



Étude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zircone pures et dopées

Alain Methivier

► To cite this version:

Alain Methivier. Étude expérimentale et théorique de l'évolution texturale et structurale de poudres de zircone pures et dopées. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1992. Français. NNT : 1992INPG4201 . tel-00844532

HAL Id: tel-00844532

<https://theses.hal.science/tel-00844532>

Submitted on 15 Jul 2013

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

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

THESE

Présentée par

Alain METHIVIER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE L'EVOLUTION
TEXTURALE ET STRUCTURALE DE POUDRES
DE ZIRCON PURES ET DOPEES**

Soutenue à Saint-Etienne le 24 février 1992

COMPOSITION du JURY

Monsieur	J.F. BAUMARD	Président
Messieurs	L. BONNETAIN J.C. LAVALLEY	Rapporteurs
Messieurs	P. CHAUMETTE G. MABILON M. SOUSTELLE	Examineurs
Madame	M. PIJOLAT	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

THESE

Présentée par

Alain METHIVIER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE L'EVOLUTION
TEXTURALE ET STRUCTURALE DE POUDRES
DE ZIRCON PURES ET DOPEES**

Soutenue à Saint-Etienne le 24 février 1992

COMPOSITION du JURY

Monsieur	J.F. BAUMARD	Président
Messieurs	L. BONNETAIN J.C. LAVALLEY	Rapporteurs
Messieurs	P. CHAUMETTE G. MABILON M. SOUSTELLE	Examineurs
Madame	M. PIJOLAT	

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	HIRTZMAN
Directeur de la recherche	:	M. Michel	DARRIEULAT
Directeur de l'enseignement et de la formation	:	M. Jean-Pierre	LOWYS
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude	PIATEK

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COINDE	Alexandre	Economie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETTS	Roland	Stratégie du Développement
Mme.	GOEURJOT	Dominique	Matériaux
MM.	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

MM.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut
Monsieur Georges LESPINARD

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYOT	Pierre	ENSERG	ZADWORN	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. ..	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles	30/09/1991

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GEN IL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUДИER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE
(DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE)

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PÉRARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
	Laboratoire extérieurs :	
<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

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

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur SOUSTELLE, Directeur de ce Département, pour avoir dirigé ce travail et m'avoir permis de le mener à son terme.

Que Madame PIJOLAT, Chargée de Recherche au C.N.R.S. et co-directeur de cette thèse, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués et pour sa confiance.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur BAUMARD de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges pour avoir accepté la Présidence de ce jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BONNETAIN de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et à Monsieur LAVALLEY, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Ce travail a été financé par l'Institut Français du Pétrole et je remercie tout particulièrement Messieurs MABILON et CHAUMETTE qui m'ont apporté la compétence de leur spécialité et qui ont accepté de participer à ce jury.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Monsieur DASCOTTE du service de microscopie de l'Institut Français du Pétrole ainsi qu'aux différents services d'analyse de cet organisme pour leur collaboration.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle BERNE pour la compétence et la patience dont elle a fait preuve lors de la dactylographie de ce texte.

Enfin, ce travail n'aurait pas existé sans l'aide de tout le personnel de ce laboratoire. Qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Préparation et caractérisation de poudres de zircon	7
I. Introduction	7
II. Préparation des échantillons	8
II.1. Quelques rappels concernant la préparation des zircons et leur dopage	8
II.1.1. <i>Matières premières et préparation des précurseurs</i>	8
II.1.2. <i>Obtention des zircons</i>	8
II.1.3. <i>Le dopage des poudres de zircon</i>	9
II.2. Préparation des gels d'hydroxyde de zirconium	10
II.2.1. <i>Choix des précurseurs</i>	10
II.2.2. <i>Préparation des gels</i>	11
II.2.3. <i>Le dopage des gels</i>	8
II.3. Optimisation de la température de calcination des gels	12
II.3.1. <i>Mise en évidence de la cristallisation</i>	
<i>Structure des poudres de zircon obtenues</i>	12
II.3.2. <i>Caractérisation de la texture des poudres préparées</i>	
<i>Choix d'une température de calcination des gels</i>	16
II.4. Dopage de poudres cristallisées par "imprégnation à sec"	26
II.5. Récapitulatif des différents produits préparés	27
III. Les défauts ponctuels de la zircon	29
III.1. Introduction	29
III.2. Etude bibliographique	29
III.2.1. <i>Classification des différents types de défauts</i>	29
III.2.2. <i>Les différents défauts rencontrés dans le cas de la zircon</i>	29
III.2.3. <i>Conclusion</i>	37
III.3. Mise en évidence des défauts ponctuels présents dans les échantillons préparés	38
III.3.1. <i>Introduction</i>	38
III.3.2. <i>Mise en évidence et caractérisation des défauts cationiques</i>	38
III.3.3. <i>Mise en évidence et caractérisation des défauts anioniques</i>	38

IV. Conclusion du chapitre	58
----------------------------	----

Chapitre 2 : Evolution texturale et structurale des poudres de zircone au cours d'une calcination - Cas des produits non dopés -	63
--	----

I. Introduction	63
-----------------	----

II. Phénomènes mis en jeu au cours du préfrittage	63
---	----

II.1. Introduction	63
--------------------	----

II.2. Procédure expérimentale	64
-------------------------------	----

II.3. Mise en évidence de la chute de surface spécifique et des phénomènes associés	64
---	----

II.3.1. <i>Evolution de la surface spécifique</i>	64
---	----

II.3.2. <i>Evolution des spectres de diffraction des rayons X</i>	65
---	----

II.3.3. <i>Evolution de la porosité</i>	69
---	----

II.3.4. <i>Analyse par la microscopie électronique en transmission conventionnelle</i>	70
--	----

II.3.5. <i>Conclusion</i>	70
---------------------------	----

II.4. Mise en évidence de deux contributions à la chute de surface spécifique	73
---	----

II.4.1. <i>Corrélations entre la chute de surface spécifique et la croissance des cristallites</i>	73
--	----

II.4.2. <i>Les deux contributions à la chute de surface spécifique</i>	76
--	----

II.4.3. <i>Analyse par la microscopie électronique en transmission</i>	77
--	----

II.5. Conclusion	79
------------------	----

III. Influence des modes de chauffage sur l'évolution d'une poudre de zircone biphasée (q + m)	
- Mise en évidence de l'existence d'un diamètre critique de stabilisation de la phase quadratique et de l'effet des contraintes	79

III.1. Introduction	79
---------------------	----

III.2. Evolution de la taille des cristallites et de la proportion des phases	80
---	----

II.2.1. <i>Introduction</i>	80
-----------------------------	----

II.2.2. <i>Traitements thermiques isothermes (type I)</i>	80
---	----

II.2.3. <i>Traitement thermique de type II</i>	82
--	----

II.2.4. <i>Traitement thermique de type III</i>	82
---	----

II.2.5. <i>Interprétation des comportements observés</i>	84
--	----

III.3. Mise en évidence de la présence de contraintes	85
---	----

III.4. Conclusion	86
IV. Modélisation de l'évolution dimensionnelle des poudres de zircon	87
IV.1. Etude bibliographique	87
IV.2. Etablissement de relations entre les vitesses d'évolution des grandeurs expérimentales et les vitesses spécifiques de transport de matière	89
IV.2.1. <i>Cas d'une zircon monphasée constituée d'un ensemble de cristallites ne se transformant pas</i>	89
IV.2.2. <i>Cas des zircons biphases</i>	90
IV.2.3. <i>Récapitulatif</i>	99
IV.2.4. <i>Relations entre les vitesses des processus 1, 2, 3 et les vitesses spécifiques de transport de matière</i>	99
IV.3. Conclusion	100
V. Conclusion du chapitre	100
 Chapitre 3 : Etude cinétique expérimentale du préfrittage des poudres de zircon	 103
I. Introduction	103
II. Méthodologie de l'étude et problèmes associés à cette méthodologie	103
II.1. Méthodologie générale	103
II.2. Cas particuliers (zircons monphasés et zircons biphases)	106
II.2.1. <i>Cas des zircons monphasés ne se transformant pas</i>	106
III. Choix des variables physico-chimiques	107
IV. Etude cinétique expérimentale de l'influence des variables physico-chimiques sur les vitesses de préfrittage des poudres de zircon	109
IV.1. Commentaire préliminaire	109
IV.2. Etude cinétique expérimentale de l'influence des gaz sur les vitesses de préfrittage de zircons non dopés	109
IV.2.1. <i>Introduction</i>	109
IV.2.2. <i>Cas de la zircon monphasée quadratique</i>	110
IV.2.3. <i>Cas de la zircon biphase</i>	112
IV.3. Etude cinétique expérimentale de l'influence des gaz et des dopants sur les vitesses de préfrittage des zircons	116

IV.3.1.	<i>Introduction</i>	116
IV.3.2.	<i>Etude préliminaire de l'influence des anions introduits au cours du dopage</i>	116
IV.3.3.	<i>Etude du préfrittage de zircons dopés par "imprégnation à sec"</i>	117
IV.3.4.	<i>Etude cinétique du préfrittage de zircons dopés par coprécipitation</i>	122
V.	Conclusion	134
 Chapitre 4 : Modélisation physico-chimique du préfrittage des poudres de zircon - Interprétation des résultats de l'étude cinétique expérimentale -		137
I.	Introduction	137
II.	Le mécanisme de préfrittage et sa résolution	137
II.1.	Présentation du modèle	137
II.2.	La résolution du mécanisme	139
II.2.1.	<i>Conventions de notation</i>	139
II.2.2.	<i>Vitesse des étapes élémentaires et constantes d'équilibre</i>	140
II.2.3.	<i>Les approximations</i>	142
II.2.4.	<i>Exemple de résolution du mécanisme</i>	143
II.2.5.	<i>Résolution du mécanisme pour tous les cas</i>	145
II.3.	Conclusion	145
III.	Comparaison des vitesses théoriques aux vitesses expérimentales Interprétation des résultats de l'étude cinétique	148
III.1.	Introduction	148
III.2.	Cas des zircons non dopés	149
III.2.1.	<i>Cas des zircons non dopés monophasés quadratiques</i>	149
III.2.2.	<i>Cas de la zircon non dopée biphasée</i>	151
III.2.3.	<i>Récapitulatif et conclusion</i>	157
III.3.	Cas des zircons dopés au lanthane et au magnésium	159
III.3.1.	<i>Cas des poudres dopées au lanthane, calcinées à 750°C</i>	159
III.3.2.	<i>Cas des poudres dopées au lanthane et au magnésium calcinées à 650°C</i>	161
III.3.3.	<i>Synthèse des résultats concernant le rôle des cations dopants substitués au zirconium (lanthane et magnésium)</i>	163

III.3.4. <i>Interprétation de la vitesse en l'absence de vapeur d'eau (v_0)</i>	164
III.3.5. <i>Conclusion</i>	171
III.4. Cas des zircons dopés au silicium	171
III.4.1. <i>Rappel des résultats expérimentaux</i>	172
III.4.2. <i>Interprétation des résultats expérimentaux</i>	172
III.4.3. <i>Conclusion sur le rôle du silicium</i>	173
III. Conclusion du chapitre	174
 Conclusion	 179
 Annexe A.1. : Le polymorphisme de la zircon	 185
I. Généralités	185
II. La transformation monoclinique $\leftrightarrow$ quadratique	187
II.1. Introduction	187
II.2. Définitions et généralités sur la transformation martensitique	187
II.3. Propriétés des transformations martensitiques	190
II.4. Etude des propriétés de la transformation monoclinique/quadratique dans la zircon	191
III. Conclusion	199
 Annexe A.2. : Techniques expérimentales	 203
I. La calcination sous atmosphère contrôlée	203
II. Spectrométrie de diffraction des rayons X	205
II.1. Evaluation de la taille moyenne des cristallites	205
II.2. Evaluation de la proportion de phases	206
III. Mesures d'adsorption et de désorption d'azote	207
III.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.	207
III.2. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote	207
IV. Mesures de porosimétrie au mercure	209

V. La thermodésorption programmée	209
VI. La spectroscopie infra-rouge	210
VII. L'analyse thermique différentielle	210
VIII. La spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.)	210
IX. La résonnance magnétique nucléaire du solide (R.M.N.)	211
X. La microscopie électronique en transmission	211
X.1. La microscopie électronique en transmission conventionnelle	211
X.2. La microscopie électronique en transmission à balayage (S.T.E.M.)	212
XI. Mesures de conductance électrique	212
XII. Chromatographie ionique en phase liquide	213
 Annexe A.3. : analyse par microscopie S.T.E.M. d'un échantillon dopé au lanthane	 215
 Annexe A.4. : Sur les incertitudes de calcul des vitesses	 219
I. Incertitudes sur l'exposant u utilisé pour le lissage	219
II. Incertitudes sur les vitesses	221
III. Minimisation de l'erreur sur les vitesses	221
IV. Incertitude sur les vitesses due à la non reproductibilité de l'expérience	223
V. Lissages à u constant ou lissages à u variable	224

Introduction

Les applications potentielles de l'oxyde de zirconium suscitent un vif intérêt depuis quelques années. L'exemple très médiatique des céramiques structurales est parmi les plus marquants car prometteur d'un énorme marché.

La zircone a été plus récemment utilisée ou revendiquée en tant que constituant de catalyseurs. Son caractère réfractaire présente en effet un intérêt dans le cas des procédés catalytiques opérés à haute température, tels que la préparation de gaz de synthèse par vaporeformage, ou faisant intervenir une étape de régénération du catalyseur dans des conditions sévères. Les propriétés stabilisantes ont également été revendiquées dans le cas de catalyseurs à base de cobalt utilisés pour la conversion du gaz de synthèse en distillats moyens.

Dans le cas de la "post-combustion automobile" qui consiste, rappelons-le, en une dépollution des gaz d'échappement par oxydation du monoxyde de carbone, réduction des oxydes d'azote et combustion des hydrocarbures imbrûlés, le catalyseur préconisé est un mélange de platine, de palladium et de rhodium. Ce catalyseur est supporté par une poudre constituée d'un mélange d'alumine et de cérine de forte surface spécifique, elle-même déposée sur une structure en "nid d'abeille" en cordiérite.

Le fonctionnement d'un tel dispositif est soumis à de fortes contraintes thermiques. En effet, même si, dans les conditions normales de fonctionnement du moteur, la température n'excède pas 800°C, celle-ci peut largement dépasser 1000°C en cas de dysfonctionnement d'allumage. L'utilisation prolongée du pot catalytique à ces températures entraîne sa détérioration par, entre autres :

- perte de surface spécifique du catalyseur
- perte de surface spécifique du support
- réaction entre le catalyseur et le support (migration du rhodium dans l'alumine par exemple).

