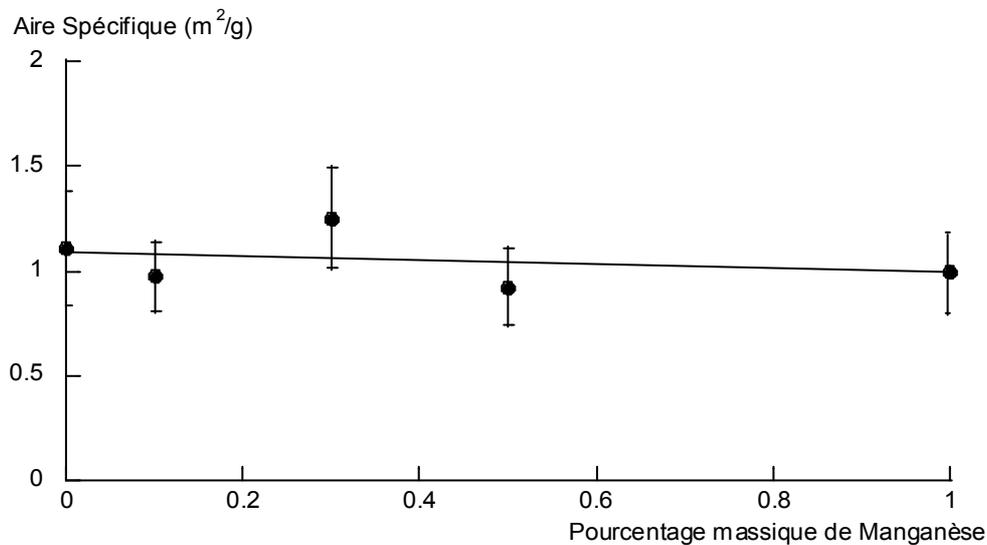


Figure III.15. Evolution des aires spécifiques des mélanges calcinés « Cx » en fonction de la teneur en MnO<sub>2</sub> ajouté.

## II.1.2 Analyse des compacts avant frittage :

Des compacts ont été réalisés à partir de nos mélanges selon les conditions opératoires précisées dans le chapitre 1 : paragraphe II.8.1. La poudre est placée dans une matrice cylindrique et la pression uniaxiale maximale appliquée est de 300 MPa. Les densités à vert et finales sont exprimées en pourcentage de la densité théorique de l'alumine (%D<sub>théorique</sub>).

### II.1.2.1 Effet du dopant sur la densité à vert :

La **figure III.16** présente l'évolution de la densité à vert des compacts, en fonction de la teneur en manganèse dans les mélanges avant et après calcination.

On peut remarquer que la densité à vert des mélanges avant calcination ne varie que très peu (entre 53,9 et 54,5 %D<sub>théorique</sub>).

Dans le cas des mélanges après calcination, la densité à vert augmente progressivement avec la teneur en dopant pour se stabiliser (autour de 57 %D<sub>théorique</sub>) à partir de 0,3 % massique de MnO<sub>2</sub> ajouté.

Ceci ne peut s'expliquer par une différence d'aire spécifique et donc de taille de grains, puisque nous avons vu qu'elle ne varie pas en présence de dopant.

L'explication se trouve probablement dans l'état d'agglomération des poudres.

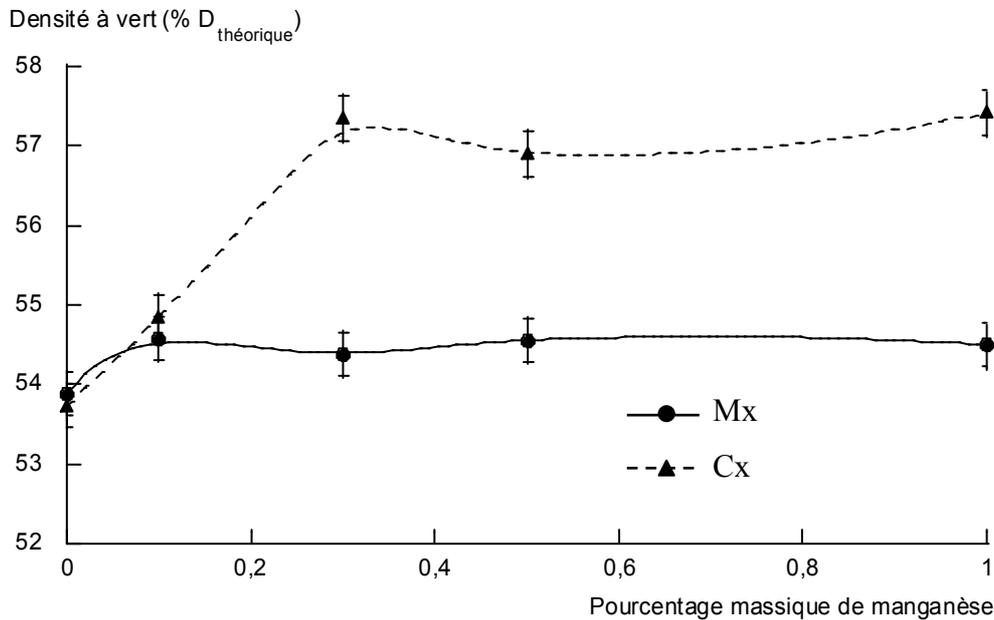


Figure III.16. Evolution des densités à vert en fonction du pourcentage massique de  $MnO_2$  pour les mélanges avant « Mx » et après calcination « Cx »

### II.1.2.2 Effet du dopant sur la taille des pores :

La **figure III.17** montre l'évolution de la répartition en taille de pore dans les compacts après traitement thermique pour différentes teneurs en dopant.

L'alumine non dopée présente deux pics centrés sur 0,25 et 0,48  $\mu\text{m}$ .

En présence de manganèse la taille des pores augmente : on constate la présence de deux pics à 0,29  $\mu\text{m}$  et à 0,80  $\mu\text{m}$ .

Ces deux tailles de grains peuvent représenter des pores inter-granulaire et des pores inter-agglomérats, ou deux types de pores inter-agglomérats.

Cette hypothèse est accréditée par la granulométrie et les photos de microscopie électronique de la poudre d'alumine- $\alpha$  présentées au chapitre 2, paragraphe III.1.

On a donc un état d'agglomération différent des poudres en présence ou non de manganèse.

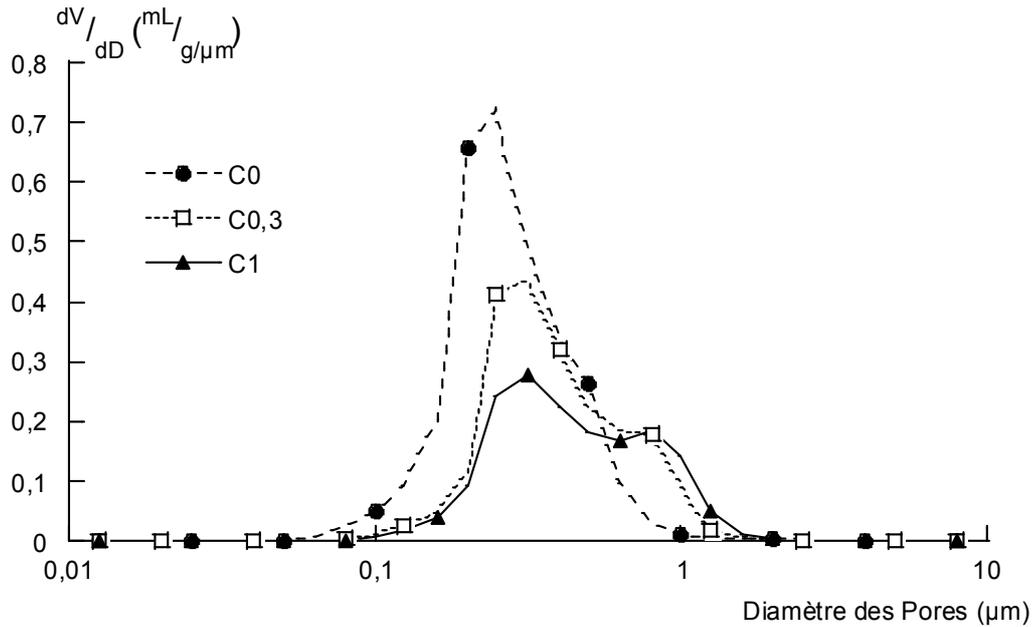


Figure III.17. Résultats de porosimétrie mercure pour différents mélanges après calcination montrant la dérivée du volume d'intrusion en fonction du diamètre des pores.

## II.2 Analyse dilatométrique :

Les compacts ont ensuite été frittés à 1700°C sous balayage d'oxygène dans un dilatomètre (voir Chapitre 1 : paragraphe II.8.2) afin d'étudier l'effet du dopant sur les courbes de frittage de l'alumine.

### II.2.1 Influence du dopant :

La **figure III.18** représente le comportement en frittage de mélanges sans dopant ou avec 0,5 % massique de MnO<sub>2</sub>, avant et après calcination.

Si on compare les courbes dérivées des deux échantillons n'ayant pas subi le traitement thermique et des deux l'ayant subi, on constate les mêmes différences. La présence de manganèse entraîne un début de frittage à plus basse température. La température du maximum de vitesse de retrait est faiblement diminuée (respectivement de 1560°C à 1540°C et de 1595°C à 1570°C) en présence de dopant. On peut aussi remarquer la présence d'un deuxième pic de vitesse de frittage sur les courbes des échantillons dopés. Ce phénomène a été interprété de différentes manières : soit par l'état d'agglomération des poudres [DYN82,

HAL84], soit par la présence d'une seconde phase à l'état liquide lors du frittage [BAE93, LOU99].

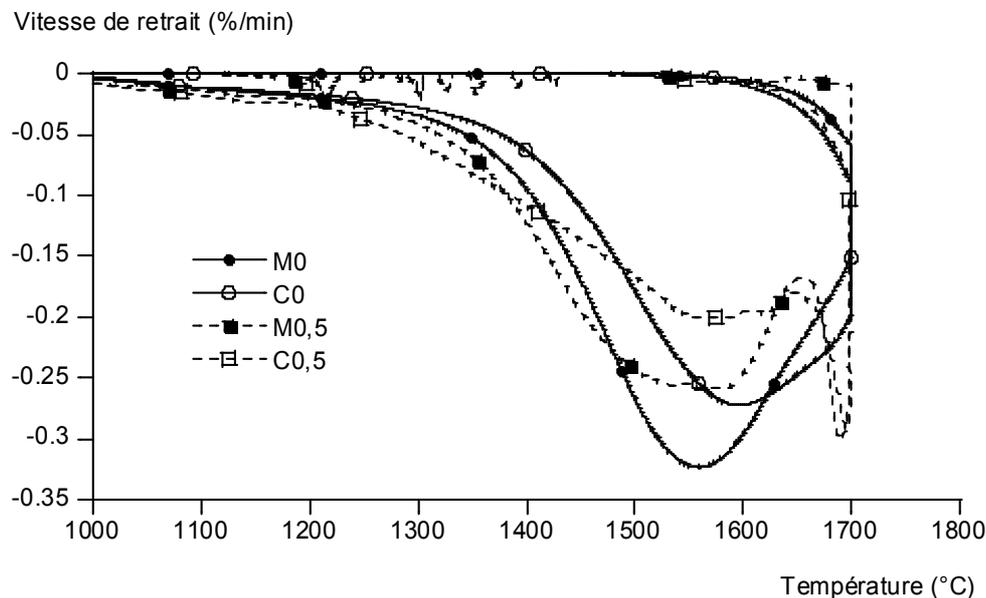


Figure III.18. Courbes dérivées de dilatométrie de l'alumine non dopée et d'un mélange à 0,5 % massique de  $MnO_2$ , les mélanges étant étudiés avant « Mx » et après calcination « Cx »

La **figure III.19** présente l'évolution des courbes dérivées des mélanges non calcinés en fonction de la teneur en  $MnO_2$  (l'évolution est identique dans le cas des mélanges après traitement thermique).

On peut voir sur ces courbes que l'intensité du second pic à  $1690^\circ C$  augmente avec la teneur en dopant jusqu'à 0,5 % massique de  $MnO_2$  ajouté. Dans le même temps la température correspondant au maximum de vitesse de retrait reste identique (environ  $1540^\circ C$ ), et la vitesse de frittage varie assez peu avant  $1650^\circ C$  (début du second pic).

Le mélange réalisé avec 1 % massique de  $MnO_2$  se comporte différemment, puisque le maximum de vitesse de retrait se situe à plus basse température ( $1470^\circ C$ ), le pic à  $1690^\circ C$  a disparu et un épaulement est observable à  $1620^\circ C$ .

L'écart entre les deux pics étant resté le même on peut penser que le deuxième pic n'est pas lié à la présence d'une phase liquide à une température donnée. Cependant la présence de manganèse dans l'alumine conduit à la formation d'une phase secondaire :  $MnAl_2O_4$  apparaissant pour une teneur en dopant supérieure à 0,3 % massique [ERK95a].

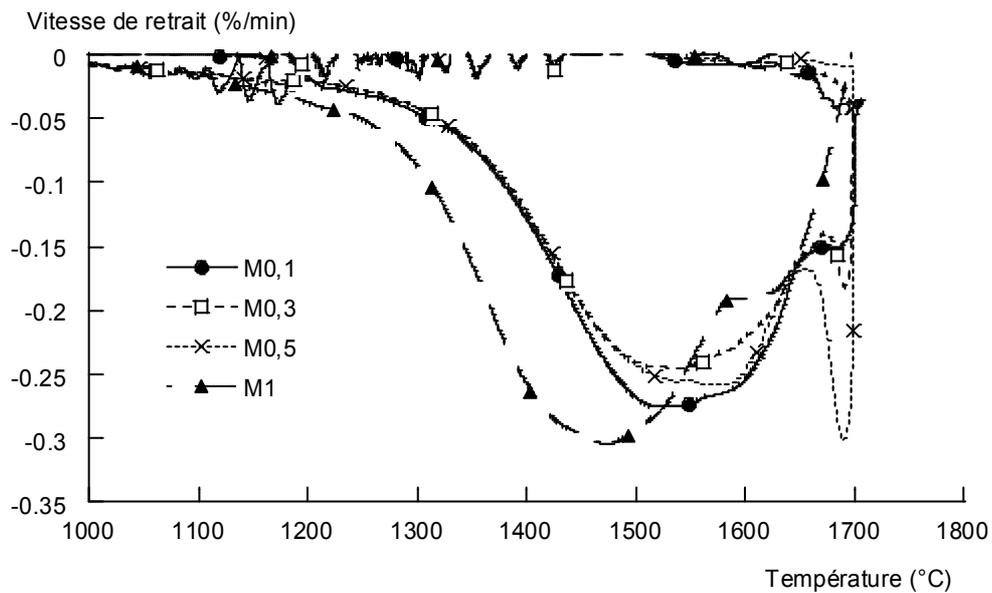


Figure III.19. Courbes dérivées de dilatométrie de mélanges à x % massique de  $MnO_2$ , avant calcination «  $Mx$  »

Le diagramme binaire du système  $MnO - Al_2O_3$  (voir **Figure III.20**) montre que suivant la concentration en  $MnAl_2O_4$  une phase liquide peut apparaître à différentes températures. Cela peut expliquer le fait que la température du maximum de vitesse de retrait du deuxième pic de dilatométrie varie avec la teneur en dopant.

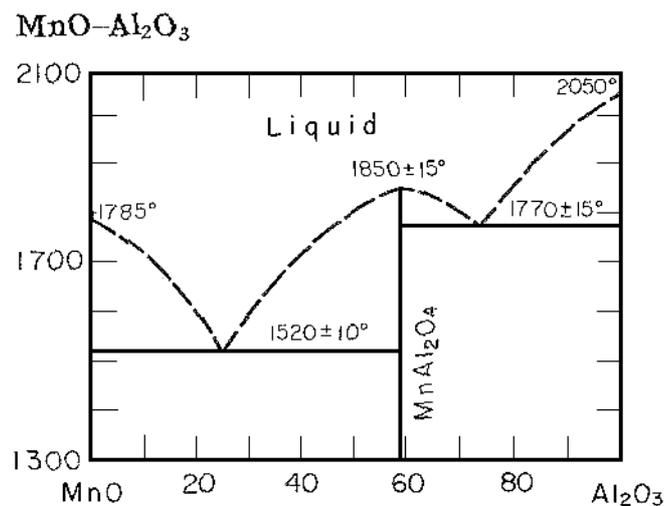


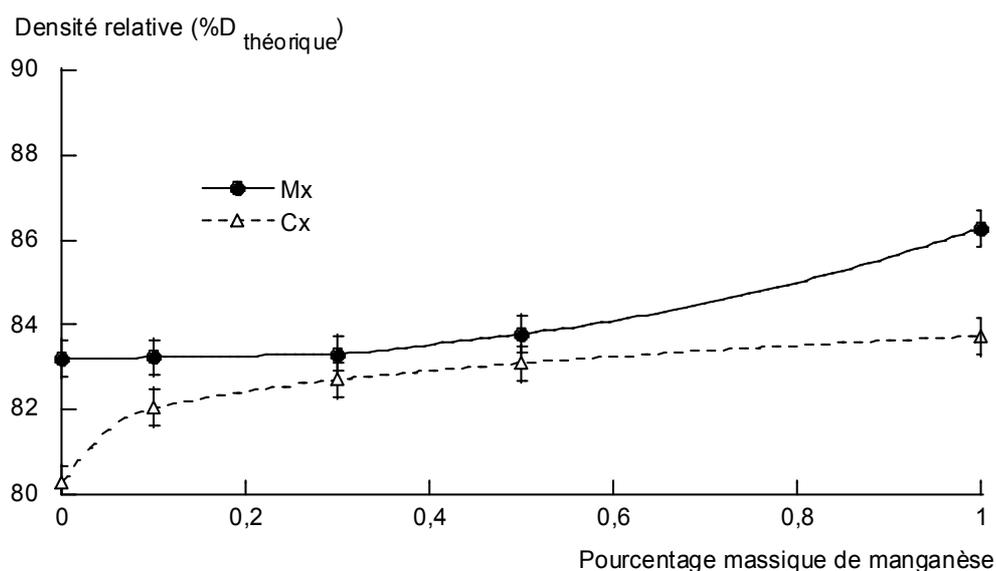
Figure III.20. Diagramme de phase du système  $MnO - Al_2O_3$  [LEV69]

L'évolution des densités finales des compacts frittés en fonction de la teneur en dopant pour les mélanges avant et après calcination est présentée sur la **figure III.21**.

Après traitement thermique (échantillons « Cx »), la densité finale augmente brutalement pour une addition de 0,1 % massique de MnO<sub>2</sub> (de 80,2 à 82,0 %D<sub>théorique</sub>), puis elle augmente linéairement mais avec une pente faible jusqu'à 1 % massique.

Les échantillons n'ayant pas subi de calcination (« Mx ») ont une densité finale qui évolue différemment en fonction de la teneur en dopant. La densité augmente peu jusqu'à une addition de 0,5 % massique de MnO<sub>2</sub> (de 83,2 à 83,8 %D<sub>théorique</sub>). La densité finale du mélange contenant 1 % massique est par contre nettement supérieure (86,3 %D<sub>théorique</sub>).

La présence de manganèse permet donc une meilleure densification de l'alumine- $\alpha$ , en partie grâce à la présence du pic de vitesse observé à 1680°C sur les courbes dérivées de dilatométrie (voir **figures III.18** et **III.19**).



*Figure III.21. Evolution des densités finales en fonction du pourcentage massique de dopant pour les mélanges avant « Mx » et après calcination « Cx »*

## II.2.2 Discussion sur le pic à 1680°C :

Les études réalisées sur l'influence de l'addition d'oxyde de manganèse sur la densification de l'alumine, présentent ce dopant comme un promoteur de la croissance des grains. Il permet aussi une meilleure densification. Il est présenté comme augmentant la

vitesse de frittage jusqu'à une teneur en dopant de 0,3 % massique, puis diminuant cette vitesse pour des teneurs supérieures [KES68, KOS90, RAB83]. Cet effet est présumé dû à la présence de la phase secondaire.

Dans notre cas la vitesse de frittage diminue faiblement en présence de dopant et augmente pour une addition de 1 % massique de  $\text{MnO}_2$ . Il semblerait donc que l'on soit en présence de la phase secondaire même pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité théorique. Cela pourrait expliquer la présence du pic (ou épaulement) à plus haute température.

Revenons sur les deux hypothèses avancées précédemment.

### II.2.2.1 L'état d'agglomération des poudres :

Des études ont été menées sur l'influence de l'état d'agglomération de la poudre sur le frittage de l'alumine- $\alpha$  [DYN82, HAL84]. Lors de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ , le phénomène de « coarsening » peut intervenir. On a alors agglomération de la poudre. Or si les agglomérats frittent normalement, la densification est gênée entre eux. On observe alors une microstructure hétérogène après frittage [DYN84].

Nous avons réalisé un essai en dilatométrie en stoppant le frittage d'un échantillon d'alumine pure et de mélange contenant 0,5 % massique de  $\text{MnO}_2$ , à 1600°C (avant l'apparition du deuxième pic de frittage). On peut voir sur la **figure III.22** que la surface des échantillons frittés est très hétérogène dans le cas de l'alumine pure.

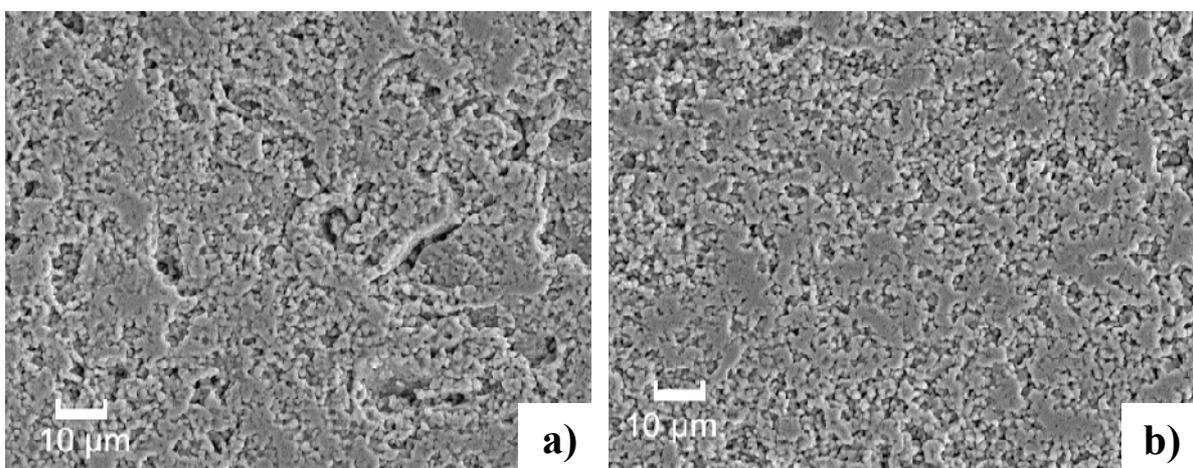
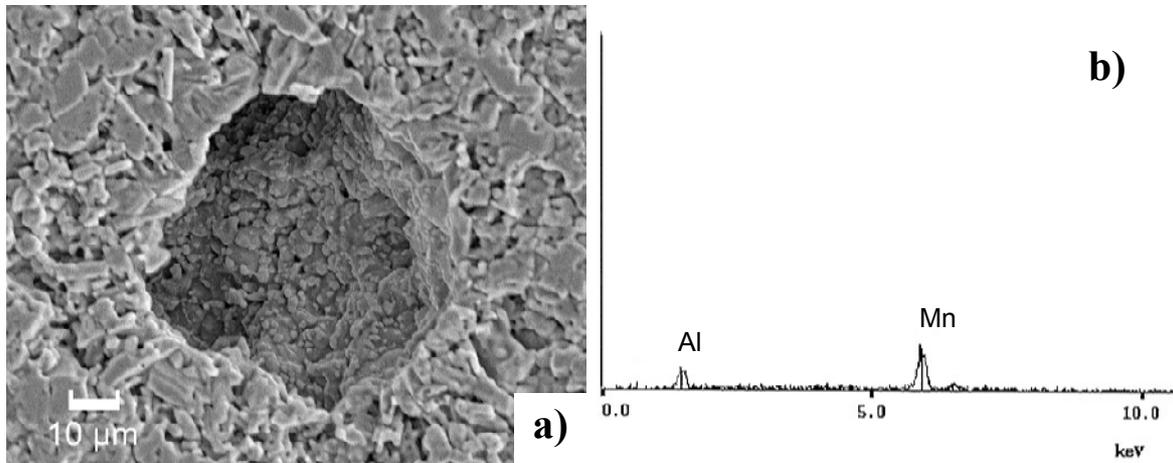


Figure III.22. Photos MEB (grossissement :  $\times 1000$ ) d'échantillons frittés à 1600°C : a) alumine pure, b) mélange 0,5

Par contre on peut voir, parsemés à la surface de l'alumine dopée, des trous d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre (voir **Figure III.23**).



*Figure III.23. a) Photos MEB (grossissement :  $\times 1000$ ) du « mélange 0,5 » frittés à 1600°C ; b) spectre élémentaire (EDS) correspondant au trou de la photo a)*

Une analyse élémentaire (EDS : energy dispersion spectrometry) de l'échantillon dopé révèle la présence de l'élément Mn au niveau de ces trous (voir **Figure III.23**). Cet élément n'est pas présent ailleurs sur la surface étudiée.

On est alors en présence soit d'oxyde de manganèse en excès (localement), soit de la phase secondaire  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , ou encore d'un mélange des deux, voir même de l'eutectique (voir **Figure III.20**).

### *II.2.2.2 Influence de la phase secondaire :*

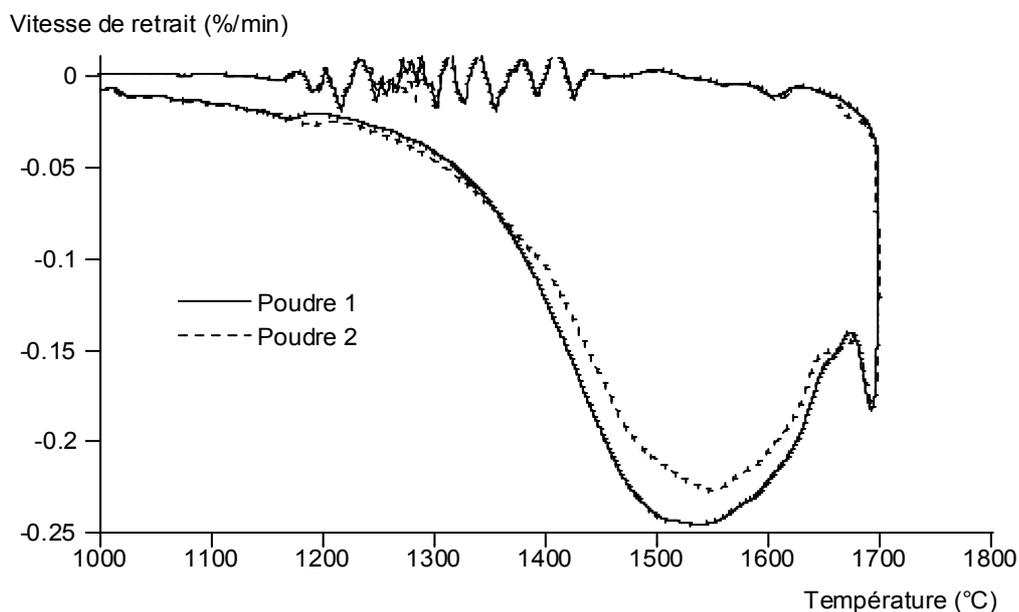
Dans l'alumine, les impuretés ou phases étrangères peuvent ségréger aux joints de grains. Ce phénomène peut se définir comme la variation locale de la composition en espèce chimique dans le réseau.

Il est en général admis que la croissance des grains lors du frittage draine le soluté aux joints de grains. Cette zone devient alors plus riche en impuretés ou en espèce dopante [BAE93, BAI91]. Le phénomène de ségrégation peut intervenir donc lors du frittage de l'alumine dopée [LOU99] et si une phase secondaire est présente, on peut avoir frittage en présence d'une phase liquide. C'est dans ce cas que l'on peut observer un pic de vitesse supplémentaire sur la courbe dérivée de dilatométrie de l'alumine.

Erkalfa et al. [ERK95a] ont montré lors d'une étude sur l'effet du manganèse sur la microstructure de l'alumine, l'existence de la phase secondaire aux joints de grain. Ils ont supposé sans le montrer que cette phase était liquide à la température de frittage du fait de l'existence d'un eutectique sur le diagramme de phase du système  $MnO - Al_2O_3$ . Ils ont constaté que cette phase était riche en éléments Mn et Ca (le calcium étant une impureté de l'alumine).

Ces auteurs ne détecte la phase secondaire que pour des concentrations en dopant supérieures ou égales à 0,5 % massique de  $MnO_2$  ajouté, et pour une température de frittage supérieure ou égale à 1550°C.

Dans notre cas le pic de vitesse de retrait supplémentaire observé sur les courbes dérivées de dilatométrie de l'alumine dopée, apparaît pour toutes les concentrations en dopant. Ceci peut s'expliquer par une hétérogénéité locale dans nos mélanges. En effet, même si notre méthode de préparation des mélanges donne des résultats reproductibles (voir **Figure III.24**), la concentration locale en  $MnO_2$  (à l'interface entre le grain de  $MnO_2$  et ses voisins d' $Al_2O_3$ ) est supérieure à la concentration globale dans le mélange.



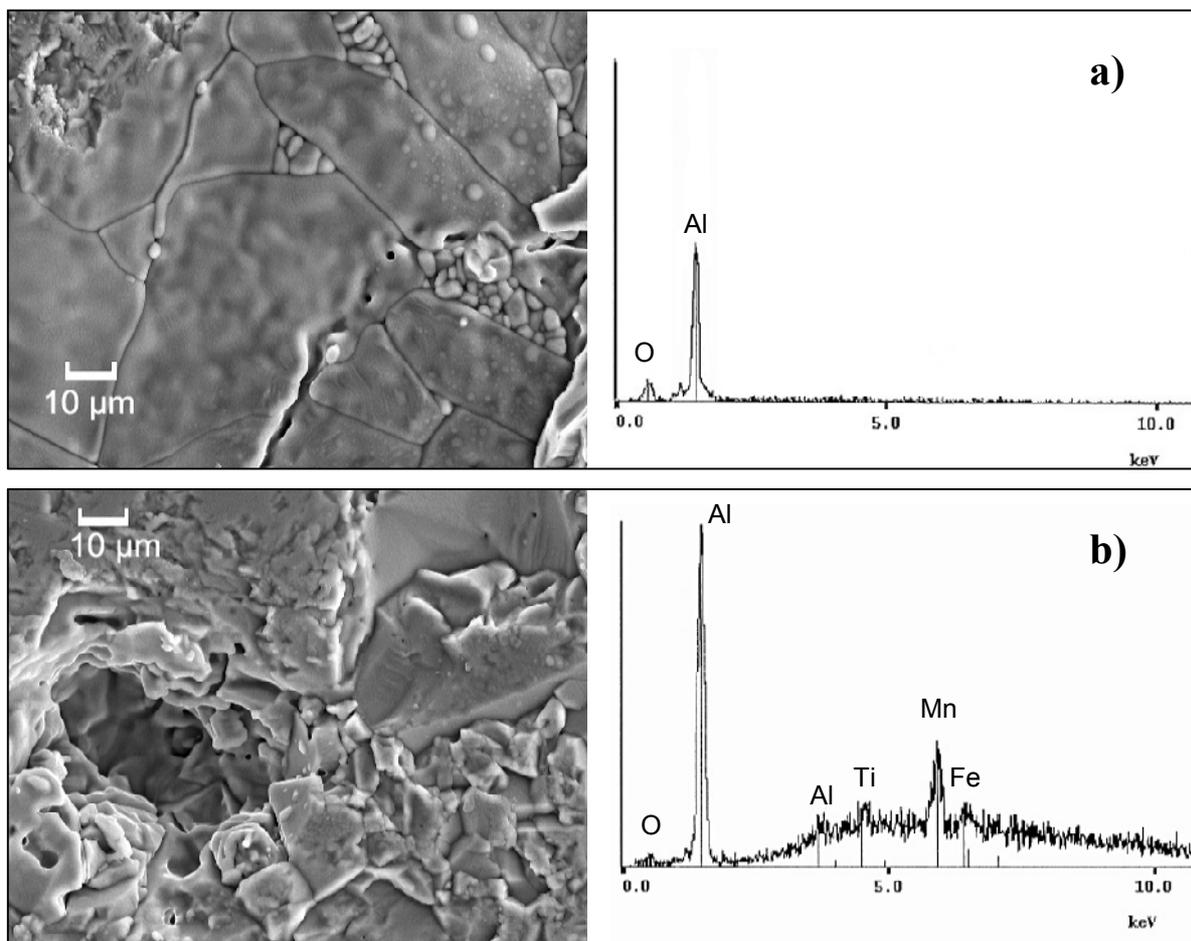
*Figure III.24. Courbes dérivées de dilatométrie de deux poudres de mélange à 0,3 % massique de  $MnO_2$  (densités finales respectives : 83,30 et 83,24 %  $D_{théorique}$ )*

Afin de vérifier cette hétérogénéité locale, nous avons réalisé un dopage par imprégnation de notre alumine- $\gamma$  commerciale (voir Chapitre 1 : paragraphe II.1.2.2),

l'imprégnation donnant des poudres très homogènes. Un autre dopage a été réalisé par voie humide à partir de cette même alumine- $\gamma$ . Le sel utilisé pour l'imprégnation est un chlorure de manganèse ( $\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ ), et le solvant est l'éthanol. Ces dopages ont été élaborés pour avoir une concentration en manganèse identique (sous la limite de solubilité du manganèse).

Pour obtenir une meilleure densité finale après frittage, nous avons calciné ces poudres à  $1300^\circ\text{C}$  lors de l'étape de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  de l'alumine. Les poudres ainsi obtenues ont subi une étape de liantage – déliantage (voir Chapitre 1 : paragraphe II.8.1). Puis les compacts ont été frittés à  $1700^\circ\text{C}$  dans les mêmes conditions que précédemment. Pour une observation au MEB les échantillons ont subi, après polissage, une attaque thermique à  $100^\circ\text{C}$  sous la température de frittage pendant une heure.

La **figure III.25** présente les photos de microscopie électronique ainsi que les analyses élémentaires (EDS) correspondantes.



*Figure III.25. a) photo MEB de l'alumine dopée par imprégnation et spectre élémentaire EDS de sa surface ; b) photo MEB de l'alumine dopée par voie humide et spectre élémentaire EDS correspondant au trou observable sur la photo*

On constate que l'échantillon réalisé par imprégnation ne présente pas d'hétérogénéité de surface (**Figure III.25-a**). L'analyse élémentaire réalisée sur cet échantillon ne révèle la présence, sur la surface étudiée, que des éléments Oxygène et Aluminium (**Figure III.25-a**).

Le fritté réalisé par voie humide, quant à lui, présente les mêmes hétérogénéités (trous) en surface, que les mélanges étudiés en premier lieu (**Figure III.25-b**). L'analyse élémentaire de ces trous (**Figure III.25-b**) révèle la présence des éléments Manganèse, Titane, Fer et Calcium en plus de l'Oxygène et de l'Aluminium.

Ces résultats montrent l'hétérogénéité locale des échantillons préparés par voie humide. Ce qui explique la possibilité de présence de la phase secondaire pour toutes les concentrations en  $MnO_2$ . De plus cela montre la ségrégation non seulement du dopant, mais aussi des impuretés lors du frittage de l'alumine en présence de manganèse.

### *II.3 Conclusions :*

Le manganèse a une influence bénéfique sur la densification de l'alumine. En partie grâce à la présence d'une phase liquide lors du frittage. Il est connu que l'alumine dopée par le manganèse possède une phase secondaire pour une concentration en dopant supérieure à sa limite de solubilité :  $MnAl_2O_4$  [ERK95a]. L'effet de la présence de cette phase est probablement lié à l'existence de l'eutectique à 1520°C présent sur le diagramme de phase du système  $MnO - MnAl_2O_4$  (voir **Figure III.20**).

Nous avons montré que la méthode de préparation par mélange d'oxydes implique une hétérogénéité locale autour des gros grains de  $MnO_2$ , ce qui conduit localement à un dépassement de la limite de solubilité du manganèse dans l'alumine. La phase secondaire est donc présente dans nos échantillons frittés pour toutes les concentrations en dopant étudiées.

Cela se traduit par un frittage lors duquel il y a précipitation d'une nouvelle phase aux joints de grain et aux joints triples (probablement l'eutectique), mise en évidence par un pic de frittage supplémentaire sur les courbes dérivées de dilatométrie.

Le frittage de l'alumine dopée par le manganèse conduit à un phénomène de ségrégation aux joints de grain. Il a été observé la présence de zones riches en manganèse et en calcium aux joints de grain [ERK95a]. Nous avons pu observer au niveau de trous en surface des échantillons que le soluté qui est drainé lors de la croissance des grains contient non seulement l'espèce dopante, mais aussi les impuretés de l'alumine (**Ca**, mais aussi **Ti** et **Fe**).

### III Bibliographie :

- [ABD97] H. Abdizadeh,  
*Elaboration et caractérisation des composites duplex « Composites laminaires tri-couches à base d'alumine »*  
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, n° d'ordre 97ISAL0076, (1997)
- [BAD76] P.A.Badkar, J.E. Bailey  
*The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina*  
J. Mat. Sci., (1976), 11, 1794-1806
- [BAE93] S.I. Bae, S. Baik  
*Sintering and grain growth of ultrapure alumina*  
J. Mat. Science, (1993), 28, 4197-4204
- [BAI91] S. Baik, J.H. Moon  
*Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina*  
J. Am. Ceram. Soc., 74 [4] 819-822 (1991)
- [DAU89] Thèse de M. Dautzat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre CD 28 (1989).
- [DAV90] Thèse de D. Daviller, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 43 CD (1990).
- [DYN82] F.W. Dynys, J.W. Halloran  
*Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina*  
J. Am. Ceram. Soc., 65 [9] 442-448 (1982)
- [DYN84] F.W. Dynys, J.W. Halloran  
*Influence of Aggregates on Sintering*  
J. Am. Ceram. Soc., 67 [9] 596-601 (1984)
- [ERK95a] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification and Microstructural Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Manganese Oxide Addition*  
J. European Ceram. Soc, Vol. 15, 165-171 (1995)
- [ERK95b] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification of Alumina at 1250°C with MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> additives*  
Ceramics International, Vol. 21, 345-348 (1995)
- [EVA78] B.D. Evans, M. Stapelbroek,  
*Optical properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
Phys. Rev. B, 18[12], pages 7089-7098 (1978)
- [FER02] F. Ferey, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n° d'ordre 262 CD, 2002.
- [GES62] S. Geschwind, P. Kislink, M.P. Klein, J.P. Remeika et D.L. Wood,  
*Sharp line fluorescence, electron paramagnetic resonance and thermoluminescence of Mn<sup>4+</sup> in α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
Phys. Rev., 126 [5], pages 1684-1686 (1962)
- [HAL84] J.W. Halloran,  
*Agglomerates and agglomeration in ceramics processing*  
"Ultrastructure Processing of Ceramic, Glass and Composites", ed. By L.L. Hench et D.R. Ulrich, Wiley, New York (1984)

- [KES54] J. R. Keski & I. B. Cutler,  
*Effect of manganese oxide on sintering of alumina*  
J. Amer. Ceram. Soc., vol 37, 653-654, (1954)
- [KES68] J.R. Keski, I.B. Cutler,  
*Initial sintering of  $Mn_xO-Al_2O_3$*   
J. Amer. Ceram. Soc., vol 51, 440-444, (1968)
- [KOR85] V.S. Kortov, T.S. Bessenova, M.S. Akselrod, I.I. Milman,  
*Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg*  
Phys. Stat. Sol., (a)87, pages 629-639 (1985)
- [KOS90] E. Kostic, S.J. Kiss, S. Boskovic,  
*Sintering and microstructure development in the  $Al_2O_3-MnO-TiO_2$  system*  
Pow. Met. Int., vol. 22, pages 29-30 (1990)
- [LAP91] D. Lapraz, P. Iaconi, D. Daviller, B. Guilhot,  
*Thermostimulated luminescence and fluorescence of  $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$  samples (ruby)*  
Phys. Stat. Solidi (a), 126, pages 501-531 (1991)
- [LEE79] K.H. Lee, J.H.Jr. Crawford,  
*Luminescence of the F center in sapphire*  
Phys. Rev. B., 19 [6], 3217-3221 (1979)
- [LEV69] Levin, Robbins, McMurdie  
*Phase diagrams for ceramics, 1969 supplement*  
(1969)
- [LOU99] M.K. Lougjani, R. Cortés  
*Study of Local Structure Around Zirconium Ions in Grain Boundaries of Polycrystalline  $\alpha$ -alumina by X-ray Absorption Spectroscopy and Chemical Analysis of thin Foils.*  
J. Eu. Ceram. Soc., 19 (1999) 2659-2666
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (2000)
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 172 CD (1997).
- [RAB83] T. Rabe, P. Nobst, B. Moser,  
*Phasenbestand und sinterverhalten von Mn-Ti-dotierter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-keramik in abhängigkeit von der sinteratmosphäre*  
Silikattechnik, vol. 34, pages 49-52 (1983)
- [SUM84] G.P. Summers  
*Thermoluminescence in single crystal  $\alpha-Al_2O_3$*   
Radioprotection Dosimetry, vol.8[1/2], pages 69-80 (1984)
- [TIP70] H.H. Tippins,  
*Charge transfer spectra of metal ions in corundum*  
Phys. Rev. B, 1[1], pages 126-135 (1970)

# **CHAPITRE 4 :**

## **Dopage par le titane**



Ce chapitre traite de l'influence du titane sur la réactivité de l'alumine.