Ces trois phénomènes sont bien entendu étroitement liés.

Une étude menée par la Société "Ford Motor Co" [Int.1] a montré que la texture du rhodium supporté par la zircone était stable à 900°C alors qu'elle ne l'était pas dans le cas où le support était l'alumine. Cette constatation a permis l'élaboration d'un support de bonne stabilité contenant 14 % de zircone et la mise au point d'un dispositif présentant un meilleur rendement que les pots catalytiques classiques [Int.1].

La zircone possède donc des propriétés qui, potentiellement, en font un bon support de catalyseur mais la valorisation de ce matériau doit passer par une optimisation et une stabilisation de ses caractéristiques texturales jusqu'alors imparfaites. Cette optimisation devra être d'autant plus soignée que la zircone est un matériau coûteux.

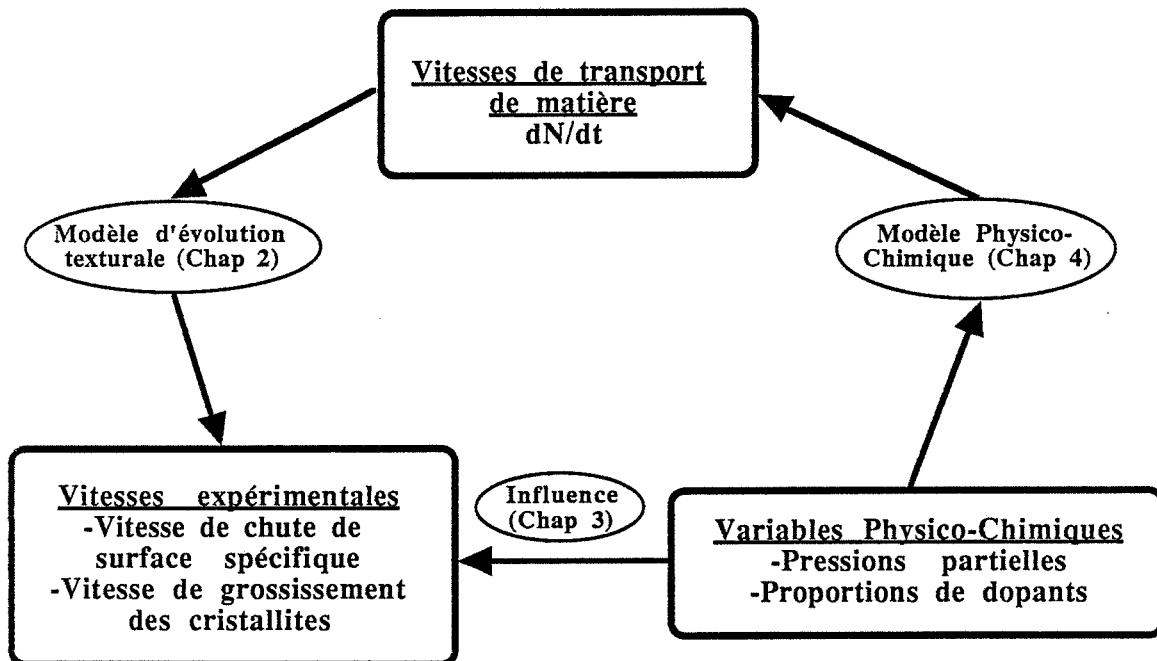
Les études menées à ce jour au sein du Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne concernent la stabilisation dimensionnelle et structurale de poudres d'alumine [Int.2 à Int.5] et d'anatase [Int.6, Int.7]. Ces études ont notamment révélé un effet accélérateur de la vapeur d'eau et un effet ralentisseur très marqué de certaines impuretés cationiques sur l'évolution texturale des poudres. Dans le cas de la zircone, le lanthane et le silicium sont réputés pour être d'excellents stabilisants [Int.8].

Nous avons entrepris ce travail avec les objectifs suivants :

- Obtention de zircons de forte surface spécifique (typiquement 100 m²/g) non dopées et dopées par des cations.
- Modélisation de l'évolution texturale des poudres au cours d'une calcination et interprétation du rôle joué par les variables physico-chimiques (pressions partielles de gaz, nature et teneur des impuretés). Nous conviendrons de nommer préfrittage cette évolution qui se traduit entre autres par une chute de surface spécifique.

Ces objectifs s'inscrivent dans le cadre de l'optimisation des propriétés de la zircone utilisée en tant que support de catalyseur et notamment pour la "post-combustion automobile". Cependant, cette étude dépasse ce cadre puisque, d'une façon plus générale, elle concerne la compréhension de la physico-chimie du frittage des oxydes, ce qui peut contribuer à l'accroissement des connaissances dans le domaine des céramiques.

Pour mieux comprendre l'esprit dans lequel sera effectué ce travail, et notamment la démarche utilisée pour parvenir à une modélisation, nous proposons le schéma ci-dessous :



Ce schéma rassemble les différents liens qui peuvent exister entre :

- des grandeurs mesurables, telles que les vitesses expérimentales d'évolution du système (vitesse de chute de surface spécifique, vitesse de grossissement des cristallites)
- des variables physico-chimiques, telles que la température, la composition de la phase gazeuse, la teneur en dopant (défauts extrinsèques)
- les vitesses de transport de matière déduites de la modélisation physico-chimique.

En effet, il sera nécessaire d'examiner l'influence des variables physico-chimiques sur les vitesses de préfrittage (chapitre 3). De plus, il faudra connaître (chapitre 2) les relations entre les vitesses expérimentales, obtenues à partir des grandeurs qu'il sera possible de mesurer pour caractériser l'avancement du système, et la vitesse spécifique (théorique) de transport de matière telle qu'elle peut être déduite de la modélisation physico-chimique (chapitre 4).

Dans un premier chapitre, nous décrirons la préparation et l'optimisation de cette préparation pour des poudres de zircons non dopées et dopées. A ce stade, nous caractériserons les produits préparés par leur texture, leur structure et la population des défauts. Ceci va nous permettre d'acquérir une bonne connaissance des propriétés de la zircone.

Le deuxième chapitre nous conduira à identifier les grandeurs expérimentales représentatives du préfrittage (taille des cristallites, surface B.E.T.) et à les relier aux vitesses spécifiques de transport de matière.

Au cours du troisième chapitre, nous identifierons les variables physico-chimiques influentes et étudierons expérimentalement l'influence de ces variables sur les vitesses d'évolution des grandeurs expérimentales.

Nous proposerons au dernier chapitre (chapitre 4), une modélisation physico-chimique nous permettant d'exprimer les vitesses spécifiques de transport de matière en fonction des variables physico-chimiques. La confrontation de ce modèle aux résultats expérimentaux accumulés au chapitre précédent permettra de valider le modèle et d'interpréter le rôle joué par les impuretés cationiques.

En ce qui concerne la modélisation physico-chimique, elle sera basée avant tout sur la prise en compte des défauts intrinsèques et extrinsèques de l'oxyde ; la réussite de la confrontation entre expérience et modèle étant basée sur la précision dans la mesure des grandeurs caractéristiques de l'avancement du système, ainsi que sur le maintien des variables physico-chimiques à une valeur constante fixée lors de la calcination. Ceci a déjà pu être réalisé avec succès pour la chute de surface spécifique de poudres de dioxyde de titane anatase et d'alumine gamma, le modèle physico-chimique étant basé sur un effet catalytique de la vapeur d'eau [Int.4, Int.9].

Toutefois, il est important de souligner le caractère particulier des poudres de zircone de grande surface dû à l'existence possible de deux variétés cristallines, quadratique et monoclinique. Contrairement aux poudres d'oxydes précédemment étudiées, qui étaient constituées uniquement de cristallites de même structure, nous aurons à envisager la coexistence de particules monocristallines de structure différente au sein de la même poudre.

Aussi, une étude détaillée du polymorphisme de la zircone nous a paru utile mais sera reportée en annexe (A.1.) car ne faisant pas l'objet principal des recherches entreprises.

Toutefois, nous rappelons ci-dessous quelques éléments essentiels que nous jugeons indispensables pour la compréhension des chapitres qui vont suivre.

La zircone existe sous trois variétés cristallines, les formes monoclinique, quadratique et cubique. La forme stable d'un macrocristal est la forme monoclinique jusqu'à la température de 1175°C. Au-delà, c'est la forme quadratique qui est stable jusqu'à approximativement 2370°C.

Cependant, pour des zircons très divisés, la phase quadratique est généralement observée à basse température. La contribution de R.C. Garvie [Int.10., Int.11.] à l'interprétation de ce phénomène est essentielle et nous la rapportons ici. Les conditions de stabilité des cristaux peuvent être modifiées par l'apport d'un terme énergétique de surface à l'enthalpie libre, non négligeable dans le cas où ces cristaux sont très fins (diamètre inférieur à quelques dizaines de nanomètres). La conséquence est que pour la zircone, il existe une valeur critique de diamètre en deçà de laquelle un cristallite quadratique est stable à basse température, cette valeur critique étant une fonction de la température (se reporter à l'annexe A.1.).

Nous avons représenté sur la figure Int.1. l'allure de la courbe donnant le diamètre critique ϕ_c en fonction de la température. La courbe $\phi_c = f(T)$ sépare le diagramme en deux régions, l'une correspondant à la zone de stabilité de la phase quadratique notée : Q, l'autre correspondant à la zone de stabilité de la phase monoclinique notée : M. Cette vision certes simpliste du phénomène, nous permettra d'interpréter qualitativement les évolutions structurales des poudres de zircone au cours d'une calcination.

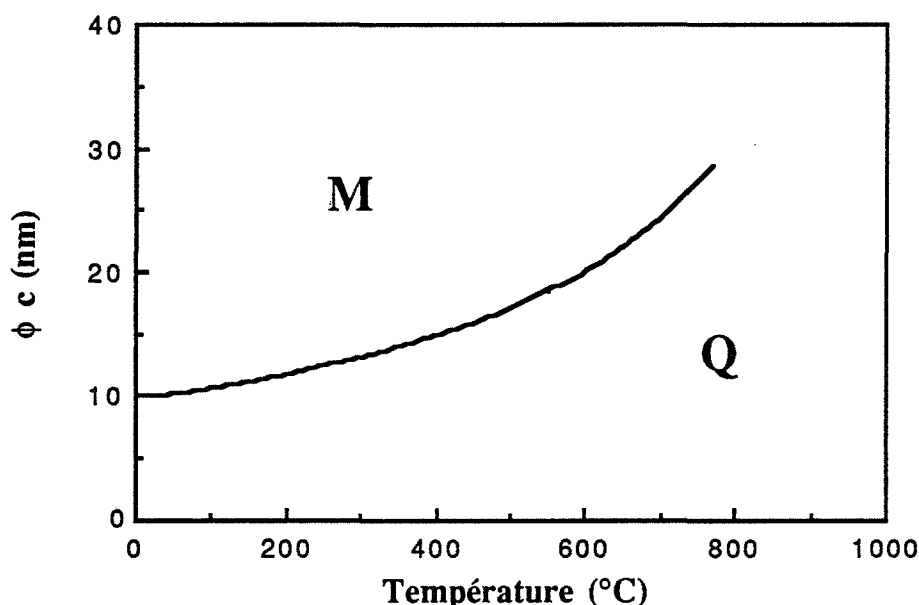


Figure Int-1 : Diamètre critique en fonction de la température

Bibliographie

- [Int.1] USP 4 233 189 Ford Motor Co 12/03/1979
H.K. Stepien, W.B. Williamson, H.S. Ghandi
Page 800 - 843, Pub. Am. Soc. Auto. Eng., 1980
- [Int.2] P. Burtin
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [Int.3] P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle
Appl. Catal., 34, (1987), 225
Appl. Catal., 34, (1987), 239
- [Int.4] M. Dauzat, M. Pijolat, M. Soustelle
Journal de Chimie-Physique, 85, 9, (1988), 865
- [Int. 5] M. Dauzat
Thèse, Saint-Etienne, 1990
- [Int.6] J.L. Hébrard
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [Int.7] F. Gruy
Thèse, Saint-Etienne, 1991
- [Int.8] G.N. Sauvion, J. Caillod
Rhône-Poulenc, Spécialités chimiques, Brevet n° 85 17764, 2 décembre 1985
- [Int.9] J.L. Hébrard, P. Nortier, M. Pijolat, M. Soustelle
J. Am. Ceram. Soc., 73, 1, (1990), 79
- [Int.10] R.C. Garvie
J. Phys. Chem., 69, 4, (1965), 1239
- [Int.11] R.C. Garvie, P.S. Nicholson
J. Am. Ceram. Soc., 55, 6, (1972), 303

CHAPITRE 1

Préparation et caractérisation de poudres de zircon

I. Introduction

Nous allons, au cours de ce chapitre, présenter les différentes étapes qui nous ont permis de préparer les échantillons et de mettre en évidence les défauts ponctuels contenus dans les poudres obtenues.

La mise au point de méthodes précises de préparation des poudres de zircon a été motivée par diverses raisons. Tout d'abord, il nous est apparu primordial de contrôler leur élaboration pour connaître précisément l'histoire des poudres et ainsi avoir accès au plus grand nombre d'informations possibles pouvant se révéler utiles lors de l'étude de leur stabilité thermique. De plus, il faut garder à l'esprit qu'un des objectifs est d'apporter des solutions au problème technologique de l'obtention d'un support de catalyseur stable à "haute température". Il est donc nécessaire de définir un protocole de préparation du support pour pouvoir le reproduire.

Lors d'études précédentes au laboratoire [1.1, 1.2, 1.3, 1.4], il a été montré que le dopage par des impuretés cationiques, en modifiant la population de défauts d'un oxyde, pouvait influencer les vitesses de préfrittage. Afin de mieux comprendre et de ralentir la chute de surface spécifique, nous avons été amenés à préparer différents produits (non dopés et dopés) et à les comparer entre eux. Nous avons choisi d'introduire comme dopants, des ions lanthane et des ions silicium car ils sont réputés pour être d'excellents stabilisants dans le cas de la zircon [1.5]. Des poudres dopées aux ions magnésium seront également préparées et comparées aux précédentes. Toujours à titre de comparaison, nous emploierons deux modes d'introduction des cations.

Nous avons fixé comme objectifs pour la préparation des échantillons, l'obtention de poudres présentant les caractéristiques suivantes :

- forte surface spécifique ($100 \text{ m}^2/\text{g}$)
- bonne reproductibilité de cette surface spécifique
- poudres exemptes de microporosité
- pureté convenable
- quantité de défauts fixée

Ce chapitre a été divisé en deux parties au cours desquelles seront abordées respectivement la préparation et l'optimisation de la préparation (II), puis la mise en évidence des défauts ponctuels présents dans les poudres obtenues (III).