De nombreux travaux concernant l'effet des dopants sur les défauts ponctuels de l'alumine ont été réalisés [KRO84, WAN80].

Il est généralement admis dans la littérature que l'ion Ti qui se substitue à  $\text{Al}^{3+}$  dans la matrice d'alumine peut se présenter sous deux formes différentes suivant l'atmosphère de préparation et de frittage [KEE63] : il est trivalent sous atmosphère réductrice ou neutre, et est tétravalent sous atmosphère oxydante.

Dans l'alumine, l'équilibre de mise en solution du titane tétravalent peut alors s'écrire :



On a alors création de lacunes d'aluminium. Lors de cette substitution il peut aussi se former des ions oxygène en position interstitielle ( $\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime}$ ), mais la probabilité est faible.

L'ajout d'oxyde de titane est généralement connu comme favorisant la densification de l'alumine [KEE63, ROY68]. Par contre tous les auteurs ne sont pas d'accord sur l'effet du dopant sur le grossissement des grains : certains parlent de promotion de la croissance des grains en présence de titane [CAH56, ERK95b, KEE63, SMO54], d'autres parlent d'inhibition du grossissement [MIS96, TSA91].

Le titane est présent dans l'alumine en tant qu'impureté. Il est considéré comme un centre accepteur d'électrons sous sa forme trivalente  $\text{Ti}^{3+}$  (piège à trou), et comme donneur d'électrons sous sa forme tétravalente  $\text{Ti}^{4+}$  (piège à électron) [WON95a]. Le titane intervient aussi dans l'alumine comme centre de recombinaison en luminescence [MOL01].

Dans un premier temps nous parlerons de l'effet du titane sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ . Nous examinerons ensuite l'influence de ce dopant sur la réactivité de l'alumine frittée.

## **I Influence sur les propriétés optiques :**

Le dopage de l'alumine  $\alpha$  par le titane a été préparé par mélange d'oxydes (voir chapitre 1 : paragraphe II.1.1). Une partie des mélanges ainsi obtenus étant calcinée à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène (voir chapitre 1 : figure I.9). Les mélanges ont été réalisés à partir d'alumine- $\alpha$  obtenue par calcination à 1400°C pendant 3 h sous balayage d' $\text{O}_2$  de l'alumine  $\gamma$  commerciale).

La limite de solubilité du titane dans l'alumine varie en fonction de la taille des grains de  $\text{TiO}_2$  (plus les grains sont fins et plus la limite est haute). Elle est atteinte pour une concentration comprise entre 0,25 et 0,5 % massique d'ajout de  $\text{TiO}_2$  [ROY68]. Nous avons réalisé les dopages à 0,3 %, 0,5 %, 1 %, 2%, 3% et 5 % massique de  $\text{TiO}_2$ .

Par la suite, nous désignerons ces poudres :

- « **M0** » : pour l'alumine non dopée,
- « **Mx** » : pour le mélange non calciné réalisé avec x % massique de  $\text{TiO}_2$ ,
- « **C0** » : pour l'alumine non dopée calcinée à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène,
- « **Cx** » : pour le mélange à x % massique de  $\text{TiO}_2$ , calcinée à 1400°C pendant 3 h sous balayage d'oxygène,

## *I.1 Effet sur la thermoluminescence de l'alumine $\alpha$ :*

### **I.1.1 Résultats de thermoluminescence basse température :**

#### *I.1.1.1 Thermoluminescence après excitation UV :*

Les expériences de TL basse température après excitation UV (253,7 nm durant 1 min) ont été réalisées à St Etienne (voir [chapitre 1 : paragraphe II.5.3](#)). Le filtre utilisé dans le cas du dopage par le zirconium pour atténuer la forte intensité de la thermoluminescence de la zircone, n'a pas été employé dans le cas du dopage par le titane.

Les mélanges étudiés ont été caractérisés avant et après calcination en TL basse température après une excitation UV (253,7 nm).

Comme nous l'avons vu précédemment, l'alumine- $\alpha$  utilisée dans nos mélanges ne présente pas de pic de TL basse température après une excitation UV. Le dioxyde de titane pur ne présente aucun signal de TL non plus.

Par contre, dans le cas des mélanges alumine - dioxyde de titane, après traitement thermique à 1400°C sous  $\text{O}_2$ , nous observons sur les thermogrammes la présence de six pics situés à -165, -45, 0, 25, 50 et 145°C. Ces pics sont connus dans l'alumine et sont nommés respectivement A, B, B', C'', C' et D (voir **Figure IV.1** et voir [chapitre 3 : tableau III.1](#)).

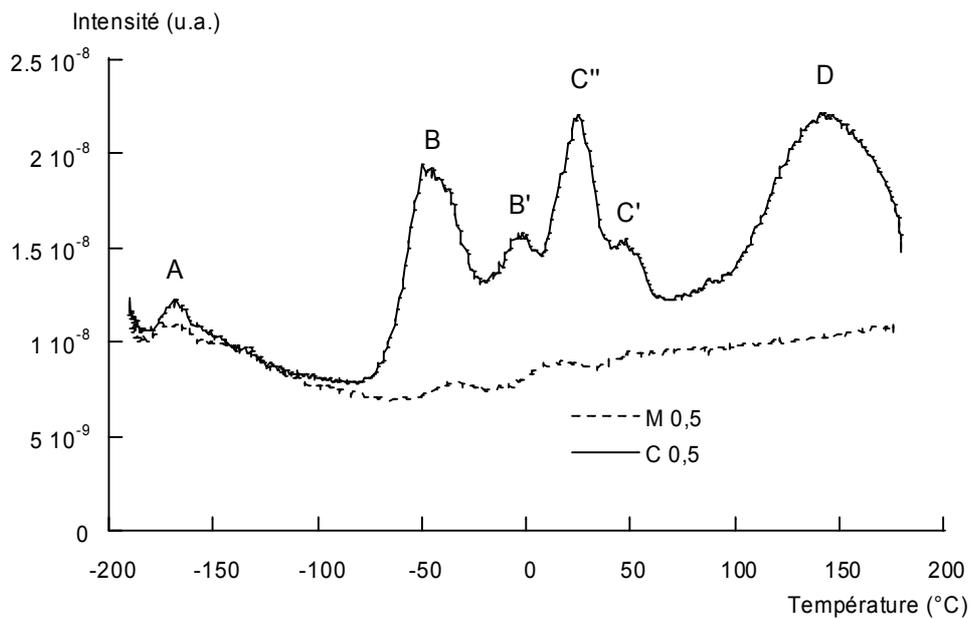


Figure IV.1. TL après excitation UV d'un mélange d' $Al_2O_3$ - $\alpha$  et de  $TiO_2$  : mélange pur « M0,5 », et mélange calciné à  $1400^\circ C$  sous  $O_2$  « C0,5 »

La **figure IV.2** montre l'effet d'irradiations successives d'un même échantillon de mélange calciné « C1 ». On peut constater sur cette figure la non reproductibilité des thermogrammes.

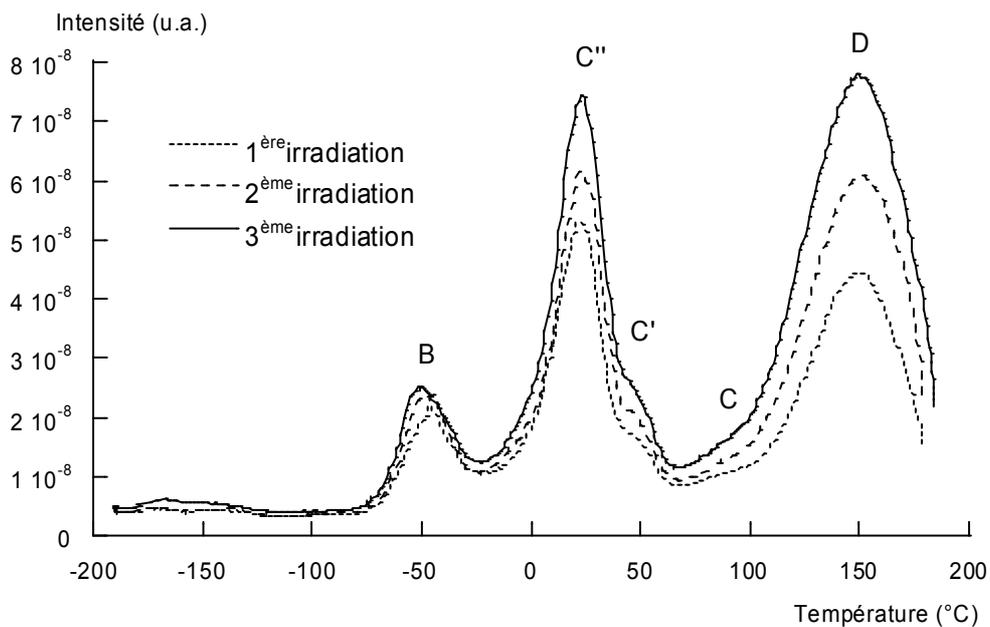


Figure IV.2. TL après excitation UV d'un mélange calciné :  $Al_2O_3$ - $\alpha$  et 1 % massique de  $TiO_2$  « C1 », les irradiations sont réalisées successivement sur un même échantillon

Ce phénomène rend l'étude de l'évolution des pics de TL en fonction de la concentration en dopant très délicate. Cette instabilité pourrait s'expliquer par la présence d'un défaut piège correspondant à une émission de TL à  $T > 200^\circ\text{C}$  qui ne serait pas complètement vidé en fin d'analyse. Lors de l'irradiation suivante ce piège se vide venant ainsi contribuer au remplissage des pièges dont l'émission se situe à une température inférieure (par phototransfert).

Malgré cette instabilité des intensités des pics, nous pouvons comparer leurs intensités relatives les unes par rapport aux autres. Si nous comparons les **figures IV.1** et **IV.2**, nous observons sur la deuxième figure la disparition des pics A et B' dans le cas du mélange « C1 », et le pic C' n'apparaît plus que comme un épaulement. De plus, il semblerait que l'on commence à voir le pic C sous la forme d'un épaulement vers  $90^\circ\text{C}$ .

On peut constater dans le tableau III.1 (voir Chapitre 3) que les pics A, B' et C' sont favorisés par une atmosphère réductrice. Or notre atmosphère de calcination est oxydante. Il est probable que la présence de titane joue un rôle dans la TL de nos poudres.

#### *1.1.1.2 Thermoluminescence après irradiation X :*

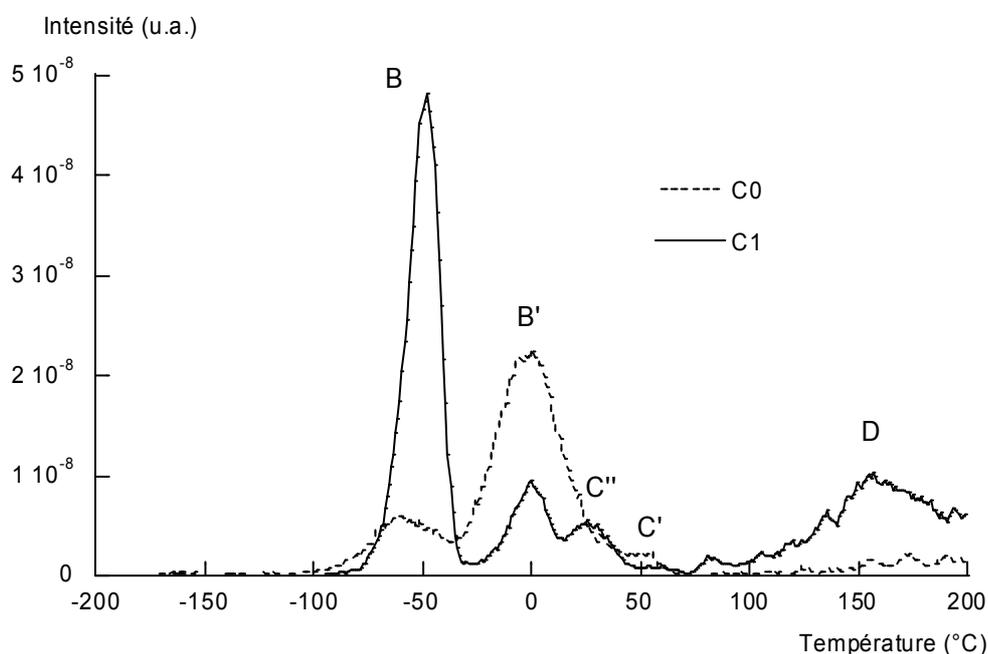
Les mélanges avant et après traitement thermique ont été caractérisées en TL basse température sous irradiation X (voir chapitre 1 : paragraphe II.5.3) au LPES (15 min d'irradiation à 45 kV et 2 mA).

Comme précédemment le dioxyde de titane pur ne présente pas de signal de TL. Le thermogramme de l'alumine- $\alpha$  pure présente trois pics de TL situés à  $-55$ ,  $0$  et  $50^\circ\text{C}$  correspondant respectivement aux pics B, B' et C'. La **figure IV.3** présente la courbe de TL de l'alumine pure calciné à  $1400^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  (échantillon « C0 ») : cette courbe est en fait identique dans le cas de l'alumine pure non traitée (excepté l'intensité du pic C' : légèrement supérieure).

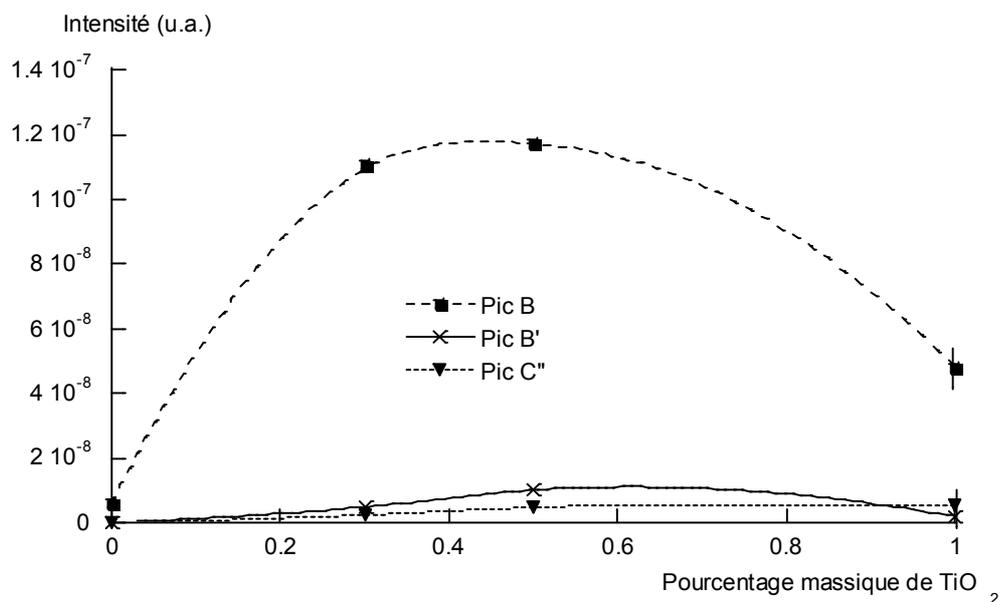
La **figure IV.3** présente également la courbe de TL d'un mélange après calcination : l'échantillon « C1 ». On retrouve sur cette courbe les pics B et B', par contre le pic C' disparaît et l'on voit apparaître le pic C'' vers  $25^\circ\text{C}$  ainsi que le pic D (très large pic à  $150^\circ\text{C}$ ).

Si l'on regarde l'évolution de ces pics en fonction de la teneur en dioxyde de titane dans les mélanges calcinés, on constate l'augmentation du pic D ( $150^\circ\text{C}$ ) ainsi que la disparition du pic C' ( $50^\circ\text{C}$ ) lequel est défavorisé par l'atmosphère oxydante de calcination. L'intensité du pic C'' augmente avec la teneur en titane. Quant aux pics B et B', leurs

intensités augmentent jusqu'à une concentration en dopant de 0,5 % massique, puis diminuent pour 1 % (voir **Figure IV.4**).



*Figure IV.3. TL après irradiation X de deux échantillons calcinés à 1400°C sous O<sub>2</sub> : d'alumine pure « C0 », et de mélange Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α + 1 % massique de TiO<sub>2</sub> « C1 »*



*Figure IV.4. Evolution des intensités des pics de TL (irradiation X) des mélanges calcinés à 1400°C sous O<sub>2</sub> en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>*

Le pic B' est lié à un centre piège à électron et est favorisé par une atmosphère de calcination réductrice. Le pic B est lié à un centre piège à trou : l'impureté  $Mg^{2+}$  [KOR85, PAP97]. Le pic C'' est lui aussi lié à un centre piège à trou et est favorisé par une atmosphère de calcination réductrice. Nos mélanges étant calcinés sous atmosphère oxydante, l'augmentation de l'intensité de ces pics s'explique probablement par le rôle joué par le titane dans la TL de l'alumine dopée.

L'atmosphère oxydante de calcination des mélanges favorise l'introduction de  $Ti^{4+}$  dans le réseau d'alumine. L'insertion de cet ion dans la matrice crée par compensation de charge des lacunes d'aluminium.

La diminution de l'intensité des pics B et B' au-delà de 0,5 % massique de  $TiO_2$  ajouté peut s'expliquer soit par le phénomène d'extinction par concentration (voir [chapitre 3 : paragraphe I.1](#)), soit par la présence d'une phase secondaire qui ne serait pas thermoluminescente.

Certains auteurs ont montré qu'au-delà de 0,5 % massique de  $TiO_2$  il y a formation de la phase  $Al_2TiO_5$  [MIS96, TAR98]. Taruta et al. ont pu mettre en évidence la réaction entre  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$ , pour donner  $Al_2TiO_5$  entre 1350 et 1400°C [TAR98].

## **I.1.2 Thermoluminescence après irradiation à température ambiante :**

Pour compléter notre étude de TL, nous avons réalisé des analyses après une irradiation à température ambiante sous UV ou RX.

Les expériences de TL après excitation UV (1 min d'excitation à 253,7 nm) ou après irradiation X (10 min sous une source à 45 kV et 10 mA) à température ambiante ont été réalisées à St Etienne (voir [chapitre 1 : paragraphe II.5.3](#)).

Le dioxyde de titane n'émet pas en TL à température ambiante ni après excitation UV, ni après irradiation X. Le thermogramme de l'alumine- $\alpha$  pure ne présente de pics de TL qu'après une irradiation X : on retrouve sur ce thermogramme les pics D' et E' (respectivement à 200 et 370°C) connus dans l'alumine (voir **Tableau IV.1**).

Dans le cas de l'analyse des mélanges calcinés (échantillons « Cx »), après une excitation UV, nous constatons sur les thermogrammes la présence d'un double pic situé à 80 et 135°C. Ce double pic n'est observé que pour des concentrations en dopant inférieures ou égales à 0,5 % massique de  $TiO_2$  (voir **Figure IV-5**).

Pics	C''	C'	C	D	D'	E	E'	F
Température (°C)	20	50	90	~145	~190	280	330-370	480
Nature	$h^+$	$e^-$	$h^+$	$h^+$	$e^-$	$h^+$	$h^+$	$h^+$
Piège	?	?	?	$V_{Al}'$	$(V_{Al}-V_O) ?$	$V_{Al}''$	$Cr^{4+}$	?
Atmosphère	ox	red	ox	ox	red	red	?	red

Tableau IV.1. Température des pics et défauts ponctuels impliqués dans la TL après irradiation à température ambiante de l'alumine  $\alpha$  [MOL00], avec :

$e^-/h^+$  : piège à électron / piège à trou

ox/red : atmosphère oxydante / réductrice, favorisant l'apparition du pic

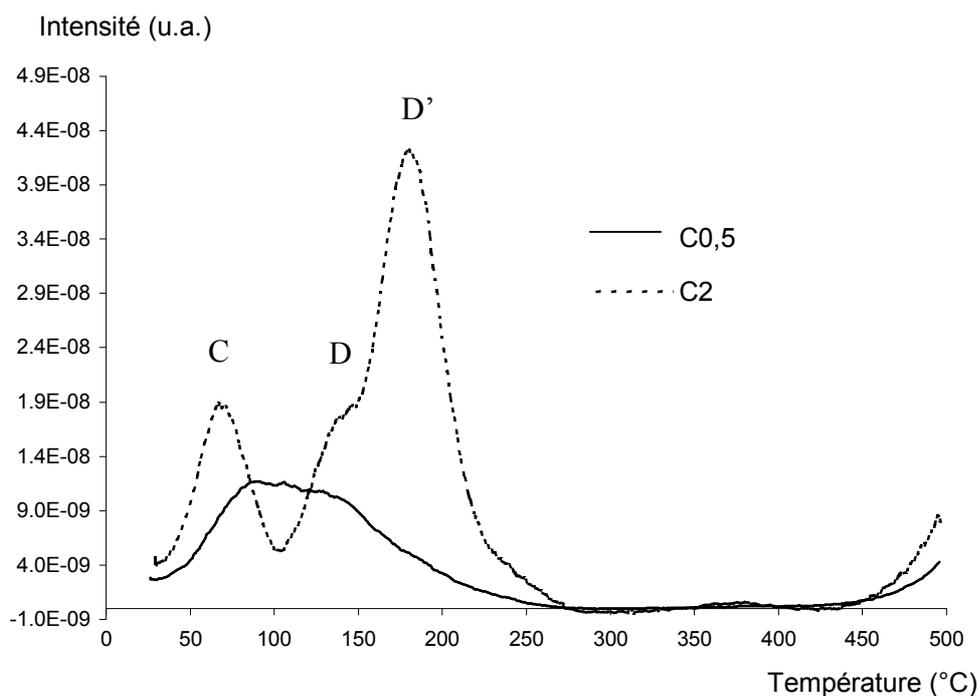
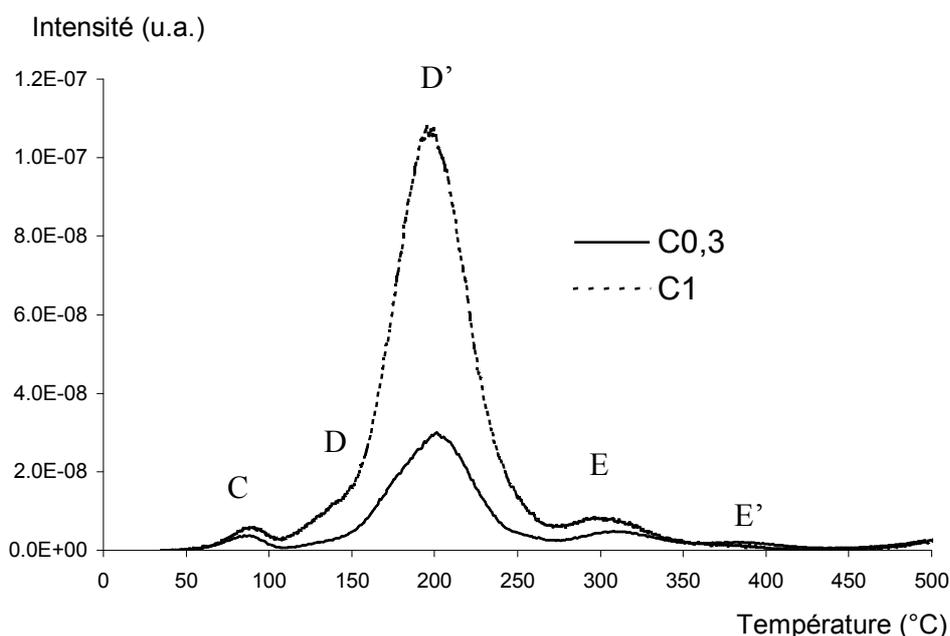


Figure IV.5. TL après excitation UV de deux échantillons calcinés à 1400°C sous O<sub>2</sub> : un mélange à 0,5 % massique de TiO<sub>2</sub> « C0,5 », et un mélange à 2 % massique de TiO<sub>2</sub> « C2 »

Pour des concentrations supérieures, on observe trois pics situés à 75, 135 et 185°C (voir **Figure IV.5**). Ces pics sont nommés : C, D et D' (voir **Tableau IV.1**). Nous pensons que les pics situés à 75 et 80 °C sont un seul pic qui se décale (le pic C).

Ces résultats sont confirmés en TL après irradiation X à température ambiante (voir **Figure IV.6**). On retrouve sur les thermogrammes de tous les mélanges calcinés, les pics C, D et D' et l'on voit apparaître un pic supplémentaire, qui n'est autre que le pic E (310°C) connu dans l'alumine.

Les pics C et D sont favorisés par une atmosphère oxydante de calcination des poudres, alors que le pic D' est plutôt connu pour être favorisé par une atmosphère réductrice, tout comme le pic E (voir **Tableau IV.1**).



*Figure IV.6. TL après irradiation X de deux échantillons calcinés à 1400°C sous O<sub>2</sub> : un mélange à 0,3 % massique de TiO<sub>2</sub> « C0,3 », et un mélange à 1 % massique de TiO<sub>2</sub> « C1 »*

En comparant les évolutions des pics de TL après irradiation à température ambiante, des mélanges calcinés, on constate qu'elles sont similaires dans le cas d'une excitation sous UV et d'une irradiation X.

La **figure IV.7** présente les évolutions des pics C et D' en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>. Les évolutions de l'intensité des pics D et E en fonction de la teneur en dopant sont identiques à celles présentées sur la **figure IV.7**. L'intensité des pics de TL varie de la même façon pour tous les pics : l'intensité émise augmente avec le pourcentage de TiO<sub>2</sub> puis diminue au delà d'une teneur comprise entre 2 et 3 % massique de TiO<sub>2</sub>.

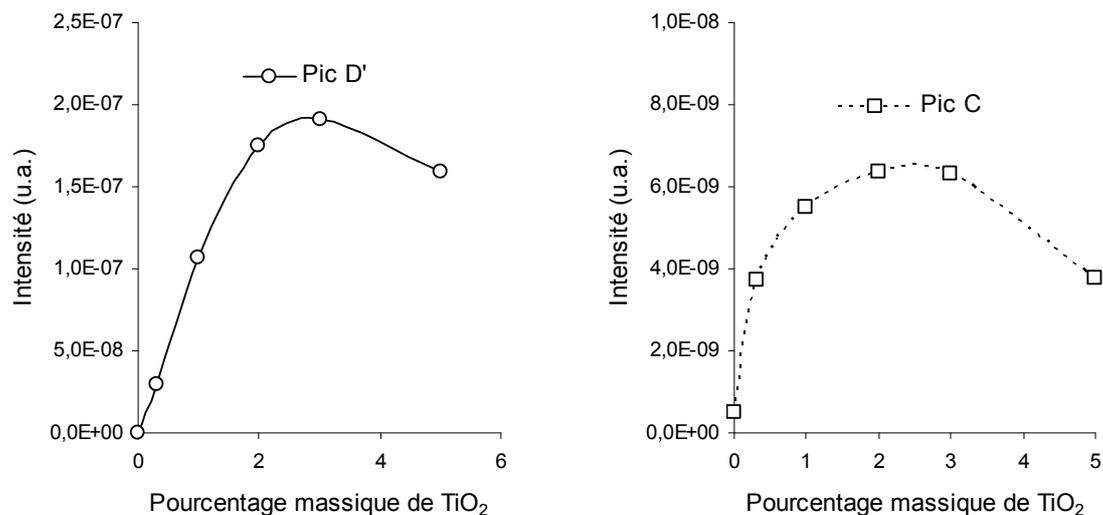


Figure IV.7. Evolution des intensités des pics C et D' en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> dans les mélanges traités thermiquement à 1400°C sous O<sub>2</sub> (TL après irradiation X)

Cette évolution peut s'expliquer par l'introduction de Ti<sup>4+</sup> dans la matrice d'alumine. Comme indiqué en début de chapitre, l'équation décrivant l'équilibre de mise en solution du Ti<sup>4+</sup> dans l'alumine implique la création de lacune d'aluminium par compensation de charge [KEE63].

Les pics C, D et E correspondent à des pièges à trou. Les pics D et E sont d'ailleurs liés aux défauts pièges, respectivement V<sub>Al</sub>' et V<sub>Al</sub>'' (lacune d'aluminium plus ou moins ionisée) (voir **Tableau IV.1**).

La diminution de l'intensité des pics peut quant à elle s'expliquer soit par un phénomène d'extinction par la concentration, soit par la présence d'une phase secondaire dont la concentration augmente avec la teneur en TiO<sub>2</sub> dans les mélanges calcinés. Les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur les mélanges, révèlent la présence de TiO<sub>2</sub> et de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> en plus du corindon pour une teneur en dopant supérieure ou égale à 2 % massique dans les mélanges.

Le pic D' est par contre lié à un piège à électron, et est plutôt favorisé par une atmosphère de calcination réductrice (voir **Tableau IV.1**). Il a été émis l'hypothèse que ce pic puisse être lié à un centre piège composé de deux lacunes voisines : (V<sub>Al</sub>-V<sub>O</sub>) [FER02]. Mais nos conditions d'élaboration défavorisent la présence de lacune d'oxygène.

### I.1.3 Influence de l'atmosphère de calcination :

Pour observer l'effet de l'atmosphère de calcination sur nos mélanges  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  –  $\text{TiO}_2$  nous avons étudié un mélange réalisé avec 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ . Une partie de ce mélange a ensuite été calcinée à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 3 heures sous un balayage continu d' $\text{O}_2$  et une autre a été calcinée dans les mêmes conditions mais sous un balayage continu d'argon hydrogéné :  $\text{Ar} + \text{H}_2$  (2%).

On constate lors des analyses de TL après une irradiation X à température ambiante que les pics de TL sont 150 fois plus intenses après calcination sous atmosphère oxydante (voir **Figure IV.8**). En particulier le pic D' connu pour être favorisé par une atmosphère de calcination réductrice (voir **Tableau IV.1**).

La thermoluminescence de l'alumine  $\alpha$  est donc fortement influencée par la présence de l'élément  $\text{Ti}^{4+}$  dans le réseau.

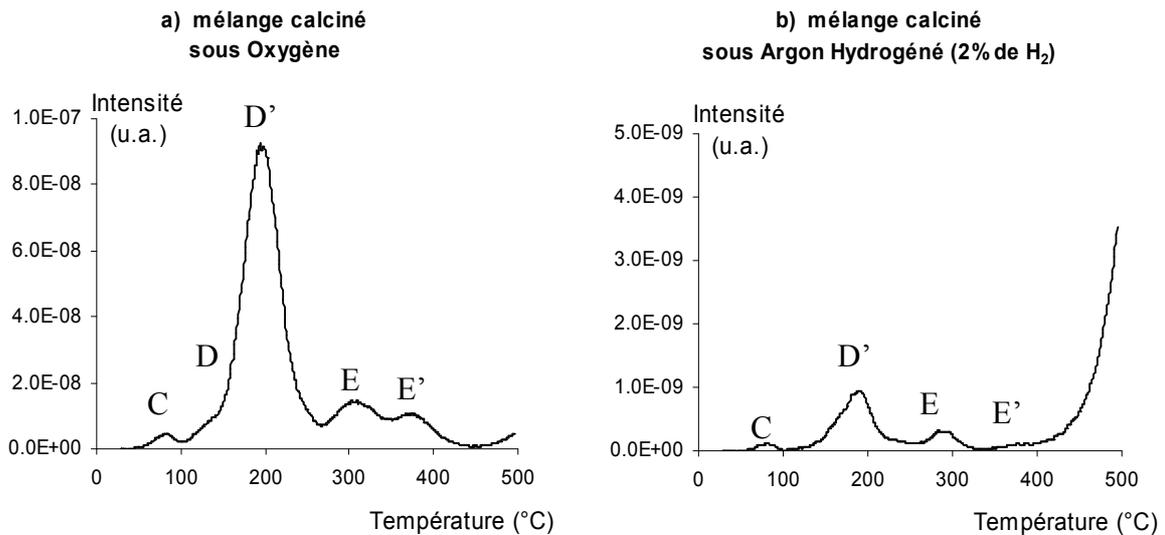


Figure IV.8. TL après irradiation X à température ambiante d'un mélange à 1 % massique de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $1400^\circ\text{C}$  : a) sous atmosphère oxydante ; b) sous atmosphère réductrice.

## I.2 Analyse spectrale de la thermoluminescence :

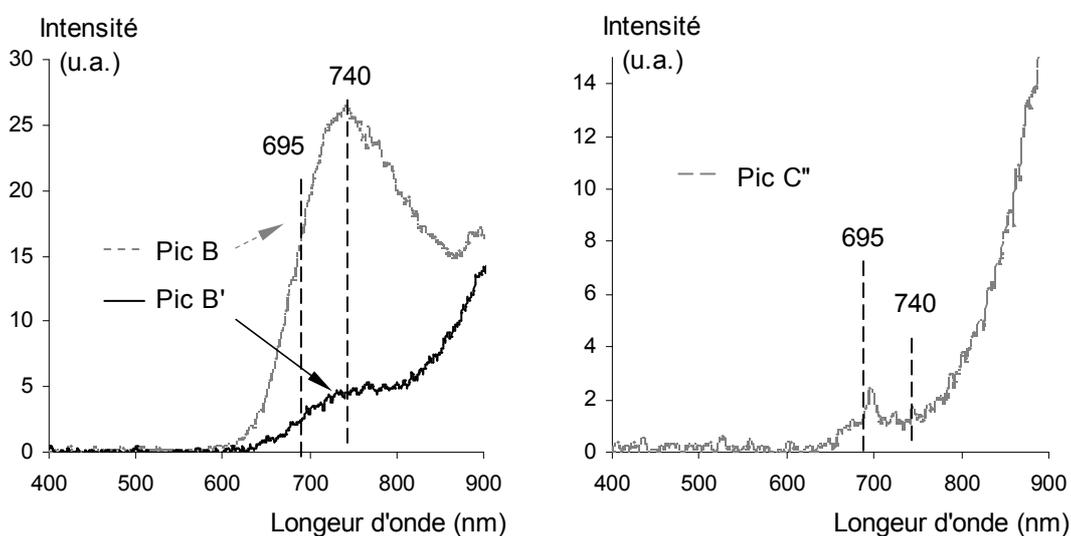
Afin de compléter l'étude des pics de TL, nous avons réalisé les spectres d'émissions au LPES à Nice (voir Chapitre 1 : paragraphe II.5.2). Ils ont été réalisés avec le réseau 780

centré sur 730 nm dans le cas des pics de TL basse température, et avec le réseau 500 centré sur 520 nm dans le cas de la TL après irradiation à température ambiante.

### I.2.1 Pics de thermoluminescence basse température :

Lors de l'analyse spectrale des mélanges calcinés (échantillons « Cx ») on observe la présence d'une bande d'émission centrée sur 740 nm, pour les pics B et B'. Dans le cas du pic C'' on observe la présence de la raie du chrome à 695 nm (voir **figure IV.9**). La raie du chrome est également présente sur le spectre du pic B' sous la forme d'un épaulement et il est très vraisemblablement noyé dans la bande centrée sur 740 nm sur le spectre du pic B (voir **Figure IV.9**). En effet, la raie du chrome est présente sur les spectres des pics B et B' dans le cas de l'alumine pure. Pour ce qui est du pic D on n'observe que la présence de la raie du chrome à 695 nm.

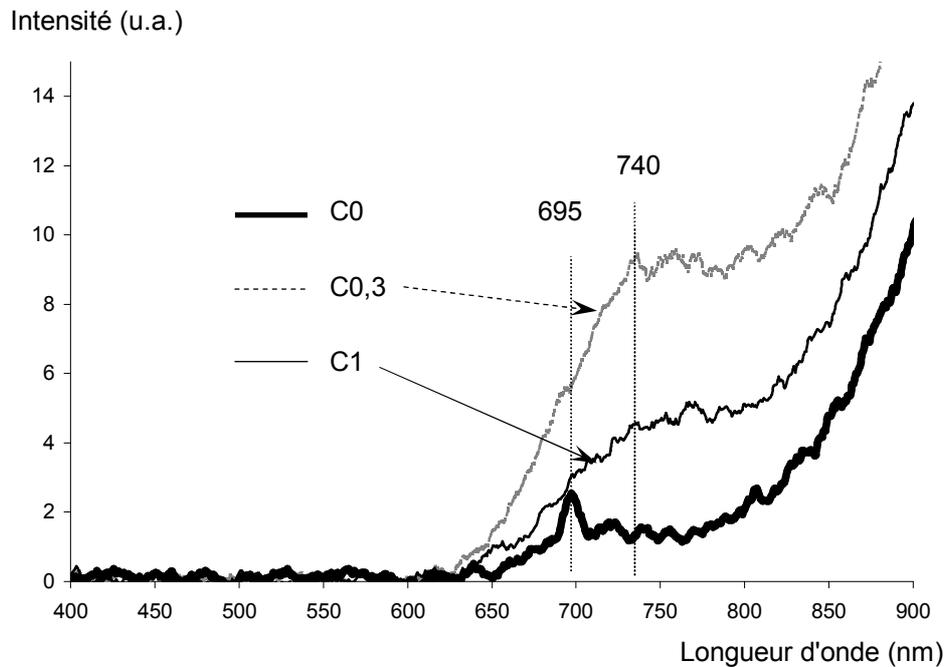
Les principaux centres d'absorption et d'émission dans l'alumine- $\alpha$ , recensés par Molnár et al., présente une émission à 740 nm associée à l'élément  $Ti^{3+}$  [EVA94b, MOL00]. La présence de cet ion, bien que très défavorisée par l'atmosphère oxydante de préparation des poudres, reste possible, d'autant qu'il est présent en tant qu'impureté dans l'alumine.



*Figure IV.9. Analyse spectrale après irradiation X à  $-190^{\circ}C$  des pics B, B' (à gauche) et C'' (à droite) pour un mélange calciné à 1 % de  $TiO_2$  : « C1 »*

Dans le cas des pics B et B', l'intensité de la bande d'émission centrée sur 740 nm évolue en fonction de la teneur en dopant comme l'intensité des pics de TL (voir **Figure**

**IV.10).** L'évolution de l'intensité des pics de TL à basse température est donc liée à la présence de l'ion  $Ti^{3+}$  dans la matrice. Ce qui n'est pas le cas des pics situés au dessus de  $0^{\circ}C$  (pics C'' et D).