II. La préparation des échantillons

II.1. Quelques rappels concernant la préparation des zircons et leur dopage

II.1.1. Matières premières et préparation des précurseurs

L'élément zirconium est présent dans les roches comme les schistes, les gneiss, les syénites ou les granits. On le trouve sous la forme d'un oxyde simple, la baddeleyite, ou sous la forme d'un oxyde mixte de silicium et de zirconium : le zircon.

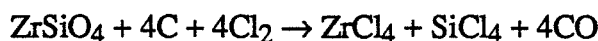
Le zircon est le plus répandu des deux et le plus utilisé actuellement, notamment dans l'industrie des réfractaires. Les lieux d'extraction sont essentiellement l'Australie, l'Afrique du Sud, et les Etats-Unis. La baddeleyite, moins largement répandue, provient presque exclusivement d'Afrique du Sud et est utilisée dans l'industrie des abrasifs. Tous ces minerais contiennent quelques pourcents de hafnium. La présence de cet élément s'explique par des propriétés chimiques très proches de celles du zirconium. Seule une faible proportion de ces minerais est employée pour la fabrication des poudres de zircone.

L'obtention d'un précurseur de la zircone nécessite l'élimination du silicium contenu dans le zircon. Il existe plusieurs voies d'élimination du silicium :

- *élimination du silicium par voie chlore :*

On effectue une chloruration en présence de carbone par traitement thermique entre 800 et 1200°C.

L'opération se déroule suivant la réaction :



Le tétrachlorure de zirconium est extrait par distillation. Une hydrolyse permet d'obtenir le chlorure de zirconyle (ZrOCl_2) plus facile d'emploi.

- *élimination du silicium par décomposition thermique :*

Cette décomposition s'effectue à haute température (> 1800°C) en présence de soude.

II.1.2. Obtention des zircons

II.1.2.1. Obtention des gels d'hydroxyde de zirconium

- On peut obtenir ces gels par action de l'ammoniaque sur des chlorures ou des nitrates de zirconium [1.5 à 1.15].
- L'action d'un alcool sur le tétrachlorure de zirconium permet de préparer un alcoolate : Zr(OR)_4 . Cet alcoolate est un précurseur de la zircone. Il s'hydrolyse au contact de l'eau pour donner un hydroxyde de zirconium Zr(OH)_4 [1.16]. C'est la méthode que nous utiliserons.

- On peut obtenir un gel directement par décomposition thermique d'un nitrate de zirconium [1.14, 1.17, 1.18]. Cette décomposition peut s'effectuer sous air ou sous vide (48 h, 300°C) [1.19].

II.1.2.2. Cristallisation de la zircone

La zircone peut être préparée directement à partir du zircon, par fusion dans un plasma. La fusion du zircon permet de séparer la zircone qui se solidifie en premier lors du refroidissement. Cette technique est assez peu utilisée et généralement, la préparation est effectuée par calcination d'un gel d'hydroxyde de zirconium, obtenu par une des méthodes citées précédemment.

La cristallisation de la zircone est un phénomène très exothermique décelable par analyse thermique différentielle [1.6, 1.10, 1.12]. Ce phénomène est souvent mentionné sous le vocable anglais de "glow phenomenon". Le tableau ci-dessous montre que la température de cristallisation de la zircone peut dépendre de la méthode de préparation du gel.

Référence de l'article	Méthode de préparation du gel	Température de cristallisation (°C)
[1.6]	A	450
[1.10]	A	412
[1.10]	B	344
[1.12]	A	450
[1.20]	A	450

Tableau 1.1. : Températures de cristallisation des gels selon la littérature. La lettre B fait référence à la méthode par hydrolyse d'alcoolates. La lettre A fait référence à d'autres méthodes.

Le système cristallin observé juste après la cristallisation (avant le refroidissement) est quadratique [1.6, 1.10, 1.12]. Après refroidissement, on obtient généralement un mélange des phases monoclinique et quadratique.

II.1.3. Le dopage des poudres de zircone

Nous allons envisager deux méthodes permettant d'obtenir des poudres d'oxyde de zirconium dopées. La première consiste à faire précipiter le gel d'hydroxyde de zirconium dans une solution contenant les ions dopants. La poudre de zircone est obtenue, comme dans le cas des produits non dopés, après calcination des gels. Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'une coprécipitation puisque seule la zircone précipite, mais d'un entraînement, nous conviendrons de qualifier cette préparation de méthode par "coprécipitation".

Cette méthode présente l'intérêt a priori de conduire à une répartition homogène du cation dans la poudre si le précurseur se mêle bien au gel au cours de la précipitation. Cependant, si l'introduction du cation a une influence sur la cristallisation du gel, il est probable

que ce procédé conduise à des produits dont les caractéristiques texturales et structurales sont fonction de la nature du dopant et de sa teneur.

La deuxième méthode consiste à introduire le cation dopant en imprégnant une poudre de zircone (cristallisée) par une solution contenant le cation. Cette imprégnation doit être suivie d'une calcination pour permettre au cation introduit de diffuser correctement au sein des cristallites et d'éliminer éventuellement les anions qui se fixent au cours du dopage.

L'introduction de cations étrangers par cette méthode très souvent qualifiée "d'imprégnation à sec" présente l'avantage d'être effectuée sur une poudre cristallisée aux caractéristiques texturales moins évolutives. Cependant, elle nécessite un traitement thermique et il faudra trouver un bon compromis pour la température de celui-ci. Celle-ci devra être suffisamment haute pour que le cation diffuse correctement et suffisamment basse pour que les caractéristiques texturales de la poudre ne s'en trouvent pas modifiées (préfrittage).

II.2. Préparation des gels d'hydroxyde de zirconium

II.2.1. Choix des précurseurs

Le choix des précurseurs et des méthodes utilisées pour la préparation a été guidé par l'impératif de préparer des produits dépourvus d'impuretés anioniques du type chlorures ou nitrates. En effet, ce type d'impuretés peut avoir un effet accélérateur ou ralentisseur suivant les cas, sur le préfrittage [1.21].

Nous avons donc choisi d'employer un alcoolate (le propanolate de zirconium) car il nous a semblé que les impuretés anioniques ainsi apportées seraient plus faciles à éliminer. De plus, ce précurseur présente l'avantage d'être extrêmement facile d'emploi et permet d'obtenir des poudres de surface spécifique convenable [1.16]. Ce sont les mêmes raisons qui ont orienté le choix des précurseurs utilisés pour le dopage. Nous avons sélectionné des sels d'acétate pour l'introduction des ions lanthane et magnésium et un silicate de tétraéthylammonium pour l'introduction des ions silicium.

Voici, regroupés dans le tableau 1.2. ces différents produits ainsi que leur provenance.

Produit	Provenance	Observations
Propanolate de zirconium	Johnson Matthey	dilué à 70 % dans du propanol
Acétate de lanthane	Johnson Matthey	solide
Acétate de magnésium	Johnson Matthey	solide
Silicate de tétraéthyl ammonium	Rhône-Poulenc (produit non commercialisé)	liquide (225 g/l)

Tableau 1.2. : Produits utilisés pour les préparations des échantillons

II.2.2. Préparation des gels

Teichner et coll [1.16] ont étudié la préparation de la zircone à partir de solutions d'alcoolate diluées dans l'alcool. La précipitation de l'hydroxyde de zirconium a lieu au contact de l'eau par une réaction d'hydrolyse. D'après cette étude, la texture du produit obtenu après l'hydrolyse, serait dépendante de la quantité d'eau ainsi que de la quantité d'alcool utilisée pour diluer le propanolate de zirconium.

Le précurseur a été utilisé sous sa forme commerciale, c'est-à-dire du propanolate de zirconium dilué à 70 % dans le propanol. Nous avons effectivement remarqué qu'une diminution de la proportion d'eau utilisée pour la précipitation conduisait à augmenter la surface spécifique obtenue (après cristallisation). Nous avons choisi de fixer la quantité d'eau à une valeur quatre fois supérieure à celle requise par la stoechiométrie de la réaction. Les différentes étapes de la préparation ont été schématisées sous forme d'un organigramme sur la figure 1.1

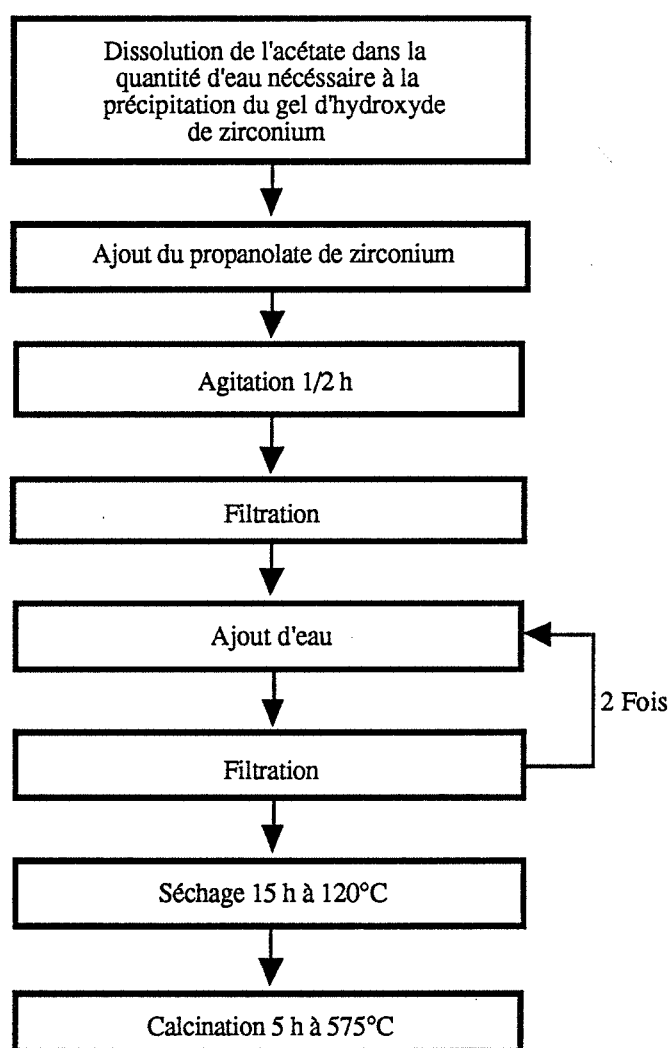


Figure 1-1 : Procédé de dopage par précipitation de l'hydroxyde de zirconium en présence de l'acétate du cation dopant (lanthane)

Deux lavages à l'eau sont suffisants pour que disparaisse l'odeur de pomme caractéristique dégagée par le précurseur.

II.2.3. Le dopage des gels

Les gels d'hydroxyde de zirconium dopés s'obtiennent de la même manière que les gels non dopés. La préparation est précédée d'une étape de dissolution de l'acétate dans la quantité d'eau requise pour l'hydrolyse ou du mélange du silicate de tétraéthylammonium et de l'eau dans le cas du dopage par le silicium.

II.3. Optimisation de la température de calcination des gels

Nous avons vu précédemment que l'obtention de zircons cristallisés nécessite la calcination des gels à une température de l'ordre de 450°C. Nous avons envisagé d'étudier l'influence de la température de calcination des gels sur la texture et la structure des produits obtenus. Afin d'y parvenir, divers types de gels ont été préparés : l'un n'est pas dopé, les autres le sont, respectivement au lanthane à 4%, au magnésium à 4 % et au silicium à 2 % (il s'agit ici de proportions exprimées en nombre de cations ajoutés par rapport au nombre total de cations).

II.3.1. Mise en évidence de la cristallisation. Structure des poudres de zircone obtenues

Nous avons étudié par analyse thermique différentielle, le comportement d'un gel d'hydroxyde de zirconium non dopé au cours d'un chauffage à 1100°C. Le thermogramme correspondant à cette expérience a été représenté sur la figure 1.2.

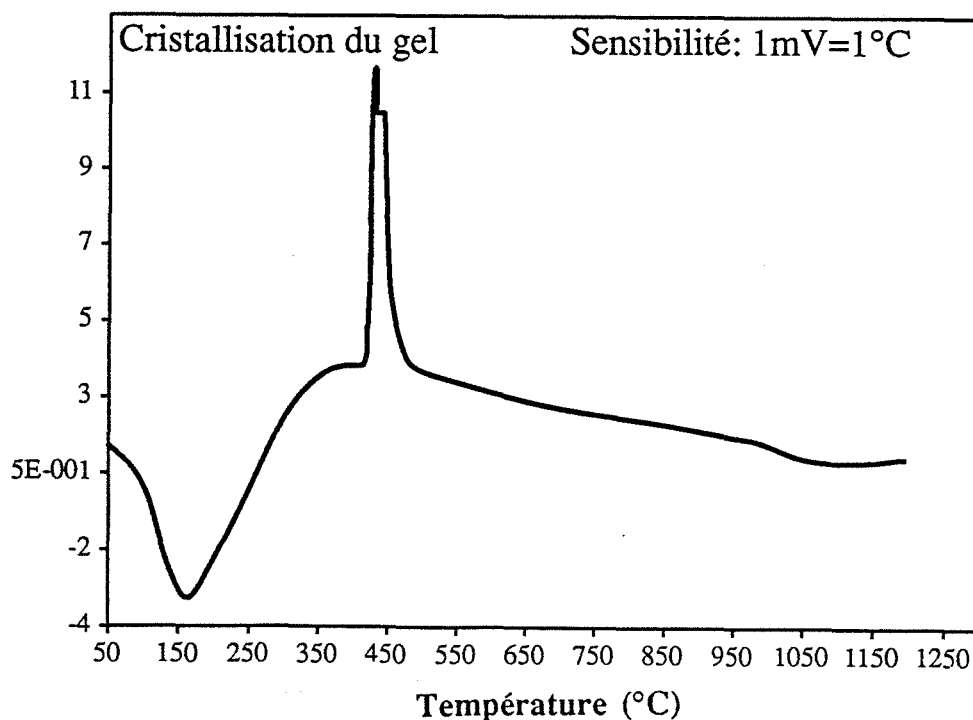


Figure 1-2 : Thermogramme d'analyse thermique différentielle d'un gel d'hydroxyde de zirconium

Le thermogramme révèle la présence d'un pic endothermique très large au début du chauffage, que l'on peut attribuer à un départ d'eau. Un deuxième pic, très étroit et exothermique apparaît vers 440°C. Nous attribuons ce pic à la cristallisation de la zirconie mentionnée dans la bibliographie.