*Figure IV.10. Analyse spectrale après irradiation X à  $-190^{\circ}C$  du pic B : spectres d'émission de TL en fonction de la teneur en  $TiO_2$  dans les mélanges calcinés « Cx »*

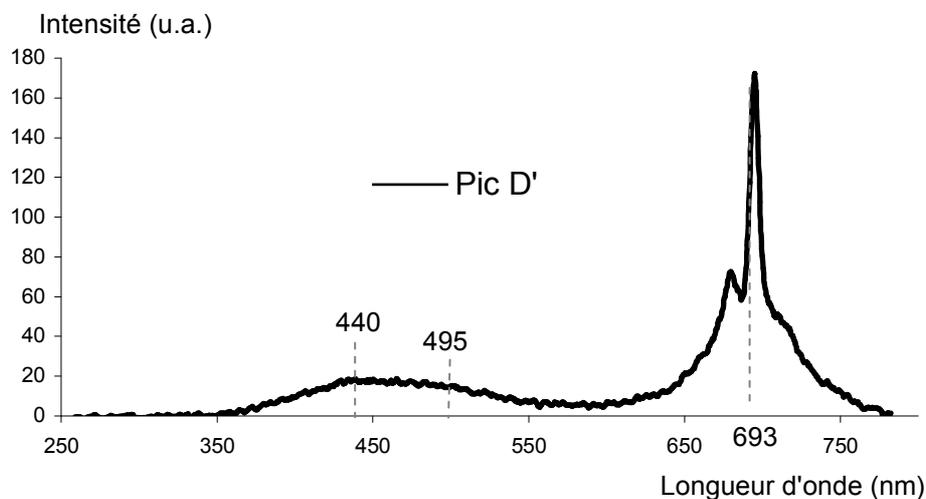
## **I.2.2 Pics de thermoluminescence après irradiation à température ambiante :**

Les poudres réalisées pour étudier l'influence de l'atmosphère de calcination des mélanges, ont aussi été caractérisées par analyse spectrale des émissions de TL (voir Chap. 4 : I-1-3). Le mélange calciné sous atmosphère réductrice n'est pas analysable (trop faible intensité des pics de TL).

L'analyse du mélange calciné sous atmosphère oxydante révèle la présence de l'émission du chrome trivalent (un des centres de recombinaison prédominants dans l'alumine) à 693 nm pour tous les pics de TL. Une autre émission est cependant observée entre 400 et 500 nm.

La **figure IV.11** présente le spectre du pic D' (200°C) sur lequel on observe l'émission du chrome trivalent caractérisée par un pic très intense à 693 nm et des émissions satellites autour de ce pic. On constate aussi la présence d'une large bande représentant deux émissions centrées sur 440 et 495 nm.

Cette double émission peut être due à l'émission de centres F et d'autres centres F perturbés par la proximité d'un défaut voisin. Elle peut aussi provenir de l'émission de centres  $Ti^{4+}$  et d'autres centres  $Ti^{4+}$  agrégés à une lacune d'aluminium ( $Ti^{4+}-V_{Al}'''$ ) qui émettrait vers 490-500 nm [COOL78, YAM94].



*Figure IV.11. Analyse spectrale après irradiation X à température ambiante du pic D' : spectre d'émission de TL d'un mélange calciné « D1 »*

### *1.3 Fluorescence (émission) :*

Afin d'essayer de déterminer les éléments responsables de ces émissions, nous avons réalisé des spectres de fluorescence sur les mélanges calcinés (« Cx »).

Les spectres d'émission sont réalisés pour différentes longueurs d'onde d'excitation. La **figure IV.12** présente les résultats obtenus sur un mélange contenant 1 % massique de  $TiO_2$  (« C1 »).

On observe la présence d'une raie d'émission à 695 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 488 nm, et de deux bandes d'émission centrées respectivement sur 435 et 495 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm.

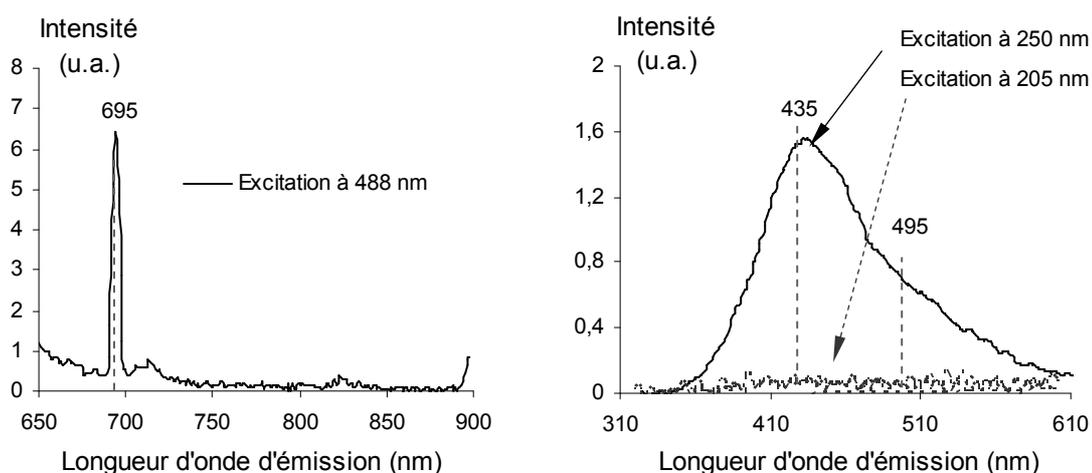


Figure IV.12. Spectres d'émission du mélange à 1 % massique de  $TiO_2$  calciné « C1 » à différentes longueurs d'onde d'excitation

Molnár Gábor recense dans ses travaux les principaux centres d'absorption et d'émission connus dans l'alumine. De ces principaux centres nous pouvons extraire le **tableau IV.2** [MOL00]. On constate sur ce tableau qu'une émission vers 420 nm peut être due soit aux centres F, soit aux centres  $Ti^{4+}$ . Or nous pouvons observer sur la **figure IV.12** qu'une excitation à 205 nm (sensée faire ressortir la bande centrée sur 435 nm) entraîne la disparition des bandes d'émission à 435 et 495 nm.

Centre	Absorption (nm)	Emission (nm)	références
$Vo^{\circ}$ ( <b>centre F<sup>+</sup></b> )	200, 225, 255	<b>335</b>	[EVA78]
$Vo^x$ ( <b>centre F</b> )	205	<b>415</b>	[LEE79]
$Ti_{Al}^{\circ}$ ( <b>Ti<sup>4+</sup></b> )	250	<b>420</b>	[EVA94a]
$Ti_{Al}^x$ ( <b>Ti<sup>3+</sup></b> )	180, 485-550 (dédoublée)	<b>740</b>	[EVA94a]
$Cr_{Al}^x$ ( <b>Cr<sup>3+</sup></b> )	180, 250, 400, 550	<b>694</b>	[LAP91]
$Al_i^{\circ}$	300	<b>510</b>	[SPR84]

Tableau IV.2. Quelques uns des principaux centres d'absorption et d'émission connus dans l'alumine- $\alpha$ , recensés par Molnár [MOL00]  
(En Italique : données non confirmées)

On sait que la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du centre F, à 0 et 77 K, est de 0,36eV [MOL00]. Nous avons donc déconvolué les bandes à 435 et à 495 nm, pour pouvoir calculer la largeur à mi-hauteur des deux bandes d'émission :

Largeur à mi-hauteur moyenne à 435 nm :	<b>0,83 eV</b>
Largeur à mi-hauteur moyenne à 495 nm :	<b>0,93 eV</b>

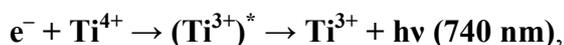
La bande d'émission observée à 435 nm n'est donc probablement pas liée au centre F. Elle semble plutôt liée au centre  $Ti^{4+}$ .

Le **tableau IV.2** évoque la possibilité (non confirmée) d'une émission à 510 nm dû à un ion aluminium en position interstitielle, pouvant correspondre à notre seconde bande. Cette hypothèse n'est pas très convaincante, car il n'y a aucune raison de créer des défauts de type « aluminium interstitiel » lors de la calcination sous atmosphère oxydante de mélange d' $Al_2O_3-\alpha$  et de  $TiO_2$ .

#### *1.4 Discussion :*

La présence de titane a une influence considérable sur les propriétés thermoluminescentes de l'alumine. L'ion titane peut être présent sous sa forme trivalente ou tétravalente dans l'alumine. La calcination sous atmosphère oxydante de nos mélanges favorise la présence de l'ion  $Ti^{4+}$  dans le réseau.

L'étude de la TL basse température de l'alumine- $\alpha$  dopée par le titane montre le rôle déterminant de l'ion  $Ti^{3+}$  sur l'augmentation de l'intensité des pics B et B' (respectivement situés à  $-45$  et  $0^\circ C$ ). L'ion  $Ti^{3+}$  intervient comme centre de recombinaison pour ces pics de TL. Cette émission peut dans ce cas s'expliquer par une réaction du type :



(où  $(Ti^{3+})^*$  correspond à un ion  $Ti^{3+}$  dans un état excité) cela implique en retour que le centre  $Ti^{3+}$  intervient également comme piège à trou [MOL01, WON95b].

L'étude réalisée en TL après irradiation à température ambiante de l'alumine- $\alpha$  dopée par le titane montre le rôle de l'ion  $Ti^{4+}$  sur les mécanismes de TL, en particulier du pic D' (pic dosimétrique de l'alumine). En effet, la double bande (centrée sur 435 et 495 nm) observée par analyse spectrale est probablement liée à l'émission des centres  $Ti^{4+}$  et des centres  $Ti^{4+}$  localement compensés par des lacunes d'aluminium [YAM94]. Comme

précédemment, nous pouvons dire que l'ion  $Ti^{4+}$  intervient comme centre de recombinaison lors des mécanismes de TL. L'émission résultante peut se traduire par une réaction du type :



(où  $(Ti^{4+})^*$  correspond à un ion  $Ti^{4+}$  dans un état excité) cela implique en retour que le centre  $Ti^{4+}$  intervient également comme piège à électron [MOL01, WON95b].

## II Influence sur la réactivité :

Nous allons présenter dans cette partie l'influence du titane sur la réactivité de l'alumine- $\alpha$ , dans le cas des mélanges étudiés en TL.

### II.1 Caractéristiques morphologiques :

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des dopants sur la morphologie de ces poudres.

#### II.1.1 Mesure d'aire spécifique :

La **figure IV.13** présente l'évolution des aires spécifiques en fonction du pourcentage massique de  $TiO_2$  dans les mélanges calcinés à  $1400^\circ C$  sous oxygène (mélanges « Cx »).

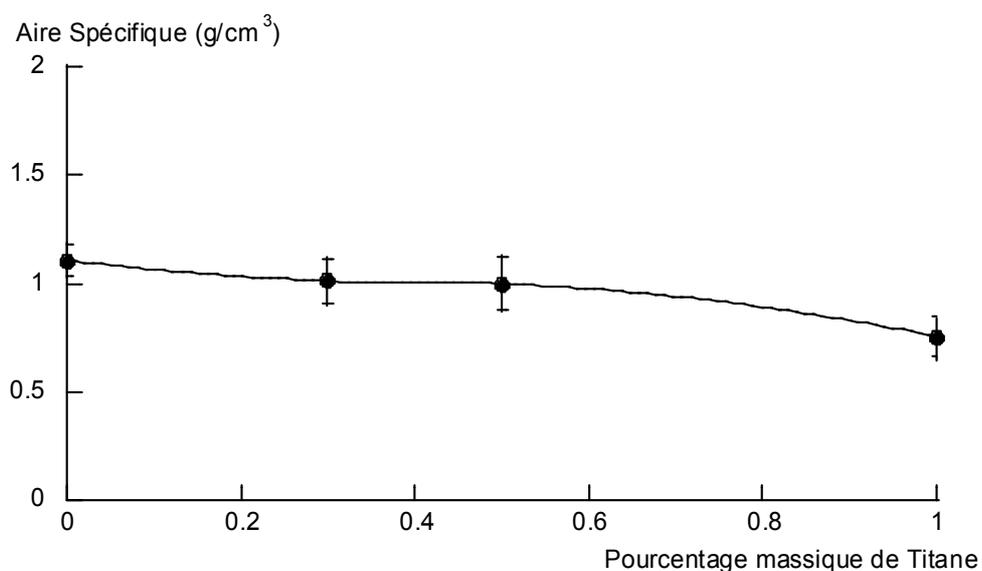


Figure IV.13. Evolution des aires spécifiques des échantillons « Cx » en fonction de la teneur en  $TiO_2$  ajouté.

Les aires spécifiques évoluent peu avec la teneur en dopant, on peut toutefois observer une faible diminution pour une teneur en  $\text{TiO}_2$  de 1 % massique. Ceci s'explique par le fait que les mélanges sont réalisés à partir d'alumine- $\alpha$ . Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le cas du dopage par le manganèse. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, lorsque le dopage est réalisé avec de l'alumine- $\alpha$  (la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  étant entièrement terminée) la présence de dopant influe peu sur l'aire spécifique de la poudre.

## II.1.2 Analyse des compacts avant frittage :

Des compacts ont été réalisés à partir de nos mélanges selon les conditions opératoires précisées dans le chapitre 1 : paragraphe II.8.1. La poudre est placée dans une matrice cylindrique et la pression uniaxiale maximale appliquée est de 300Mpa.

### II.1.2.1 Effet du dopant sur la densité à vert :

La **figure IV.14** présente les densités à vert de ces compacts, en fonction de la teneur en dioxyde de titane dans les mélanges avant et après calcination.

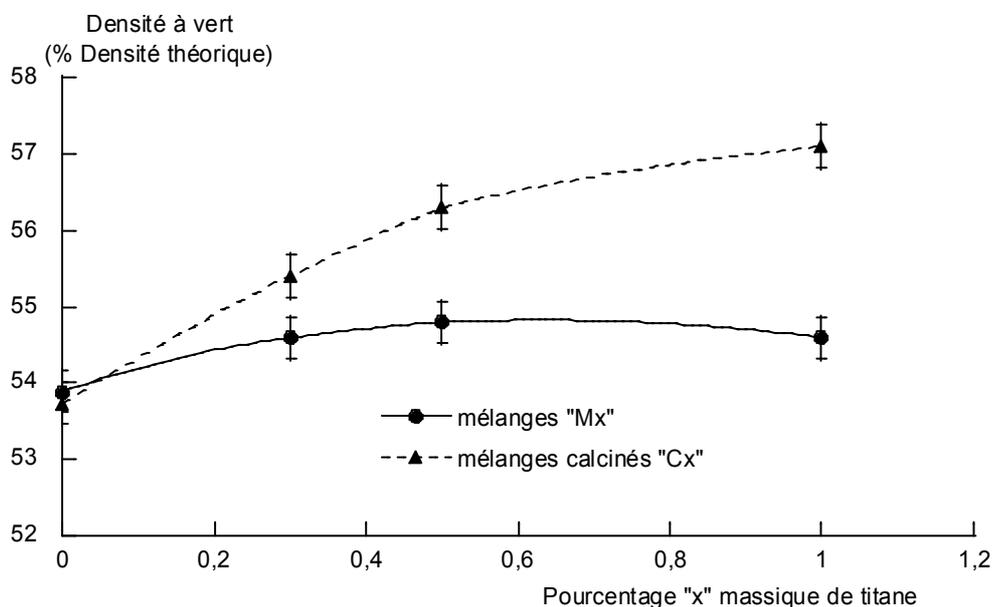


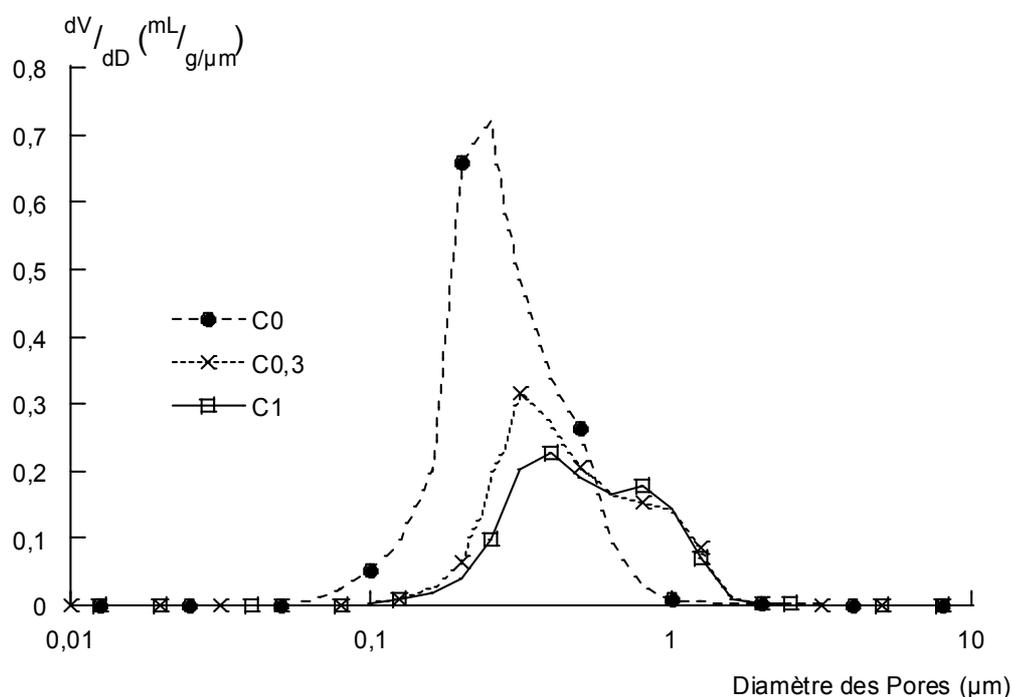
Figure IV.14. Evolution des densités à vert en fonction du pourcentage massique de dopant pour les mélanges avant et après calcination.

On peut remarquer que la densité à vert des mélanges avant traitement thermique ne varie que très peu (entre 53,8 et 54,8 %  $D_{th}$ ). Par contre dans le cas des mélanges après calcination, la densité à vert augmente progressivement avec la teneur en dopant.

Comme dans le cas du manganèse, ceci s'explique par un état d'agglomération différent des poudres.

### II.1.2.2 Effet du dopant sur la taille des pores :

La **figure IV.15** montre l'évolution de la distribution de tailles de pores dans les compacts après traitement thermique pour différentes teneurs en dopant.



*Figure IV.15. Résultats de porosimétrie mercure pour différents mélanges après calcination montrant la dérivée du volume d'intrusion en fonction du diamètre des pores.*

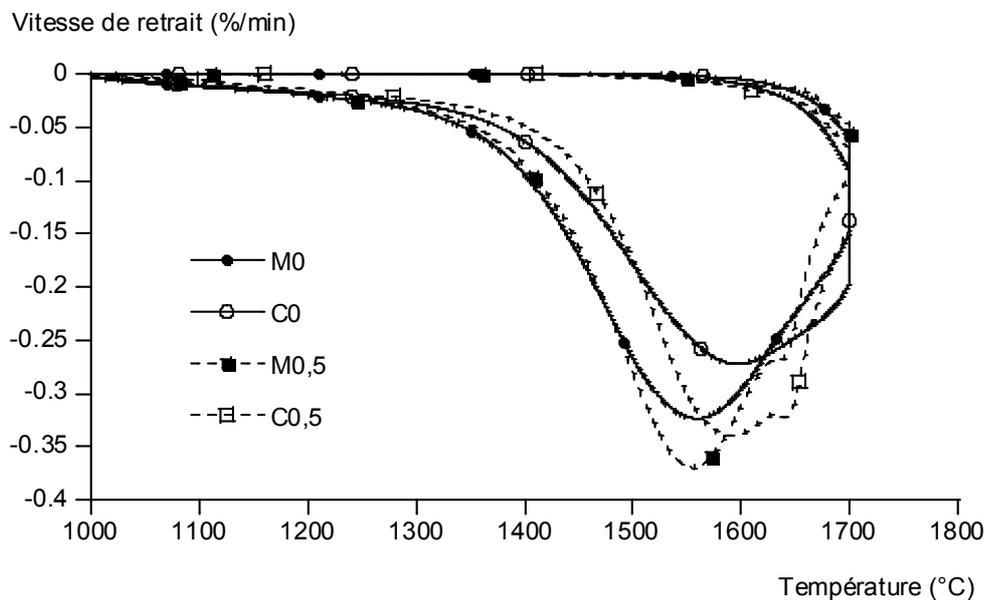
L'alumine non dopée présente deux pics centrés sur 0,25 et 0,48  $\mu\text{m}$ . En présence de titane la taille des pores augmente : on observe deux pics de distribution centrés sur 0,35 et 0,83  $\mu\text{m}$ . Cette différence observable entre alumine dopée ou non révèle un état d'agglomération différent des poudres en présence ou non de titane. Ce résultat est confirmé par les travaux de Montoya : l'addition de  $\text{Ti}^{4+}$  change l'état d'agglomération des poudres d'alumine [MON01].

## II.2 Analyse dilatométrique :

Les compacts ont ensuite été frittés à 1700°C sous balayage d'oxygène dans un dilatomètre (voir Chapitre 1 : paragraphe II.8.2) afin d'étudier l'effet du dopant sur les courbes de frittage de l'alumine.

### II.2.1 Influence du dopant :

La **figure IV.16** compare le comportement en frittage de mélanges sans dopant (M0 et C0) ou avec 0,5 % massique de  $\text{TiO}_2$  (M0,5 et C0,5), avant et après traitement thermique.



*Figure IV.16. Courbes dérivées de dilatométrie de l'alumine non dopée et d'un mélange à 0,5 % massique de  $\text{TiO}_2$ , les mélanges étant étudiés avant « Mx » et après calcination « Cx »*

Si on compare les courbes dérivées des échantillons dopés et non-dopés, on constate que la présence de titane conduit à une vitesse de retrait plus élevée. On peut aussi remarquer la présence d'un deuxième pic de vitesse de frittage (ou épaulement) à 1640°C sur les courbes des échantillons dopés.

Ce phénomène est similaire à celui observé dans le cas du dopage par le manganèse. Il peut être interprété de différentes façons : soit par l'état d'agglomération des poudres, soit par la présence d'une seconde phase liquide lors du frittage.

## II.2.2 Evolution en fonction de la teneur en dopant :

### II.2.2.1 Cas des mélanges avant calcination (« Mx ») :

La **figure IV.17** présente l'évolution des courbes dérivées de dilatométrie en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  pour les mélanges avant calcination. On constate tout d'abord que le second pic apparaît à 0,5 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté. Puis il n'est plus présent que sous la forme d'un épaulement pour 1 % massique.

La température du maximum de vitesse de retrait du premier pic diminue lorsque la teneur en dopant augmente ( $1590 \rightarrow 1555 \rightarrow 1520^\circ\text{C}$ ), et la vitesse de frittage augmente progressivement avec la quantité de dopant dans le mélange.

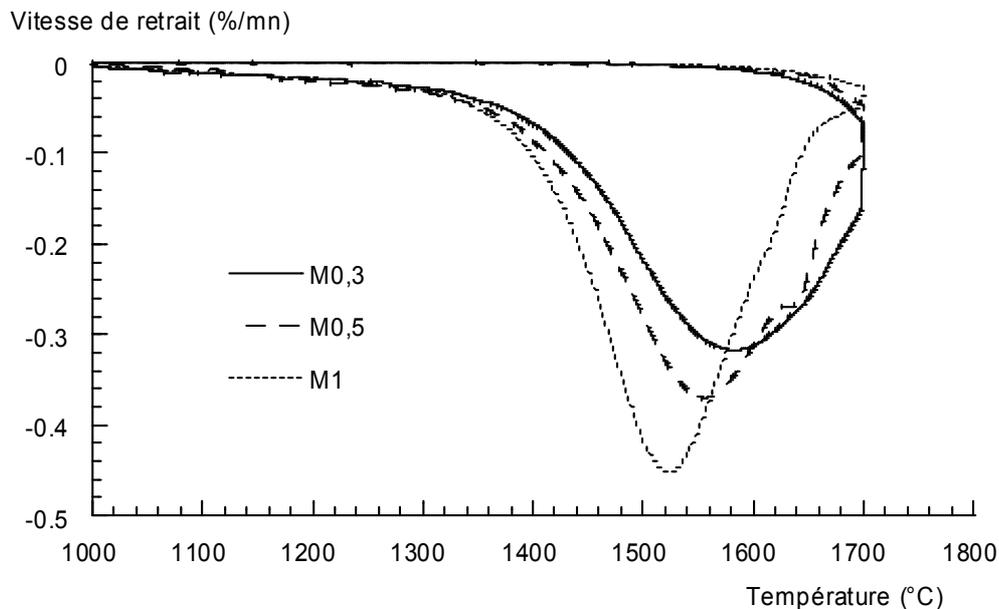


Figure IV.17. Courbes dérivées de dilatométrie de mélanges à x % massique de  $\text{TiO}_2$ , avant calcination « Mx »

### II.2.2.2 Cas des mélanges calcinés (« Cx ») :

La **figure IV.18** présente l'évolution des courbes dérivées en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  pour les mélanges calcinés. Le second pic, observé dans ce cas également, apparaît à 0,3 et 0,5 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté. Puis il n'est plus présent pour 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ .

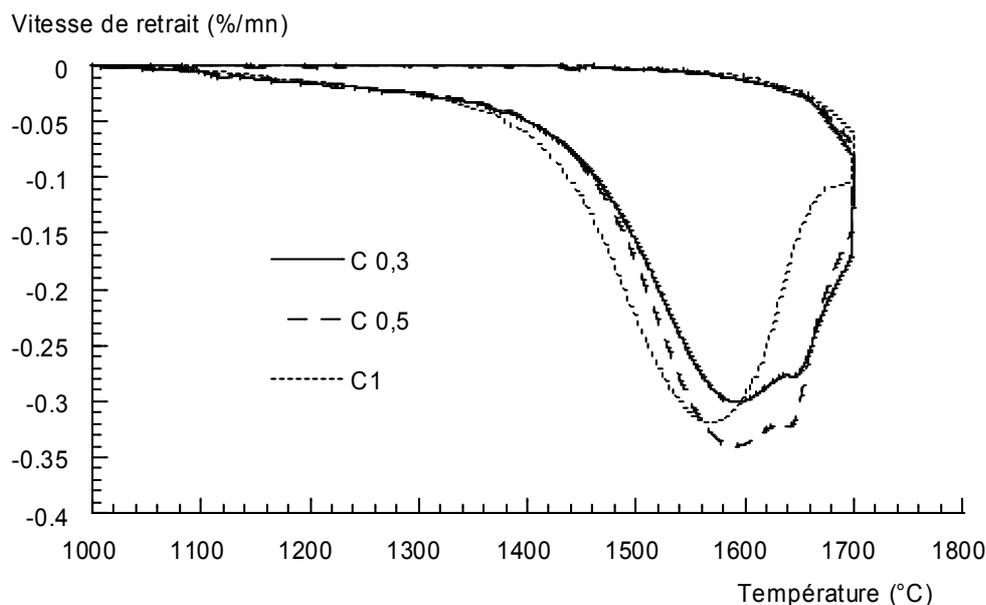


Figure IV.18. Courbes dérivées de dilatométrie de mélanges à x % massique de  $TiO_2$ , après calcination (« Cx »).

Contrairement aux mélanges non calcinés, on observe une diminution de la vitesse de frittage au-delà de 0,5 % massique. Ceci étant probablement dû à la présence de la phase secondaire  $Al_2TiO_5$  connue pour inhiber le frittage au-delà d'une certaine teneur en dopant dans le mélange [BAG70, ERK95b].  $Al_2TiO_5$  se forme entre 1350 et 1450°C [TAR98]. Et le traitement thermique que nos poudres subissent, a lieu à 1400°C. La limite de solubilité dans l'alumine étant inférieure à 0,5 % massique de  $TiO_2$  ajouté [ROY68], dans le cas du mélange calciné à 1 % massique de  $TiO_2$ , la phase secondaire est déjà présente dans la poudre.

### II.2.2.3 Diagramme de phase $Al_2O_3 - TiO_2$ :

La température du maximum de vitesse de retrait du deuxième pic (vers 1640°C) ne varie pas ou peu avec la teneur en dopant, contrairement à celle du premier pic (voir **Figure IV.17** et **IV.18**). On peut alors penser que ce deuxième pic est dû à la présence d'une phase liquide (avec un point de fusion entre 1620 et 1650°C). La présence de titane dans l'alumine conduit à la formation de la phase secondaire  $Al_2TiO_5$  apparaissant pour une teneur en dopant supérieure à 0,5 % massique [ERK95a]. Or le diagramme binaire du système  $TiO_2 - Al_2O_3$  (voir **Figure IV.19**) montre que les phases liquides apparaissent à partir de 1705°C.

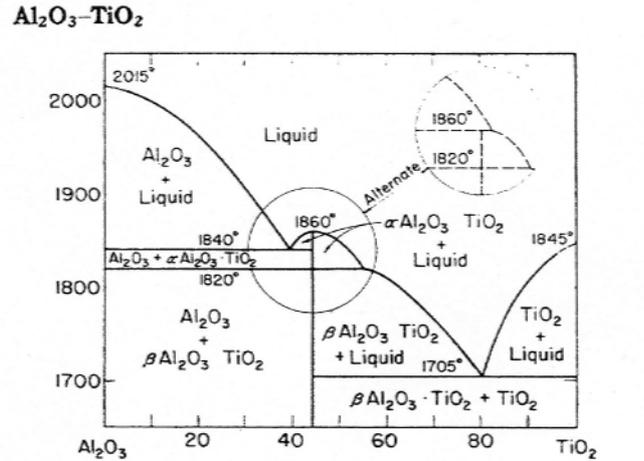


Figure IV.19. Diagramme de phase du système  $TiO_2 - Al_2O_3$  [NOV ??]

#### II.2.2.4 Reproductibilité des courbes de dilatométrie :

Nous avons montré dans le chapitre précédent que notre méthode de mélange conduisait à une hétérogénéité locale dans nos poudres. Nous avons alors constaté que cela avait peu d'influence sur les courbes de dilatométrie : courbes et densités finales identiques. Dans le cas du dopage par le titane, on constate sur la **figure IV.20** que cette hétérogénéité locale a une influence sur le second pic de vitesse de retrait.

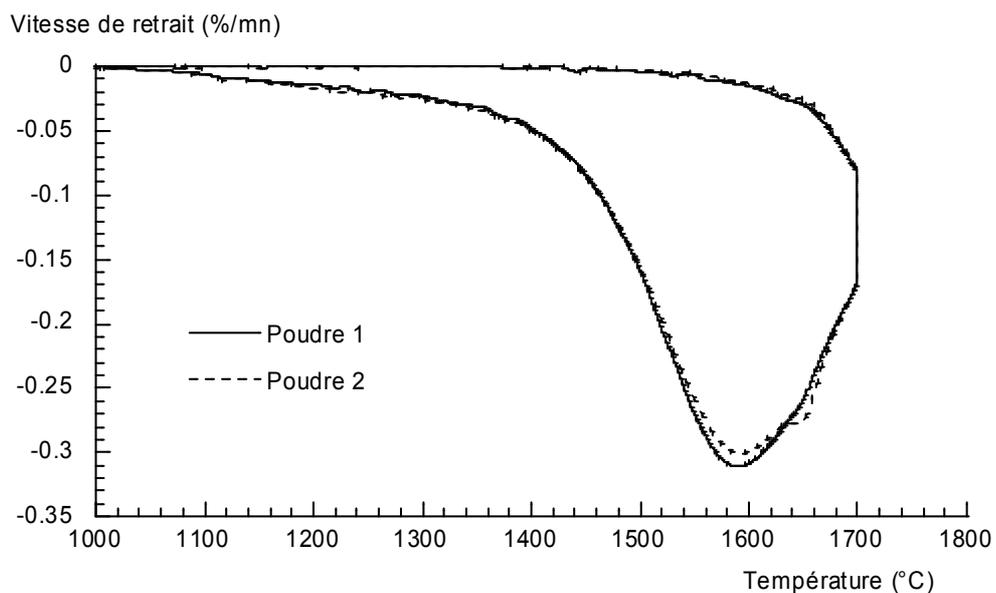


Figure IV.20. Courbes dérivées de dilatométrie de deux poudres de mélange à 0,3 % massique de  $TiO_2$  après calcination (« C0,3 ») : densités finales respectives : 80,21 et 79,98 % $D_{théorique}$

Lorsque nous comparons deux poudres d'un mélange à 0,3 % massique après calcination, nous observons des courbes dérivées de dilatométrie très semblables. Exception faite du second pic (vers 1645°C) qui est présent en tant qu'épaulement dans un cas, et en tant que pic dans l'autre. Les densités finales sont identiques : respectivement 80,2 et 80 % $D_{\text{théorique}}$ .

### II.2.3 Evolution des densités finales :

L'évolution des densités des frittés en fonction de la teneur en dopant pour les mélanges avant et après calcination est présentée sur la **figure IV.20**.

Après traitement thermique (échantillons « Cx »), la densité finale varie peu avec la teneur en dopant. La calcination implique la présence de la phase  $Al_2TiO_5$  dans les poudres avant frittage. Or cette phase défavorise le frittage de l'alumine [BAG70].

Les échantillons n'ayant pas subi de calcination (« Mx ») ont une densité finale qui n'évolue pas jusqu'à 0,3 % massique de  $TiO_2$  ajouté. Puis la densité augmente avec la teneur en dopant jusqu'à atteindre 86 % $D_{\text{théorique}}$  pour 1 % massique de  $TiO_2$ .

La présence de titane permet donc une meilleure densification de l'alumine- $\alpha$ .

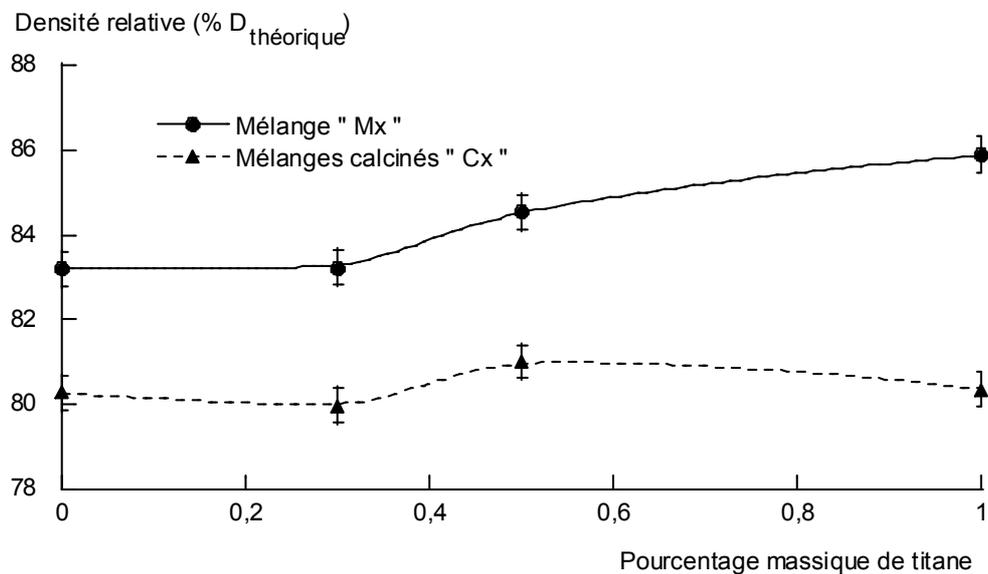


Figure IV.21. Evolution des densités frittées en fonction du pourcentage massique de dopant pour les mélanges ayant subi ou non la calcination.

### *II.3 Discussion :*

Les études réalisées sur l'influence de l'addition d'oxyde de titane sur la densification de l'alumine, présente ce dopant comme un promoteur de la croissance des grains. Il permet aussi une meilleure densification [CAH56, SMO54]. L'effet du dioxyde de titane se fait plus par l'action aux joints de grains (ségrégation de  $\text{TiO}_2$ ) que par la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$  [BAG70, KEE63].

La présence d'une phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  à partir de 0,5 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté, induit une expansion volumique de 10 % [TAR98]. La plupart des études réalisées montrent que la phase secondaire est néfaste pour la densification [BAG70, ERK95b].

Taruta montre dans ses travaux que si la matrice d'alumine densifie avant la formation de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , l'expansion est faible et le compact densifie à plus basse température [TAR98].

Nos résultats montrent que la présence de titane est bénéfique au frittage de l'alumine. La vitesse de frittage augmente et la température du maximum de vitesse de retrait diminue quand la teneur en dopant augmente jusqu'à 1 % massique. Cela s'explique par l'augmentation de la quantité de  $\text{TiO}_2$  en excès dans la matrice et de la ségrégation de cette phase aux joints de grains.

La présence d'un second pic de frittage sur les courbes dérivées de dilatométrie a été constatée dans le cas d'alumine dopée par le titane. Ce pic n'est cependant pas très reproductible. Le diagramme de phase du système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  (voir **figure IV.19**) montre qu'aucune phase liquide n'apparaît avant  $1705^\circ\text{C}$ , bien au-dessus de la température du pic observé. Sa présence sur les courbes dérivées de dilatométrie s'explique probablement par l'état d'agglomération des poudres. On sait en effet que l'addition de  $\text{Ti}^{4+}$  change l'état d'agglomération des poudres d'alumine [MON01].

Dans notre cas la vitesse de frittage diminue faiblement en présence de dopant, et augmente pour une addition de 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ . Il semblerait donc que l'on soit en présence de la phase secondaire même pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité théorique. Cela pourrait expliquer la présence du pic (ou épaulement) à plus haute température.

### III Influence sur la microstructure :

La densité finale des échantillons étudiés précédemment n'étant pas suffisamment élevée pour effectuer une étude en microscopie électronique, nous avons utilisé d'autres mélanges d'alumine et de dioxyde de titane.

Nous avons réalisé des mélanges par voie humide (méthode détaillée au [chapitre 1 : paragraphe II.1.2.1](#)) en partant d'alumine- $\gamma$ , afin de réduire le nombre de traitement thermique sur l'alumine. Pour étudier l'effet du dopant sur la microstructure, nous avons choisi des teneurs en  $\text{TiO}_2$  de 0,3 %, 1 %, 2 %, 3 % et 5 % massique dans les mélanges.

Une fois mélangée les poudres subissent un traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$  pendant  $\frac{1}{4}$  h sous balayage d'oxygène (voir [chapitre 1 : figure I.8](#)).

Par la suite, nous désignerons ces poudres :

- « **gamma 0** » : pour l'alumine- $\gamma$  non dopée, traité à  $1300^\circ\text{C}$  pendant  $\frac{1}{4}$  h sous balayage d'oxygène,
- « **gamma x** » : pour le mélange d'alumine- $\gamma$  et de x % massique de  $\text{TiO}_2$ , traité à  $1300^\circ\text{C}$  pendant  $\frac{1}{4}$  h sous balayage d'oxygène,

#### III.1 Caractéristiques morphologiques :

##### III.1.1 Mesure d'aire spécifique :

La **figure IV.22** présente l'évolution des aires spécifiques en fonction du pourcentage massique de  $\text{TiO}_2$  dans les mélanges calcinés à  $1300^\circ\text{C}$  sous oxygène (mélanges « gamma x »).

La surface spécifique des poudres d'alumine augmente en présence de dopant, puis elle décroît légèrement avec la teneur en dioxyde de titane. Cette augmentation de surface spécifique peut s'expliquer par un effet retardateur du dopant sur la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Badkar et Bailey [BAD76] ont expliqué que le mécanisme de transformation de l'alumine issue de la voie alun se produit selon un processus de germination croissance. Au cours de ce mécanisme, la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  croît aux dépens de la phase  $\gamma$ , figeant ainsi son squelette et sa structure vermiculaire. Ensuite, les grains d'alumine  $\alpha$  commencent à grossir.