Pour révéler la structure des poudres obtenues après cristallisation, nous avons utilisé la spectrométrie de diffraction des rayons X pratiquée in situ, c'est-à-dire au cours du traitement thermique (le dispositif expérimental est décrit en annexe A.2.II.).

Les figures 1.3a à 1.3c représentent pour trois gels respectivement non dopé, dopé au magnésium et dopé au lanthane, la fraction massique de phase quadratique en fonction de la température. Le complément à un de cette fraction donne la fraction de phase monoclinique (se reporter à l'annexe A.1)

Ces expériences, montrent que la température de cristallisation des trois gels se situe entre 400 et 500°C et que, par conséquent, cette température est peu modifiée par le dopage. Dans le cas du produit non dopé (figure 1.3a), on constate qu'il y a apparition de phase monoclinique au-delà de 900°C et au cours du refroidissement (de manière continue). Après retour à la température ambiante, la zirconie obtenue est intégralement monoclinique.

La poudre dopée au magnésium (figure 1.3b) se comporte de manière identique à la montée en température mais au refroidissement, la proportion de phase quadratique reste stable jusqu'à 400°C, température à laquelle apparaît 30 % de phase monoclinique supplémentaire. Après refroidissement, on obtient une zirconie biphasée constituée de 40 % de phase quadratique et de 60 % de phase monoclinique.

Dans le cas de la zirconie dopée au lanthane (figure 1.3c), nous constatons que le chauffage à 1000°C et le refroidissement à 400°C n'ont pas fait apparaître de phase monoclinique. A 400°C, 20 % de phase monoclinique sont formés.

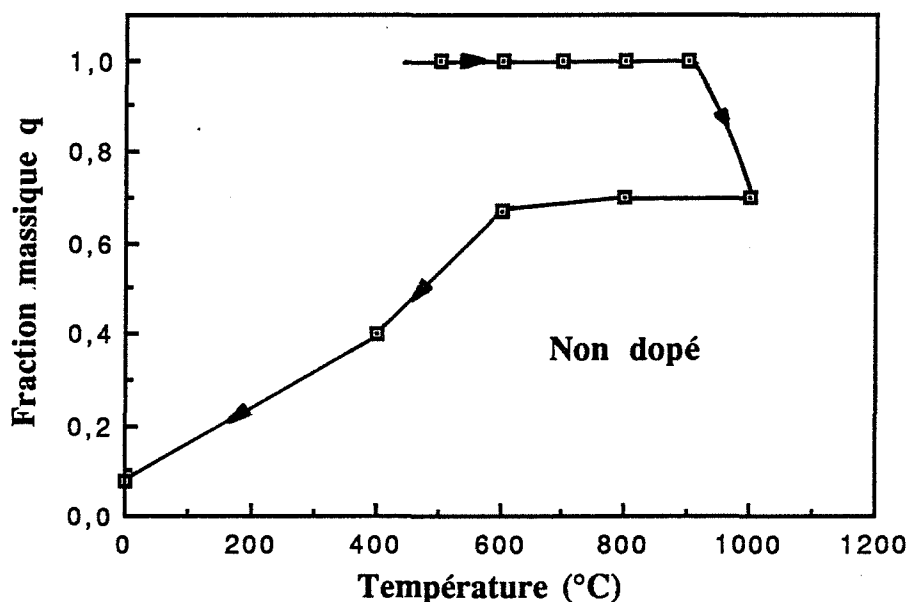


Figure 1-3a : Evolution de la fraction massique de phase quadratique au cours de la calcination d'un gel de zirconie non dopé

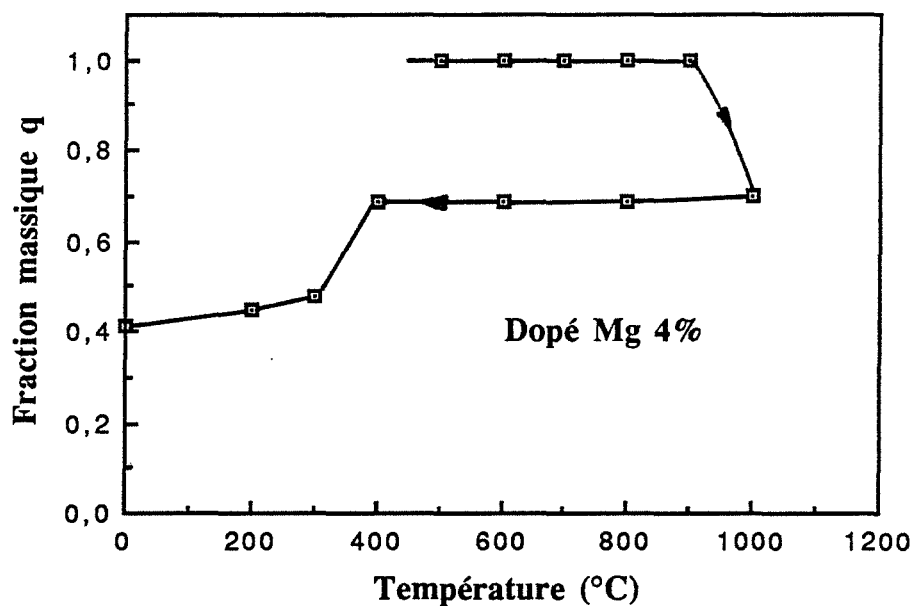


Figure 1-3b : Evolution de la fraction massique de phase quadratique au cours de la calcination d'un gel de zircone dopé au magnésium à 4%

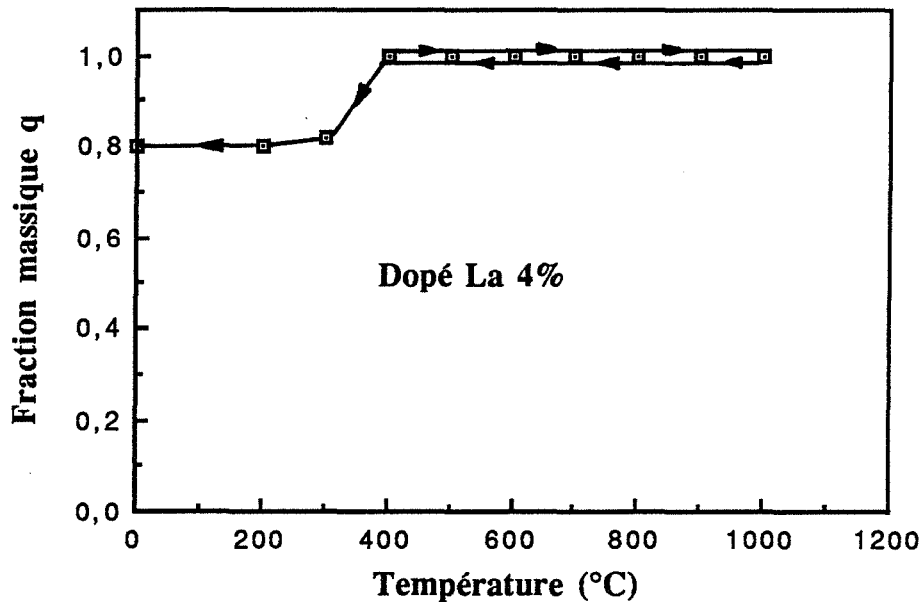


Figure 1-3c : Evolution de la fraction massique de phase quadratique au cours de la calcination d'un gel de zircone dopé au lanthane à 4%

Les trois types de gels cristallisent donc dans le système quadratique à une température avoisinant 450°C. La présence de magnésium ou de lanthane permet de stabiliser la phase quadratique à basse température et ce, même après un traitement thermique à 1000°C. Une température de calcination des gels de 450°C est donc satisfaisante pour obtenir des poudres cristallisées. Après une calcination à cette température et un refroidissement, tous les produits dopés (lanthane, magnésium, silicium) conservent une structure quadratique. Pour le produit non dopé, on obtient une poudre biphasée constituée d'un mélange des phases quadratique et monoclinique dans les proportions respectives de 45 % et 55 %.

Il s'avère que ces proportions obtenues pour la zircone non dopée, sont peu stables. En effet, après un broyage des agglomérats de poudre (la poudre préparée se présente sous la forme d'un ensemble d'agglomérats de quelques millimètres de diamètre), la proportion de phase quadratique évolue lentement et spontanément pour atteindre la proportion de 31 % après une trentaine de jours. Nous avons reporté sur la figure 1.4. cette évolution. Il est probable qu'il s'agisse ici d'un phénomène de relaxation de contraintes. Heuer et coll. [1.22] ont observé que le lavage à l'eau formait des agglomérats "durs" (par rapport au lavage à l'alcool). L'existence de ces agglomérats durs favorise donc probablement la stabilisation de la phase quadratique par contraintes (voir paragraphe II.4.7. de l'annexe A.1.). Le broyage des agglomérats aurait pour effet de libérer les contraintes. Nous avons pu reproduire le même effet par un recuit de stabilisation à 250°C durant une trentaine d'heures appliqué à la poudre broyée. Ce traitement est réalisé de manière systématique sur la poudre non dopée.

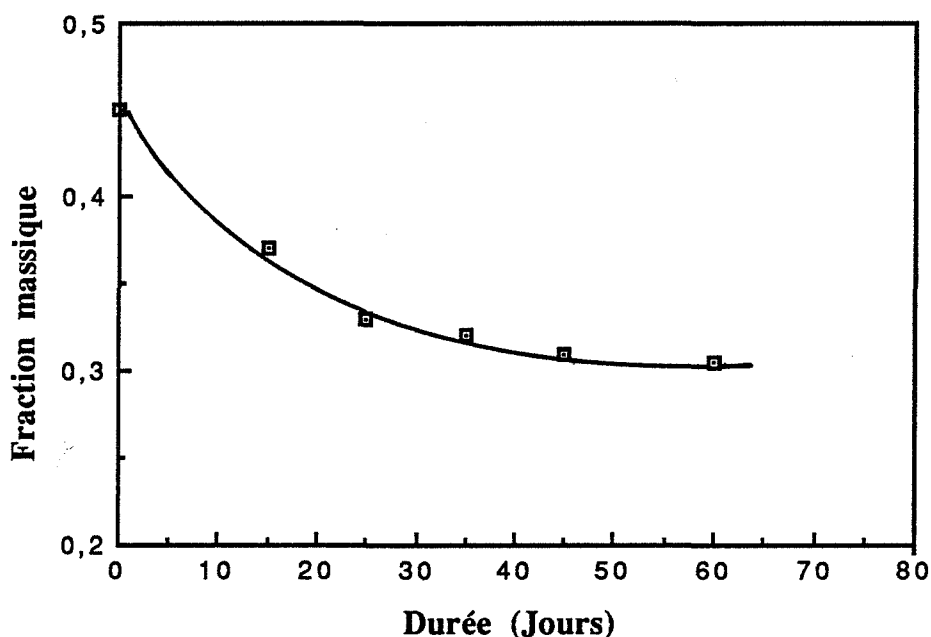


Figure 1-4 : Fraction massique de phase quadratique (q) en fonction de la durée de vieillissement de la poudre non dopée

II.3.2. Caractérisation de la texture des poudres préparées, choix d'une température de calcination des gels

La texture des poudres obtenues après calcination des gels à 450°C a été caractérisée par mesures de la surface spécifique. La méthode BET permet d'obtenir une valeur notée S_{BET} que l'on peut interpréter par la mesure de la surface de la poudre accessible aux gaz. La connaissance de la taille moyenne des cristallites (se reporter à l'annexe A.2.III.) permet, en retenant l'hypothèse d'une géométrie sphérique des cristallites, de calculer une surface spécifique (S_{Cal}) correspondant à la surface externe des cristallites. Une étude par microscopie électronique en transmission nous permettra de justifier a posteriori cette hypothèse.

Nous avons calculé la surface spécifique à l'aide de l'expression 1.1. qui met en évidence deux contributions, l'une correspondant aux cristallites de la phase monoclinique, l'autre aux cristallites de la phase quadratique.

$$S_{Cal} = q \frac{6}{\rho_q \phi_q} + (1 - q) \frac{6}{\rho_m \phi_m} \quad (1.1.)$$

Avec : S_{Cal} : surface spécifique calculée à partir du diamètre des cristallites
 q : fraction massique de phase quadratique
 ϕ_q : diamètre moyen des cristallites quadratiques
 ϕ_m : diamètre moyen des cristallites monocliniques
 ρ_q : masse volumique de la phase quadratique (6 g/cm³)
 ρ_m : masse volumique de la phase monoclinique (5,6 g/cm³)

Dans le cas des zircons dopés, on a $q = 1$ et on obtient l'expression 1.2. :

$$S_{Cal} = \frac{6}{\rho_q \phi_q} \quad (1.2.)$$

Nous avons regroupé dans le tableau 1.3. les valeurs de la surface spécifique (BET et Cal) ainsi que les diamètres moyens des cristallites des deux phases.

Echantillon	ϕ_m (nm)	ϕ_q (nm)	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface spécifique Calculée (m ² /g)
Non dopé	9,8	9,8	91	104
Dopé La 4 %		16,1	114	62
Dopé Si 2 %		12,3	142	81

Tableau 1.3. : Comparaison des surfaces spécifiques BET et calculées pour différentes poudres

Il apparaît, d'après ces résultats, que dans le cas du produit non dopé, et compte-tenu des approximations faites, les deux valeurs de la surface sont en bon accord. Par contre, pour des échantillons dopés au lanthane et au silicium, la surface spécifique mesurée par la méthode BET est de beaucoup supérieure à la surface spécifique calculée.

II.3.2.1. Etude de la texture des poudres de zircone non dopées

Une étude de porosimétrie à l'azote d'une part et au mercure d'autre part, nous ont permis de mieux caractériser la texture de la poudre de zircone non dopée. Ces deux techniques sont complémentaires car elles permettent d'accéder à la répartition poreuse dans deux gammes de rayons de pores différentes (se reporter à l'annexe A.2.III. et A.2.IV.).

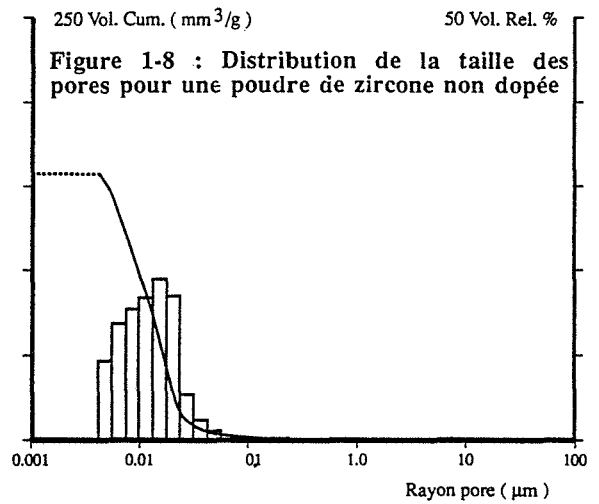
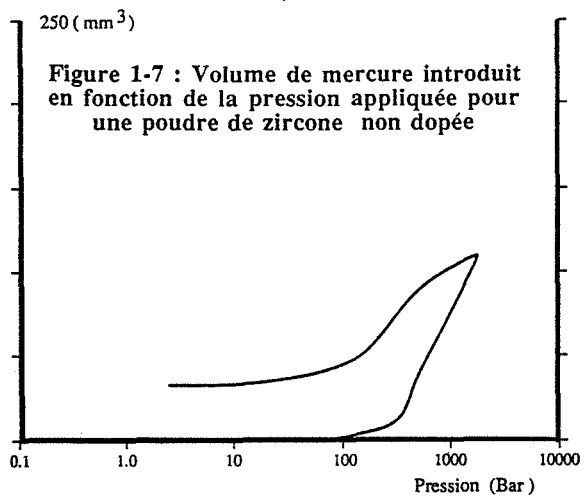
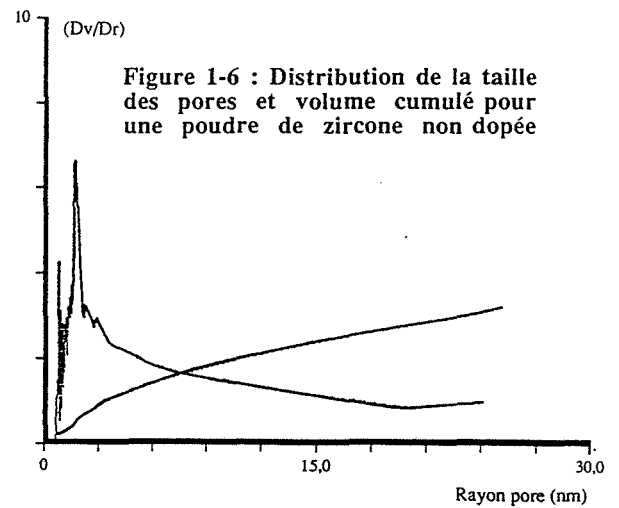
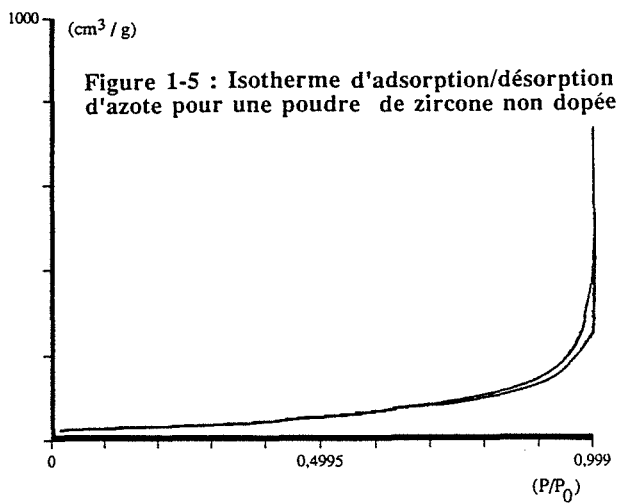
La figure 1.5. représente l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote. Cette isotherme apparaît être du type II dans la classification BDDT [1.23]. Elle est par conséquent représentative d'un solide présentant des mésopores. L'exploitation des résultats par la méthode BJH [1.24] conduit à la répartition poreuse représentée sur la figure 1.6. Cette figure met en évidence les mésopores mais le maximum de la répartition est obtenu pour des pores très fins (1,8 nm). Frost et Raj [1.25] ont calculé numériquement à partir des coordonnées des sphères de l'empilement dense de Finney [1.26], la distribution de la taille des interstices entre les particules (l'empilement dense de Finney est un empilement réel construit aléatoirement). Le maximum de cette répartition correspond à un rayon de pores voisin de 0,3 fois le rayon des sphères de l'empilement. Le rayon moyen des cristallites (monoclinique et quadratique) étant de l'ordre de 5 nm, d'après Frost et Raj, le maximum de la répartition poreuse de la poudre que nous étudions devrait se situer aux alentours de 1,5 nm, ce qui est compatible avec la valeur de 1,8 nm obtenue par porosimétrie. Ce résultat montre par conséquent que la porosité de la poudre non dopée pour laquelle on a un accord entre surface spécifique mesurée et surface spécifique calculée correspond aux interstices entre cristallites.

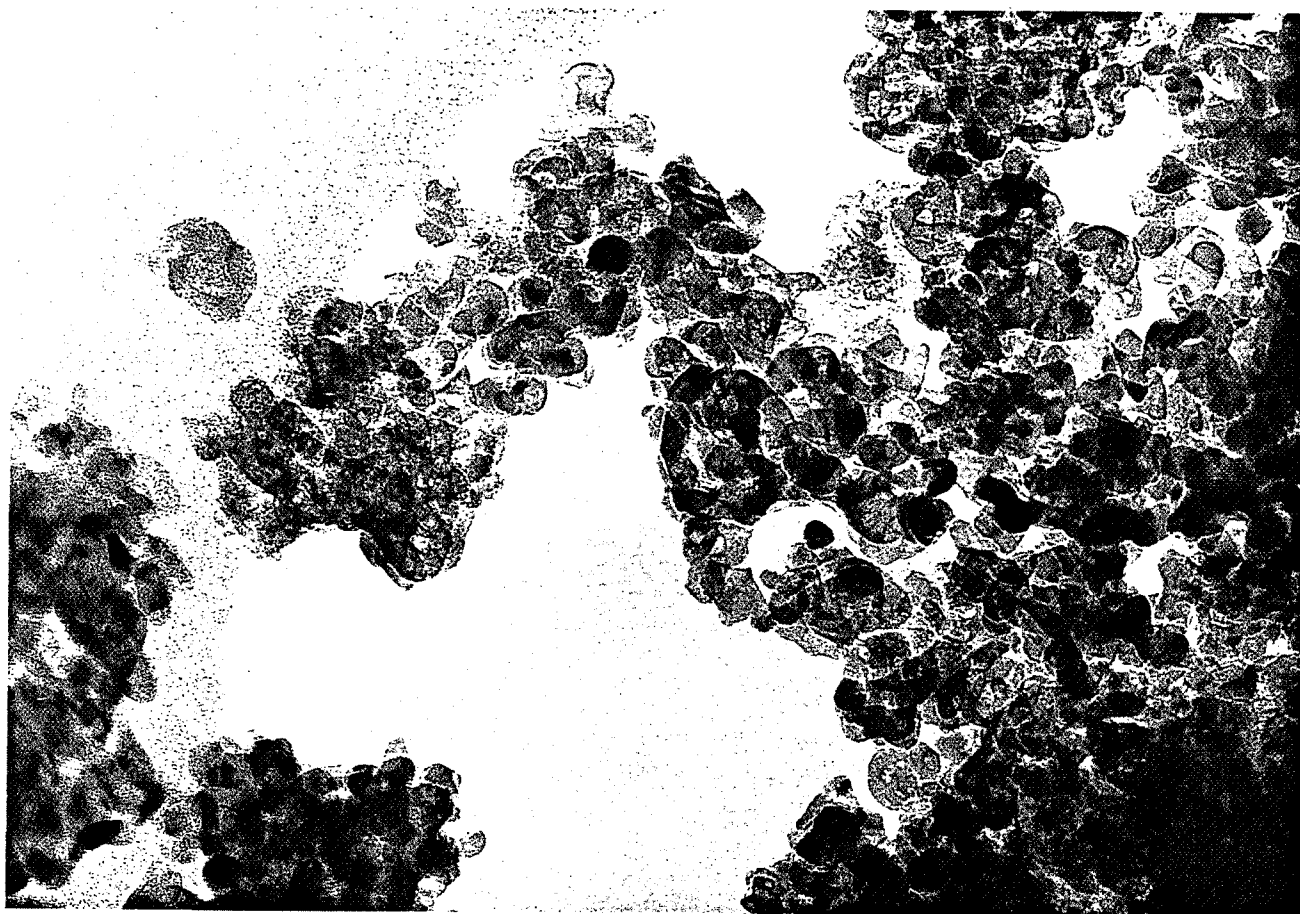
Pour étudier la porosité des poudres à l'échelle des agglomérats de cristallites, nous avons réalisé une étude de porosimétrie au mercure. La figure 1.7. représente la courbe d'introduction du mercure en fonction de la pression exercée sur la poudre. La figure 1.8. représente la répartition poreuse correspondante. Le maximum de cette répartition correspond à un rayon moyen de pores d'une dizaine de nm, ce qui correspondrait à un rayon moyen d'agglomérats de 33 nm. Compte-tenu de la taille des cristallites, de celle des pores entre cristallites et en supposant les agglomérats sphériques et compacts, on peut évaluer le nombre de cristallites contenu dans chaque agglomérat à 150/200.

La répartition poreuse obtenue par porosimétrie au mercure apparaît ici artificiellement ressermée à cause de l'échelle logarithmique utilisée pour la représenter. Cette porosité est en fait très étalée puisqu'elle couvre la gamme 4,0 nm/100 nm. Elle correspond sur la figure 1.6. à toute la zone au-delà de 4 nm.

Donc, un gel non dopé calciné à 450°C conduit à une poudre pour laquelle la surface spécifique mesurée par la méthode BET correspond à la surface spécifique calculée des cristallites. La répartition poreuse passe par un maximum. Il existe, de plus, une porosité présentant une répartition très étalée (3 nm → 100 nm) correspondant probablement à la porosité interagglomérats. Ceci suppose que la répartition de la taille des agglomérats est également très large.

Une étude par microscopie électronique en transmission a été réalisée sur cette poudre. Le résultat apparaît sur la micrographie figure 1.9. Le cliché montre d'une part que les évaluations de la taille moyenne des cristallites sont correctes et que d'autre part, l'hypothèse d'une poudre constituée d'un ensemble de cristallites sphériques est acceptable.





Echelle : 2 nm/mm

Figure 1-9 : Micrographie d'une poudre de zircone préparée à 450°C

II.3.2.2. Optimisation de la température de préparation des poudres dopées

Nous avons observé qu'il existe, dans le cas des zircons dopés, un désaccord entre la surface spécifique mesurée par la méthode BET et la surface spécifique calculée à partir de la taille des cristallites. Nous avons étudié l'évolution de ce désaccord en fonction de la température de préparation, pour un produit dopé à 4 % de lanthane et pour un produit dopé à 2 % de silicium. Les calcinations sont effectuées sous air libre et leur durée est de cinq heures.

La figure 1.10. représente les évolutions comparées de la surface spécifique mesurée par la méthode BET et de la surface spécifique calculée (S_{BET} et S_{Cal}) en fonction de la température de calcination du gel dopé au lanthane. La figure 1.11. représente l'évolution des mêmes grandeurs dans le cas d'un gel dopé au silicium.

Pour les deux types de poudres (obtenues après calcination du gel), la surface spécifique calculée est indépendante de la température de calcination. De plus, la valeur de cette surface diffère d'une vingtaine de mètres carrés par gramme, ce qui signifie que l'introduction du dopant a provoqué un effet différent sur la texture des poudres obtenues. Nous constatons par ailleurs que pour les deux produits, la calcination réduit le désaccord entre S_{BET} et S_{Cal} . A 575°C, compte-tenu des approximations faites, les deux valeurs de la surface sont tout à fait comparables.

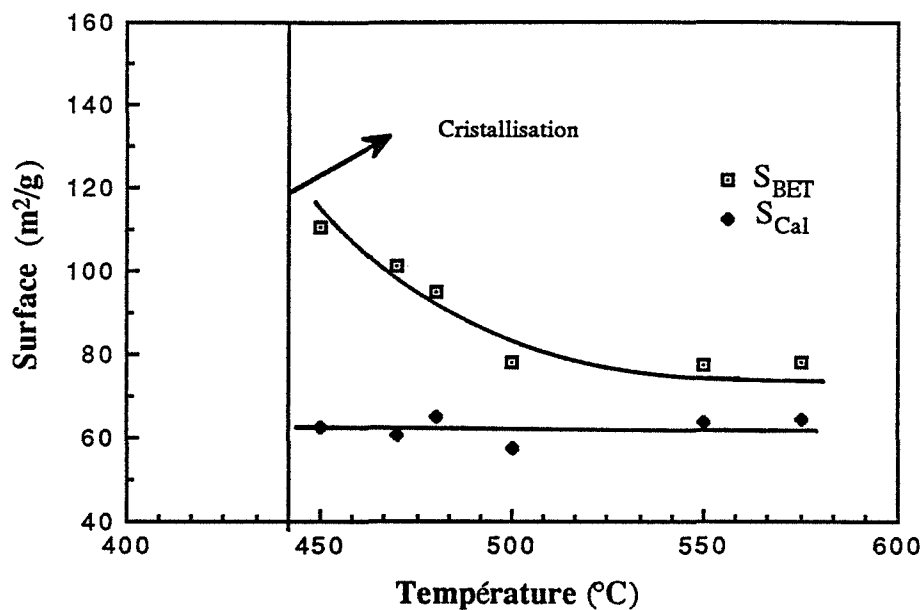


Figure 1-10 : Surface spécifique en fonction de la température pour une zircone obtenue après calcination d'un gel dopé au lanthane durant 5h