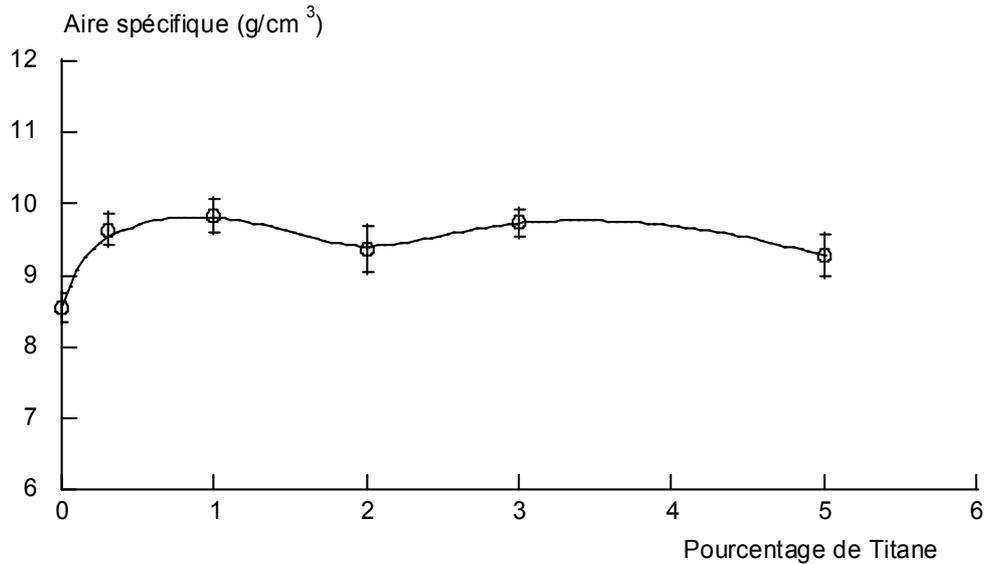


Figure IV.22. Evolution des aires spécifiques des échantillons « gamma x » en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> ajouté.

Or la transformation de l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$  peut se produire à plus haute température en présence de dopant [FER02]. Ce qui signifie que la structure filamenteuse de la phase  $\gamma$  est conservée plus longtemps. L'écart de température de transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  explique donc pourquoi les surfaces spécifiques sont plus élevées pour une alumine dopée. Ce phénomène a également été observé par Dauzat [DAU89] lorsqu'il a étudié les cinétiques de transformation des aluminés de transition en alumine  $\alpha$  en fonction de différents dopants cationiques. Il a montré que le dopage d'une alumine  $\gamma$  par différents cations a un effet fortement ralentisseur sur les transformations  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ .

### III.1.2 Diffraction des rayons-X :

Toutes les expériences de diffraction des RX ont été effectuées dans un intervalle  $2\theta$  compris entre  $26^\circ$  et  $37^\circ$ , avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps de comptage de 8s/pas.

Les diffractogrammes obtenus révèlent la présence soit de l'alumine (phase corindon) seule, soit du corindon et de la phase rutile du TiO<sub>2</sub>. Les résultats de la poudre réalisée avec 5% massique de TiO<sub>2</sub> sont donnés sur la **figure IV.23**.

Les pics correspondant au rutile apparaissent pour les aluminés dopés à partir de 1 % massique en TiO<sub>2</sub>. Leur intensité est croissante avec la concentration en dopant. Ces

constatations sont cohérentes avec des travaux antérieurs qui ont donné la limite de solubilité du dioxyde de titane dans l'alumine entre 0,3 % et 0,5 % massique [ROY68].

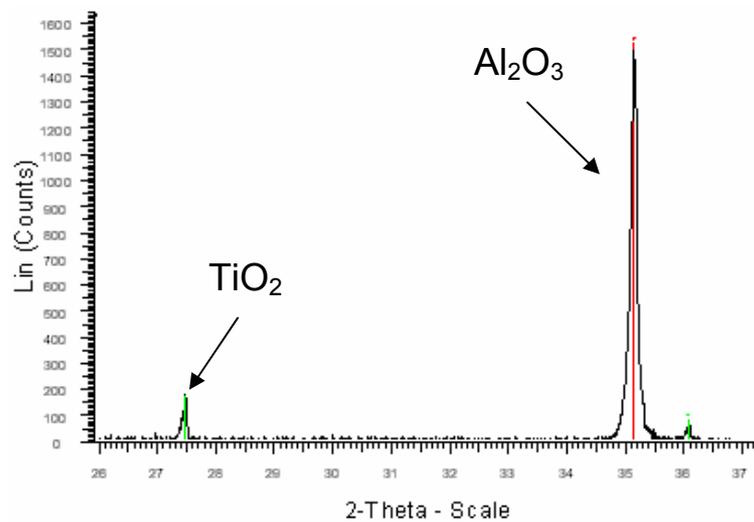


Figure IV.23. *Analyse de Diffraction des rayons X du mélange « gamma 5 »*

De plus, comme nous l'avons décrit précédemment, la réaction de formation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  intervient entre  $1350^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ , bien au-dessus de la température de calcination de nos mélanges. Cette phase n'est donc pas présente dans nos poudres.

### III.1.3 Analyse des densités à vert :

Après le traitement thermique à  $1300^\circ\text{C}$ , les poudres doivent être compactés pour être étudiées en porosimétrie et en dilatométrie.

Les taux de compaction obtenus étant faibles (densité à vert inférieure à 40 %  $D_{\text{théorique}}$ ), nous avons décidé de réaliser un ajout de liant et de plastifiant afin d'améliorer les densité à vert ainsi que la tenue mécanique des compacts.

Le rôle du liant est de favoriser l'agglomération des grains entre eux et ainsi augmenter la tenue mécanique du comprimé. Le rôle du plastifiant est de diminuer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du liant afin que celui-ci soit sous forme de polymère amorphe flexible et déformable à température ambiante. (la réalisation du liantage est détaillée au [chapitre 1 : paragraphe II.8.1.1](#))

Le couple liant-plastifiant le plus utilisé pour l'alumine est le poly vinyl alcool (PVA)-poly éthylène glycol (PEG) [NIE84].

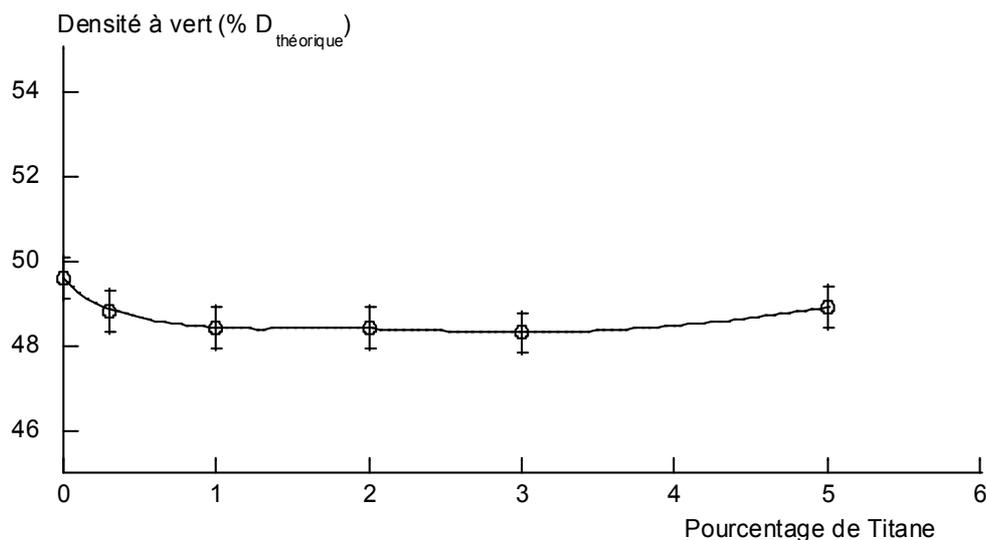
Ces deux polymères doivent être introduits au maximum à 3 % massique dans le matériau car ces matières organiques sont éliminées par traitement thermique, et leur trop grande concentration provoquerait des défauts tels que des poches de gaz piégées dans le compact. Notre choix c'est porté sur une concentration en couple liant/plastifiant de 2,9 % massique dont 40 % de PVA et 60 % de PEG : ces proportions permettent d'obtenir une Tg pour le liant proche de 18°C.

Le compactage est réalisé selon les conditions opératoires précisées dans le chapitre 1 : paragraphe II.8.1. La poudre est placée dans une matrice cylindrique et la pression uniaxiale maximale appliquée est de 300Mpa.

Le déliantage est effectué dans un four tubulaire dont l'atmosphère est contrôlée. La température idéale choisie pour éliminer les additifs est 600°C (la réalisation du déliantage est détaillée au chapitre 1 : paragraphe II.8.1.2), avec une montée en température de 15°C/h. Il est très important que la rampe de montée en température soit suffisamment lente afin que les matières organiques aient le temps de diffuser et de s'éliminer. Dans le cas contraire, l'échantillon se fissurerait.

Les densités à vert obtenues après déliantage sont présentées sur la **figure IV.24**.

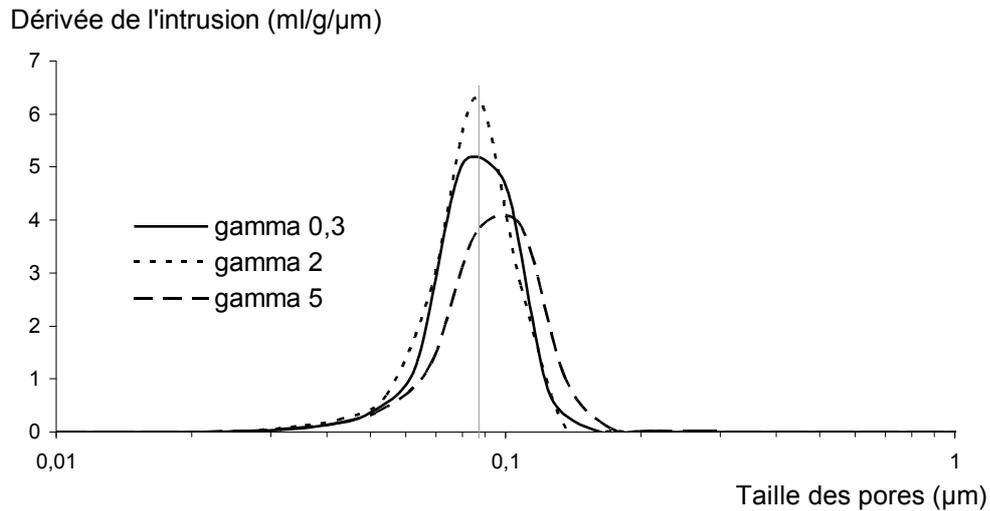
Nous constatons sur cette courbe que la densité à vert semble être un peu plus faible en présence de dopant. Puis elle ne varie plus avec la teneur en TiO<sub>2</sub>.



*Figure IV.24. Evolution des densités à vert en fonction du pourcentage massique de TiO<sub>2</sub> dans les mélanges « gamma x ».*

### III.1.4 La porosimétrie au mercure

Tous les compacts étudiés présentent un pic de distribution en taille de pores centré entre 0,08 et 0,09  $\mu\text{m}$  (voir **Figure IV.25**).



*Figure IV.25. Résultats de porosimétrie mercure pour différents mélanges d'alumine dopée « gamma x »*

Globalement, il y a peu de différence entre les compacts d'alumine dopée ou non. Excepté pour l'échantillon « gamma 5 » dont le pic de distribution en taille de pores est centré sur 0,1  $\mu\text{m}$ .

## III.2 Analyse dilatométrique

### III.2.1 Etude des mélanges :

Les **figures IV.26** et **IV.27** présentent les résultats de dilatométrie des mélanges « gamma x » en fonction de la teneur en dopant.

Nous observons sur la **figure IV.26** une augmentation de la vitesse de frittage jusqu'à 1 % massique, puis une légère diminution à 2 % (**figure IV.27**), avant de s'élever à nouveau jusqu'à 5 % massique. De plus, la température de frittage n'évolue pas significativement sauf

pour l'alumine dopée à 5 % massique en  $\text{TiO}_2$  puisque l'on abaisse la température de  $70^\circ\text{C}$  environ en passant de  $1350^\circ\text{C}$  à  $1280^\circ\text{C}$ .

A partir de 1 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté, on constate sur les courbes la présence d'un épaulement au-delà de  $1400^\circ\text{C}$ .

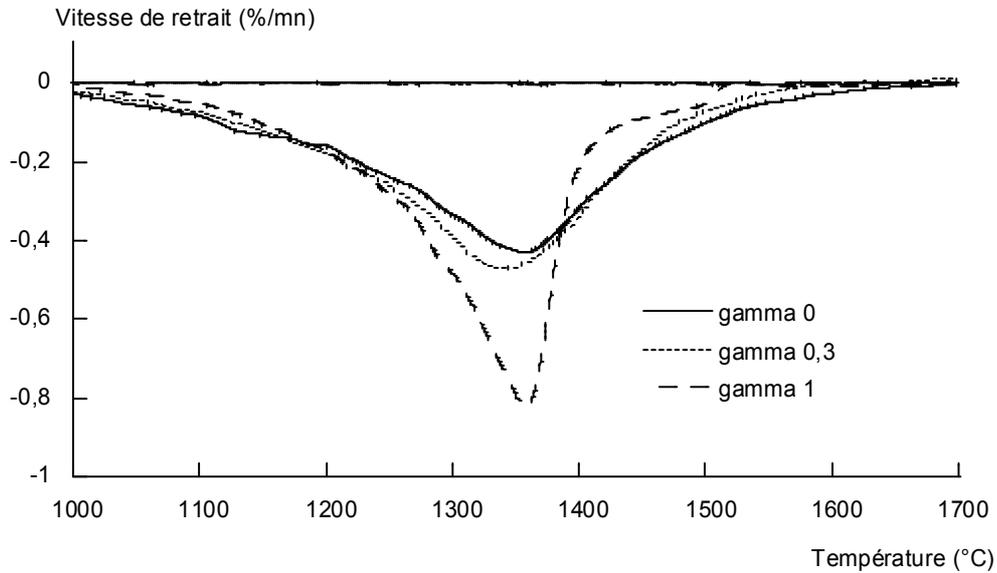


Figure IV.26. Courbes dérivées de dilatométrie des mélanges d'alumine  $\gamma$  et de  $x$  % massique de  $\text{TiO}_2$ , (« gamma  $x$  ») : avec  $x = 0$ ,  $x = 0,3$  et  $x = 1$

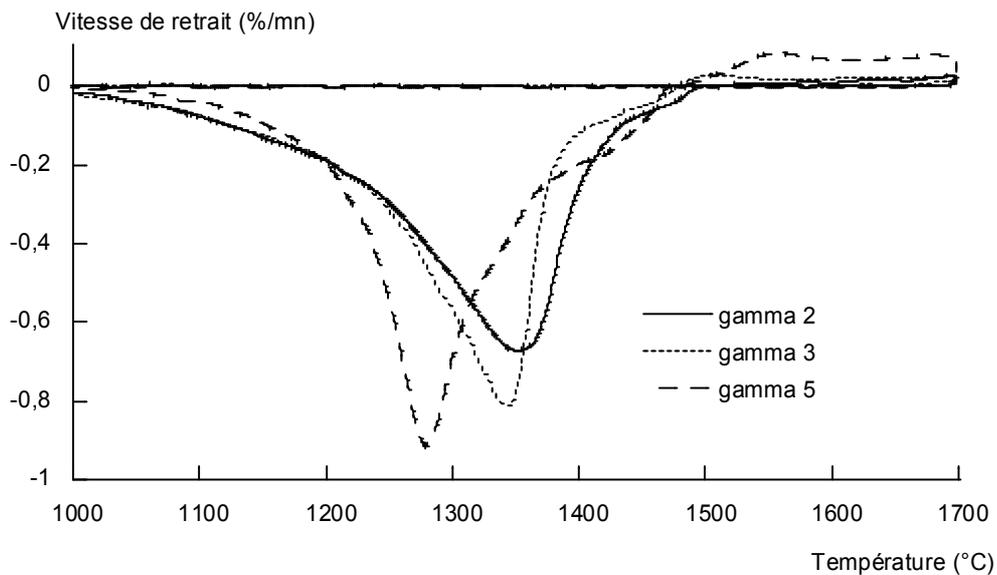


Figure IV.27. Courbes dérivées de dilatométrie des mélanges d'alumine  $\gamma$  et de  $x$  % massique de  $\text{TiO}_2$ , (« gamma  $x$  ») : avec  $x = 2$ ,  $x = 3$  et  $x = 5$

Ce comportement peut s'expliquer par la présence d'une phase secondaire qui apparaît lors du frittage. Taruta et al. ont montré que le titanate d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) est issu de la réaction entre  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette réaction a lieu entre  $1350^\circ\text{C}$  et  $1450^\circ\text{C}$  [TAR98].

On observe également sur les courbes, à partir de 1 % massique en  $\text{TiO}_2$ , la présence d'une dé-densification au-delà de  $1480^\circ\text{C}$ . Ce phénomène s'accroît avec la teneur en dopant. Ceci peut aussi s'expliquer par la présence du titanate d'aluminium.

Cette phase provoque une expansion de volume au niveau des joints de grain. Cela peut engendrer une dé-densification, mais cette expansion peut aussi être responsable de l'inhibition du grossissement des grains.

### III.2.2 Evolution des densités finales :

La **figure IV.28** montre l'évolution des densités finales avec la teneur en dopant. On observe sur la courbe que celle-ci baisse légèrement pour 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ , puis se stabilise jusqu'à 3 % massique pour finalement chuter dans le cas du mélange à 5 % massique.

Si l'on compare ce résultat aux courbes de dilatométrie (voir figures IV.26 et IV.27) on s'aperçoit que si la vitesse de retrait augmente avec la teneur en dopant, la dé-densification fait de même. L'amélioration du retrait dû à la présence de titane est compensée par la présence de la phase secondaire.

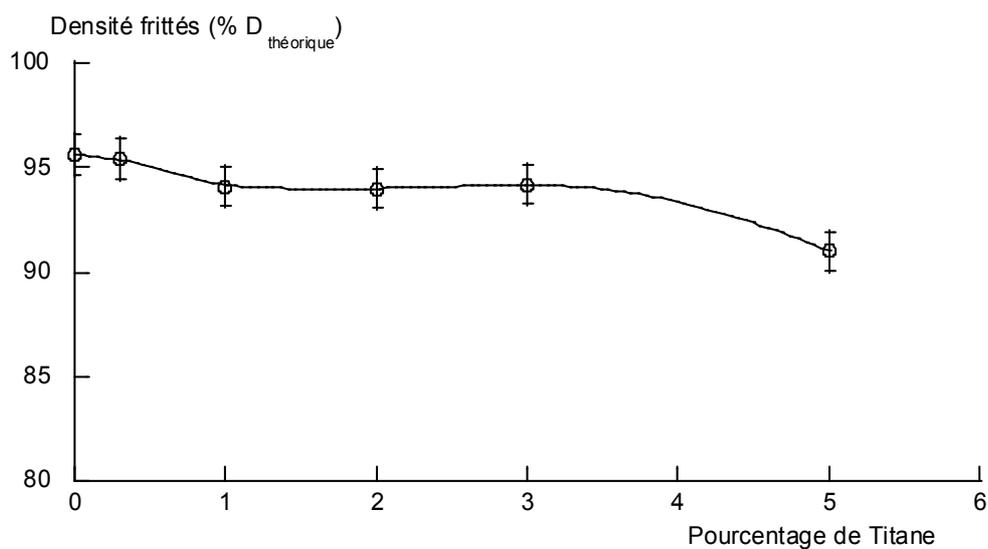


Figure IV.28. Evolution des densités frittées en fonction du pourcentage "x" massique de dopant pour les mélanges « gamma x »

### III.2.3 Diffraction des rayons X :

Les analyses de DRX ont été effectuées dans des conditions similaires à celles utilisées pour les poudres. Sur les diffractogrammes on détecte l'apparition de la phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  à partir de 1 % massique de dopant. La **figure IV.29** présente le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X du fritté réalisé à partir du mélange « gamma 5 ».

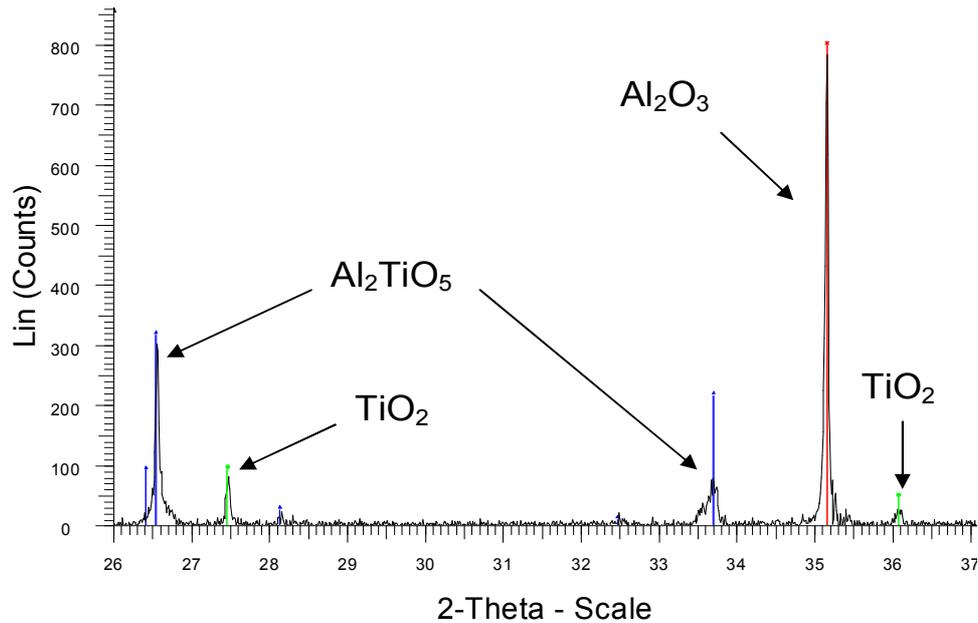


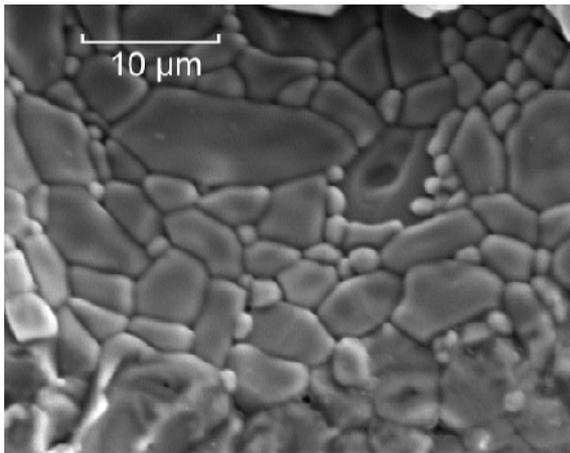
Figure IV.29. Analyse de Diffraction des rayons X fritté réalisé à partir du mélange « gamma 5 »

### III.3 Influence du dopant sur la microstructure

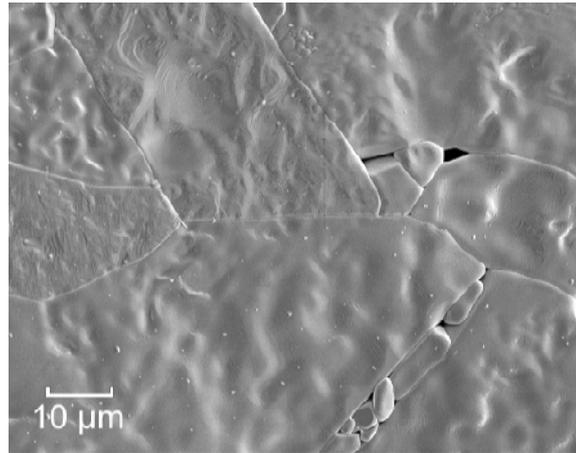
Pour réaliser l'étude au microscope électronique, les frittés sont préalablement polis, puis traités thermiquement sous oxygène à 100°C sous la température de frittage pendant 1 heure. Les échantillons sont ensuite métallisés au graphite afin de les rendre conducteurs et de réaliser une analyse élémentaire (EDS : energy dispersion spectrometry).

#### III.3.1 Microscopie électronique à balayage :

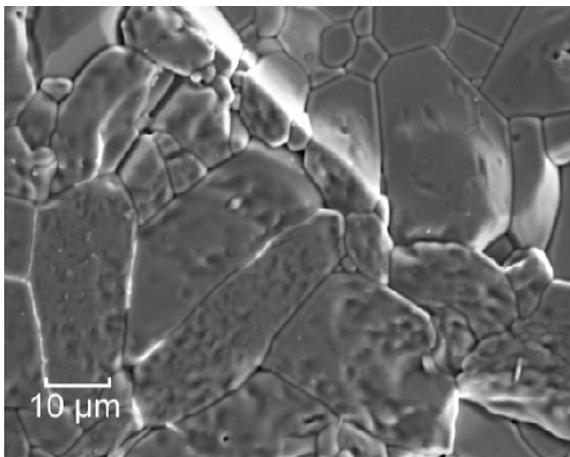
Les photos des frittés sont présentées sur la **figure IV.30** en fonction de la teneur en dopant dans les mélanges initiaux.



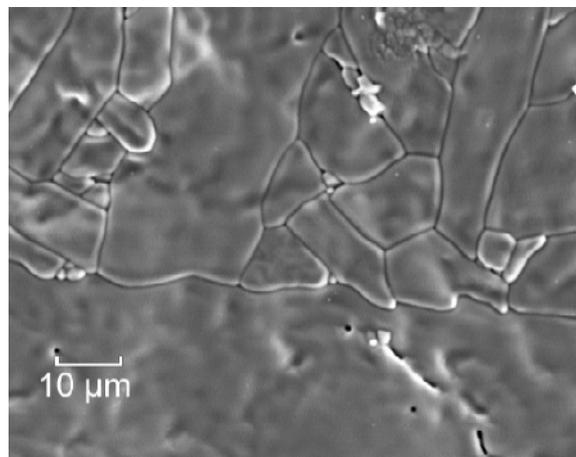
échantillon « gamma 0 »



échantillon « gamma 0,3 »

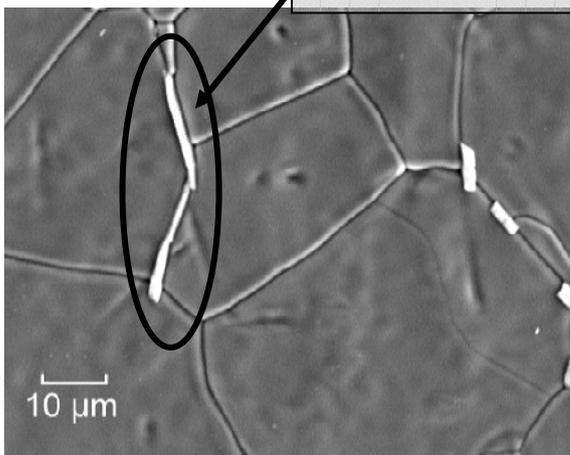


échantillon « gamma 1 »

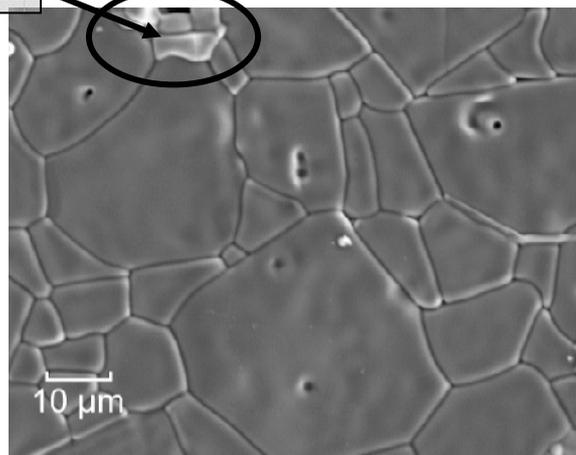


échantillon « gamma 2 »

phases étrangères



échantillon « gamma 3 »



échantillon « gamma 5 »

Figure IV.30. Observation au Microscope Electronique à Balayage des frittés d'alumine réalisés à partir des mélanges à x % massique de TiO<sub>2</sub> (« gamma x »)

Nous pouvons voir sur ces photos que la présence de titane dans l'alumine améliore la croissance des grains : ils sont très larges et rectangulaires. Pour une quantité de  $\text{TiO}_2$  supérieure à sa limite de solubilité (vers 0,5 % massique), nous savons qu'une deuxième phase apparaît :  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A 1 % massique de  $\text{TiO}_2$  on voit sur la photo que les grains sont moins grands et moins rectangulaires que pour une addition de 0,3 % massique.

La taille des grains augmente à nouveau pour une teneur en dopant de 2 et 3 % massique. Les grains perdent leur forme rectangulaire pour devenir plus hexagonaux.

Et pour 5 % massique, on voit apparaître une croissance anormale des grains. On peut de plus constater sur ces photos que le pourcentage de porosité intra-granulaire dans les frittés augmente avec la teneur en  $\text{TiO}_2$  ajouté.

Nous pouvons aussi observer sur ces photos la présence de petits cylindres aux joints de grains (entourés sur la photo de l'échantillon « gamma 3 ») qui apparaissent pour une teneur en dopant supérieure ou égale à 1 % massique.

On voit également apparaître une phase étrangère à différents endroits des échantillons (entouré sur la photo de l'échantillon « gamma 5 »). Cette phase est d'autant plus présente que la teneur en dopant augmente.

### **III.3.2 Analyse élémentaire (EDS) :**

La figure IV.32 montre en parallèle deux photos de microscopie (MEB) ainsi que des spectres d'analyse élémentaire (EDS) correspondant à certaines phases repérables sur les photos.

Dans le cas des éléments entourés en noir sur les photos (« phase A ») : l'analyse élémentaire révèle la présence de titane. Pour la phase entourée en blanc sur les photos (« phase B »), nous détectons aussi la présence de titane (Ti) dans les mêmes proportions que l'aluminium (Al).

La précision de la sonde d'analyse élémentaire n'est que de 1  $\mu\text{m}$ . Il est donc impossible dans ces conditions de réaliser une analyse fine de la « phase A » aux joints de grains. Nous détectons à la fois la « phase A » et la matrice d'alumine. Par contre, dans le cas de la « phase B », tous les éléments détectés font partie de la composition de la phase.

Nous savons que le dioxyde de titane ségrège aux joints de grains. L'effet de  $\text{TiO}_2$  sur la croissance des grains et la densification se fait plus par sa présence aux joints de grains que par la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$  [ERK95b, KEE63].

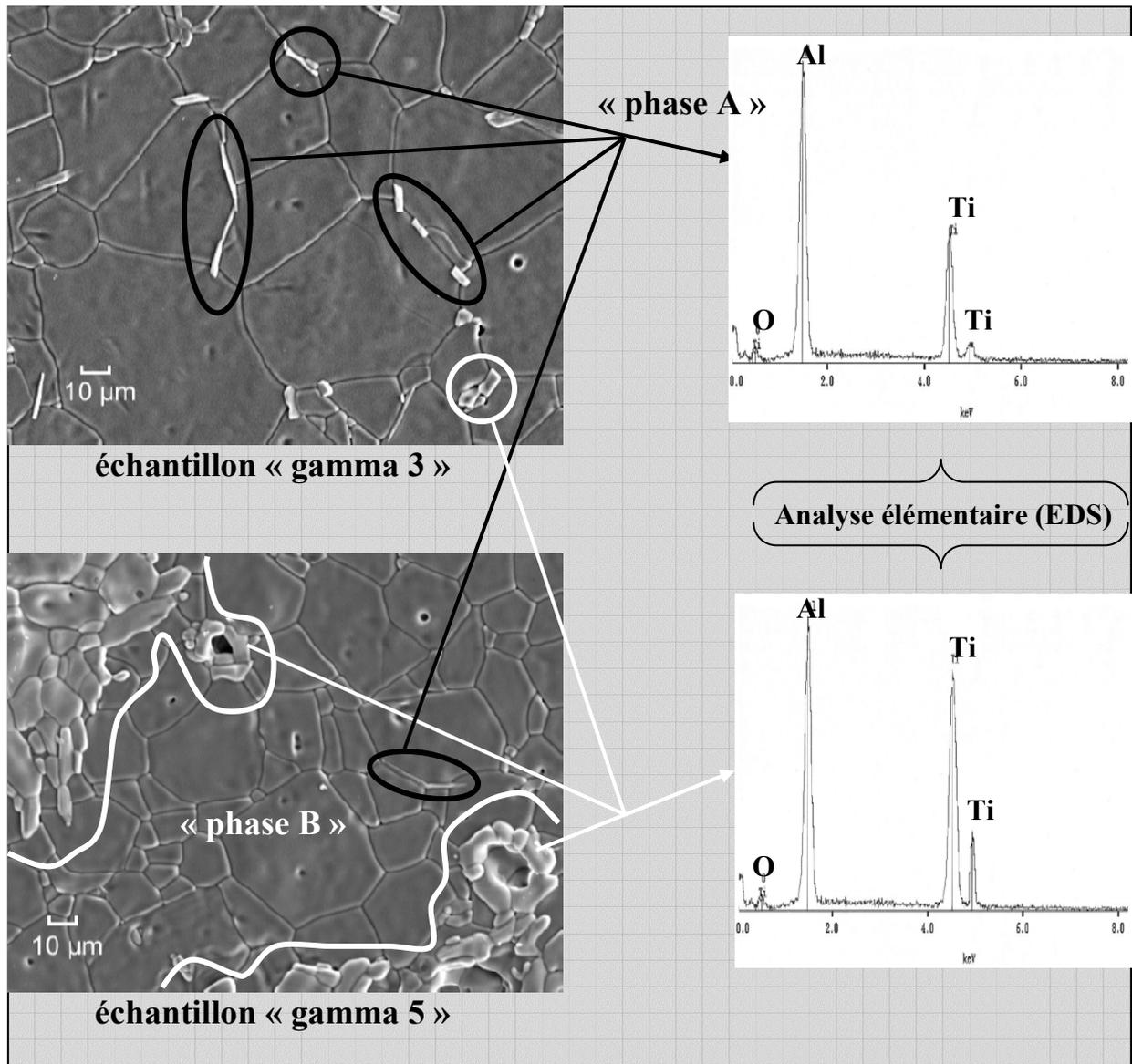


Figure IV.31. Couplage Microscopie (MEB) – Analyse élémentaire (EDS) des frittés d'alumine réalisés à partir des mélanges « gamma 3 » et « gamma 5 »

La « phase A » serait alors du  $\text{TiO}_2$  ségrégué aux joints de grains, tandis que la « phase B » serait le titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

## IV Conclusion :

Nous avons pu mettre en évidence l'influence du dopant titane sur les propriétés thermoluminescentes de l'alumine. Nous avons montré le rôle déterminant de l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  sur l'augmentation de l'intensité des pics de thermoluminescence (TL) B et B' (respectivement

situés à  $-45$  et  $0^{\circ}\text{C}$ ).  $\text{Ti}^{3+}$  intervient comme centre de recombinaison pour ces pics de TL, cela implique en retour que le centre  $\text{Ti}^{3+}$  intervient également comme piège à trou.

L'étude réalisée en TL normale de l'alumine- $\alpha$  dopée par le titane montre le rôle de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  sur les mécanismes de TL, en particulier du pic D' (pic dosimétrique de l'alumine). La double bande (centrée sur 435 et 495 nm) observée par analyse spectrale pour le pic D' est liée à l'émission des centres  $\text{Ti}^{4+}$  et des centres  $\text{Ti}^{4+}$  localement compensés par des lacunes d'aluminium. Comme précédemment, nous pouvons dire que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  intervient comme centre de recombinaison lors des mécanismes de TL, et également comme piège à électron.

Nos résultats montrent que la présence de titane permet d'augmenter la vitesse de frittage de l'alumine et de baisser la température du maximum de vitesse de retrait. Cette influence bénéfique au frittage s'explique par la présence de  $\text{TiO}_2$  en excès dans la matrice d'alumine. Le dioxyde de titane ségrège améliorant ainsi la diffusion aux joints de grains.

Nous avons constaté la présence d'un second pic de frittage sur les courbes dérivées de dilatométrie dans le cas de l'alumine dopée par le titane. Pour expliquer la présence de ce pic, l'hypothèse la plus prometteuse est un changement dans l'état d'agglomération des poudres, dû à la présence de  $\text{Ti}^{4+}$  dans la matrice.

Des mélanges préparés à partir d'alumine- $\gamma$  nous ont permis de réaliser des compacts frittant à plus basse température (vers  $1350^{\circ}\text{C}$ ). Les courbes dérivées de dilatométrie de ces compacts présente un épaulement entre  $1400$  et  $1450^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la réaction de formation de la phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

L'étude de la microstructure de ces compacts révèle un fort grossissement des grains en présence du dopant. Lorsque l'on augmente la teneur en titane, on voit apparaître un grossissement anormal des grains. Ce phénomène est contrôlé par la phase secondaire. En effet la formation de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  s'accompagne d'une expansion volumique [TAR98].

Le grossissement anormal des grains et l'expansion volumique sont sûrement à l'origine de la dé-densification que nous observons en dilatométrie pour les teneurs en dopant supérieures ou égales à 1 % massique.

En couplant l'étude au microscope électronique avec une analyse élémentaire, nous avons pu mettre en évidence la phase  $\text{TiO}_2$  en excès aux joints de grains (sous forme de petits cylindres), ainsi que la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  bien distincte dans la matrice.

## V Bibliographie :

- [BAD76] P.A.Badkar, J.E. Bailey  
*The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina*  
J. Mat. Sci., (1976), 11, 1794-1806
- [BAG70] R. D. Bagley, I. B. Cutler, and D. L. Johnson  
*Effect of TiO<sub>2</sub> on initial sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 53 [3] 136-141 (1970)
- [CAH56] H.P. Cahoon, C.J. Christensen  
*Sintering and grain growth of  $\alpha$ -alumina*  
J. Am. Ceram. Soc., vol 39 [10], 337-344 (1956)
- [COO78] D.W. Cooke, H.E. Roberts, C. Jr. Alexander,  
*Thermoluminescence and emission spectra of UV-grade Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 90 to 500 K*  
J. Appl. Phys., 49[6], pages 3451-3457 (1978)
- [DAU89] Thèse de M. Dauzat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,  
n°ordre CD 28 (1989).
- [ERK95a] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification and Microstructural Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Manganese Oxide Addition*  
J. European Ceram. Soc, Vol. 15, 165-171 (1995)
- [ERK95b] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification of Alumina at 1250°C with MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> additives*  
Ceramics International, Vol. 21, 345-348 (1995)
- [EVA78] B.D. Evans, M. Stapelbroek,  
*Optical properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
Phys. Rev. B, 18[12], pages 7089-7098 (1978)
- [EVA94a] B.D. Evans  
*Ubiquitous blue luminescence from undoped synthetic sapphires*  
J. Lumin., 60/61, pages 620-626 (1994)
- [EVA94b] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen,  
*Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
Nucl. Instr. & Methods B 91, pages 258-262 (1994)
- [FER02] F. Ferey, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble et  
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n° d'ordre 262 CD,  
2002.
- [GRI94] R.W. Grimes  
*Solution of MgO, CaO and TiO<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 378-384 (1994)
- [KEE63] W.D. McKee Jr. & E. Aleshin  
*Aluminum oxide – titanium oxide solid solution*  
J. Amer. Ceram. Soc., vol 46 [1], 54-58 (1963)
- [KOR85] V.S. Kortov, T.S. Bessonova, M.S. Akselrod et I.I. Milman,  
*Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg*  
Phys. Stat. Solidi (a) 87, pages 629-639 (1985)
- [KRO84] F.A. Kröger  
*Defect Models for sintering and densification of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Zr*

- [LAP91] J. Am. Ceram. Soc, vol 67 [6] 390-392 (1984)  
D. Lapraz, P. Iaconi, D. Daviller, B. Guilhot,  
*Thermally stimulated luminescence and fluorescence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> samples (ruby)*  
Phys. Stat. Solidi (a), 126, pages 501-531 (1991)
- [LEE79] K.H. Lee, J.H.Jr. Crawford,  
*Luminescence of the F center in sapphire*  
Phys. Rev. B., 19 [6], 3217-3221 (1979)
- [MIS96] R.S. Mishra, A.K. Mukherjee, K. Yamazaki & K. Shoda  
*Effect of TiO<sub>2</sub> doping on rapid densification of alumina by plasma activated sintering*  
J. Mater. Res., vol 11 [5], 1144-1148 (1996)
- [MOL00] Thèse de G. Molnar, université de Nice Sophia-Antipolis et université EÖTVÖS LORAND de Budapest (2000)
- [MOL01] G. Molnár, M. Benabdesselam, J. Borossay, D. Lapraz, P. Iaconi, V.S. Kortov & A.I. Surdo  
*Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals*  
Radiation Measurements, vol 33, 663-667 (2001)
- [MON01] J.A. Montoya, P. del Angel, T. Viveros,  
*The effect of temperature on the structural and textural evolution of sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides*  
J. Mater. Chem., vol. 11, pages 944-950 (2001)
- [NIE84] C. W. Nies & G. L. Messing,  
*Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction*  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, N°. 4, 301-304, (1984)
- [PAP97] Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 172 CD (1997).
- [ROY68] S.K. Roy, R.L. Coble  
*Solubilities of Magnesia, Titania and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide*  
J. Am. Ceram. Soc., 51 [1] 1-6 (1968)
- [SMO54] W.J. Smothers, H.J. Reynolds  
*Sintering and grain growth of alumina*  
J. Am. Ceram. Soc., vol 37 [12], 588-595 (1954)
- [SPR84] M.J. Springis, J.A. Valbis,  
*Visible luminescence of colour centres in sapphire*  
Phys. Stat. Sol. (b), 123, pages 335-343 (1984)
- [TAR98] S. Taruta, K. Sakatsume, Y. Itou, N. Takusagawa, K. Okada et N. Otsuka  
*Influence of titania and zirconia addition on sintering of bimodal size distributed alumina powder mixtures*  
Ceramic Interfaces: properties and applications, pages 367-386, (1998)
- [TSA91] D-S. Tsai, C-C. Hsieh  
J. Am. Ceram. Soc., vol 74, 830 (1991)
- [WAN80] H.A. Wang, F.A. Kröger  
*Chemical Diffusion in Polycrystalline  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
J. Am. Ceram. Soc., 63 [11-12] 613-619 (1980)
- [WON95a] W.C. Wong, D.S. McClure, S.A. Basun et M.R. Kokta  
*Charge exchange processes in titanium doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons*

- Phys. Rev. B, 51 [9] 5693-5698 (1995)
- [WON95b] W.C. Wong, D.S. McClure, S.A. Basun et M.R. Kokta  
*Charge exchange processes in titanium doped sapphire crystals. II. Charge transfer transition states, carrier trapping and detrapping*
- Phys. Rev. B, 51 [9] 5693-5698 (1995)
- [YAM94] M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, N. Kodama et B. Henderson  
*Optical and electron spin resonance spectroscopy of  $Ti^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  in  $Al_2O_3$*   
J. Appl. Phys., 75 [2] 1111-1117 (1994)



# Conclusions générales



Les propriétés développées par un matériau sont une conséquence directe de sa structure, tant à l'échelle atomique que macroscopique. La présence de différents dopants dans le réseau modifie les défauts ponctuels qui sont responsables des propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ .

Cette étude avait pour objectif de caractériser et de modéliser l'action de certains dopants à la fois sur la réactivité et la microstructure, et sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ .

### **Influence des dopants sur les propriétés optiques**

Dans le cas du dopage par le zirconium, la thermoluminescence nous a permis de révéler l'influence de la matrice d'alumine sur la zirconite, plus que l'effet du dopant sur l'alumine. Nous n'observons en TL que le signal de la zirconite.

L'alumine- $\alpha$  stabilise la zirconite sous sa forme quadratique lors de la calcination des mélanges d'oxyde. Cela se traduit sur les thermogrammes des mélanges calcinés par la présence d'un pic à  $-35^{\circ}\text{C}$ .

Ce pic est détecté en TL pour un mélange à 1 % massique de  $\text{ZrO}_2$  dans le mélange. Et nous avons vu que la diffractométrie des rayons X ne permettait de détecter la phase quadratique de la zirconite qu'à partir de 10 % massique de  $\text{ZrO}_2$  ajoutée dans le composite.

La thermoluminescence (TL) basse température est donc une excellente technique permettant de détecter la présence de la phase quadratique de la zirconite, stabilisée par l'alumine, dans les composites alumine-zirconite.

La TL nous a permis de montrer l'influence du dopage par le manganèse sur les propriétés optiques de l'alumine- $\alpha$ . La présence de ce dopant rend l'alumine sensible à la TL basse température après excitation sous UV. Trois pics apparaissent sur les thermogrammes des mélanges calcinés : B ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), B' ( $0^{\circ}\text{C}$ ) et C' ( $45^{\circ}\text{C}$ ).

En particulier, l'intensité des pics B ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) et C' ( $50^{\circ}\text{C}$ ) observés en TL basse température, augmente en présence du dopant du fait de la présence d'une émission supplémentaire à 679 nm. Cette émission s'ajoute à l'émission du chrome à 695 nm présent pour tous les pics de TL.

Trois émissions (centres F, F<sup>+</sup> et/ou Cr<sup>3+</sup>) peuvent être présentes dans tous les pics de TL de l'alumine. Leur rendement optique dépendant de la température, les pics à basse température sont essentiellement dus à l'émission des centres F et F<sup>+</sup> alors que les pics à plus haute température sont liés à Cr<sup>3+</sup> [EVA78].

Puisque nous n'observons pas les émissions des centres F et F<sup>+</sup>, nous avons émis l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre les centres F et les centres Cr<sup>3+</sup>. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'alumine dopée par le chrome par Daviller [DAV90].

L'émission à 679 nm n'a pu être attribuée avec certitude. Cette émission se compose en fait de deux raies à 675,5 et 679 nm. Ce doublet peut s'expliquer de différentes manières : par l'émission de centres Mn<sup>4+</sup> et Mn<sup>4+</sup> perturbés par la présence d'un défaut voisin, ou par l'émission du centre Cr<sup>3+</sup> présent dans un environnement différent de la matrice d'alumine.

Des éléments de réponses pourraient être apportés par l'étude du dopage par le chrome des phases, différentes de l'alumine, pouvant être présentes dans les mélanges : les différents oxydes de manganèse et MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Le centre Mn<sup>4+</sup> est associé dans l'alumine à une émission à 675 nm [TIP70]. Une hypothèse supplémentaire peut alors être émise : l'émission à 675,5 nm serait liée au centre Mn<sup>4+</sup> et l'émission à 679 nm serait associée au centre Cr<sup>3+</sup> présent dans une matrice autre que l'alumine.

Cependant, l'élément Mn<sup>4+</sup> possédant la même structure électronique que Cr<sup>3+</sup>, il est possible de penser que Mn<sup>4+</sup> émette un doublet (à 675,5-679 nm) tout comme Cr<sup>3+</sup> (à 693,7-694,9 nm) dans l'alumine

Le dopage par le titane a une grande influence sur les propriétés thermoluminescentes de l'alumine. Nous avons montré le rôle déterminant de l'ion Ti<sup>3+</sup> (émission à 740 nm) sur l'augmentation de l'intensité des pics de thermoluminescence (TL) B et B' (respectivement situés à -45 et 0°C). Ti<sup>3+</sup> intervient comme piège à trou et comme centre de recombinaison pour ces pics de TL.

L'étude réalisée en TL après irradiation à température ambiante de l'alumine- $\alpha$  dopée par le titane montre le rôle de l'ion Ti<sup>4+</sup> sur les mécanismes de TL, en particulier du pic D' (pic dosimétrique de l'alumine à 200°C).

La double bande (centrée sur 435 et 495 nm) observée par analyse spectrale pour le pic D' est liée à l'émission des centres Ti<sup>4+</sup> et des centres Ti<sup>4+</sup> localement compensés par des lacunes d'aluminium. Comme précédemment, nous pouvons dire que l'ion Ti<sup>4+</sup> intervient comme piège à électron et comme centre de recombinaison lors des mécanismes de TL.

## Influence des dopants sur le frittage

La présence de zircone dans l'alumine peut favoriser le frittage dans des conditions qui ne sont pas réunies dans notre étude. Nous avons cependant pu montrer que dans le cas des composites alumine-zircone, un traitement thermique du mélange était préférable pour l'aptitude au frittage à un traitement des oxydes seuls avant mélange.

Nous avons observé lors du frittage de l'alumine dopée par le manganèse la présence de deux pics sur les courbes dérivées de dilatométrie. Le pic supplémentaire met en évidence la précipitation d'une nouvelle phase aux joints de grain et aux joints triples. Cette phase est probablement l'eutectique observée sur le diagramme de phase du système  $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cet eutectique peut être liquide à différentes températures à partir de  $1520^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration locale en  $\text{MnO}$  et en  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  dans la poudre. Nous avons montré que la méthode de préparation par mélange d'oxydes implique une hétérogénéité locale autour des gros grains de  $\text{MnO}_2$ , ce qui conduit localement à un dépassement de la limite de solubilité du manganèse dans l'alumine. Or il est connu que l'alumine dopée par le manganèse possède une phase secondaire pour une concentration en dopant supérieure à sa limite de solubilité :  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  [ERK95].

En partie grâce à la présence de la phase liquide lors du frittage, le manganèse a une influence bénéfique sur la densification de l'alumine.

Le dopant titane permet lui aussi d'améliorer l'aptitude au frittage de l'alumine : meilleure densification, augmentation de la vitesse de frittage, et diminution de la température du maximum de vitesse de retrait. Cette influence bénéfique sur le frittage s'explique par la présence de  $\text{TiO}_2$  en excès dans la matrice d'alumine. Le dioxyde de titane ségrège améliorant ainsi la diffusion aux joints de grain. Ce phénomène a été mis en évidence lors de l'analyse microstructurale des échantillons frittés.

Comme dans le cas du manganèse, nous avons constaté la présence d'un second pic de frittage sur les courbes dérivées de dilatométrie dans le cas de l'alumine dopée par le titane. Pour expliquer la présence de ce pic, l'hypothèse la plus prometteuse est un changement dans l'état d'agglomération des poudres, dû à la présence de  $\text{Ti}^{4+}$  dans la matrice. Car aucune phase liquide n'est observable sur le diagramme de phase du système  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  en dessous de  $1700^\circ\text{C}$ .

## Influence des dopants sur la microstructure

Nous avons pu observer la présence de trous en surface des échantillons frittés d'alumine dopée par le manganèse.

Un phénomène de ségrégation aux joints de grain intervient lors du frittage de l'alumine dopée par le manganèse. Nous avons montré en microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse élémentaire que le soluté qui est drainé lors de la croissance des grains contient non seulement l'espèce dopante, mais aussi les impuretés de l'alumine (**Ca**, mais aussi **Ti** et **Fe**).

Dans le cas du dopage par le titane, l'étude de la microstructure révèle un fort grossissement des grains en présence du dopant.

La microstructure a été étudiée à partir de mélanges préparés avec de l'alumine- $\gamma$ . Ces mélanges nous ont permis de réaliser des compacts frittant à plus basse température (vers 1350°C). Nous observons sur les courbes dérivées de dilatométrie de ces mélanges un épaulement entre 1400 et 1450°C qui correspond à la réaction de formation de la phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

La formation de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  s'accompagne d'une expansion volumique d'environ 10 % [TAR98]. Cette phase secondaire intervient probablement pour contrôler le phénomène de grossissement anormal des grains qui apparaît lorsque l'on augmente la teneur en titane.

Comme nous l'avons vu, un phénomène de ségrégation aux joints de grain intervient lors du frittage de l'alumine dopée par le titane. Une analyse élémentaire réalisée au MEB nous a permis de montrer que la phase drainée aux joints de grain lors du frittage est  $\text{TiO}_2$ .

Nous avons également pu mettre en évidence la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  bien distincte (voir **figure V.1**) dans la matrice.

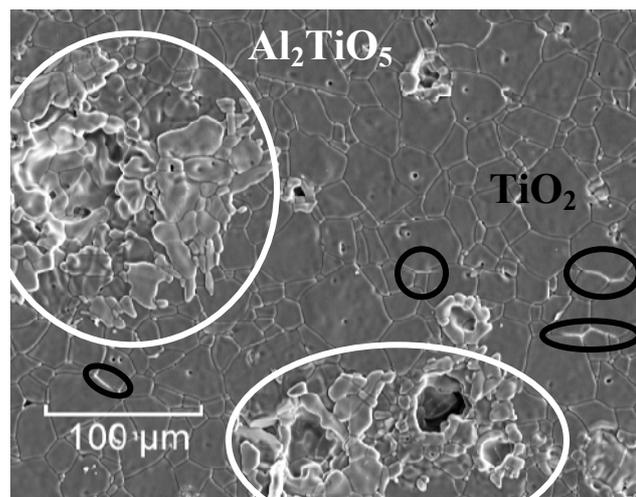
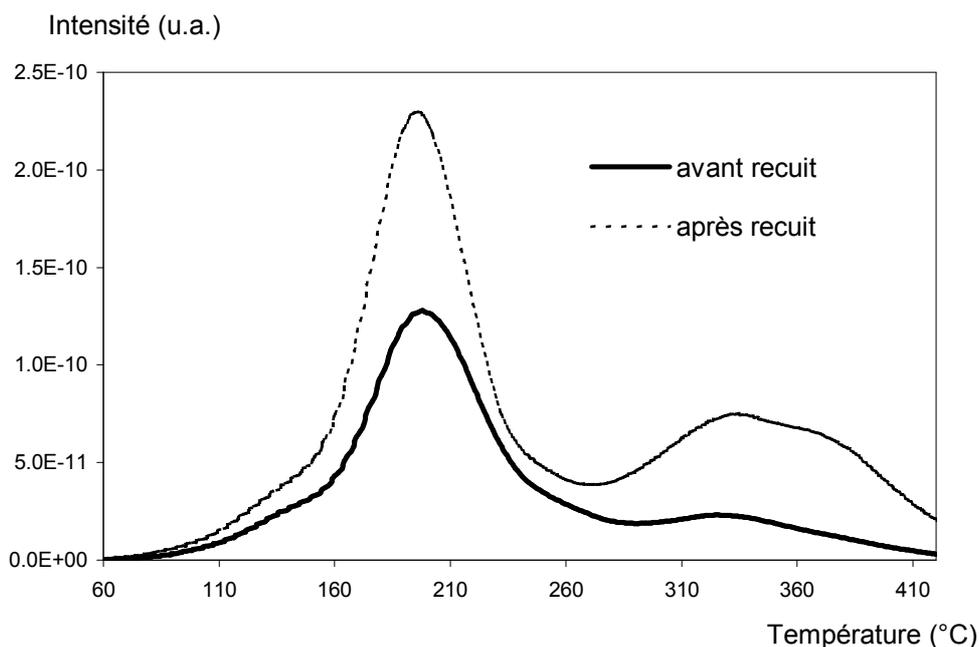


Figure V.1 *Photo MEB du fritté d'un mélange d'alumine- $\gamma$  et de 5 % de  $\text{TiO}_2$*

Dans le cas du frittage des mélanges réalisés à partir d'alumine- $\gamma$ , nous observons en dilatométrie, pour les teneurs en dopant supérieures ou égales à 1 % massique, une dé-densification. Le grossissement anormal des grains et l'expansion volumique sont sûrement à l'origine de ce phénomène.

Cette dé-densification crée probablement des contraintes dans le matériau fritté.

Nous avons réalisé des analyses de TL sur les échantillons frittés. Afin de vider tous les pièges dans l'échantillon, nous avons fait subir un recuit à 1000°C sous air à un fritté à 0,3 % massique de  $\text{TiO}_2$ . L'intensité de TL de cet échantillon après recuit a sensiblement augmenté (voir **figure V.2**). Le même recuit réalisé sur un fritté d'alumine pure ne change pas le signal de TL de l'échantillon. Nous avons donc pensé que la TL permettait de détecter les contraintes dans les frittés d'alumine. Cette corrélation mériterait d'être étudiée sur tous les échantillons présentant une dé-densification.



*Figure V.2* TL après irradiation X à température ambiante d'un fritté réalisé à partir d'un mélange d'alumine- $\gamma$  et de 0,3 % massique de  $\text{TiO}_2$ , avant et après un recuit à 1000°C

## Bibliographie

- [DAV90] Thèse de D. Daviller, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 43 CD (1990).
- [ERK95a] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara  
*Densification and Microstructural Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Manganese Oxide Addition*  
J. European Ceram. Soc, Vol. 15, 165-171 (1995)
- [EVA78] B.D. Evans, M. Stapelbroek,  
*Optical properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
Phys. Rev. B, 18[12], pages 7089-7098 (1978)
- [TAR98] S. Taruta, K. Sakatsume, Y. Itou, N. Takusagawa, K. Okada et N. Otsuka  
*Influence of titania and zirconia addition on sintering of bimodal size distributed alumina powder mixtures*  
Ceramic Interfaces: properties and applications, pages 367-386, (1998)
- [TIP70] H.H. Tippins,  
*Charge transfer spectra of metal ions in corundum*  
Phys. Rev. B, 1[1], pages 126-135 (1970)

# **Annexe 1 : Publications**



## **DETECTION OF FOREIGN PHASES IN DOPED $\alpha$ -ALUMINA POWDERS BY THERMOLUMINESCENCE**

*C. Sallé*<sup>1,2\*</sup>, *F. Ferey*<sup>1</sup>, *P. Grosseau*<sup>1</sup>, *B. Guilhot*<sup>1</sup>, *P. Iacconi*<sup>2</sup>,  
*M. Benabdesselam*<sup>2</sup> and *G. Fantozzi*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> SPIN-CRESA, URA-CNRS 2021, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 158, Cours Fauriel, F-42023 St-Etienne, Cedex 2, France

<sup>2</sup> LPES-CRESA, EA1174, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06108 Nice Cedex 2, France

<sup>3</sup> GEMPPM, CNRS-UMR 5510, Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

(Received December 20, 2002)

### **Abstract**

The thermoluminescence (TL) after excitation by UV or X-rays radiation of doped  $\alpha$ -alumina powders is investigated. In the case of zirconia, the alumina-zirconia composites present five of the characteristic peaks of zirconia at  $-170$ ,  $-145$ ,  $-90$ ,  $0$  and  $95^\circ\text{C}$ . After a thermal treatment of mixed oxides, a new peak is observed at  $-35^\circ\text{C}$  in TL. This peak reveals the presence of stabilized tetragonal zirconia in the material. In the case of calcium, the TL curves of  $\alpha$ -alumina doped by calcium present a double peak around  $110$  and  $130^\circ\text{C}$  which can be attributed to the presence of the hibonite phase:  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ .

Moreover, in the case of zirconia, by comparing this analysis with those realised by X-rays diffraction (XRD), it can be shown that the TL has one better limit of detection than the XRD.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ , calcium, composites, defects, thermoluminescence,  $\text{ZrO}_2$

### **Introduction**

The objective of this work is to show that the thermoluminescence (TL) allows the detection of foreign phases in the alumina matrix. The thermoluminescence (TL) is a technique used to study the fine structure of crystals by revealing the point defects. The purpose of this paper is to give two examples of foreign phases detected in alumina.

The TL of monoclinic zirconia has already been studied [1–3]. Six peaks were found at  $-170$ ,  $-140$ ,  $-85$ ,  $-30$ ,  $10$  and  $110^\circ\text{C}$  [3], (for a measurement at  $30^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$ ) and one of them ( $-30^\circ\text{C}$ ) was attributed to the presence of tetragonal zirconia, which is present as foreign phase in the sample of monoclinic zirconia [3–4].

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO system was studied a lot according to its importance in metallurgy, ceramics or cements. The low limit of solubility of calcium in alumina (according to the system binary diagram) leads to the presence of the hibonite phase in the alumina matrix [5]. The optical properties of alumina are then changed.

\* Author for correspondence: E-mail: sale@emse.fr

## Experimental procedure

### *The mixture preparation*

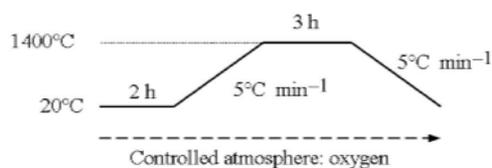
#### $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed powders

The  $\gamma$ -alumina used in this study is a highly pure (>99.99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) commercial powder (Baikowski A125) obtained by thermal decomposition of ammonium alum (NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O). Then  $\alpha$ -alumina is obtained by a thermal treatment of  $\gamma$ -alumina at 1400°C under controlled atmosphere (oxygen). The zirconia is a commercial powder (supplied by Rhône-Alpes Chimie, France) and its purity is higher than 99%. XRD analysis shows that this zirconia powder exists in the form of monoclinic phase (baddeleyite).

The mixtures of oxides,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>, were wet ground in an organic solvent (acetone), with continuous stirring. Various mixtures are used: 1, 5, 10...mass% of ZrO<sub>2</sub>. 5 g of each mixture were prepared.

Then half part of these mixtures undergoes a thermal treatment under controlled atmosphere (oxygen), in order to reveal and study, by the techniques of X-rays diffraction and thermoluminescence, the effect of doping by zirconia on the alumina crystalline structure.

This treatment is conducted by the procedure described in Fig. 1.



**Fig. 1** Thermal cycle for the treatment of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixtures

#### $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ca samples

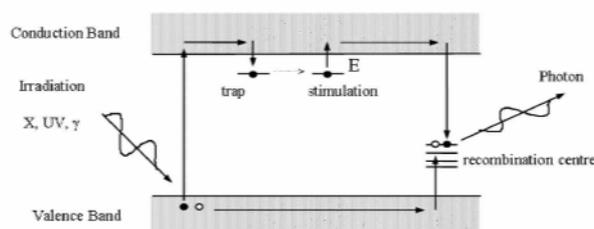
The  $\alpha$ -alumina doped by calcium samples are prepared using a commercial ultra-pure  $\gamma$ -alumina powder (Baikowski CR140) obtained by thermal decomposition of ammonium alum (NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O). The doping is performed through the impregnation of the  $\gamma$ -alumina powder by an alcoholic solution of calcium chloride [6]. All the doping concentrations (in ppm) are calculated on the basis of a mole ratio of Ca/Al. A further thermal treatment allows the decomposition of the solvent and the salt, and the diffusion of the calcium inside the host material (drying at 100 and 600°C for 24 h). The doped  $\gamma$ -alumina is then transformed into doped  $\alpha$ -alumina by a thermal treatment at 1450°C for 2 h under a pure gas flow (O<sub>2</sub> or Ar+2%H<sub>2</sub>).

The doping by Ca was performed for concentrations in calcium ranging from 0 to 10000 ppm.

### *The experimental techniques*

The X-ray diffraction (XRD) experiments have been performed with a Siemens D5000 diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.15406 \text{ nm}$ ) in a  $\theta/2\theta$  configuration. A database on CD-ROM is used for searching and retrieving X-ray powder diffraction patterns.

The TL emission is detected by a photomultiplier Hamamatsu R562 with a spectral response between 160 and 850 nm. For semiconducting or insulating solid crystals, the valence and the conduction bands are separated by an energy gap (Fig. 2). When the crystal is submitted to ionising radiation (UV, X-ray,  $\gamma$  ...), an electron-hole pair is formed in the valence band. The electron is free to travel through the conduction band and to fall into an electron trap. While, the hole travels through the valence band and falls into a hole trap. The TL emission is produced when the trapped charges recombine on a recombination centre, which de-excites by photon emission.



**Fig. 2** Schematic diagram of thermoluminescence mechanism

After irradiation, the trapped charges may escape if the temperature of the crystal is raised and may recombine together on a centre, which de-excites by photon emission. If the heating rate of the sample is constant and if the emitted luminous intensity is measured using a photomultiplier tube (PMT) linked to a pico-ammeter, some peaks are observed, their temperature position being characteristic of the trap nature and their intensity depending on concentrations of both the traps and the recombination centres.

For the irradiation, we expose the samples one minute under an UV lamp ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ), or five minutes under a W-target (45 kV, 2 mA), at  $-190^\circ\text{C}$ , and then we keep the samples two minutes in the dark.

The samples are then heated at  $60^\circ\text{C min}^{-1}$  in the case of UV exposure, and at  $30^\circ\text{C min}^{-1}$  in the case of X-ray irradiation.

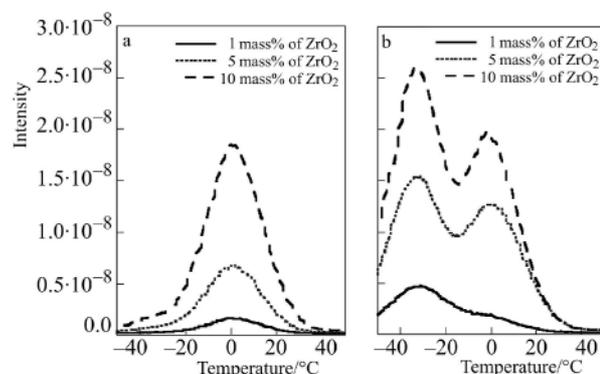
## **Experimental results**

### *The case of tetragonal zirconia*

Pure oxides (monoclinic zirconia and  $\alpha$ -alumina) were studied by low temperature TL after UV irradiation, before and after the thermal treatment at  $1400^\circ\text{C}$  under oxygen. The studied  $\alpha$ -alumina presents no peak after UV irradiation.

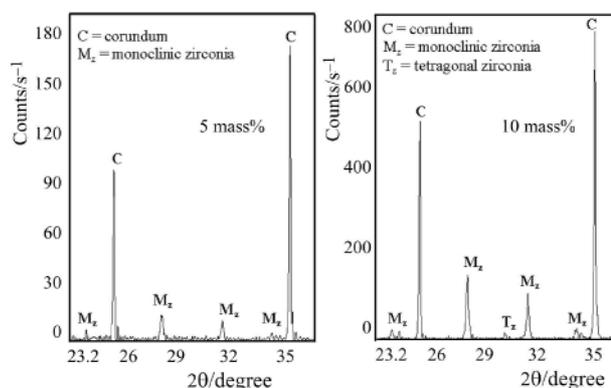
The monoclinic zirconia, which is used in this study, presents 6 TL peaks after UV irradiation situated at  $-170$ ,  $-145$ ,  $-90$ ,  $-35$ ,  $0$  and  $95^{\circ}\text{C}$ , but the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  disappears when the powder undergoes the thermal treatment.

In the case of alumina-zirconia mixtures (before thermal treatment), we observe the same peaks as for pure zirconia, except the one at  $-35^{\circ}\text{C}$  which doesn't appear. On the other hand (after thermal treatment), the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  appears on the TL glow curve (Fig. 3).



**Fig. 3** Thermoluminescence after UV irradiation of mixtures before and after the thermal treatment (for 1wt%, 5wt% and 10wt% of  $\text{ZrO}_2$ )

Above  $1170^{\circ}\text{C}$ , the stable phase of zirconia is the tetragonal one [7]. The presence of tetragonal zirconia in the powder is detected by XRD, but only for mixtures realised with a zirconia amount higher or equal to 10 mass% and treated at  $1400^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4): XRD being not sensitive enough to detect tetragonal zirconia for lower amount of zirconia in the mixtures.

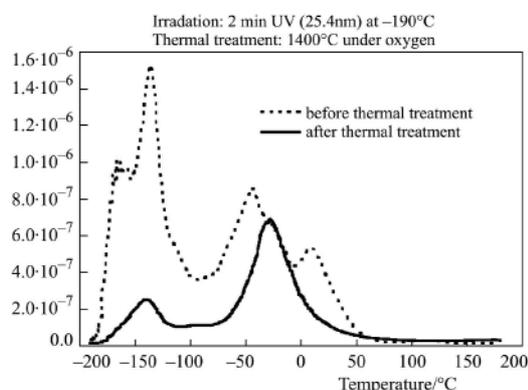


**Fig. 4** X-rays diffraction at room temperature of mixtures after the thermal treatment for amount of 5wt% and 10wt% of  $\text{ZrO}_2$

In  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composites, the tetragonal phase is stable at room temperature only if the zirconia grain size lies between two critical values (from about 0.1 up to 0.5  $\mu\text{m}$ ) [8].

So, in order to verify that the peak at  $-35^\circ\text{C}$  is due to the presence of the tetragonal phase, we have studied a commercial mixture (containing 10 vol% of  $m\text{-ZrO}_2$ ), allowing the stabilisation of zirconia in tetragonal form after sintering. This mixture is prepared in the following manner: an alumina powder (>99.9 mass% purity) is homogeneously mixed with a monoclinic zirconia (>99.9 mass% purity) in distilled water, with a conventional mixing-milling technique. Subsequently, they are spray-dried. The final size of the grains in the mixture was measured between 0.33 and 0.40  $\mu\text{m}$ .

This mixture was characterised by TL and XRD, before and after the thermal treatment (at  $1400^\circ\text{C}$  under oxygen). Before the thermal treatment, we observe by TL (Fig. 5) an intense peak at  $-145^\circ\text{C}$ , a peak towards  $-50^\circ\text{C}$ , and a peak at  $0^\circ\text{C}$  which is probably the characteristic peak of monoclinic zirconia at  $0^\circ\text{C}$ . After thermal treatment, the peaks at  $-50$  and  $0^\circ\text{C}$  disappear, the one at  $-145^\circ\text{C}$  decreases and a peak at  $-35^\circ\text{C}$  appears.



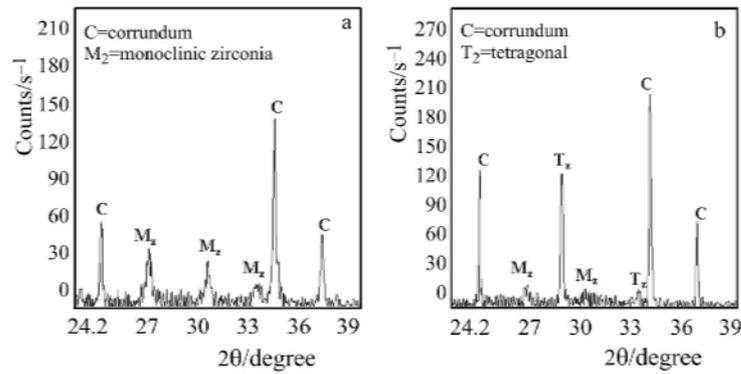
**Fig. 5** Thermoluminescence after UV irradiation of a commercial mixture (allowing the stabilisation of zirconia in tetragonal form after sintering), containing 10 vol% of  $\text{ZrO}_2$ , before and after the thermal treatment

By X-ray diffraction, the presence of the monoclinic phase is observed in the mixture. But after the thermal treatment, almost all the monoclinic zirconia disappears and we observe a strong prevalence of the tetragonal zirconia (Fig. 6).

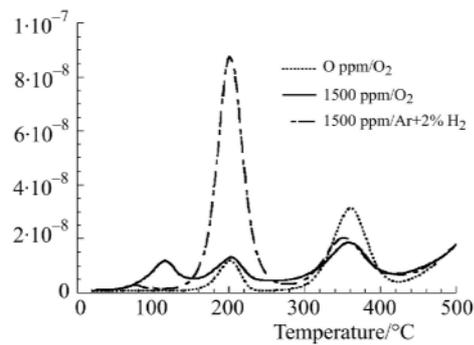
After complementary experiments carried out by low temperature TL under X-rays irradiation, it is reasonable to attribute the appearance of the TL peak at  $-35^\circ\text{C}$  to the presence of tetragonal zirconia stabilised by the alumina.

#### *The case of hibonite (Ca)*

The study of high temperature thermoluminescence (TL) on non-doped alumina reveals the presence of three peaks called C' (around  $70^\circ\text{C}$ ), D' ( $200^\circ\text{C}$ ) and E' ( $360^\circ\text{C}$ ) (Fig. 7). These are well known TL peaks in alumina [9].



**Fig. 6** X-rays diffraction of the commercial mixture (10 vol% of  $ZrO_2$ ) before and after the thermal treatment

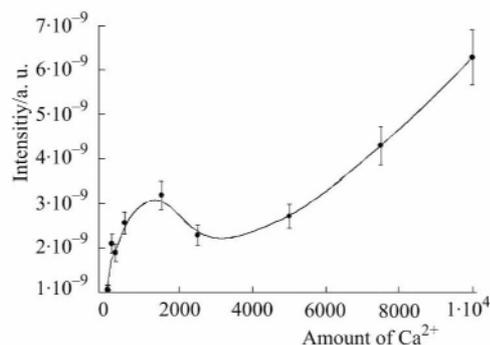


**Fig. 7** TL curves of  $\alpha-Al_2O_3$  doped by  $Ca^{2+}$ , prepared by a thermal treatment under  $O_2$  or  $Ar+2\%H_2$

When we analyse, by thermoluminescence, the effect of both doping alumina by  $Ca^{2+}$  and an oxidizing atmosphere of samples calcination, for a dopant amount of 1500 ppm, we still observe the presence of D' and E' peaks, but the C' peak seems to be moved forward from 70 to 110°C.

But in the case of a reducing atmosphere of doped alumina calcination, for the same amount of dopant, the C' peak does not move.

In that case, TL's intensity of the C' peak is represented according to the amount of calcium in the Fig. 8. For weak amount of dopant, the intensity strongly increases until a 1500 ppm concentration of  $Ca^{2+}$ ; beyond, TL's signal rapidly decreases. This peak, which seems rather unstable by its intensity as much as by its position in temperature, presents the phenomenon of quenching by concentration. The more the amount of a defect is important in the lattice, the more the distance between two defects is weak. In case these defects intervene as centre of recombination, they are susceptible to re-absorb emitted photons during TL's analysis by a point defect of the same nature situated in its neighbourhood.



**Fig. 8** evolution in function of the amount of dopant, of the TL intensity of the peak situated between 70°C and 110°C for  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped by Ca<sup>2+</sup>, prepared by a thermal treatment under Ar + 2% H<sub>2</sub>

The extinction by concentration was already observed for example by Daviller in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr [10].

Beyond 2500 ppm amount of Ca<sup>2+</sup>, TL's intensity of the C' peak increases linearly with the concentration of dopant (Fig. 8). We supposed so that the second part of this curve reports really the evolution of the thermoluminescence of a peak of another phase than the alumina. This new peak takes place at 110°C.

An analysis by X-rays diffraction, for both atmospheres of calcination, showed the presence of a second phase, the calcium hexaluminate CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, so called up hibonite or CA6 phase.

We can summarize the amount of calcium from which the CA6 phase is discovered by X-rays diffraction, according to the atmosphere :

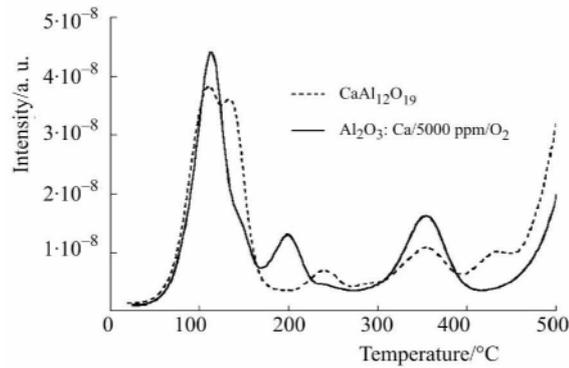
- Calcination under oxygen: 2500 ppm
- Calcination under Ar+H<sub>2</sub> (2%): 5000 ppm

In order to characterize its thermoluminescence, the hibonite was synthesised from a mixture of  $\alpha$ -alumina [5] and calcium carbonate CaCO<sub>3</sub> in the isopropanol.

The high temperature thermoluminescence of the hibonite presents at least six peaks, as one can see on the DSC curve of the Fig. 9: a double peak between 90 and 130°C, three less intense peaks at 230, 345 and 415°C and a very weak intense peak around 280°C.

We have then compared the TL of the hibonite and the TL of alumina doped by 5000 ppm of calcium with a calcination atmosphere of O<sub>2</sub> (Fig. 9). For the doped sample, one finds the peak around 100°C, as well as a less intense one at 130°C, which characterise the presence of the CA6 phase. In the case of the oxidizing atmosphere, there is no uncertainty as regards the allocation of peaks, because the C' peak of alumina is not visible.

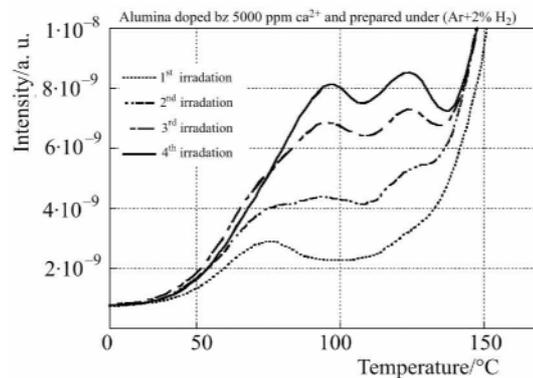
The linear increase of C' peak intensity with the amount of calcium under reducing atmosphere (Fig. 7) can be attributed to the double peak of the hibonite.



**Fig. 9** TL curves of the hibonite phase and of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped by 5000 ppm of  $\text{Ca}^{2+}$ , prepared by a thermal treatment under  $\text{O}_2$

There is however an ambiguity in the case of the reducing atmosphere: why is the double peak of the hibonite discovered at the same temperature as the C' peak, around  $70^\circ\text{C}$  ?

The answer probably lies in the instability of the thermoluminescence of the CA6 phase. Indeed, several analyses of thermoluminescence were realized successively on the same sample of alumina doped by 5000 ppm of calcium with a calcination atmosphere of  $\text{Ar}+2\% \text{H}_2$  (Fig. 10). We observe then very clearly that the C' peak of alumina moves forward to the highest temperatures under the successive irradiations influence, until it corresponds to the double peak of the hibonite.



**Fig. 10** Effect of successive irradiations on the TL peak of the hibonite phase

Finally, it is necessary to note that the thermoluminescence of the hibonite is more intense than that of the  $\alpha$ -alumina. This observation allows to explain that we can detect the CA6 phase even when it is in very small quantity in alumina.

## Conclusions

The presence of zirconia tetragonal phase stabilized by alumina can be detected in alumina–zirconia composites by the thermoluminescence technique.

Moreover, the detection limit of this technique is appreciably better than with the X-rays diffraction technique. Indeed, for an amount of zirconia lower than 10 mass% in the composite, XRD does not allow to detect the presence of tetragonal zirconia, while the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  is still appearing for only 1 mass% of zirconia by TL method.

In the same way, the thermoluminescence is a valid technique to detect the presence of the hibonite phase in an alumina lattice.

## References

- 1 J. F. Sarver, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966) 124.
- 2 C. Bettinali, G. Ferraresso and J. W. Manconi, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 3957.
- 3 P. Iacconi, D. Lapraz and R. Caruba, *Phys. Stat. Sol.*, 50 (1978) 275.
- 4 G. Teufer, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 1187.
- 5 Thèse de C. Dominguez-Bethencourt, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, n°ordre 2000 ISAL 0026, 2000, France.
- 6 Thèse de E. Papin, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997, France.
- 7 E. C. Subarao, H. S. Mati and Srivastava, *Phase transformations in Zirconia. Phys. Status Solidi A*, 21 (1974) 9.
- 8 A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 642.
- 9 P. Iacconi, *Phénomènes luminescents des matériaux isolants, ILUM'99*, 09-10/09/1999, Lyon.
- 10 Thèse de D. Daviller, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, n°ordre 43 CD, 1990, France.



## Detection of tetragonal zirconia in alumina–zirconia powders by thermoluminescence

C. Sallé<sup>a,b,\*</sup>, P. Grosseau<sup>a</sup>, B. Guilhot<sup>a</sup>, P. Iacconi<sup>b</sup>, M. Benabdesselam<sup>b</sup>, G. Fantozzi<sup>c</sup>

<sup>a</sup>SPIN-CRESA, URA-CNRS 2021, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 158, Cours Fauriel, F-42023 St-Etienne, Cedex 2, France

<sup>b</sup>LPES-CRESA, EA1174, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, F-06108 Nice Cedex 2, France

<sup>c</sup>GEMPPM, CNRS-UMR 5510, Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cedex, France

Received 28 December 2001; received in revised form 2 May 2002; accepted 12 May 2002

### Abstract

The thermoluminescence (TL) after excitation by UV or X-rays radiation of alumina–zirconia powders is investigated. The composites present five of the characteristic peaks of zirconia at  $-170$ ,  $-145$ ,  $-90$ ,  $0$  and  $95$  °C. After a thermal treatment of mixed oxides, a new peak is observed at  $-35$  °C in TL. This peak reveals the presence of stabilized tetragonal zirconia in the material. Moreover by comparing this analysis with those realised by X-ray diffraction (XRD), it can be shown that the TL has one better limit of detection than the XRD.

© 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Composites; Defects; Thermoluminescence; ZrO<sub>2</sub>

### 1. Introduction

The objective of this work is to show that the thermoluminescence (TL) allows the detection of the zirconia tetragonal phase in the alumina matrix with a higher sensitivity than the X-rays diffraction technique (XRD). In order to discuss if we have the right conditions to favour the presence of the tetragonal phase of zirconia in our composites, we need to call back some well-known results on the appearance of the tetragonal phase, and its behaviour in the alumina matrix.

Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) is monoclinic (m-ZrO<sub>2</sub>) below 1170 °C, tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) up to 2370 °C, and then cubic (c-ZrO<sub>2</sub>) at high temperature up to the melting point (2680 °C).<sup>1</sup>

The tetragonal→monoclinic (t→m) phase transformation is martensitic<sup>2</sup> and has been widely studied because of its anisotropic behaviour and of the large volume increase (between 3 and 5%) which is involved.<sup>3</sup>

This transformation can be used for the strengthening of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> composites (“transformation toughening”). This toughening can be due either to the transformation toughening or micro-cracking, depending on the size, amount and solute content of zirconia particles.<sup>4</sup>

The presence of zirconia particles, for an amount of ZrO<sub>2</sub> equal to 5 vol.% at least,<sup>5,6</sup> limits the abnormal grain growth of alumina during the sintering of the material. In Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ZrO<sub>2</sub> composites, the tetragonal phase is stable at room temperature only if the zirconia grain size lies between two critical values (from about 0.1 μm up to 0.5 μm), which depend on strains in the alumina matrix and on the amount of zirconia.<sup>7</sup> The fraction of tetragonal phase increases when the quantity of zirconia decreases (30% of tetragonal phase for 5 vol.% of ZrO<sub>2</sub>, but only 5% of tetragonal phase for 20 vol.% of ZrO<sub>2</sub>).<sup>8,9</sup>

### 2. Experimental procedure

γ-Alumina used in this study is a commercial powder supplied by Baikowski Chimie, France, and synthesised by thermal decomposition of ammonium alum (NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O), process used to produce highly pure alumina (>99.99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Then α-alumina is obtained by a thermal treatment of γ-alumina at 1400 °C under controlled atmosphere (oxygen).

The zirconia is a commercial powder (supplied by Rhône-Alpes Chimie, France) and its purity is higher than 99%. XRD analysis shows that this zirconia powder exists in the form of monoclinic phase (baddeleyite).

\* Corresponding author.

E-mail address: [salle@emse.fr](mailto:salle@emse.fr) (C. Sallé).

The mixtures of oxides,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ , were wet ground in an organic solvent (acetone), with continuous stirring. Various mixtures are used: 1, 5, 10...wt.% of  $\text{ZrO}_2$ . Five grams of each mixture were prepared. Then half part of these mixtures undergoes a thermal treatment under controlled atmosphere (oxygen), in order to reveal and study, by the techniques of X-ray diffraction and thermoluminescence, the effect of doping by zirconia on the alumina crystalline structure. This treatment is conducted by the procedure described in Fig. 1.

X-ray diffraction (XRD) experiments have been performed with a "Siemens D5000" diffractometer using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0.15406$  nm) in a  $\theta/2\theta$  configuration. A database on CD-ROM is used for searching and retrieving X-ray powder diffraction patterns.

For semiconducting or insulating solid crystals, the valence and the conduction bands are separated by an energy gap (Fig. 2). When the crystal is submitted to ionising radiation (UV, X-ray,  $\gamma$ ...), an electron-hole pair is formed in the valence band. The electron is free to travel through the conduction band and to fall into an electron trap. While, the hole travels through the valence band and falls into a hole trap.

After irradiation, the trapped charges may escape if the temperature of the crystal is raised and may recombine together on a centre, which de-excites by photon emission. If the heating rate of the sample is constant and if the emitted luminous intensity is measured using a photomultiplier tube (PMT) linked to a pico-ammeter, some peaks are observed. Their temperature position is

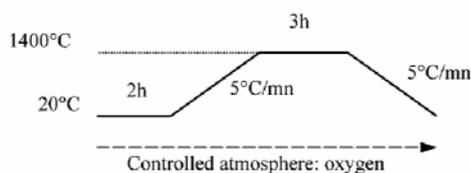


Fig. 1. Thermal cycle for the treatment of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  mixtures.

characteristic of the trap nature and their intensity depends on concentrations of both the traps and the recombination centres.

For the irradiation, we expose the samples one minute under a UV lamp ( $\lambda = 253.7$  nm), or 5 min under a W-target (45 kV, 2 mA), at  $-190$  °C, and then we keep the samples two minutes in the dark. The samples are then heated at  $60$  °C/mn in the case of UV exposure, and at  $30$  °C/mn in the case of X-ray irradiation. The emission is then detected by a Hamamatsu R562 PMT with a spectral response between 160 and 850 nm.

### 3. Experimental results

The TL of monoclinic zirconia has already been studied.<sup>10–12</sup> Six peaks were found at  $-170$ ,  $-140$ ,  $-85$ ,  $-30$ ,  $10$  and  $110$  °C,<sup>12</sup> (for a measurement at  $30$  °C/mn) and one of them ( $-30$  °C) was attributed to the presence of tetragonal zirconia, which is present as foreign phase in the sample of monoclinic zirconia.<sup>12,13</sup>

Each pure oxide was studied by TL after UV irradiation, before and after the thermal treatment (Fig. 3). One can notice that the studied  $\alpha$ -alumina presents no peak after UV irradiation. The monoclinic zirconia, which is used in this study, presents 6 TL peaks after UV irradiation situated at  $-170$ ,  $-145$ ,  $-90$ ,  $-35$ ,  $0$  and  $95$  °C, but the peak at  $-35$  °C disappears after the thermal treatment.

In the case of alumina zirconia mixtures (before thermal treatment), we observe the same peaks as for pure zirconia, except the one at  $-35$  °C which does not appear. On the other hand, the peak at  $-35$  °C appears on the TL glow curve (Fig. 4) obtained, after thermal treatment at  $1400$  °C under oxygen, from the same mixtures. Above  $1170$  °C, the stable phase of zirconia is the tetragonal one. The presence of tetragonal zirconia in the powder is detected by XRD, for mixtures realised with an amount of zirconia higher or equal to 10 wt.% and treated at  $1400$  °C (Fig. 5): XRD being not sensitive

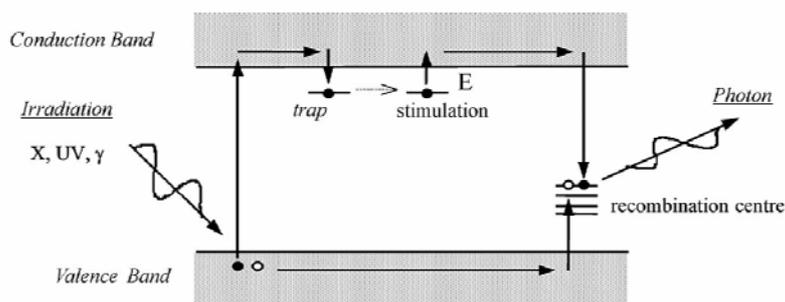


Fig. 2. Schematic diagram of thermoluminescence mechanism.

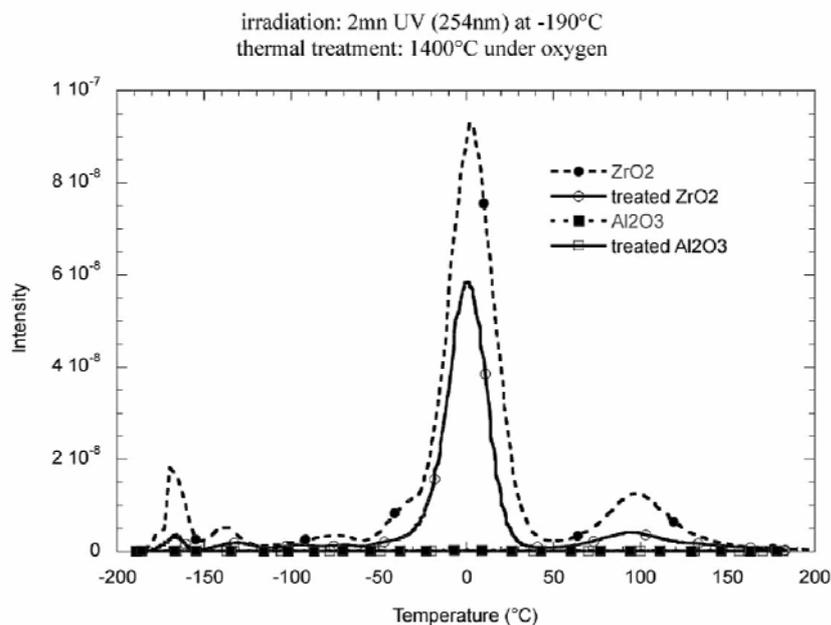


Fig. 3. Thermoluminescence after UV irradiation of pure oxides before and after the thermal treatment at 1400 °C under oxygen.

enough to detect tetragonal zirconia for lower amount of zirconia in the mixtures.

In order to verify that the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  is due to the presence of the tetragonal phase, some experiments were done:

Analyses achieved on mixtures by TL after X-ray irradiation, before and after the thermal treatment (Fig. 6), lead to a glow curve presenting peaks of very weak intensity (150 times less intense than after UV irradiation). These peaks appear at the same temperatures than the peaks obtained under UV irradiation, and phenomena observed in that case (appearance of the  $-35^{\circ}\text{C}$  peak after the thermal treatment) are similar to those described first. After X-ray irradiation, peaks would have been very intense if they were due to the alumina, this material being more sensitive to the X-ray than to the UV irradiation ( $\alpha$ -alumina obtained under oxidant atmosphere, is not thermoluminescent after UV irradiation). Thus, it can be concluded that all the observed peaks, particularly that at  $-35^{\circ}\text{C}$ , are due to the zirconia.

We have also studied a commercial mixture (containing 10 vol.% of m-ZrO<sub>2</sub>), allowing the stabilisation of zirconia in tetragonal form after sintering. This mixture is prepared in the following manner: an alumina powder (>99.9 wt.% purity) is homogeneously mixed with a

monoclinic zirconia (> 99.9 wt.% purity) in distilled water, with a conventional mixing-milling technique. Subsequently, they are spray-dried. The final size of the grains in the mixture was measured between 0.33 and 0.40  $\mu\text{m}$ .

This mixture was characterised by TL and XRD, before and after the thermal treatment (with 1400 °C under oxygen). Before the thermal treatment, we observe by TL (Fig. 7) an intense peak at  $-145^{\circ}\text{C}$ , a peak towards  $-50^{\circ}\text{C}$ , and a peak at  $0^{\circ}\text{C}$  which is probably the characteristic peak of monoclinic zirconia at  $0^{\circ}\text{C}$ . After thermal treatment, the peaks at  $-50$  and  $0^{\circ}\text{C}$  disappear, the one at  $-145^{\circ}\text{C}$  decreases and the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  appears.

We observe by X-ray diffraction the presence of the monoclinic phase. But after the thermal treatment, almost all the monoclinic zirconia disappears and we observe a strong prevalence of the tetragonal zirconia (Fig. 8).

Complementary analyses were carried out on a mixture containing alumina with 5 wt.% of cubic zirconia, and on pure cubic zirconia, before and after the thermal treatment. The cubic zirconia presents no peak in TL after UV irradiation. The TL of the mixture does not present emission either. We can thus conclude that the peak at  $-35^{\circ}\text{C}$  was not due to the presence of cubic zirconia.

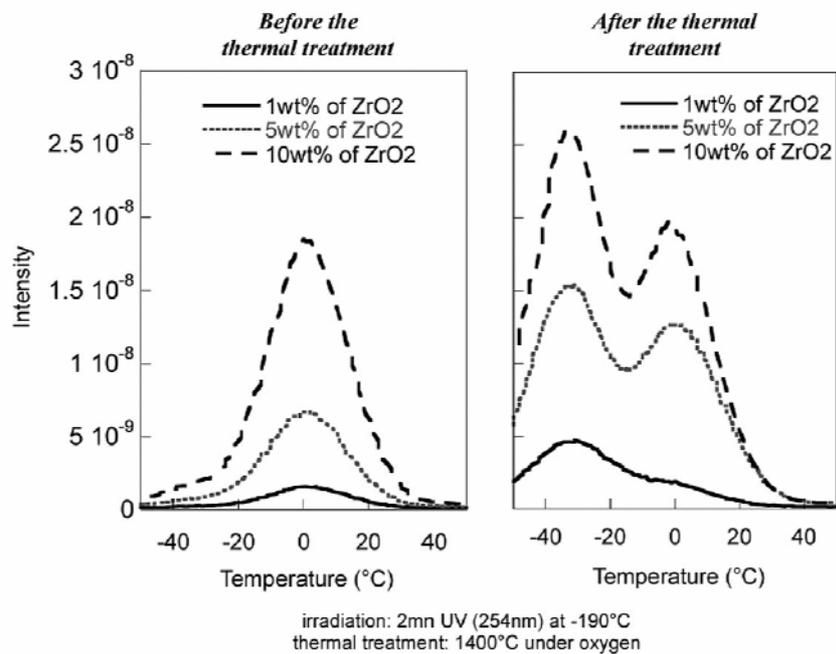


Fig. 4. Thermoluminescence after UV irradiation of mixtures before and after the thermal treatment (for 1, 5 and 10 wt.% of  $ZrO_2$ ).

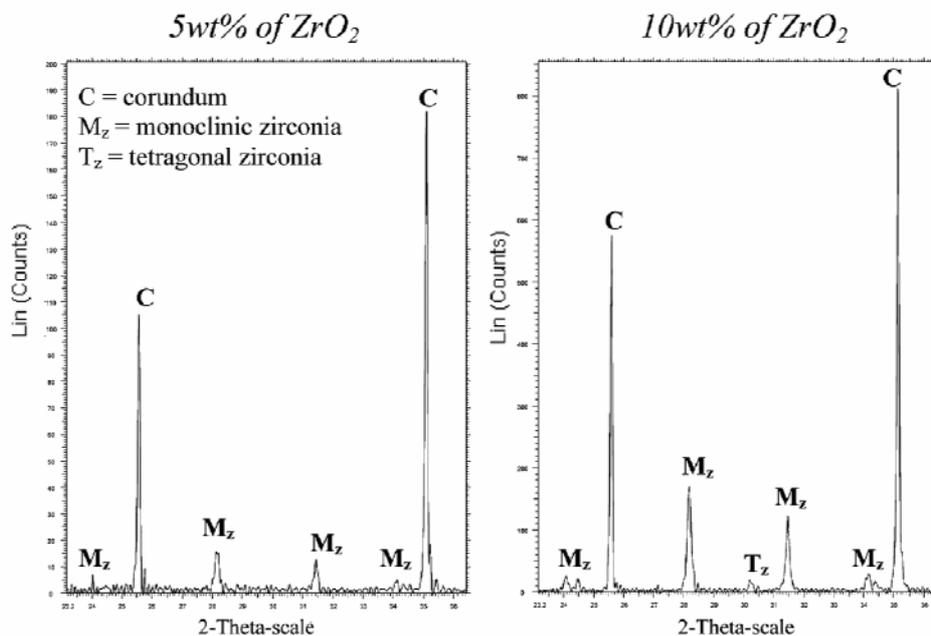


Fig. 5. X-ray diffraction at room temperature of mixtures after the thermal treatment for amounts of 5 and 10 wt.% of  $ZrO_2$ .

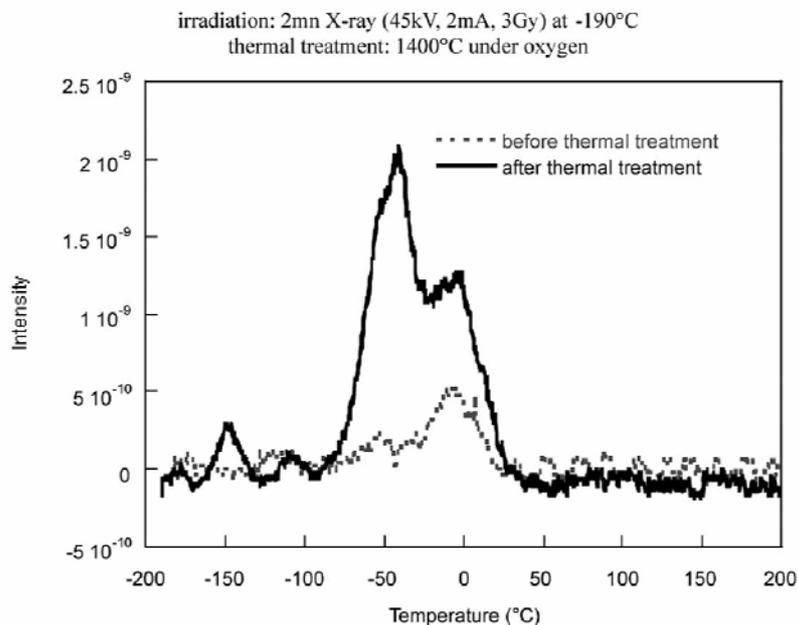


Fig. 6. Thermoluminescence after X-ray irradiation of the mixture containing 5 wt.% of  $ZrO_2$ , before and after the thermal treatment.

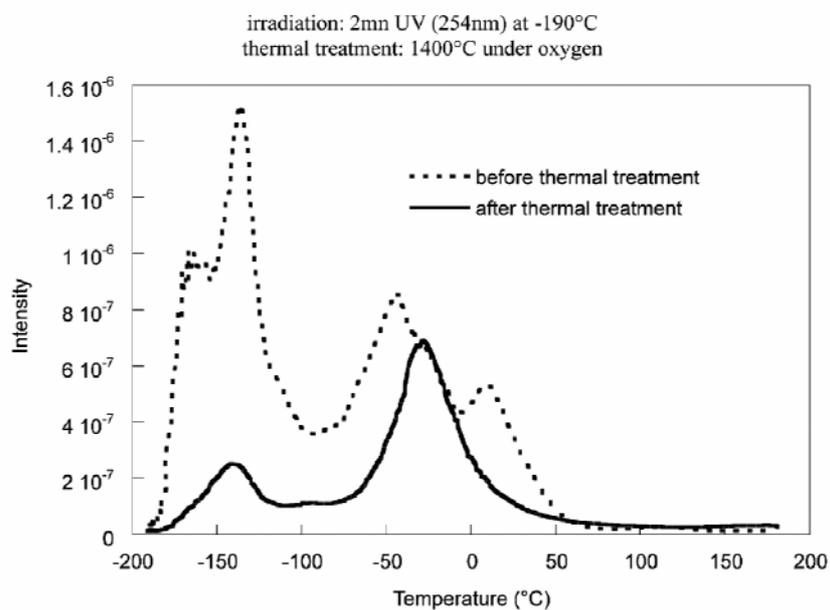


Fig. 7. Thermoluminescence after UV irradiation of a commercial mixture (allowing the stabilisation of zirconia in tetragonal form after sintering), containing 10 vol.% of  $ZrO_2$ , before and after the thermal treatment.

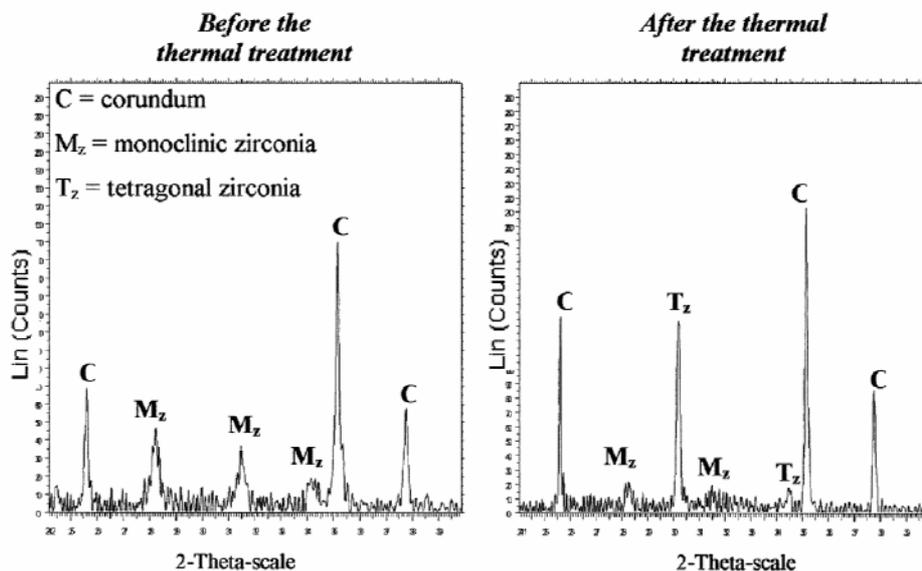


Fig. 8. X-ray diffraction of the commercial mixture (10 vol.% of ZrO<sub>2</sub>) before and after the thermal treatment.

#### 4. Discussion

The thermal treatment of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> m-ZrO<sub>2</sub> mixtures allows us to reveal the appearance of a peak at  $-35$  °C by low temperature TL after UV irradiation.

This peak is not due to the presence of alumina as it is shown by the TL glow curve obtained after X-rays irradiation.

For the commercial mixture, the zirconia monoclinic phase disappearance, after the thermal treatment, coincides with the disappearance of the TL peak at  $0$  °C, and with the appearance of an intense peak at  $-35$  °C. So this peak is not due to the presence of monoclinic zirconia.

After complementary experiments carried out with a cubic zirconia, for which no light emission by TL is observed, it is reasonable to attribute the appearance of the TL peak at  $-35$  °C to the presence of tetragonal zirconia stabilised by the alumina.

Furthermore the presence of the peak at  $-35$  °C in the thermogramme of the pure monoclinic zirconia (Fig. 2), can be explained by the presence of tetragonal zirconia in our commercial monoclinic zirconia. Indeed, thermal treatment led to grain growth in zirconia. The grain size becomes higher than the critical size under which the zirconia remains tetragonal at ambient temperature. The small amount of tetragonal zirconia is thus transformed into monoclinic zirconia. Then the

disappearance of the peak at  $-35$  °C in the thermogramme of the thermally treated powder is observed.

#### 5. Conclusion

The presence of zirconia tetragonal phase stabilized by alumina can be detected in alumina zirconia composites by the thermoluminescence technique.

Moreover, the detection limit of this technique is appreciably better than with the X-rays diffraction technique. Indeed, for an amount of zirconia lower than 10 wt.% in the composite, XRD does not allow to detect the presence of tetragonal zirconia, while the peak at  $-35$  °C is still appearing for only 1 wt.% of zirconia by TL method.

#### References

- Subarao, E. C., Matij, H. S. and Srivastava, Phase transformations in Zirconia. *Phys. Status Solidi A*, 1974, 21(1), 9–40.
- Bansal, G. K. and Heuer, A. H., On a martensitic phase transformation in Zirconia (ZrO<sub>2</sub>): I, metallographic evidence. *Acta Metall.*, 1972, 20(11), 1281–1289; II, crystallographic aspects. *Acta Metall.*, 1974, 22(4), 409–417.
- Wolten, G. M., Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, 46(9), 418–422.
- Hori, S., Yoshimura, M., Somiya, S., Kurita, R. and Kaji, H., Mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics from CVD powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, 4, 413–416.

5. Lange, F. F. and Green, D. J., Effect of inclusions size on the retention of tetragonal  $ZrO_2$ : theory and experiments. In *Advances in Ceramics 3, Science and Technology of Zirconia*, ed. A. H. Heuer and L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981, pp. 217–225.
6. Lange, F. F. and Hirlinger, M. M., Hindrance of grain growth in  $Al_2O_3$  by  $ZrO_2$  inclusions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**(3), 164–168.
7. Heuer, A. H., Claussen, N., Kriven, W. M. and Rühle, M., Stability of tetragonal  $ZrO_2$  particles in ceramics matrices. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(12), 642–650.
8. Claussen, N. and Jahn, J., Transformation of tetragonal  $ZrO_2$  particles in a ceramic matrix. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1978, **55**(11), 487–491.
9. Kagawa, M., Kikuchi, M., Syono, Y. and Nagae, T., Stability of ultrafine tetragonal  $ZrO_2$  coprecipitated with  $Al_2O_3$  by the Spray-ICP technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(11), 751–754.
10. Sarver, J. F., *J. Electrochem. Soc.*, 1966, **113**, 124.
11. Bettinali, C., Ferrareso, G. and Manconi, J. W., *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 3957.
12. Iacconi, P., Lapraz, D. and Caruba, R., Traps and emission centres in thermoluminescent  $ZrO_2$ . *Phys. Stat. Sol.*, 1978, **50**, 275–283.
13. Teufer, G., *Acta Crystallogr.*, 1962, **15**, 1187.



## **Annexe 2 : Résumé illustré**





Thèse présentée par

**Christian SALLÉ**

Pour obtenir le grade de docteur en Génie des Procédés

Travaux réalisés au centre « SPIN » de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

## **EFFETS du ZIRCONIUM, du MANGANESE et du TITANE sur la THERMOLUMINESCENCE et la REACTIVITE de l'ALUMINE- $\alpha$**

Soutenue le 18 décembre 2003 devant un jury composé de :

**G. Fantozzi**

**P. Iacconi**

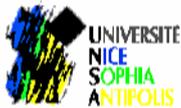
**P. Grosseau**

**C. Jardin (rapporteur)**

**B. Guilhot**

**L. Montanaro (rapporteur)**

Membre invité : **M. Benabdesselam**



Cette annexe présente un résumé illustré de mes travaux de thèse intitulés : “effets du zirconium, du manganèse et du titane sur la TL et la réactivité de l’alumine alpha.

Cette thèse a été réalisée au centre SPIN, département PC2M de l’école des mines de St Etienne, en collaboration avec le LPES de l’Université de Nice-Sophia-Antipolis, et avec le GEMPPM de l’INSA de Lyon.

Cette étude avait pour objectif de caractériser l’action de différents dopants tétravalents à la fois sur les propriétés optiques, sur la réactivité, et sur la microstructure de l’alumine alpha.

Les dopants ont été choisis pour leurs influences différentes sur l’alumine ; le zirconium est connu pour favoriser la densification et pour le renforcement des céramiques, le manganèse et le titane sont eux connus pour favoriser la croissance des grains et la densification.

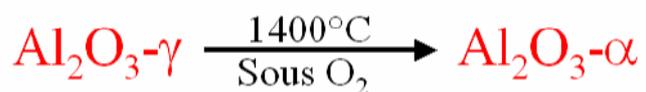
Ces matériaux ont des applications variées dans le domaine des céramiques techniques, mais aussi pour la mesure de rayonnement ionisants en tant que dosimètre.

- Les mélanges
- Influence sur les propriétés optiques
  - Dopage par le zirconium
  - Dopage par le manganèse
  - Dopage par le titane
- Influence sur le frittage et la microstructure
  - Dopage par le zirconium
  - Dopage par le manganèse
  - Dopage par le titane
- Conclusion et perspectives

Ce résumé va comporter différentes parties :

- dans un premier temps, seront présentés les mélanges réalisés pour cette étude
- cela nous conduira à parler de l'influence des dopants étudiés sur les propriétés optiques de l'alumine.
- puis sur l'aptitude au frittage et sur la microstructure de l'alumine alpha
- enfin, cette annexe se conclura par un résumé des conclusions apportées à ces travaux, ainsi que des perspectives à ceux-ci.

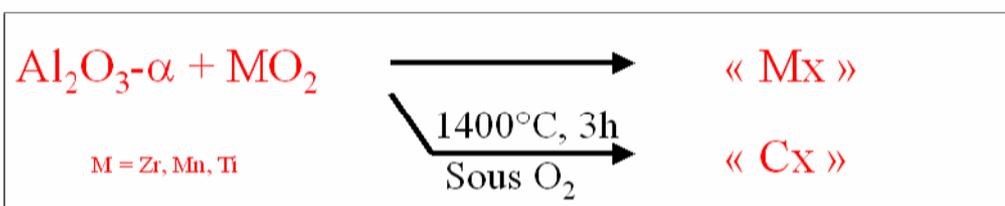
## Traitement Thermique :



## Mélanges :

Les oxydes sont mélangés par voie humide dans un solvant organique (acétone), avec une agitation continue.

Puis la moitié du mélange subit un traitement thermique :



Pour étudier l'influence de nos dopants sur l'alumine, nous avons effectué des mélanges d'oxydes purs en partant d'alumine alpha.

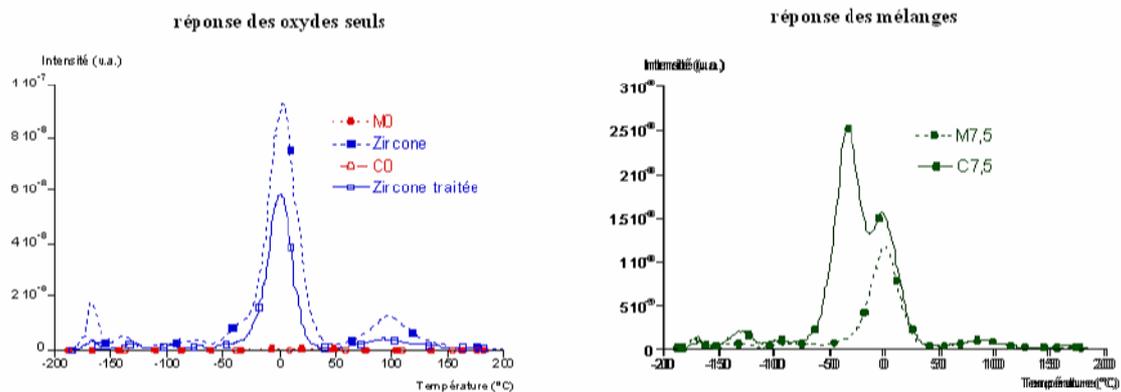
Pour cela notre alumine gamma commerciale a été calciné à 1400°C sous O<sub>2</sub> pendant 3 h. Les oxydes ont été mélangés par voie humide dans un solvant (l'acétone) sous agitation magnétique continue.

L'ajout de dopant a été réalisé en pourcentage massique.

Enfin, une partie du mélange ainsi réalisé a été calciné à 1400°C sous O<sub>2</sub> pdt 3 h.

Dans la suite du résumé, nous parlerons de mélanges Mx et de mélanges calcinés Cx avec x le pourcentage massique d'oxyde dans le mélange.

Les conditions de calcination utilisées ont été choisie afin d'optimiser l'étude réalisé par la technique de TL.



TL basse température après excitation sous UV :

- pas de réponse de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$
- réponse de  $\text{ZrO}_2$  (monoclinique)

Dans les mélanges :

- on retrouve la réponse de  $\text{ZrO}_2$  (m)

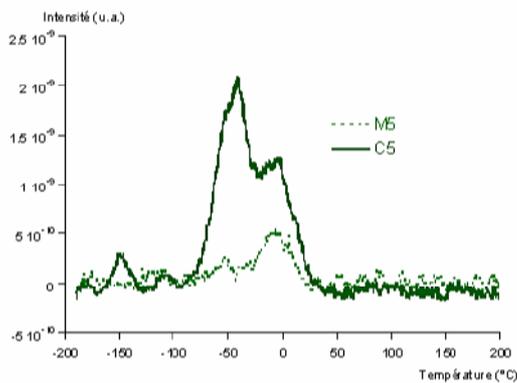
Après traitement thermique :

- on observe un nouveau pic à  $-35^\circ\text{C}$

Dans le cas de l'influence du zirconium sur les propriétés optiques de l'alumine :

Nous avons réalisés des analyses de TL basse température après excitation sous UV. Le thermogramme de l'alumine non dopée ne présente aucun pic de TL, ni avant ni après traitement thermique (échantillon M0 et C0). Le thermogramme de la zircone seule présente plusieurs pics connus comme étant l'émission de la zircone monoclinique (en particulier le pic situé à  $0^\circ\text{C}$ ).

Dans le cas des mélanges avant calcination : on retrouve les mêmes pics que sur le thermogramme de la zircone seule. Par contre, après calcination, si on retrouve également les mêmes pics sur les thermogrammes, on observe un pic supplémentaire situé à  $-35^\circ\text{C}$ .



TL basse température après irradiation X :

- pas de réponse de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$
- pour les mélanges :  
mêmes pics qu'après UV
- on retrouve la réponse de  $\text{ZrO}_2$  (m)
- les pics sont 150 fois moins intense après irradiation aux RX

Analyse spectrale des pics de TL :

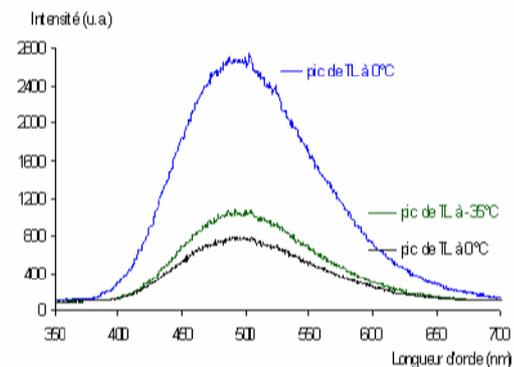
Zircone :

- même émission pour tous les pics de TL : 495 nm

Mélanges après traitement thermique :

- même émission à 495 nm

Emission du centre  $\text{Ti}^{3+}$  (impureté) dans la zircone (Iacconi & al.)



Les analyses de TL basse température après irradiation X montrent sensiblement les mêmes résultats. En effet, l'alumine non dopée n'est pas luminescente, et l'on retrouve les mêmes pics que précédemment dans le cas des mélanges et de la zircone seule. On observe également le pic à  $-35^\circ\text{C}$  dans le cas des mélanges calcinés.

On constate de plus que l'intensité des pics après une irradiation X est 150 fois moins intense qu'après une excitation sous UV. Il est donc raisonnable de penser que les pics observés lors de l'analyse des mélanges avant et après calcination sont liés à la luminescence de la zircone et non de l'alumine.

Pour s'en convaincre nous avons réalisé une analyse spectrale de la TL des mélanges et de la zircone seule. Nous n'avons alors observé qu'une longueur d'onde responsable de l'émission des pics de TL : vers 495 nm. Cette émission est connue dans la zircone : c'est l'émission du centre  $\text{Ti}^{3+}$  (impureté de la zircone) entouré de six oxygène dans la structure cristalline de la zircone.

Dans les mélanges, avant et après calcination, l'émission de TL est donc bien liée à la présence de zircone dans la matrice d'alumine.

**ZrO<sub>2</sub>** :  
➤ monoclinique (m) → 1170°C  
➤ quadratique (q) → 2370°C  
➤ cubique (c) → 2680°C (point de fusion)

**Transformation (q → m) :**

- martensitique
- augmentation de volume (3 à 5%)
- « transformation toughening »

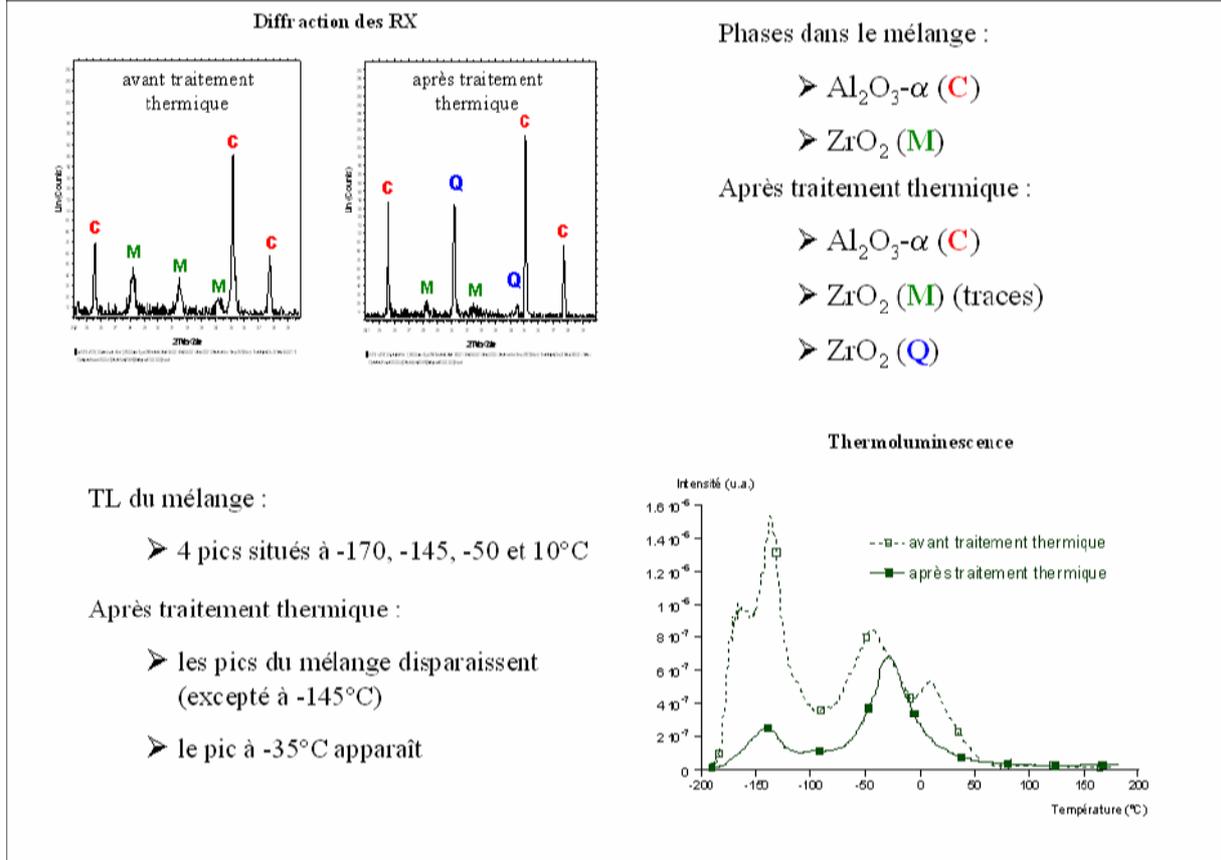
**Stabilité de la phase quadratique :**

tailles de grains critiques ( $\approx 0,1\mu\text{m}$ , et  $\approx 0,5\mu\text{m}$ )  
dépendantes : des contraintes et de la teneur en zircon dans la matrice

La zircone peut se trouver sous trois formes polymorphiques. Elle est monoclinique en dessous de 1170°C, puis sa structure évolue vers la phase quadratique, stable jusqu'à 2370°C, et puis cubique à haute température jusqu'au point de fusion (2680°C). Le polymorphisme de la zircone est à l'origine de son utilisation pour le renforcement des céramiques. La transformation quadratique → monoclinique est de type martensitique, c'est à dire qu'elle se fait sans diffusion d'atome en dehors de la maille élémentaire.

Cette transformation est beaucoup étudiée à cause de son anisotropie et de l'importante augmentation de volume (3 à 5%) qu'elle engendre. En effet, la transformation q → m de la zircone permet de stopper la propagation des fissures dans le matériau. Cette transformation permet aussi, en quantité suffisante de limiter la croissance anormale des grains d'alumine.

Dans l'alumine, la phase quadratique n'est stable à température ambiante que si la taille des grains de zircone est inférieure à une taille critique ( $\approx 0,5\mu\text{m}$ ). Par contre les particules de zircone quadratique sont capables de donner un renforcement par transformation martensitique si la taille des grains de zircone reste supérieure à une deuxième taille critique ( $\approx 0,1\mu\text{m}$ ). Ces valeurs dépendent des contraintes dans l'alumine, et de la quantité de zircone.