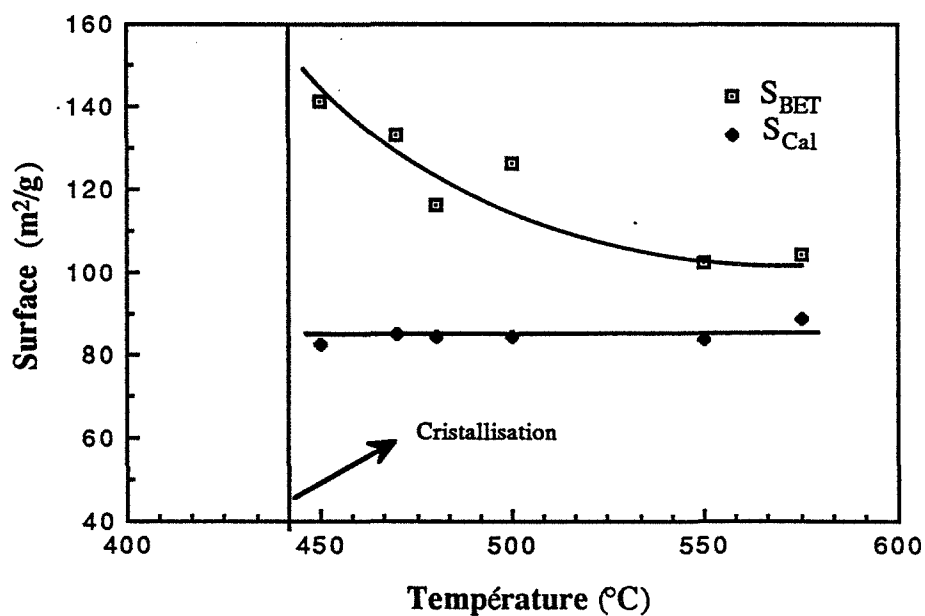
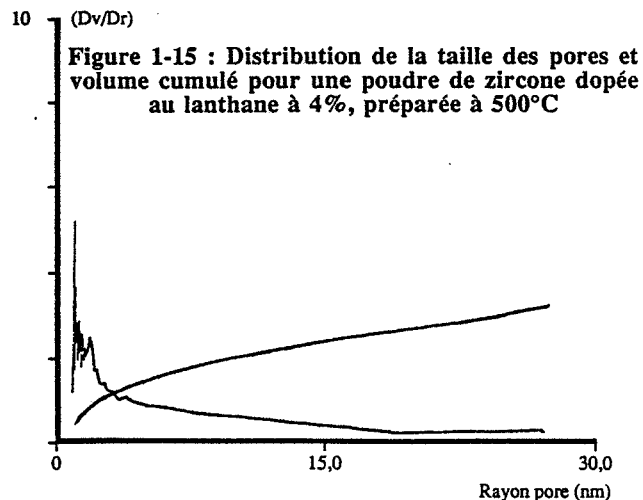
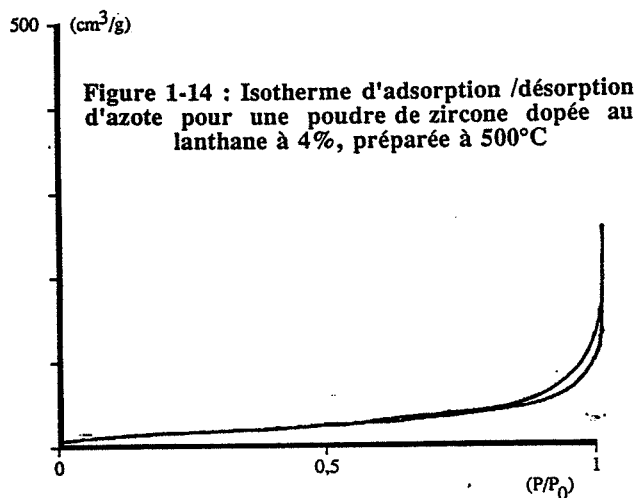
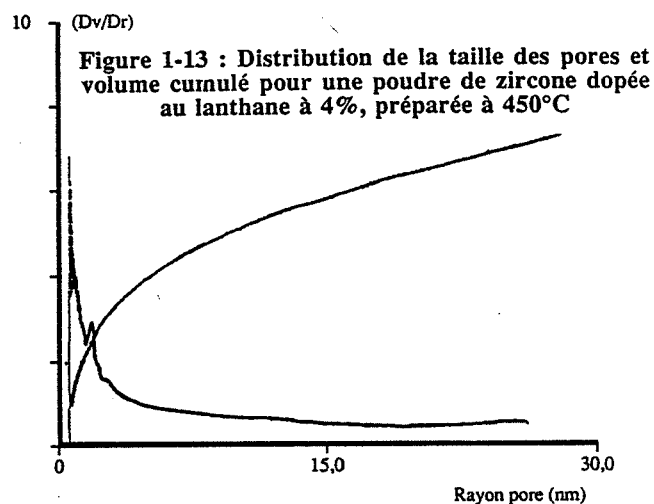
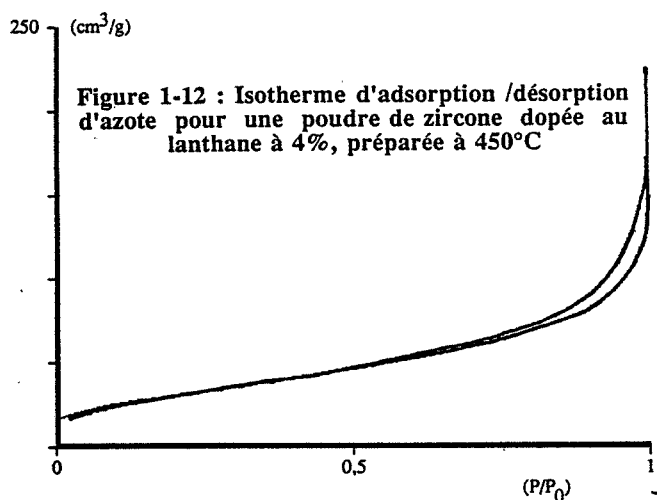


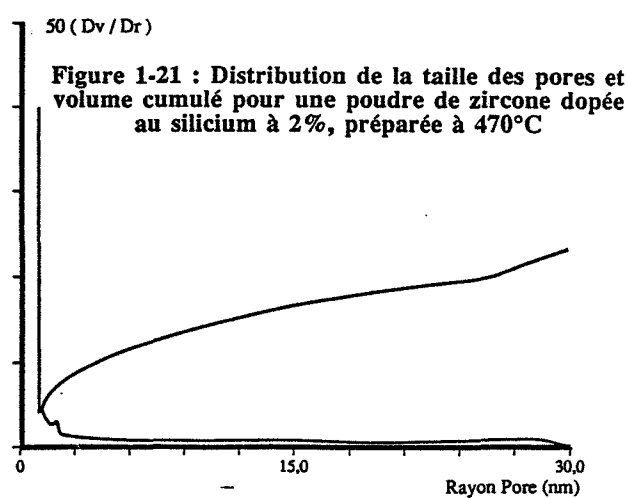
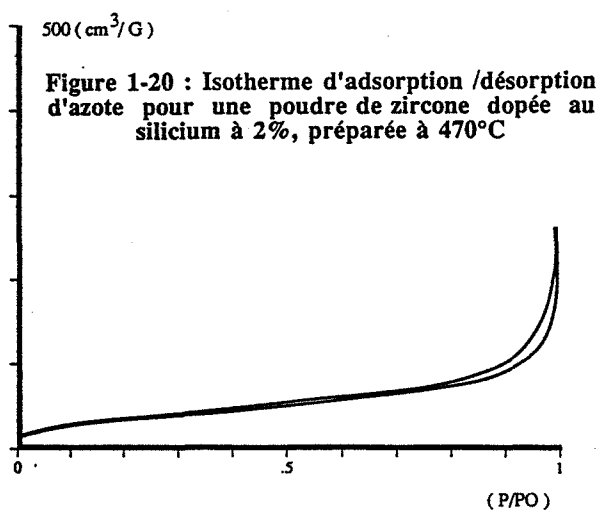
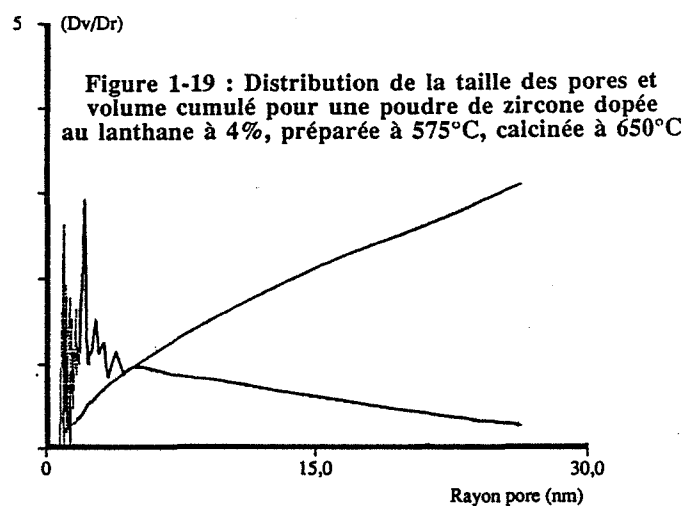
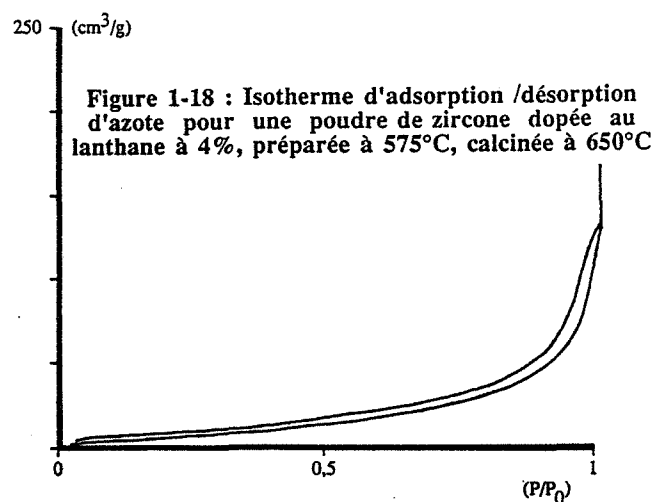
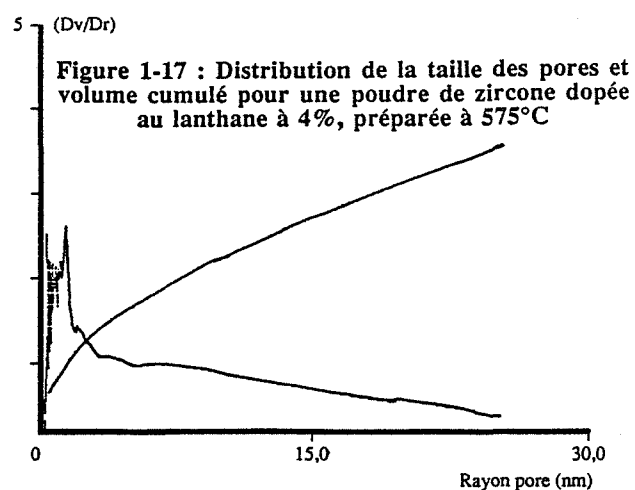
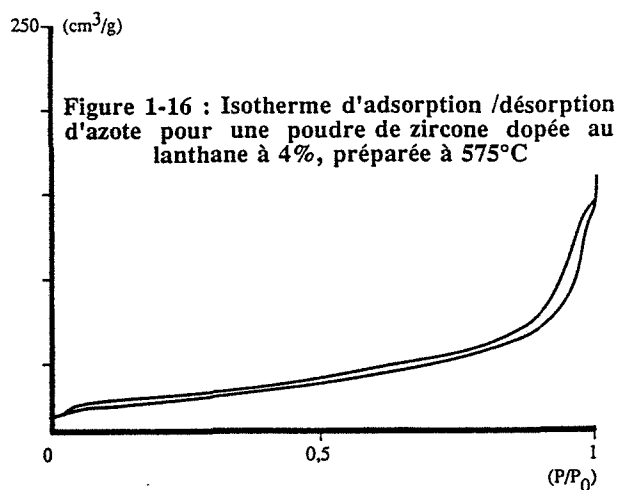
Figure 1-11 : Surface spécifique en fonction de la température pour une zircone obtenue après calcination d'un gel dopé au silicium durant 5h

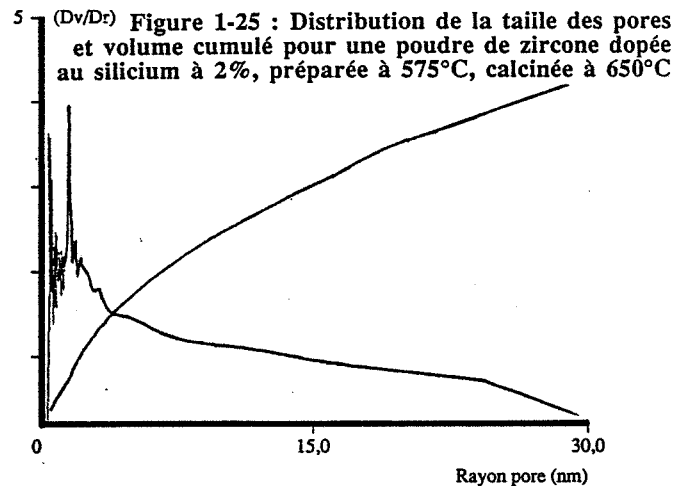
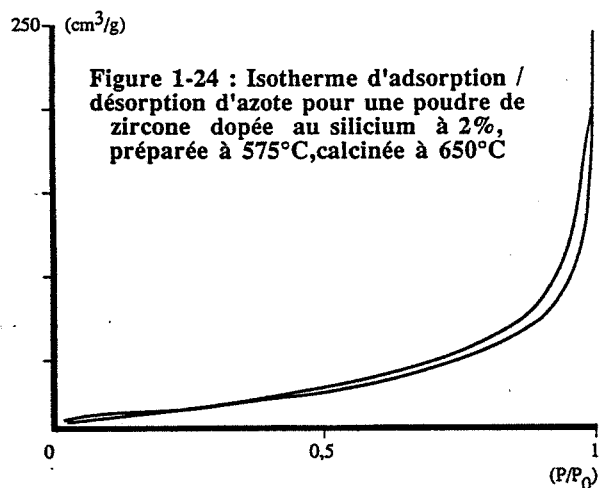
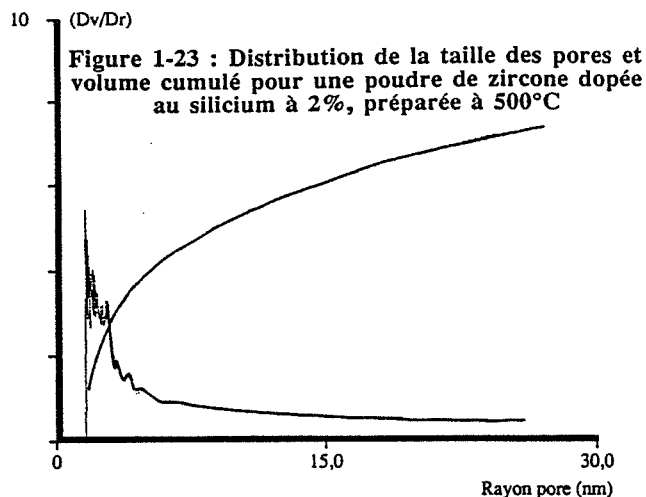
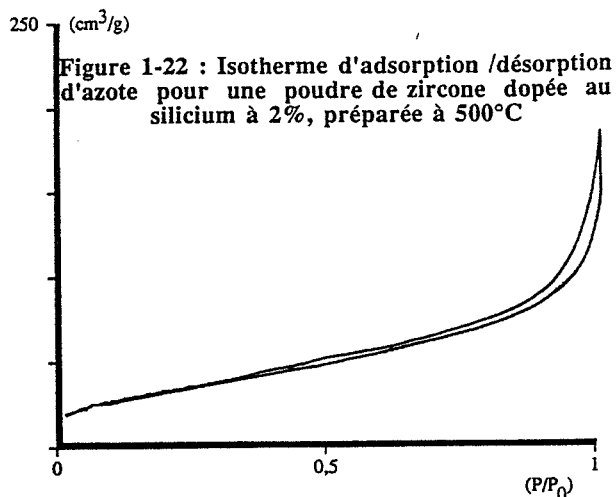
Nous proposons que l'excès de surface spécifique accessible aux gaz puisse provenir de l'existence de microporosité qui disparaîtrait progressivement par calcination. Pour vérifier cette hypothèse, une étude de porosimétrie à partir des isothermes d'adsorption d'azote a été réalisée sur les deux types de gels calcinés à différentes températures.

Les isothermes correspondant aux gels dopés au lanthane calcinés à différentes températures apparaissent sur les figures 1.12., 1.14., 1.16 et 1.18. De même, celles correspondant aux gels dopés au silicium apparaissent sur les figures 1.20., 1.22. et 1.24.

L'application de la méthode BJH à ces isothermes permet d'obtenir des informations sur la porosité dont le rayon est supérieur à 1,5 nm. Nous avons représenté les répartitions poreuses correspondant à ces différentes isothermes sur les figures 1.13., 1.15., 1.17. et 1.19. pour les produits dopés au lanthane. Celles correspondant aux produits dopés au silicium se trouvent sur les figure 1.21., 1.23. et 1.25.







Pour tous les produits, on n'observe pas de différence notable dans la répartition poreuse entre 1,5 et 2,6 nm obtenue par la méthode BJH (il existe toujours un pic à 1,8 nm). Il est donc probable que cette porosité corresponde, comme dans le cas de la poudre non dopée, aux interstices entre cristallites. Nous pouvons ainsi corréler la stabilité de cette porosité à la stabilité de la taille des cristallites mise en évidence sur les figures 1.10. et 1.11.

Afin d'établir l'existence éventuelle de micropores de rayon inférieur à 1,5 nm, nous avons exploité les isothermes d'adsorption par la "méthode t" [1.27]. Cette méthode consiste à caractériser la présence de micropores en étudiant l'allure de la courbe : volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t . Le calcul de cette épaisseur est décrit dans l'annexe A.2.III.

Les résultats correspondant à un gel dopé au lanthane et calciné à 450°C apparaissent sur la figure 1.26. et ceux correspondant au gel calciné à 575°C et à 650°C sur la figure 1.27. Les résultats concernant les gels dopés au silicium sont représentés par les figures 1.28. et 1.29.

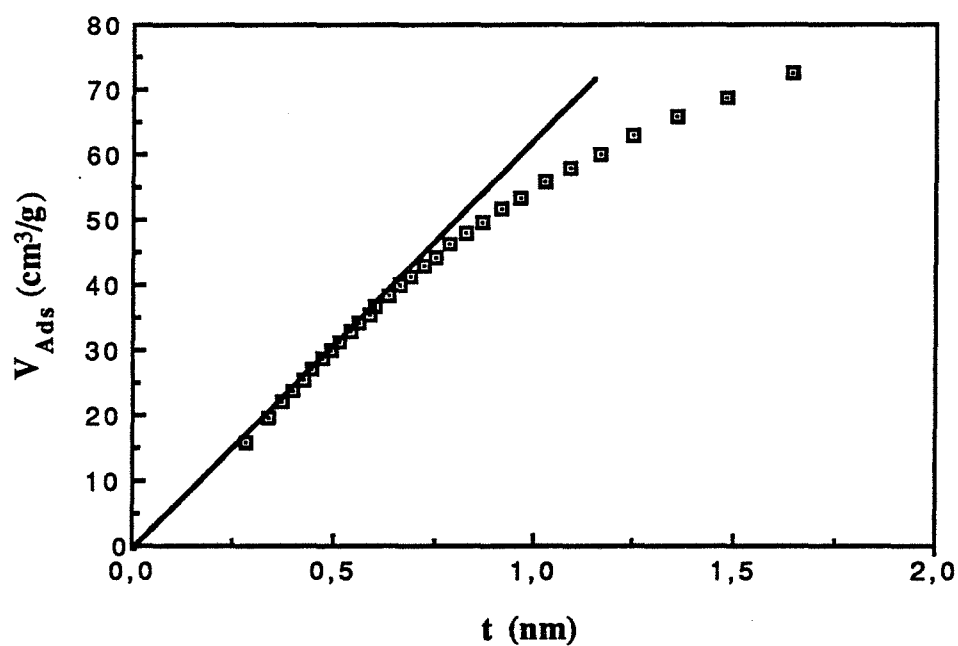


Figure 1-26 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t calculée pour la zircone obtenue après calcination du gel dopé au lanthane à 450°C

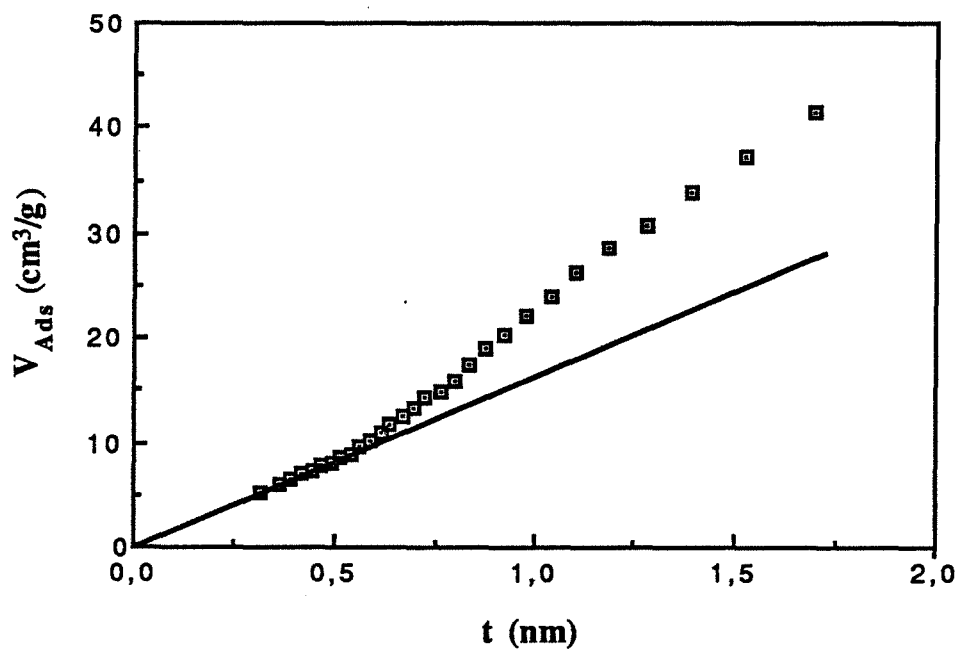


Figure 1-27 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t calculée pour la zircone obtenue après calcination du gel dopé au lanthane à 575°C et 650°C

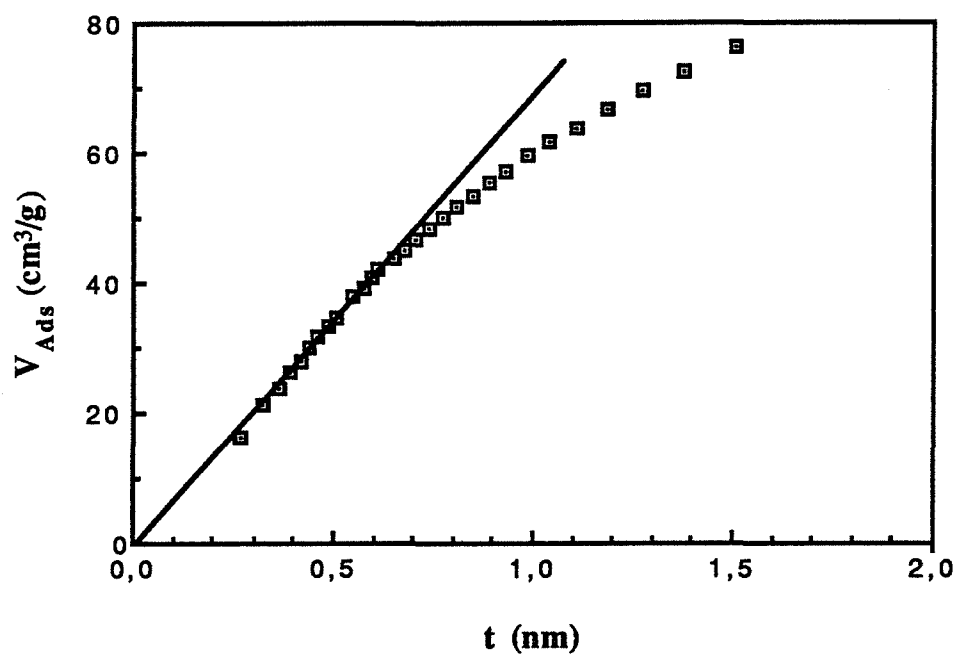


Figure 1-28 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t calculée pour la zircone obtenue après calcination du gel dopé au silicium à 470°C

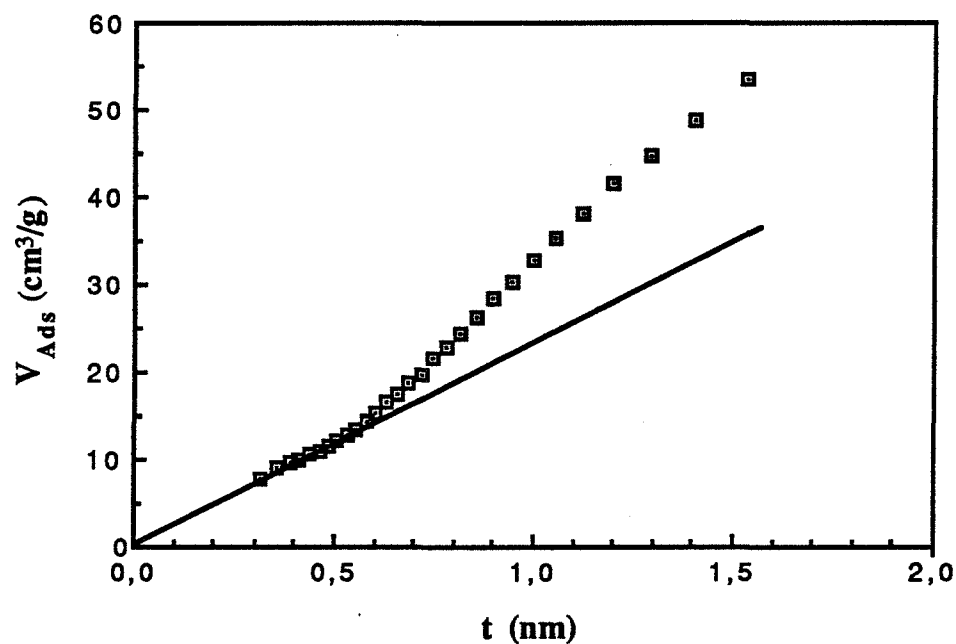


Figure 1-29 : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t calculée pour la zircone obtenue après calcination du gel dopé au silicium à 575°C et 650°C

Nous constatons que les courbes obtenues pour les gels de deux types (dopé au lanthane et dopé au silicium) calcinés aux plus basses températures (450° et 470°C) ont une allure caractéristique des courbes correspondant à des produits microporeux (se reporter à l'annexe A.2.). Nous avons évalué à 1,0 nm la taille des pores les plus fins. Les courbes correspondant aux gels calcinés à des températures plus élevées (figures 1.27. et 1.29.) ne révèlent plus de microporosité.

Ceci nous montre que la porosité des produits dopés au lanthane et au silicium et calcinés à 450°C n'est pas uniquement constituée de pores à 1,5/2,0 nm mais également de pores plus fins (micropores) révélés grâce à l'exploitation des isothermes par la méthode "t".

La présence de cette microporosité qui serait alors intra-granulaire et dont ne tient pas compte le calcul de la surface (S_{Cal}) permet d'expliquer le désaccord entre les deux méthodes d'évaluation de la surface. La calcination entraîne une réduction de cette microporosité qui se traduit par le passage de la courbe "t" au-dessus de la droite prolongeant la pente à l'origine des courbes (Figures 1.27. et 1.29.). On peut ainsi corréler la diminution de cette microporosité à la diminution de l'écart entre S_{BET} et S_{Cal} .

Une température de calcination de 575°C des gels permet, par conséquent, d'obtenir des poudres cristallisées, exemptes de microporosité et présentant une surface spécifique convenable. Cependant, étant donné l'influence de la proportion et de la nature du dopant sur les caractéristiques du produit obtenu, nous devons préparer chaque échantillon à une température particulière de manière à obtenir pour chacun d'entre eux, des caractéristiques texturales comparables.

II.4. Dopage de poudres cristallisées par "imprégnation à sec"

Les poudres de zircone ont été dopées par des ions lanthane à 1,2 et 4 % (en nombre d'atomes de lanthane par rapport au nombre total de cations). Le précurseur utilisé pour introduire le lanthane est toujours un acétate de lanthane. La préparation est décrite sous la forme d'un organigramme à la figure 1.30.

La quantité d'eau nécessaire à la préparation est très faible, il s'agit de la quantité juste nécessaire à mouiller la poudre, ce qui représente 0,73 cm³ d'eau par gramme de zircone.

Ce procédé nécessite également après séchage des produits, une calcination pour faire diffuser les cations dopants à l'intérieur du réseau et effectuer la décomposition de l'acétate.

Nous avons calciné les produits ainsi préparés durant 6 h à 350°C.