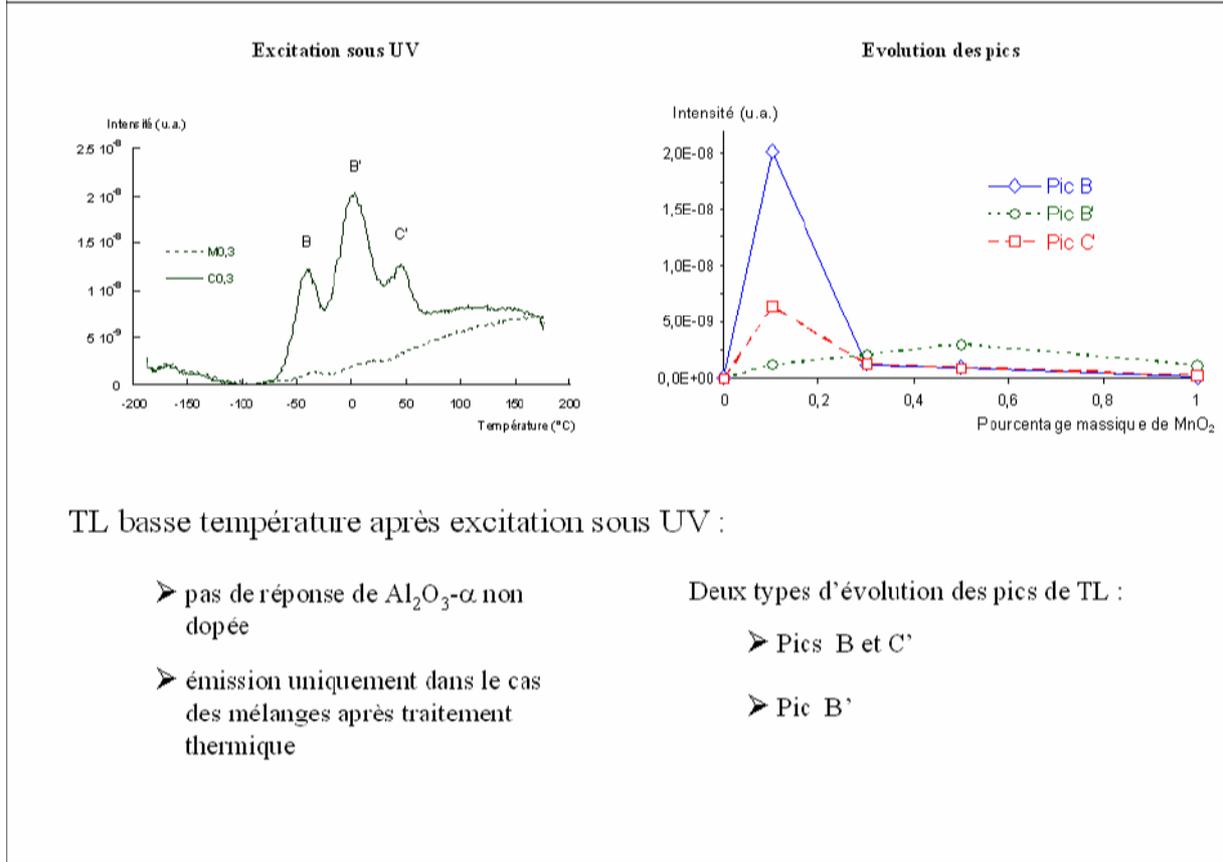


Nous avons alors étudié un mélange possédant toutes les conditions pour stabiliser la zirconie en phase quadratique après traitement thermique. Ce mélange contient de l'alumine- $\alpha$  et de la zirconie monoclinique comme on peut le constater en diffraction des rayons X.

Si on analyse ce mélange en TL basse température après une excitation sous UV, on constate sur le thermogramme la présence de 4 pics à -170, -145, -50 et 10°C. La même analyse réalisée après calcination du mélange (dans les mêmes conditions que précédemment) révèle un thermogramme avec 2 pics. Les précédents pics ont disparus à l'exception du pic à -145°C, et un pic apparaît à -35°C.

Si on réalise une analyse de diffraction des rayons X sur le mélange calciné, on observe, outre la présence de corindon, la prédominance de zirconie quadratique. La zirconie monoclinique n'est plus présente que sous forme de traces.

Des analyses complémentaires faites sur des mélanges alumine-zirconie cubique, nous ont permises de conclure que le pic de TL basse température à -35°C observé sur nos mélanges est dû à la présence de zirconie quadratique stabilisée par la matrice d'alumine.



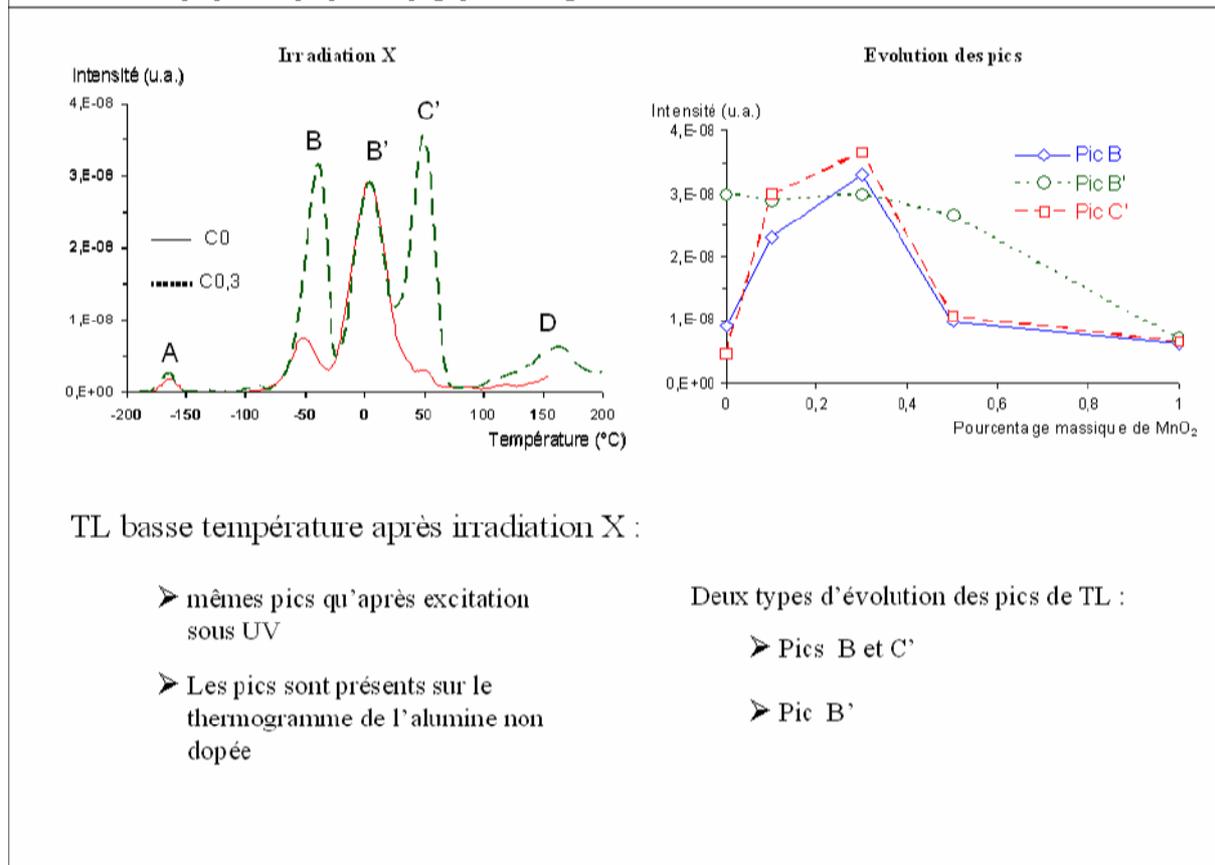
Dans le cas de l'influence du manganèse sur les propriétés optiques de l'alumine :  
 Nous avons réalisés des analyses de TL basse température après excitation sous UV. Le thermogramme de l'alumine non dopée ne présente aucun pic de TL, ni avant ni après traitement thermique.

Nous n'observons des pics d'émission que dans le cas des mélanges calcinés. On constate alors la présence de 3 pics situés à  $-40$ ,  $0$  et  $45^\circ\text{C}$ .

Ces pics de TL ont une évolution différente en fonction de la teneur en  $\text{MnO}_2$  ajouté. Les pics B et à C' évoluent de façon identique : leurs intensités augmentent fortement pour  $0,1\%$  massique de  $\text{MnO}_2$ , puis décroissent quand le pourcentage augmente.

Le pic B' (situé à  $0^\circ\text{C}$ ) a une évolution très différente en fonction du pourcentage de  $\text{MnO}_2$  ajouté à l'alumine, puisque son intensité augmente lentement jusqu'à  $0,5\%$  massique, puis diminue pour  $1\%$  massique de  $\text{MnO}_2$ .

Cela peut s'expliquer par un phénomène d'extinction par concentration ou par une augmentation du coefficient d'absorption des poudres due à la coloration des mélanges calcinés : en effet, la couleur de ces mélanges change quand la teneur en manganèse augmente.



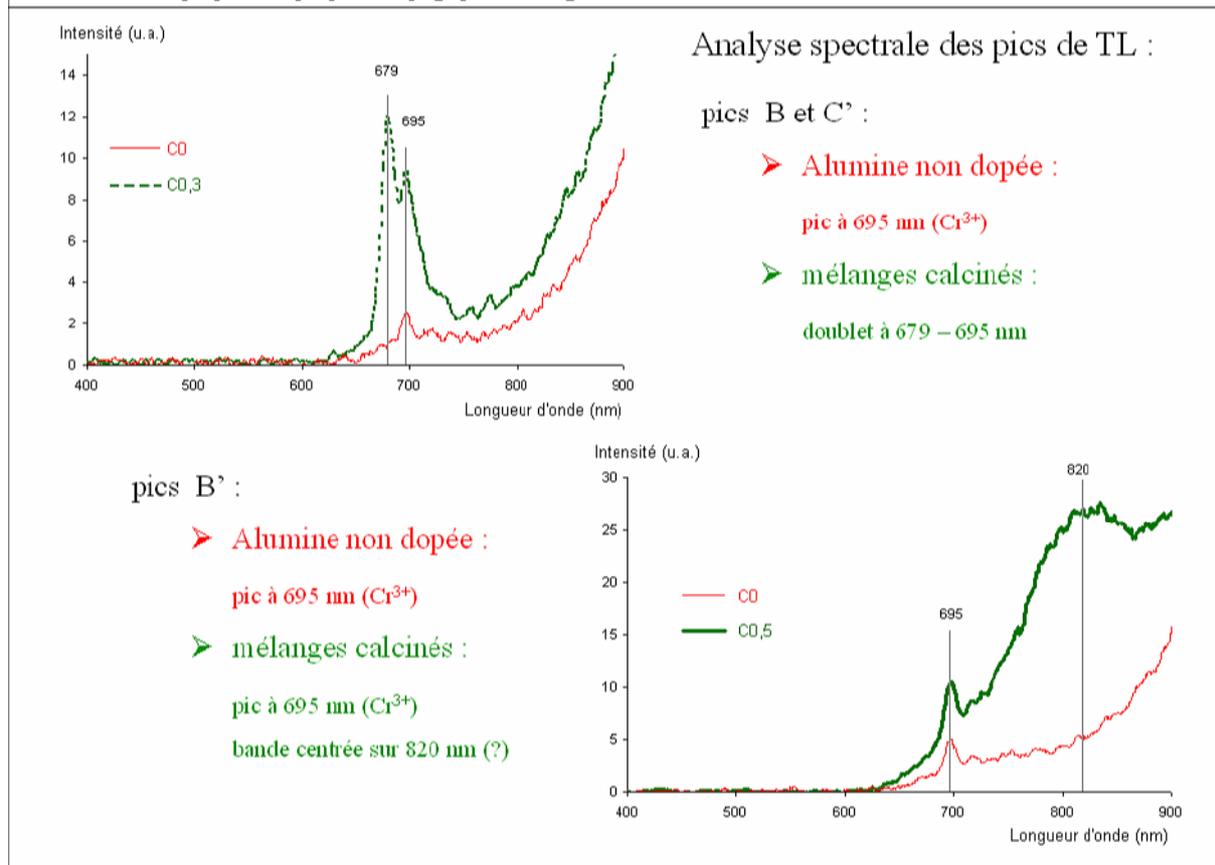
Les mélanges avant et après calcination ont été caractérisés en TL basse température sous irradiation X.

Les mélanges avant calcination présentent un thermogramme semblable à celui de l'alumine- $\alpha$  calcinée ou non. Le thermogramme de l'alumine- $\alpha$  pure présente cinq pics. En plus des pics B ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), B' ( $0^{\circ}\text{C}$ ) et C' ( $45^{\circ}\text{C}$ ), on constate la présence des pics A ( $-165^{\circ}\text{C}$ ) et D ( $150^{\circ}\text{C}$ ). On retrouve les mêmes pics dans le cas des mélanges après calcination, mais avec des intensités différentes.

Leur évolution est un peu différente de celle observé en TL après excitation UV. L'intensité du pic A n'évolue pas. Celle du pic D augmente un peu en présence de manganèse, puis ne varie plus avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MnO}_2$ .

L'intensité des pics B et C' augmente jusqu'à 0,3 % massique de  $\text{MnO}_2$  ajouté, puis diminue fortement. Cette évolution est semblable à celle observée après excitation UV. Le maximum d'intensité semble être atteint entre 0,1 et 0,3 % massique.

L'intensité du pic B' diminue jusqu'à 0,5 % massique, puis baisse fortement dans le cas du mélange à 1 % massique de  $\text{MnO}_2$  ajouté.



L'analyse spectrale présente une émission à 695 nm pour tous les pics de TL observés (obtenus après excitation UV ou irradiation X). C'est l'émission d'un centre de recombinaison connu dans l'alumine : le chrome trivalent (présent comme impureté dans l'alumine). Dans le cas des pics B et C' on observe un pic d'émission supplémentaire à 679 nm.

L'augmentation, observée en présence de manganèse, de l'intensité de TL de ces deux pics est liée à la présence de cette émission supplémentaire. En effet, cette émission à 679 nm n'est pas présente dans le cas de l'alumine non dopée.

Dans le cas du pic B' (situé à  $0^\circ\text{C}$ ), il n'y a pas d'émission à 679 nm, par contre, la raie d'émission du chrome à 695 nm est présente. La 2<sup>ème</sup> figure présente les spectres de l'alumine non dopée (échantillon « C0 ») et de l'alumine dopée à 0,5 % massique de  $\text{MnO}_2$ .

Dans le cas du mélange calciné « C0,5 », on constate sur la figure une bande d'émission supplémentaire centrée sur 820 nm. Cette bande n'est pas présente pour l'alumine non dopée, bien qu'il soit difficile de l'affirmer étant donné que le signal émis est très faible. En effet, le bruit de fond dû au rayonnement du four pourrait masquer une bande de faible intensité. Le rayonnement du four se caractérise par deux bandes centrées sur 935 et 985 nm dont l'intensité augmente avec la température d'analyse.

Hypothèses sur les raies d'émission à 679 et 695 nm :

Centre	Absorption (nm)	Émission (nm)
$\text{Cr}_{\text{Al}}^x (\text{Cr}^{3+})$	180, 250, 400, 550	694
$\text{Mn}_{\text{Al}}^o (\text{Mn}^{4+})$	205, 250, 325, 480	675

- Centre  $\text{Cr}^{3+}$  dans deux réseaux différents (alumine et ?)
- Centre  $\text{Mn}^{4+}$  dans l'alumine
- Centre  $\text{Cr}^{3+}$  dans l'alumine

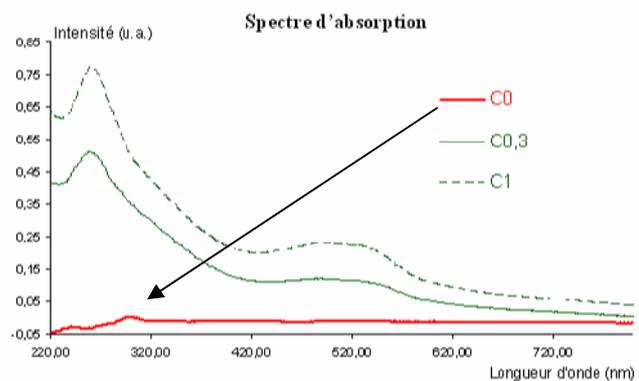
Trois valences possibles pour le manganèse dans l'alumine :  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$

Hypothèses sur l'évolution des pics de TL :

« Quenching » ou coloration des échantillons ?

- Coloration rose des échantillons
- Absorption dans tout le spectre compris entre 220 et 800 nm

La perte d'émission en TL en fonction de la teneur en manganèse est due à l'augmentation du coefficient d'absorption.



Revenons sur les hypothèses citées précédemment : raies à 679 et 695 nm :

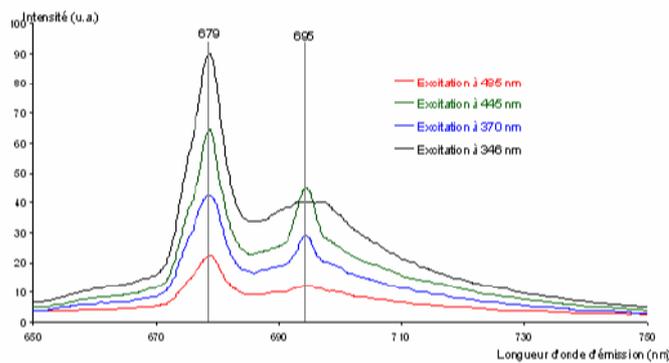
Nous pouvons constater par une analyse bibliographique que  $\text{Cr}^{3+}$  émet vers 694 nm, et qu'il existe une émission dans l'alumine, vers 675 nm, due à la présence de  $\text{Mn}^{4+}$  dans la matrice. Nous savons également que  $\text{Cr}^{3+}$  présent dans un autre réseau cristallin que l'alumine peut émettre à une longueur d'onde proche de 694 nm.

Hypothèse sur l'évolution des pics de TL : quenching ou effet de la coloration

Nous pouvons observer sur la figure que les mélanges calcinés absorbent sur tout le spectre mesuré (entre 220 et 800 nm).

L'ensemble du spectre d'absorption mesuré (entre 220 et 800 nm) augmente avec la teneur en manganèse, puis se stabilise pour 0,7 % massique.

En résumé, plus la teneur en manganèse dans l'alumine est élevée et plus les mélanges calcinés absorbent les longueurs d'onde entre 620 et 720 nm, c'est à dire dans la zone du spectre où a lieu l'émission de TL.



## Fluorescence :

- On retrouve les deux raies observées précédemment.
- L'intensité des raies évolue de la même manière en fonction de la longueur d'onde d'excitation

Emission du centre  $\text{Cr}^{3+}$   
Emission du centre  $\text{Mn}^{4+}$

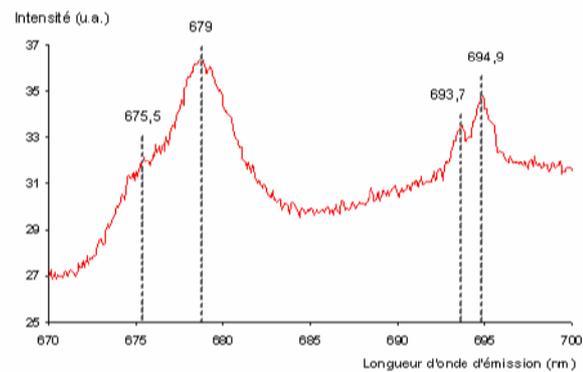
## Spectre d'émission plus précis :

- Les raies se décomposent en deux doublets :

675,5-679 nm et 693,7-694,9 nm

## Hypothèse supplémentaire :

- raie à 675,5 nm  $\rightarrow \text{Mn}^{4+}$
- raie à 679 nm  $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$
- doublet 693,7-694,9 nm  $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$

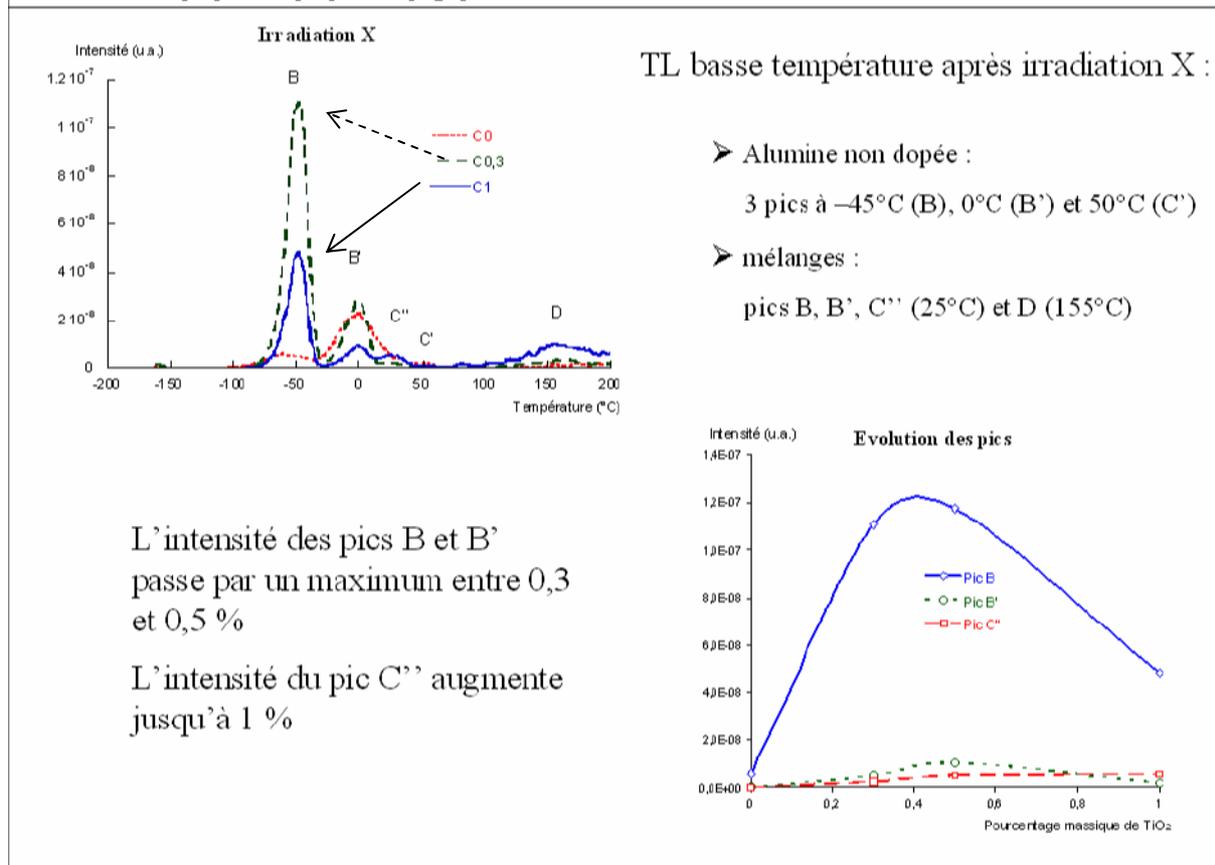


Afin de déterminer quels éléments sont responsables de l'émission de TL nous avons analysé nos mélanges en fluorescence.

Les mélanges avant calcination ne présentent aucun signal de fluorescence. Nous nous sommes alors intéressés à l'analyse du mélange à 0,1 % massique de  $\text{MnO}_2$  après calcination (échantillon « C0,1 ») car c'est l'échantillon qui présente les intensités de TL les plus élevées. Nous pouvons constater sur la figure du haut la présence des deux émissions observés en TL : à 679 nm et 695 nm. Les intensités de ces deux raies évoluent de la même manière en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous avons procédé à une analyse plus précise de ces raies (figure du bas). Les raies se décomposent en deux doublets : 675,5-679 nm et 693,7 et 694,9 nm. Le 2<sup>ème</sup> doublet est l'émission du chrome trivalent dans l'alumine.

Non seulement nous ne pouvons pas trancher entre les deux hypothèses émises, mais l'émission du centre  $\text{Mn}^{4+}$  dans l'alumine étant située à 675 nm. Nous pouvons alors émettre une hypothèse supplémentaire sur l'émission du doublet à 675,5-679 nm : la raie à 679 nm pouvant être liée au centre  $\text{Cr}^{3+}$  dans une matrice différente de l'alumine, et la raie à 675,5 nm pouvant être due au centre  $\text{Mn}^{4+}$  en substitution de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ .

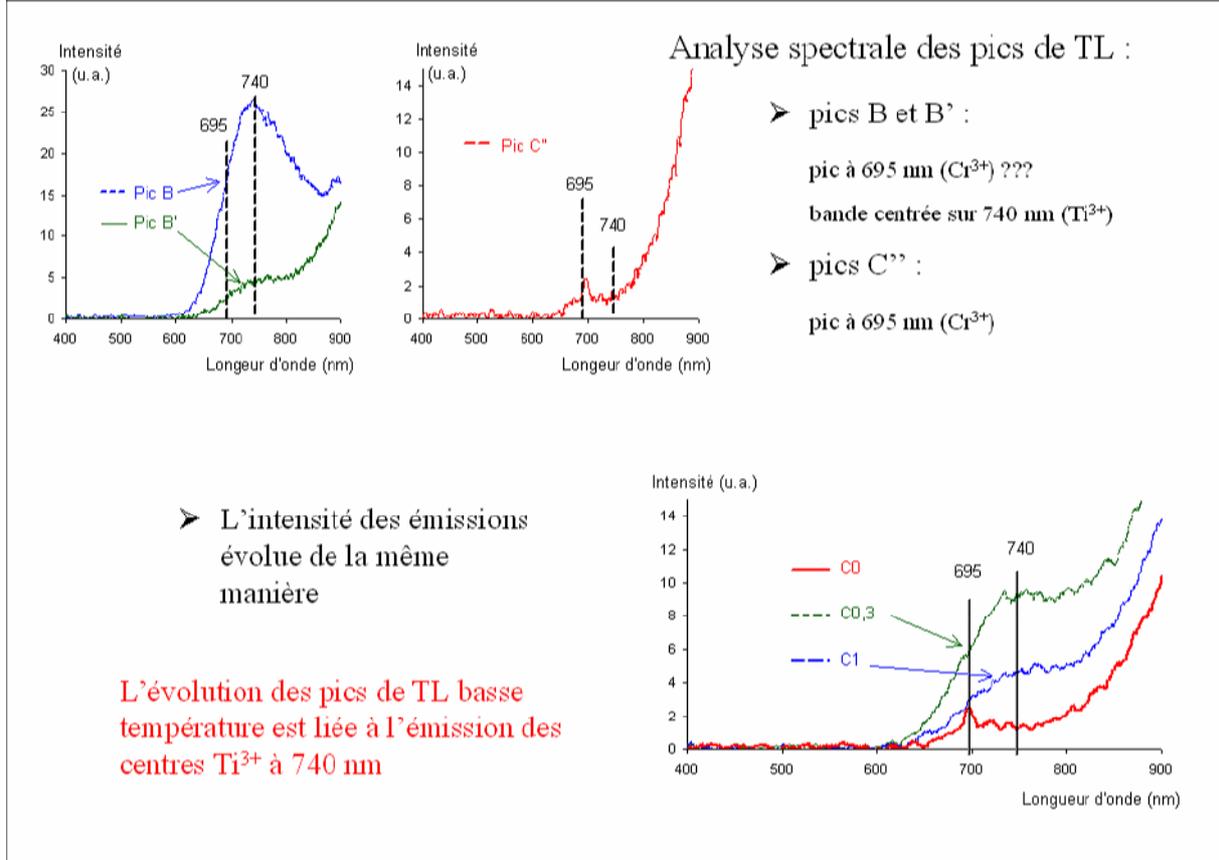


Les mélanges avant et après traitement thermique ont été caractérisés en TL basse température sous irradiation X (figure du haut). Le dioxyde de titane pur ne présente pas de signal de TL. Le thermogramme de l'alumine- $\alpha$  pure présente trois pics de TL situés à  $-55$ ,  $0$  et  $50^{\circ}\text{C}$  correspondant respectivement aux pics B, B' et C'.

La figure présente également la courbe de TL d'un mélange après calcination : l'échantillon « C1 ». On retrouve sur cette courbe les pics B et B', par contre le pic C' disparaît et l'on voit apparaître le pic C'' vers  $25^{\circ}\text{C}$  ainsi que le pic D (très large pic à  $150^{\circ}\text{C}$ ).

Si l'on regarde l'évolution de ces pics en fonction de la teneur en dioxyde de titane dans les mélanges calcinés (figure du bas), on constate l'augmentation du pic D ( $150^{\circ}\text{C}$ ) ainsi que la disparition du pic C' ( $50^{\circ}\text{C}$ ) lequel est défavorisé par l'atmosphère oxydante de calcination. L'intensité du pic C'' augmente avec la teneur en titane jusqu'à 1 % massique de titane ajouté. Quant aux pics B et B', leurs intensités augmentent jusqu'à une concentration en dopant de 0,5 % massique, puis diminuent pour 1 %.

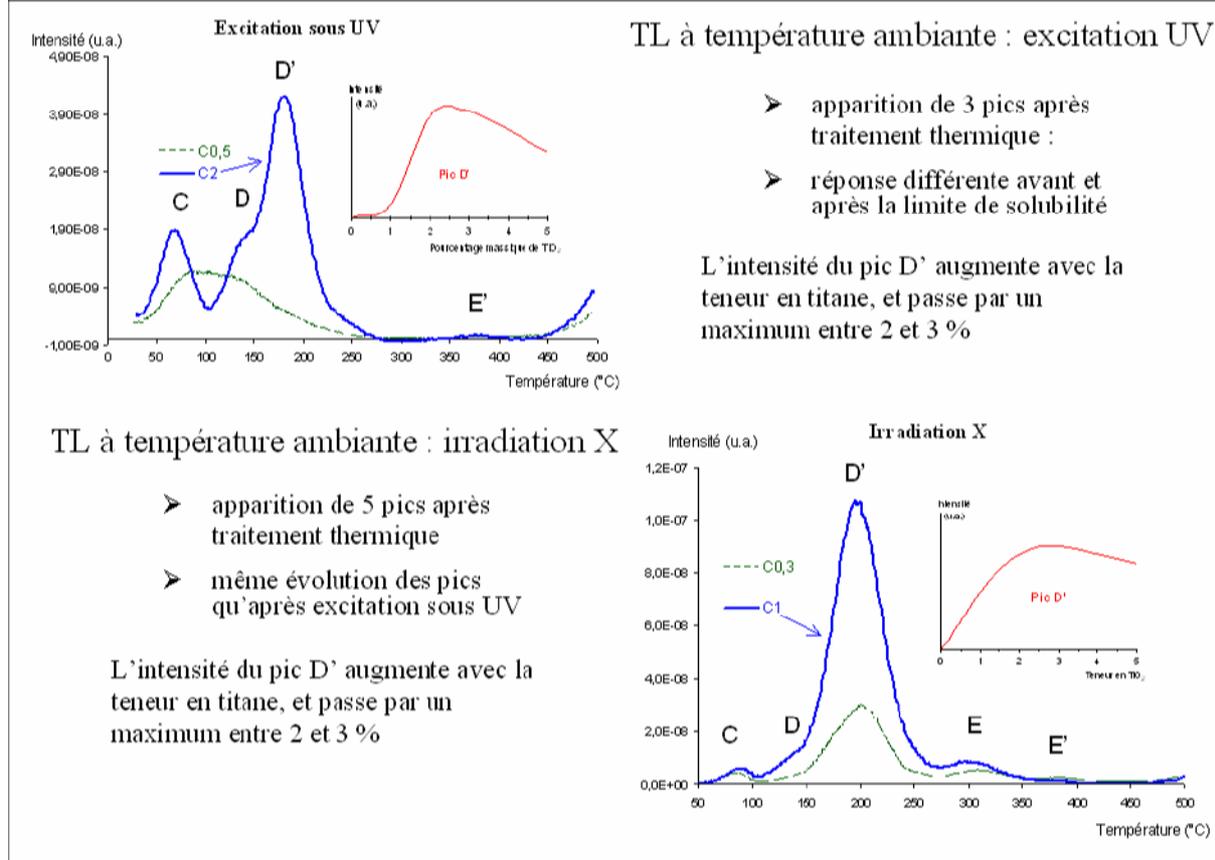
L'évolution de l'intensité des pics B et B' avec la teneur en  $\text{TiO}_2$  peut s'expliquer soit par le phénomène d'extinction par concentration, soit par la présence d'une phase secondaire qui ne serait pas thermoluminescente.



Lors de l'analyse spectrale des mélanges calcinés (échantillons « Cx ») on observe la présence d'une bande d'émission centrée sur 740 nm, pour les pics B et B'. Dans le cas du pic C'' on observe la présence de la raie du chrome à 695 nm (figures du haut). La raie du chrome est également présente sur le spectre du pic B' sous la forme d'un épaulement et il est très vraisemblablement noyé dans la bande centrée sur 740 nm sur le spectre du pic B. En effet, la raie du chrome est présente sur les spectres des pics B et B' dans le cas de l'alumine non dopée. Pour ce qui est du pic D on n'observe que la présence de la raie du chrome à 695 nm.

Les principaux centres d'absorption et d'émission dans l'alumine- $\alpha$ , recensés dans la bibliographie, présente une émission à 740 nm associée à l'élément  $\text{Ti}^{3+}$ . La présence de cet ion, bien que très défavorisée par l'atmosphère oxydante de préparation des poudres, reste possible, d'autant qu'il est présent en tant qu'impureté dans l'alumine.

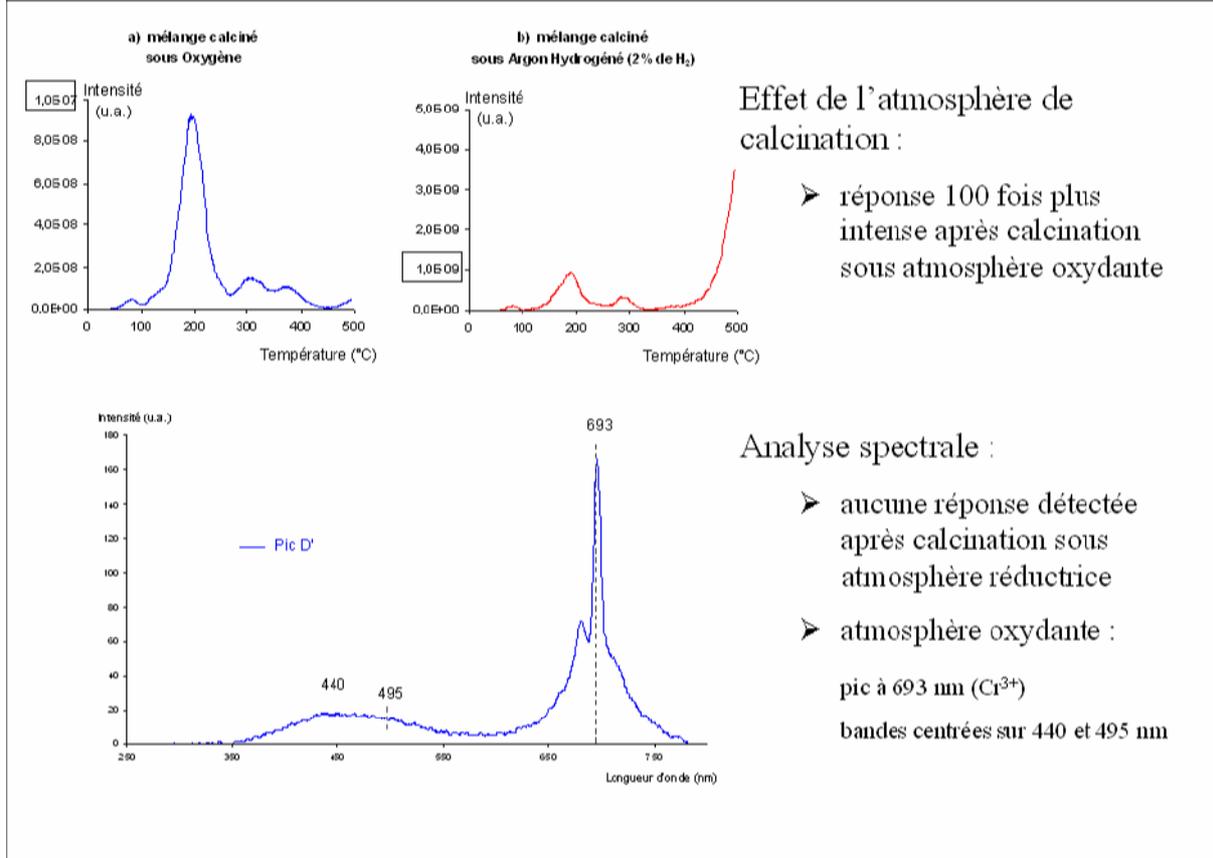
Dans le cas des pics B et B', l'intensité de la bande d'émission centrée sur 740 nm évolue en fonction de la teneur en dopant comme l'intensité des pics de TL. L'évolution de l'intensité des pics de TL à basse température est donc liée à la présence de l'ion  $\text{Ti}^{3+}$  dans la matrice. Ce qui n'est pas le cas des pics situés au dessus de 0°C (pics C'' et D).



Pour compléter notre étude de TL, nous avons réalisé des analyses après une irradiation à température ambiante sous UV ou RX. Dans le cas de l'analyse des mélanges calcinés (échantillons « Cx »), après une excitation UV (figures du haut), nous constatons sur les thermogrammes la présence d'un double pic situé à 80 et 135°C. Ce double pic n'est observé que pour des concentrations en dopant inférieures ou égales à 0,5 % massique de TiO<sub>2</sub>. Pour des concentrations supérieures, on observe trois pics situés à 75, 135 et 185°C. Ces pics sont nommés : C, D et D'. Nous pensons que les pics situés à 75 et 80 °C sont un seul pic qui se décale (le pic C).

Ces résultats sont confirmés en TL après irradiation X à température ambiante (figures du bas). On retrouve sur les thermogrammes de tous les mélanges calcinés, les pics C, D et D' et l'on voit apparaître un pic supplémentaire, le pic E (310°C).

Tous les pics évoluent de la même manière que le pic D' présenté dans les deux cas (TL après irradiation X ou excitation UV) : augmentation avec la teneur en TiO<sub>2</sub> puis diminution au delà d'une teneur comprise entre 2 et 3 % massique de TiO<sub>2</sub>. Cela peut s'expliquer soit par un phénomène d'extinction par la concentration, soit par la présence d'une phase secondaire dont la concentration augmente avec la teneur en TiO<sub>2</sub>.

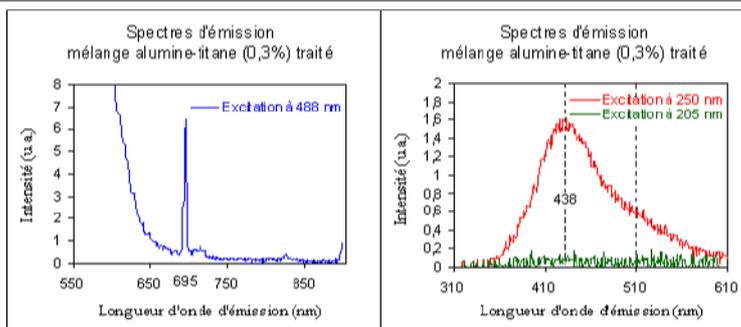


Pour observer l'effet de l'atmosphère de calcination sur nos mélanges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  - TiO<sub>2</sub> nous avons étudié un mélange réalisé avec 1 % massique de TiO<sub>2</sub>. Une partie de ce mélange a ensuite été calcinée sous un balayage continu d'O<sub>2</sub> et une autre a été calcinée sous un balayage continu d'argon hydrogéné : Ar + H<sub>2</sub> (2%). Nous savons que l'atmosphère oxydante favorise la présence de Ti<sup>4+</sup> et l'atmosphère réductrice la présence de Ti<sup>3+</sup>.

On constate lors des analyses de TL après une irradiation X à température ambiante (figure du haut) que les pics de TL sont 150 fois plus intenses après calcination sous atmosphère oxydante. En particulier le pic D' connu pour être favorisé par une atmosphère de calcination réductrice. La thermoluminescence de l'alumine- $\alpha$  est donc fortement influencée par la présence de l'élément Ti<sup>4+</sup> dans le réseau.

L'analyse spectrale (figure du bas) du mélange calciné sous atmosphère oxydante révèle la présence de l'émission de Cr<sup>3+</sup> à 693 nm pour tous les pics de TL. Une autre émission est cependant observée à 440 et 495 nm.

Cette double émission peut être due à l'émission de centres F et d'autres centres F perturbés par la proximité d'un défaut voisin. Elle peut aussi provenir de l'émission de centres Ti<sup>4+</sup> et d'autres centres Ti<sup>4+</sup> agrégés à une lacune d'aluminium (Ti<sup>4+</sup>-V<sub>Al</sub>''').



## Fluorescence :

➤ spectres d'émission :

- pic à 695 nm ( $\text{Cr}^{3+}$ )
- bande centrée sur 438 nm ( $\text{Ti}^{4+}$ )
- bande centrée sur 510 nm ( $\text{Al}_i^{\circ}$  ou  $(\text{Ti}^{4+}-\text{V}_{\text{Al}})$ )

Largeur à mi-hauteur de la bande d'émission des centres F : 0,36 eV

Largeur à mi-hauteur moyenne à 438nm :	0,83 eV
Largeur à mi-hauteur moyenne à 510nm :	0,93 eV

Centre	Absorption (nm)	Emission (nm)
$\text{V}_{\text{O}}^{\times}$ (centre F)	205	415
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{\circ}$ ( $\text{Ti}^{4+}$ )	250	420
$\text{Ti}_{\text{Al}}^{\times}$ ( $\text{Ti}^{3+}$ )	180, 485-550 (dédoublee)	740
$\text{Cr}_{\text{Al}}^{\times}$ ( $\text{Cr}^{3+}$ )	180, 250, 400, 550	694
$\text{Al}_i^{\circ}$	300	510

Afin d'essayer de déterminer les éléments responsables de ces émissions, nous avons réalisé des spectres de fluorescence sur les mélanges calcinés (« Cx »).

On observe sur les figures la présence d'une raie d'émission à 695 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 488 nm, et de deux bandes d'émission centrées respectivement sur 435 et 495 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm.

On constate dans la littérature qu'une émission vers 420 nm peut être due soit aux centres F, soit aux centres  $\text{Ti}^{4+}$ . Or nous pouvons observer sur la figure qu'une excitation à 205 nm (sensée faire ressortir la bande centrée sur 435 nm dans le cas des centres F) entraîne la disparition des bandes d'émission à 435 et 495 nm.

De plus, on sait que la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du centre F, à 0 et 77 K, est de 0,36eV. Nous avons donc déconvolué les bandes à 435 et à 495 nm, pour pouvoir calculer la largeur à mi-hauteur des deux bandes d'émission : la bande d'émission observée à 435 nm n'est donc probablement pas liée au centre F. Elle semble plutôt liée au centre  $\text{Ti}^{4+}$ .

Le tableau à droite évoque la possibilité (non confirmée) d'une émission à 510 nm dû à un ion  $\text{Al}^{3+}$  en position interstitielle, mais il n'y a aucune raison de créer des défauts de type « interstitiel » lors de la calcination oxydante de mélange d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  et de  $\text{TiO}_2$ .

⇒ La thermoluminescence basse température est une bonne méthode de détection de la phase quadratique de la zircone, stabilisée par l'alumine.

Limite de détection inférieure à la DRX

⇒ Effet du manganèse sur le coefficient d'absorption

Influence sur la TL : émission à 675,5-679 nm

$Mn^{4+}$  agit comme centre de recombinaison

$Cr^{3+}$  présent dans un environnement autre que l'alumine

A la fois  $Mn^{4+}$  (675,5 nm) et  $Cr^{3+}$  dans un autre réseau (679 nm)

⇒  $Ti^{3+}$  agit comme centre de recombinaison en TLBT

$Ti^{4+}$  agit comme centre de recombinaison en TL à température ambiante

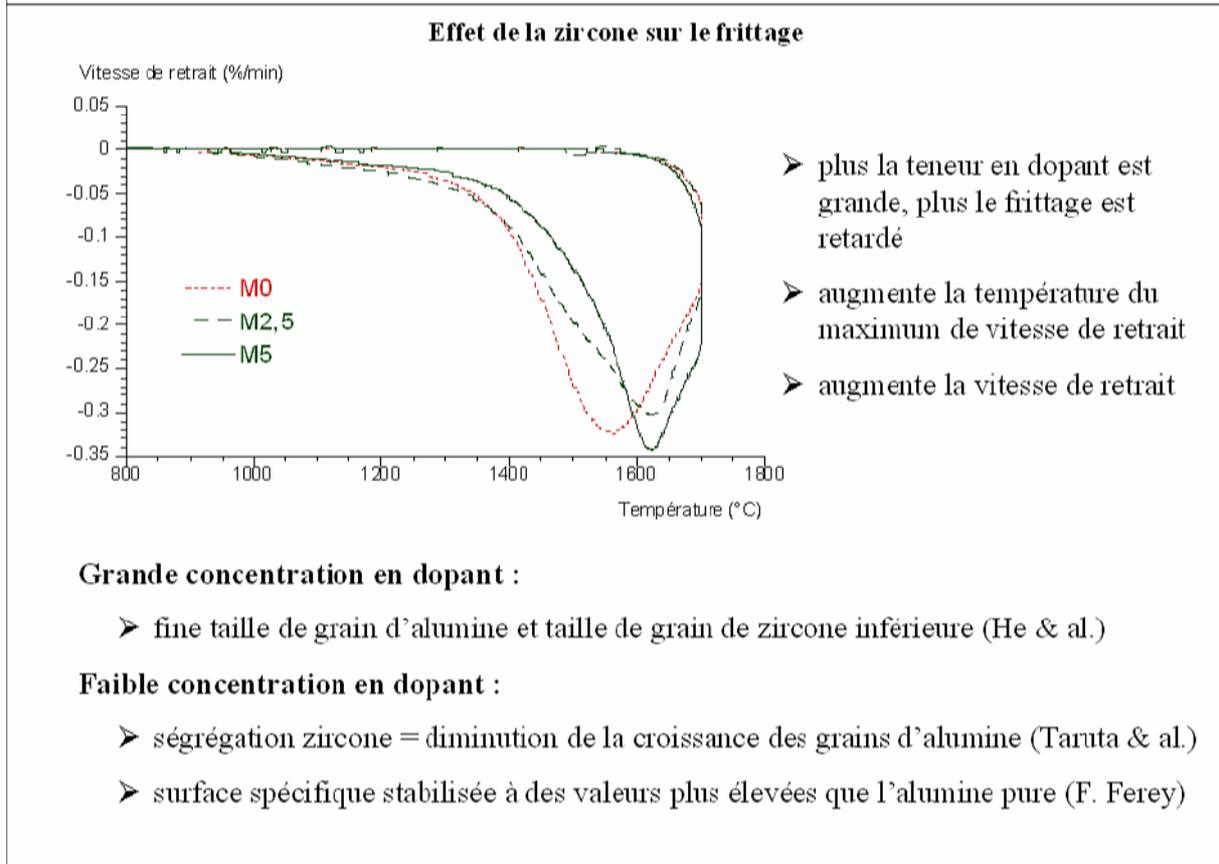
Influence de  $Ti^{4+}$  sur le pic D' :

double bande d'émission bleu-vert : ( $Ti^{4+}$ ) et ( $Ti^{4+}-V_{Al}$ )

En résumé, nous avons montré que la thermoluminescence (TL) basse température après une excitation UV est une excellente technique permettant de détecter la présence de la phase quadratique de la zircon, stabilisée par l'alumine. De plus, nous observons avec la TL une limite de détection sensiblement meilleure (pour 1 % massique de  $ZrO_2$  ajouté) qu'avec la technique de diffractométrie des rayons X (10 % massique de  $ZrO_2$  ajouté).

La présence de manganèse dans la matrice augmente le coefficient d'absorption du composite, rendant difficile l'analyse de TL. La TL basse température des composites alumine-manganèse est influencée par une émission à 675,5-679 nm. Plusieurs hypothèses sur le(s) centre(s) de recombinaison responsable(s) de cette émission :  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  présent dans un environnement autre que l'alumine, ou à la fois  $Mn^{4+}$  (à 675,5 nm) et  $Cr^{3+}$  dans un autre réseau (à 679 nm)

La TL basse température des composites alumine-titane est influencée par l'ion  $Ti^{3+}$  agissant comme centre de recombinaison et comme centre piège. La TL à température ambiante est influencée par l'ion  $Ti^{4+}$  agissant comme centre de recombinaison et comme centre piège. Cette influence de  $Ti^{4+}$  se traduit notamment sur le pic D' par une double bande d'émission bleu-verte attribuable au centre  $Ti^{4+}$  et à l'agrégat ( $Ti^{4+}-V_{Al}$ ).



Parlons maintenant de l'influence des dopants sur le frittage et la microstructure de l'alumine :

On observe sur la figure que l'alumine- $\alpha$  utilisée dans nos mélanges présente une température de maximum de vitesse de retrait élevée (1560°C). Dans le cas de nos mélanges, la présence de zircone a pour effet l'augmentation de la température du maximum de vitesse de retrait, avec dans certains cas l'augmentation de la vitesse de frittage.

Nos conditions de mélange et de frittage ne sont pas optimales pour observer une amélioration du frittage de l'alumine- $\alpha$ . En effet, la zircone peut influencer favorablement le frittage de l'alumine en permettant une densité finale plus élevée.

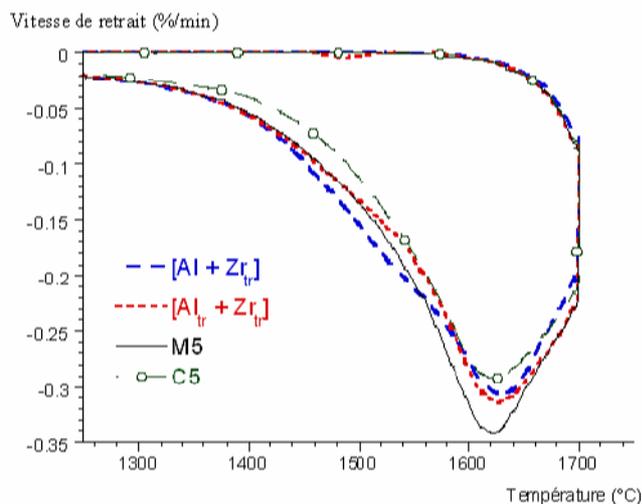
Pour des concentrations en zircone importantes il faut une taille de grain très fine (grains d'alumine d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ ) et une taille de grain de zircone inférieure à celle de l'alumine (ce qui n'est pas le cas dans nos mélanges).

Pour de faibles concentrations c'est la ségrégation de la zircone aux joints de grains, en permettant une diminution de la croissance des grains d'alumine, qui favorise le frittage. Un autre phénomène peut favoriser le frittage de l'alumine en présence de zirconium : il y a stabilisation de la surface spécifique à des valeurs plus élevées que l'alumine non dopée.

## Effet du traitement thermique des oxydes avant mélange

Notation des mélanges :	Réalisation des mélanges :	Mélanges :	Densité finale (%D <sub>théorique</sub> )
M5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α + (5 % <i>massique</i> )ZrO <sub>2</sub>	M5	79,5
C5	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α + (5 % <i>massique</i> )ZrO <sub>2</sub> ] traité	C5	<u>76,8</u>
[Al <sub>tr</sub> + Zr <sub>tr</sub> ]	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α] traité + [(5 % <i>massique</i> )ZrO <sub>2</sub> ] traité	[Al <sub>tr</sub> + Zr <sub>tr</sub> ]	<u>75,1</u>
[Al + Zr <sub>tr</sub> ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α + [(5 % <i>massique</i> )ZrO <sub>2</sub> ] traité	[Al + Zr <sub>tr</sub> ]	78,9

La densité finale est supérieure pour l'échantillon d'oxydes traité thermiquement après mélange, qu'avec l'échantillon d'oxydes traités séparément avant mélange.



Malgré ces conditions défavorables, nous avons réalisé une étude sur l'influence des différents traitements thermiques sur les oxydes avant frittage.

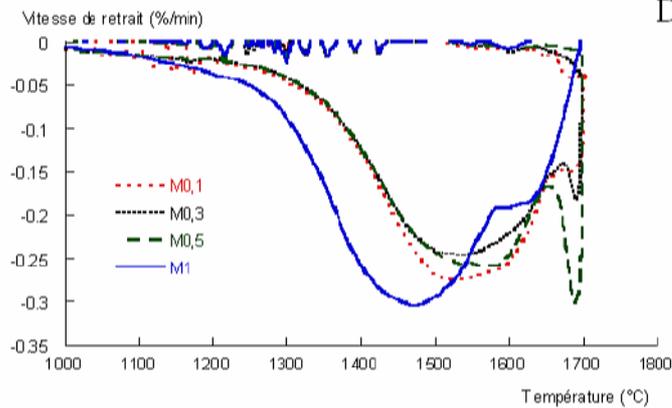
Pour cela nous avons réalisé différents mélanges en ayant pris soin de faire subir un traitement thermique à nos différents oxydes avant mélange. Cette calcination est la même que dans le cas des mélanges précédents. Nous avons choisi un pourcentage de ZrO<sub>2</sub> de 5% *massique*. Les oxydes purs, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α et ZrO<sub>2</sub> sont traités thermiquement séparément et mélangés par voie humide comme le résume le tableau en haut à gauche.

La figure présente les courbes dérivées de dilatométrie de ces mélanges. La température du maximum de vitesse de retrait est la même pour tous les mélanges : 1620°C.

Par contre, le frittage commence plus tôt dans les cas des mélanges réalisés avec de la zirconie traitée thermiquement (présence d'un épaulement vers 1500°C).

Nous pouvons constater que c'est le mélange [Al<sub>tr</sub> + Zr<sub>tr</sub>] qui possède la densité finale la plus faible (tableau en haut à droite).

Donc il sera préférable pour une meilleure densité finale, de réaliser la calcination des oxydes après les avoir mélangés plutôt qu'avant.



## Dilatométrie :

- présence d'un pic ou épaulement à 1680°C
- **mélange à 1%** :  
amélioration de la densité finale  
diminution de la température du maximum de vitesse de retrait

## Hypothèses sur le pic à 1680 °C :

- Etat d'agglomération des poudres :
  - frittage normal intra-agglomérats mais pas inter-agglomérats
- Frittage en phase liquide :
  - ségrégation aux joints de grains
  - présence d'une phase secondaire :  $\text{Al}_2\text{MnO}_4$

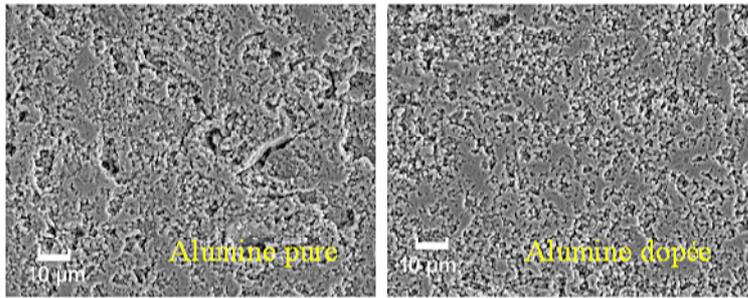
Dans le cas du dopage par le manganèse, la figure présente l'évolution des courbes dérivées des mélanges non calcinés en fonction de la teneur en  $\text{MnO}_2$  (évolution identique des mélanges après calcination). On peut voir sur ces courbes la présence d'un pic de frittage supplémentaire à 1680°C qui augmente avec la teneur en dopant jusqu'à 0,5 % massique. La température du maximum de vitesse de retrait reste identique (environ 1540°C), et la vitesse de frittage varie peu.

Le mélange réalisé avec 1 % massique de  $\text{MnO}_2$  se comporte différemment, puisque le maximum de vitesse de retrait se situe à plus basse température (1470°C), le pic à 1680°C a disparu et un épaulement est observable à 1620°C.

Ce pic supplémentaire peut s'expliquer soit par l'état d'agglomération des poudres, soit par la présence d'une phase liquide.

L'écart entre les deux pics étant resté le même on peut penser que le deuxième pic n'est pas lié à la présence d'une phase liquide à une température donnée. Cependant la présence de manganèse dans l'alumine conduit à la formation d'une phase secondaire :  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  apparaissant pour une teneur en dopant supérieure à 0,3 % massique.

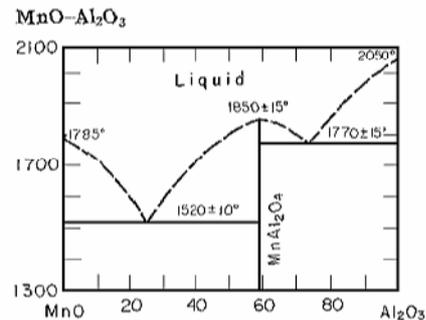
Etat d'agglomération des poudres :



➤ frittage à 1600°C :  
mêmes hétérogénéités

Frittage en phase liquide :

- présence d'un eutectique à 1520°C
- suivant la concentration en phase secondaire, une phase liquide peut apparaître



Des études ont été menées sur l'influence de l'état d'agglomération de la poudre sur le frittage de l'alumine- $\alpha$ . S'il y a agglomération de la poudre, alors si les agglomérats frittent normalement, la densification est gênée entre eux. On observe alors une microstructure hétérogène après frittage.

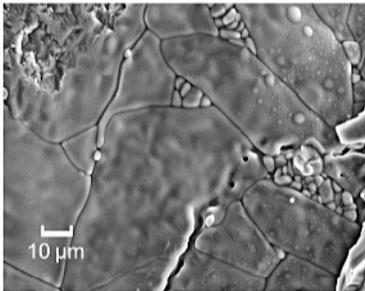
Nous avons réalisé un essai en dilatométrie en stoppant le frittage d'un échantillon d'alumine pure et de mélange contenant 0,5 % massique de  $\text{MnO}_2$ , à 1600°C (avant l'apparition du deuxième pic de frittage). On peut voir sur les photos en haut que la surface des échantillons frittés présente les mêmes types d'hétérogénéité dans le cas de l'alumine non dopée et du mélange.

Par contre, le diagramme binaire du système  $\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (en bas) montre que suivant la concentration en  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  une phase liquide peut apparaître à différentes températures. Cela peut expliquer le fait que la température du maximum de vitesse de retrait du deuxième pic de dilatométrie varie avec la teneur en dopant.

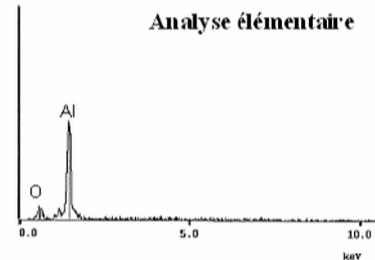
Mais la phase secondaire doit donc être présente pour une teneur en dopant de 0,1 % massique (sous la limite de solubilité), puisque le pic supplémentaire apparaît déjà à cette concentration. Ce qui ne peut s'expliquer que par une hétérogénéité locale dans nos mélanges.

## Hétérogénéité locale dans les mélanges :

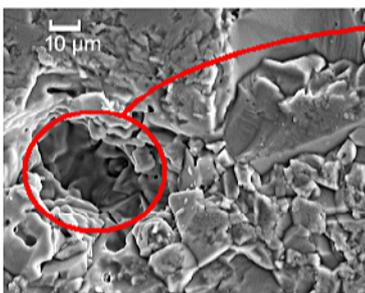
- Mélange par imprégnation : 0,3 % massique de  $\text{MnO}_2$



On ne détecte que l'alumine

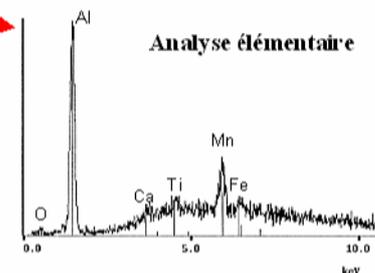


- Mélange d'oxyde dans l'acétone : 0,3 % massique de  $\text{MnO}_2$



Présence de manganèse au niveau des "trous"

"Drainage" des impuretés de l'alumine avec le "soluté"



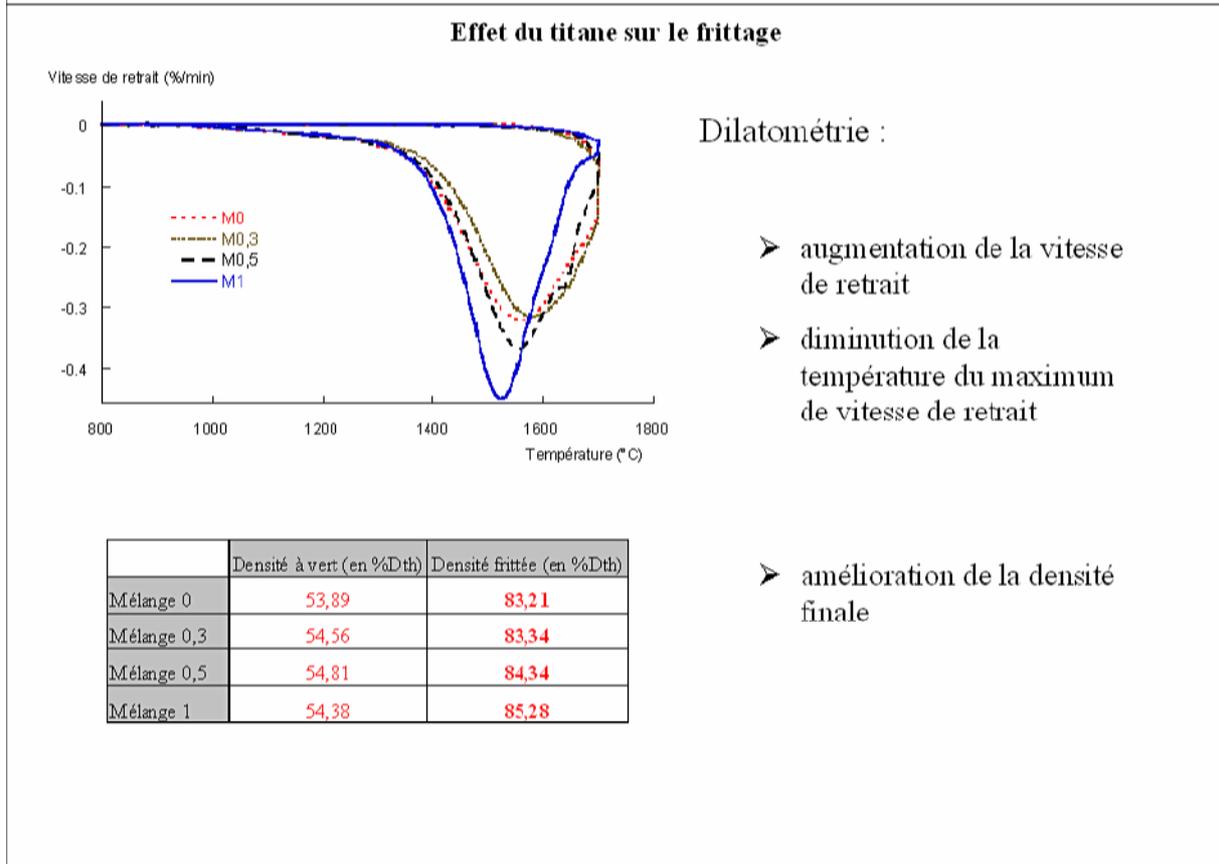
Afin de vérifier cette hétérogénéité locale, nous avons réalisé un dopage par imprégnation de notre alumine- $\gamma$  commerciale, l'imprégnation donnant des poudres très homogènes. Un autre dopage a été réalisé par voie humide à partir de cette même alumine- $\gamma$ .

Nous avons réalisé une étude MEB couplé à une analyse élémentaire (EDS) de ces mélanges après frittage.

On constate que l'échantillon réalisé par imprégnation ne présente pas d'hétérogénéité de surface (photo du haut). L'analyse élémentaire (figure du haut) réalisée sur cet échantillon ne révèle la présence, sur la surface étudiée, que des éléments Oxygène et Aluminium.

Le fritté réalisé par voie humide, quant à lui, présente les mêmes hétérogénéités (trous) en surface, que les mélanges étudiés en premier lieu (photo du bas). L'analyse élémentaire de ces trous (figure du bas) révèle la présence des éléments Manganèse, Titane, Fer et Calcium en plus de l'Oxygène et de l'Aluminium.

Ces résultats montrent l'hétérogénéité locale des échantillons préparés par voie humide. Ce qui explique la possibilité de présence de la phase secondaire pour toutes les concentrations en  $\text{MnO}_2$ . De plus cela montre la ségrégation non seulement du dopant, mais aussi des impuretés lors du frittage de l'alumine en présence de manganèse.

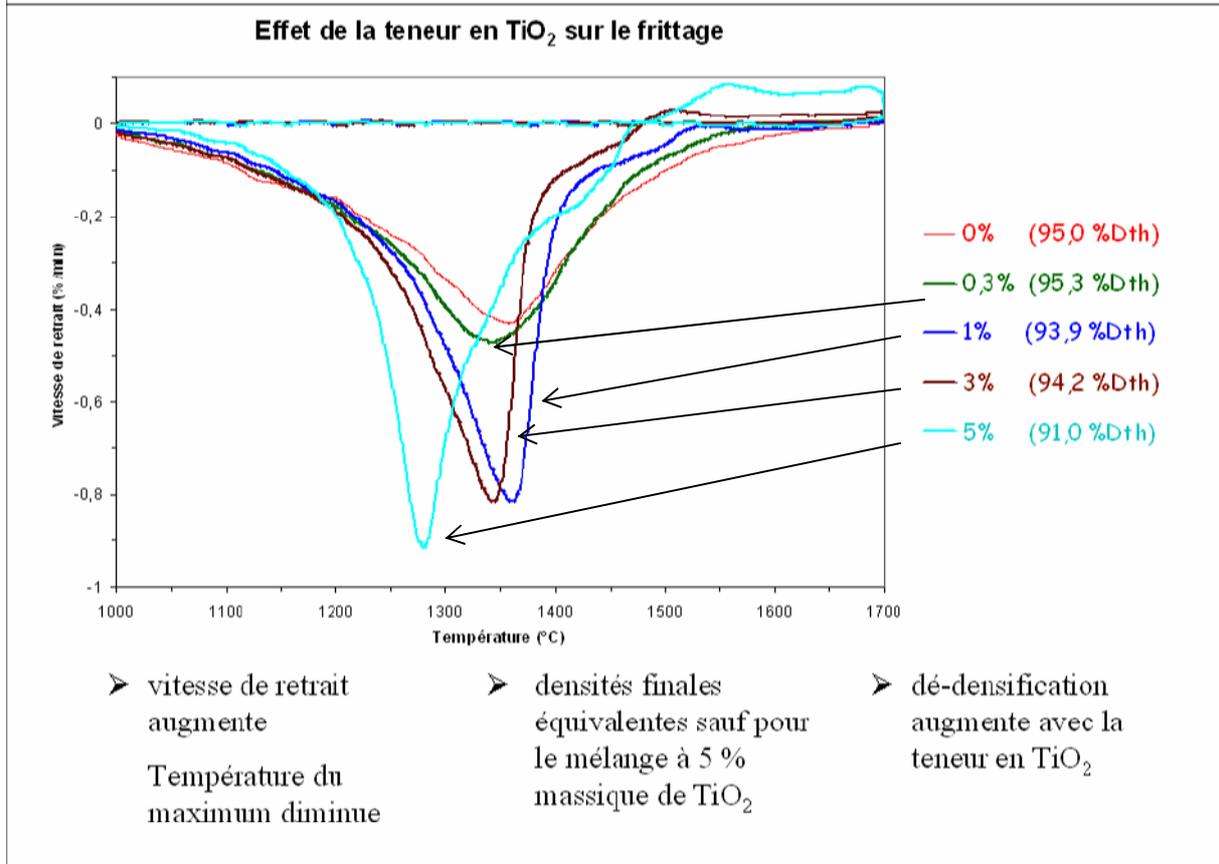


Dans le cas du dopage par le titane, si on compare les courbes dérivées des échantillons dopés et non-dopés, on constate que la présence de titane conduit à une vitesse de retrait plus élevée.

La figure présente l'évolution des courbes dérivées de dilatométrie en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  pour les mélanges avant calcination (résultats similaires après calcination). La température du maximum de vitesse de retrait diminue lorsque la teneur en dopant augmente ( $1590 \rightarrow 1555 \rightarrow 1520^\circ\text{C}$ ), et la vitesse de frittage augmente progressivement avec la quantité de dopant dans le mélange.

Les échantillons ont une densité finale qui évolue peu jusqu'à 0,3 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté. Puis la densité augmente avec la teneur en dopant jusqu'à atteindre 85,28 % $D_{\text{théorique}}$  pour 1 % massique de  $\text{TiO}_2$ .

La présence de titane permet donc une meilleure densification de l'alumine- $\alpha$ .



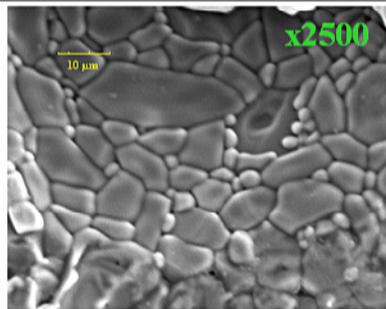
La densité finale des échantillons étudiés précédemment n'étant pas suffisamment élevée pour effectuer une étude en microscopie électronique, nous avons utilisé d'autres mélanges calcinés à  $1300^\circ\text{C}$  sous oxygène, en partant d'alumine- $\gamma$  et de dioxyde de titane.

Nous observons sur la figure une augmentation de la vitesse de retrait jusqu'à 5 % massique. De plus, la température de frittage n'évolue pas significativement sauf pour l'alumine dopée à 5 % massique en  $\text{TiO}_2$ .

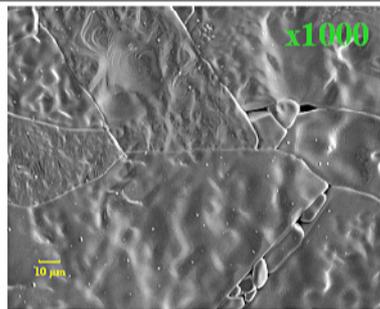
A partir de 1 % massique de  $\text{TiO}_2$  ajouté, on constate sur les courbes la présence d'un épaulement au-delà de  $1400^\circ\text{C}$  dû à la réaction de création de la phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

Les densités finales sont équivalentes sauf pour 5 % massique : densité finale plus faible. Ceci est lié, à partir de 1 % massique en  $\text{TiO}_2$ , à la présence d'une dé-densification au-delà de  $1480^\circ\text{C}$ . Ce phénomène s'accroît avec la teneur en dopant.

Ceci peut aussi s'expliquer par la présence du titanate d'aluminium. Cette phase provoque une expansion de volume au niveau des joints de grain. Cela peut engendrer une dé-densification, mais cette expansion peut aussi être responsable de l'inhibition du grossissement des grains.



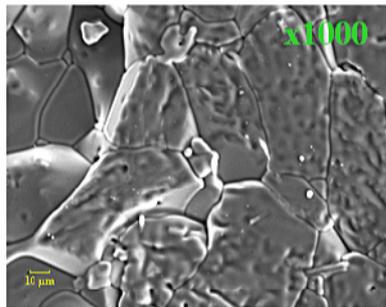
Alumine non dopée



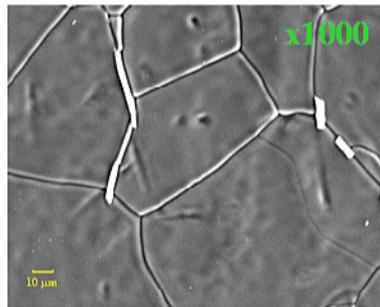
Alumine dopée (0,3 wt%)

- la présence de Ti dans l'alumine favorise le grossissement
- présence d'une phase secondaire ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) après la limite de solubilité
- la présence de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  inhibe le grossissement

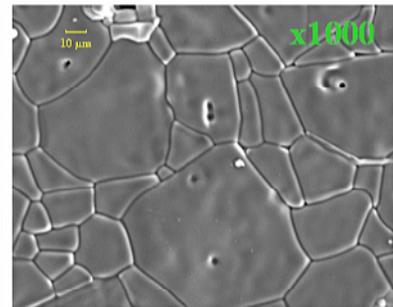
grains larges et rectangulaires



Alumine dopée (1 wt%)



Alumine dopée (3 wt%)



Alumine dopée (5 wt%)

grains larges : moins en moins rectangulaires

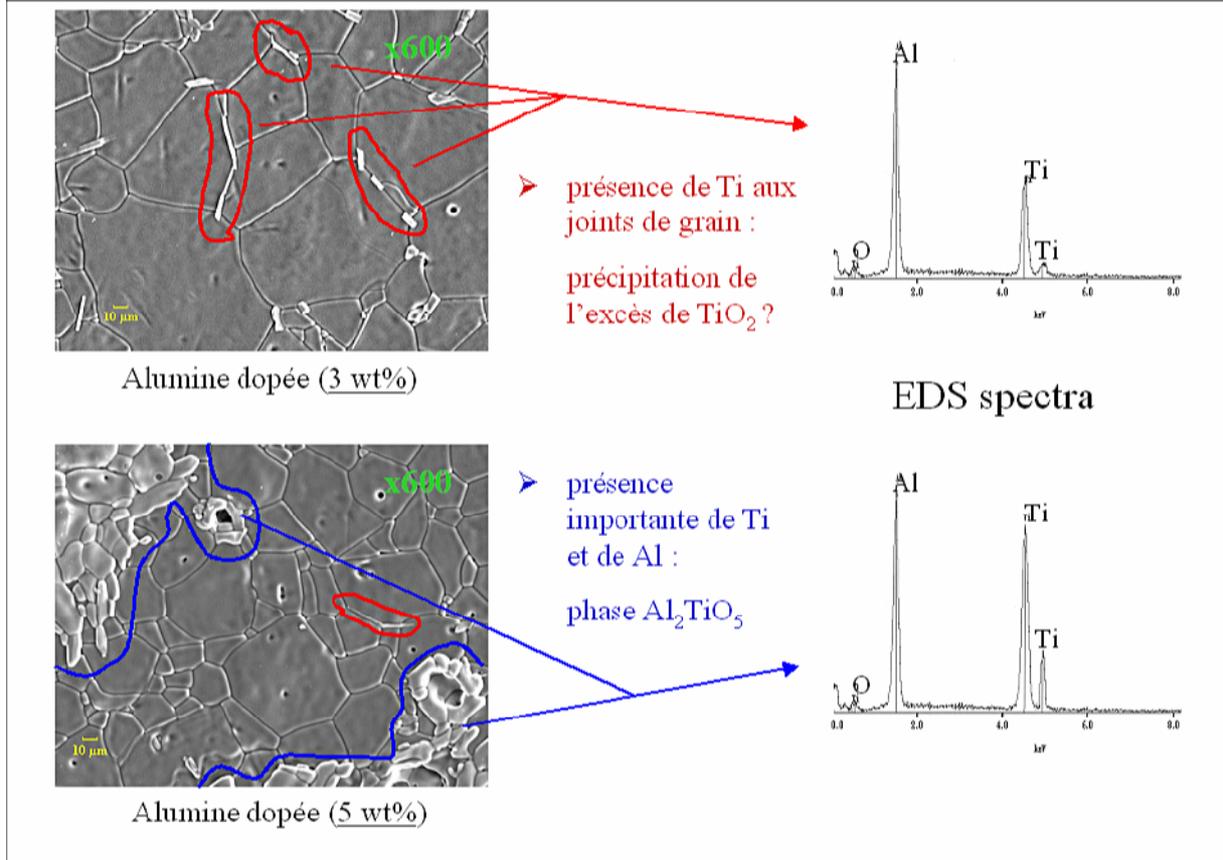
grains plus petits qu'à 3 %

Les photos présentent les frittés en fonction de la teneur en dopant dans les mélanges initiaux. Nous pouvons constater que la présence de titane dans l'alumine favorise la croissance des grains : ils sont très larges et rectangulaires. Pour une quantité de  $\text{TiO}_2$  supérieure à sa limite de solubilité (vers 0,5 % massique), nous savons qu'une deuxième phase apparaît :  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . A 1 % massique de  $\text{TiO}_2$  on voit sur la photo que les grains sont moins grands et moins rectangulaires que pour une addition de 0,3 % massique. La taille des grains augmente à nouveau pour une teneur en dopant de 2 et 3 % massique. Les grains perdent leur forme rectangulaire pour devenir plus hexagonaux.

Pour 5 % massique, on voit apparaître une croissance anormale des grains. On peut plus constater sur ces photos que le pourcentage de porosité intra-granulaire dans les frittés augmente avec la teneur en  $\text{TiO}_2$  ajouté.

Nous pouvons aussi observer sur ces photos la présence de petits cylindres aux joints de grains qui apparaissent pour une teneur en dopant supérieure ou égale à 1 % massique.

On voit également apparaître une phase étrangère à différents endroits des échantillons. Cette phase est d'autant plus présente que la teneur en dopant augmente.



Voici deux photos de microscopie (MEB) ainsi que des spectres d'analyse élémentaire (EDS) correspondant à certaines phases repérables sur les photos.

La photo en haut présente une phase ségrégée aux joints de grains : l'analyse élémentaire (figure en haut) de cette phase révèle la présence de titane.

La photo en bas présente une phase étrangère en surface de l'échantillon : l'analyse élémentaire (figure du bas) de cette phase révèle aussi la présence de titane (Ti) dans les mêmes proportions que l'aluminium (Al).

La précision de la sonde d'analyse élémentaire n'est que de  $1\ \mu\text{m}$ . Il est donc impossible dans ces conditions de réaliser une analyse fine de la phase aux joints de grains. Nous détectons à la fois la phase et la matrice d'alumine. Par contre, dans le cas de la phase étrangère, tous les éléments détectés font partie de la composition de la phase.

Nous savons que le dioxyde de titane ségrège aux joints de grains. L'effet de  $\text{TiO}_2$  sur la croissance des grains et la densification de l'alumine se fait plus par sa présence aux joints de grains que par la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Ti}^{4+}$ .

La phase aux joints de grains est donc la ségrégation du  $\text{TiO}_2$  en excès dans la matrice, tandis que la phase étrangère serait le titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

⇒ Dans le cas des composites alumine-zircone, un traitement thermique du mélange sera préférable pour l'aptitude au frittage à un traitement des oxydes seuls avant mélange.

⇒ La présence de manganèse favorise la densification  
Frittage en phase liquide :

ségrégation aux joints de grains avec drainage des impuretés

⇒ La présence de titane favorise la densification  
Favorise le grossissement des grains  
Ségrégation aux joints de grains :

Excès de  $\text{TiO}_2$

Phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$

En résumé, nous avons montré dans le cas des composites alumine-zircon, qu'un traitement thermique du mélange sera préférable pour l'aptitude au frittage à un traitement des oxydes seuls avant mélange.

La présence de manganèse favorise la densification, en particulier grâce à un frittage en phase liquide. On le constate par la présence d'un pic dérivé de dilatométrie supplémentaire à haute température. Nous avons pu mettre également en évidence la présence de ségrégation aux joints de grains avec drainage des impuretés fer, calcium avec le manganèse.

La présence de titane favorise la densification, ainsi que le grossissement des grains.

Nous avons pu mettre en évidence la ségrégation aux joints de grains d'excès de  $\text{TiO}_2$  au-delà de la limite de solubilité, ainsi que la présence de la phase secondaire  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  en surface des échantillons.

# Conclusions

## Effet du zirconium :

- propriétés optiques dues à la zircone
- détection de la phase quadratique en TL
- traitement thermique après mélange sera préférable avant frittage

## Effet du manganèse :

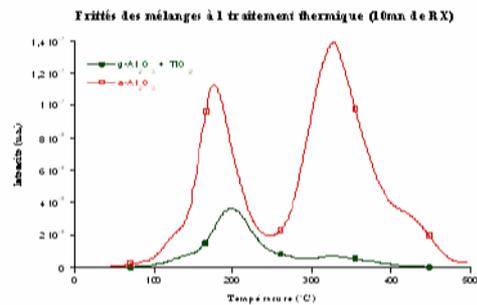
- propriétés optiques :
  - influencées par  $\text{Mn}^{4+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$  ou les deux
- frittage en phase liquide

# Conclusions

## Effet du titane :

- propriétés optiques influencées par les centres  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$
- favorise le frittage par diminution de la température de frittage
- mise en évidence de la ségrégation de  $TiO_2$  aux joints de grains, et de la phase  $Al_2TiO_5$

- Etude sur les propriétés dosimétriques non concluante



La thermoluminescence (TL) des poudres d'alumine dopée au titane étant meilleur que celle de l'alumine non dopée, nous avons réalisé une étude dosimétrique sur les composites frittés.

Cette étude n'a pas été concluante puisque la figure montre que c'est le fritté d'alumine non dopée qui présente les pics les plus intense.

## Perspectives

- Etude par imprégnation
- Influence des dopants sur la dosimétrie : réalisation d'un dosimètre
  - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{:Ce,Mg}$
  - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{:Ti,Mg}$

Cette étude pourra être complétée par une étude par imprégnation (mélanges sans hétérogénéités locales).

Une étude plus avancée pourra également être menée sur la réalisation d'un dosimètre à base d'alumine frittée, dopée ou co-dopée.