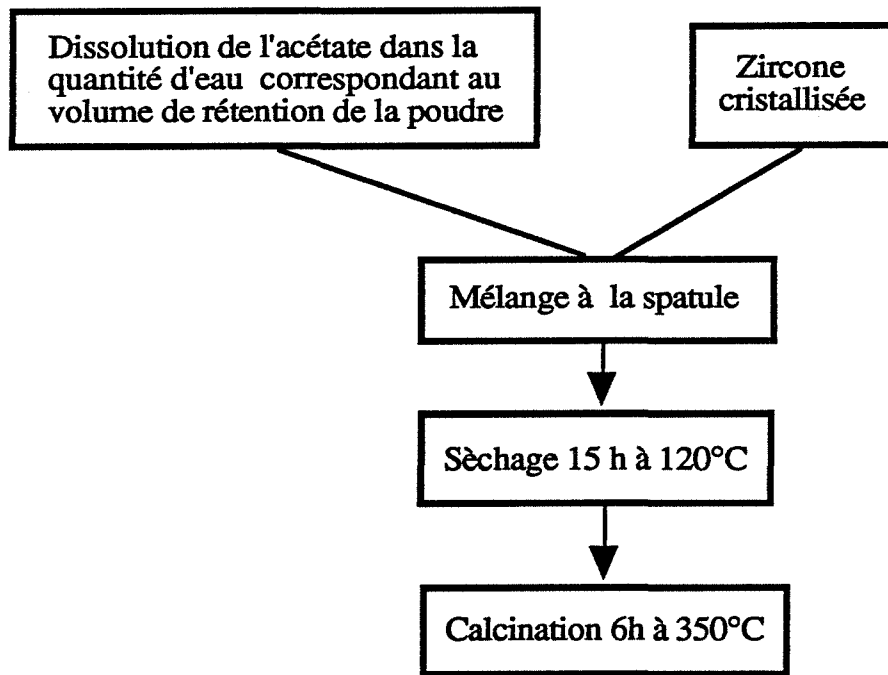


Figure 1-30 : Procédé de dopage par "imprégnation à sec" d'une poudre

II.5. Récapitulatif des différents produits préparés

Nous avons récapitulé dans le tableau 1.4. les différents produits que nous avons préparés, avec quelques-unes de leurs caractéristiques.

Notons ici que le premier produit apparaissant dans le tableau est une zircone non dopée monophasée quadratique préparée par la société "Degussa". Cette zircone présente la particularité, d'après les informations que nous avons pu recueillir, d'être préparée dans la flamme d'un chalumeau à plasma.

Produit préparé	Notation	Température de préparation (°C)	Proportion de phase quadratique (%)	Surface spécifique S_{BET} (m ² /g)
Zircone non dopée monphasée	(q)		100	87
Zircone non dopée biphasée	(q + m)	450	30	91
Zircone dopée à l'acide acétique 10 %	(q + m)/AC	450	30	80
Zircone dopée à l'hydroxyde de tétraéthyl d'ammonium 10 %	(q + m)/ST	450, 350	30	80
Zircone dopée à 1 % de lanthane par imprégnation à sec	(q + m)/la1	450, 350	30	84
Zircone dopée à 2 % de lanthane par imprégnation à sec	(q + m)/la2	450, 350	30	91
Zircone dopée à 4 % de lanthane par imprégnation à sec	(q + m)/la4	450, 350	30	87
Zircone dopée à 2 % de lanthane par "coprécipitation"	(q)/la2	575	100	76
Zircone dopée à 4 % de lanthane par "coprécipitation"	(q)/la4	575, 600	100	78
Zircone dopée à 6 % de lanthane par "coprécipitation"	(q)/la6	575, 650	100	87
Zircone dopée à 8 % de lanthane par "coprécipitation"	(q)/la8	575, 700	100	96
Zircone dopée à 4 % de magnésium par "coprécipitation"	(q)/mg4	575	100	80
Zircone dopée à 2 % de silicium par "coprécipitation"	(q)/si2	575, 640	100	86
Zircone dopée à 4 % de silicium par "coprécipitation"	(q)/si4	575, 680	100	98
Zircone dopée à 6 % de silicium par "coprécipitation"	(q)/si6	575, 770	100	99
Zircone dopée à 8 % de silicium par "coprécipitation"	(q)/si8	575, 810	100	93

Tableau 1.4. : Récapitulatif des différentes zircons préparées et de leurs principales caractéristiques

III. Les défauts ponctuels de la zircone

III.1. Introduction

La présence de défauts dans les cristaux conditionne un grand nombre de leurs propriétés liées au déplacement des ions comme les changements de phases et le préfrittage. Nous allons recenser et classer les défauts de la zircone mentionnés dans la littérature et nous allons les mettre en évidence sur les produits que nous avons préparés.

Notre attention s'est focalisée sur les défauts ponctuels et non sur les défauts étendus du type dislocation. La notation de Kröger-Vink [1.36] a été utilisée pour leur représentation symbolique.

Le cas particulier de la ségrégation des impuretés cationiques sera également envisagé.

III.2. Etude bibliographique

III.2.1. Classification des différents types de défauts

On classe communément les défauts ponctuels en deux catégories. La première est celle des défauts intrinsèques dont l'existence est liée au solide lui-même. La deuxième est celle des défauts extrinsèques liés à la présence d'ions étrangers au solide (impuretés ou dopants). Le cas particulier des poudres très divisées et présentant donc une grande surface spécifique, nous amène à distinguer deux types de défauts extrinsèques : les défauts extrinsèques cationiques considérés dans notre cas comme dopants, et les défauts extrinsèques anioniques considérés comme impuretés. Ces derniers sont principalement des défauts de surface et leur existence est liée aux interactions avec l'atmosphère gazeuse autre que l'oxygène. Nous serons amenés de surcroît, à considérer les défauts sous forme d'associations de défauts des trois catégories précédentes.

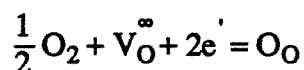
III.2.2. Les différents défauts rencontrés dans le cas de la zircone

III.2.2.1. Les défauts intrinsèques

La zircone est déficitaire en oxygène. Le diagramme de phase zirconium/oxygène obtenu par Ruh et Garrett [1.29] montre qu'à 1200°C, le déficit en oxygène ne peut excéder 7 % ($\text{ZrO}_{1,86}$). A 1000°C, sous une pression d'oxygène de une atmosphère, le défaut d'oxygène représenté par x dans ZrO_{2-x} est de 10^{-8} [1.30]. Donc, on peut penser que dans les conditions normales de température et de pression, la sous-stoechiométrie est très faible.

Livage et Mazières [1.31] ont cependant montré qu'on pouvait obtenir à température ambiante des zircons à forte sous stoechiométrie (4 %) après un chauffage sous vide d'un hydroxyde de zirconium de forte surface spécifique (les conditions de chauffage étaient : 900°C et 0,13 Pascals de pression résiduelle). Le chauffage de ces zircons sous air conduisait à une reprise de masse. De plus, ils ont observé que les zircons très sous-stoechiométriques étaient noirs.

Nous avons écrit ci-dessous, selon la notation de Kröger-Vink, l'équilibre de l'oxyde de zirconium entre l'oxygène gazeux et le défaut majoritaire constitué de lacunes d'oxygène :



Nous sommes ici amené à considérer l'existence d'électrons interstitiels comme défauts intrinsèques pour assurer la neutralité électrique. L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre permet d'écrire dans l'approximation des défauts très dilués qui est acceptable dans notre cas :

$$K_e = P_{O_2}^{1/2} |V_O^\infty| e^2 \quad (1.3.)$$

Avec : K_e : constante d'équilibre du solide avec l'oxygène gazeux
 P_{O_2} : pression partielle d'oxygène gazeux.

La présence de ces lacunes implique que la zircone est, au moins partiellement, un conducteur ionique. Mais les électrons dans les cristaux ioniques ont tendance à être piégés dans des puits de potentiels profonds [1.32]. Le zirconium n'ayant pas de valence mixte, les électrons ne peuvent pas se déplacer par saut comme dans la cérine. Il en résulte que la zircone est un conducteur essentiellement ionique puisque la contribution électronique à la conduction est négligeable.

Dans la suite de ce travail, nous prendrons en considération l'existence, certes minoritaire, de lacunes de zirconium, permettant la diffusion des atomes de zirconium.

III.2.2.2. Les défauts extrinsèques cationiques

III.2.2.2.1. Formation des solutions solides

Les cas de dopants mentionnés le plus fréquemment sont ceux de cations de type M^{Z+} ($Z \leq 3$) substitués au zirconium. Stöcker [1.33] a recensé la formation d'un grand nombre de solutions solides entre la zircone et les autres oxydes. Par exemple : CaO, MgO, FeO pour les cations divalents et Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 pour les cations trivalents.

On peut obtenir ces solutions solides à basse température par une coprécipitation des deux hydroxydes suivie d'une cristallisation (vers 450°C).

Dans le cas des produits obtenus par coprécipitation, la zircone cristallise dans le système quadratique. Le rapport c/a de la maille diminue avec la quantité d'oxyde solubilisé selon la loi de Vegard. La maille devient cubique pour une certaine concentration en élément étranger qui dépend de la nature de cet élément.

Les solutions solides obtenues démixent par un chauffage vers 850°C - 1000°C et ce, de manière irréversible, généralement par décomposition eutectoïdique. Cependant, ces solutions solides représentent un état stable à haute température et on peut les régénérer par un chauffage au-delà de 1200°C - 1400°C. Au refroidissement, il y a à nouveau démixtion. Mais si le refroidissement est suffisamment rapide, il est possible de conserver les solutions solides à température ambiante. En fait, plus la température de l'eutectoïde est élevée, plus la trempe doit être rapide. Le procédé de trempe est utilisé pour obtenir des zircons cubiques partiellement ou complètement stabilisés. Il faut noter que les solutions solides formées avec les terres rares peuvent démixer en formant des composés définis (par exemple : $La_2Zr_2O_7$).

La zircone peut également former des solutions solides avec les oxydes des métaux ayant une valence supérieure ou égale à 4. Les solutions solides obtenues à basse température démixent également mais ne peuvent pas être régénérées à haute température car elles forment des composés définis ($ZrSiO_4$, par exemple). Le système cristallin de la solution solide,

obtenue est également quadratique mais le rapport (c/a) augmente avec la proportion d'élément étranger. On ne peut donc pas obtenir une maille cubique.

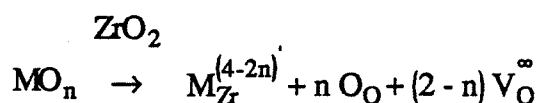
Stöcker [1.33] a proposé une règle concernant la formation des solutions solides entre la zircone et les autres oxydes :

Il y a formation de solutions solides avec les oxydes de formule MO_n , $n \leq 2$ pour les cations M dont le rayon ionique est compris entre 0,4 et 1,1 Å.

Il a explicité cette règle de la manière suivante :

- les oxydes forment avec la zircone des solutions solides cubiques ou quadratiques présentant des lacunes dans le réseau des anions. Les lacunes augmentent l'espace disponible pour chaque anion restant et confèrent une plus grande stabilité à la phase ainsi formée,
- le diagramme d'équilibre de ces solutions présente un point eutectoïdique,
- les solutions solides formées sont d'autant plus stables que l'électronégativité du cation étranger est faible.

En fait, Stöcker considère ici la substitution du zirconium par un cation étranger du type M^+ , M^{2+} ou M^{3+} de taille compatible avec le réseau. La création des lacunes d'oxygène s'explique par un effet électrique compensateur qu'on peut décrire en utilisant le formalisme de Kröger :



Parmi les cas les plus étudiés :

$ZrO_2 - CaO$	$n = 1$
$ZrO_2 - MgO$	$n = 1$
$ZrO_2 - Y_2O_3$	$n = 3/2$

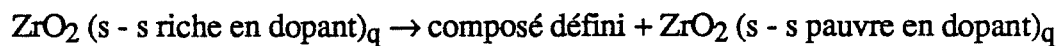
Pour les autres oxydes, il est plus difficile de prévoir le type de solution solide. Les cations présentant une charge supérieure à 3 (4 ou 5) sont généralement "petits" et leur taille est compatible avec la formation de solutions solides d'insertions (par exemple : le silicium). Il existe peu d'informations sur la solubilité de ces cations de faible taille dans la zircone.

III.2.2.2. Démixtion des solutions solides

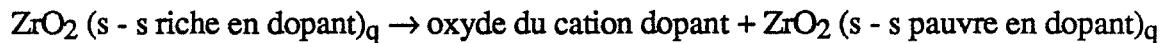
La démixtion des solutions solides a été étudiée par de nombreux auteurs, essentiellement dans le cas de zircons partiellement stabilisés à l'yttrium, au calcium et au magnésium. Cette démixtion entraîne la disparition de la matrice cubique et est généralement observée à des températures avoisinant 1000°C.

Nous avons relevé trois cas pouvant intervenir simultanément ou non (nous ne distinguons pas les solutions quadratiques des solutions solides cubiques, puisque ces dernières sont un cas limite des précédentes lorsque le rapport (c/a) tend vers 1) :

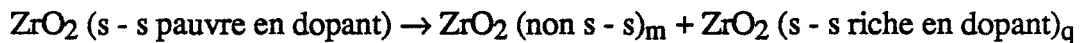
- démixtion de la solution solide avec précipitation d'un composé défini de zirconium et du cation dopant. Nous schématisons cette réaction sous la forme :



- démixtion de la solution solide avec précipitation de l'oxyde du cation dopant (décomposition eutectoïdique). Nous schématisons cette réaction sous la forme :



- précipitation de zircone quadratique pure (ce n'est pas une solution solide) et apparition subséquente de phase monoclinique au refroidissement. Nous avons schématisé cette réaction sous la forme :



ceci n'est pas une démixtion.

Ces trois cas ont été illustrés par quelques exemples rencontrés dans la littérature.

Le premier cas est illustré par le système CaO/ZrO_2 qui peut conduire à la formation d'un composé défini CaZr_4O_9 (pour 18 à 20 % de CaO) [1.34] et [1.35]. D'autres études concernant le système MgO/ZrO_2 [1.36] et [1.37] mentionnent la formation de $\text{Mg}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Le composé $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ a également été mis en évidence [1.38], ainsi que le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [1.39].

Le deuxième cas se rencontre avec le système MgO/ZrO_2 qui dans certaines conditions peut conduire à la précipitation de MgO [1.40]. Cette précipitation se produirait par nucléation hétérogène aux joints de grains de la phase cubique. Le phénomène est improbable dans le système CaO/ZrO_2 [1.38].

Le troisième cas est illustré par le système CaO/ZrO_2 pour lequel certains auteurs [1.34, 1.41] décrivent une précipitation homogène de phase quadratique à l'intérieur des cristaux cubiques. Il y aurait ensuite coalescence de ces cristaux quadratiques entre eux. Dans le cas du système MgO/ZrO_2 , il peut se produire la précipitation inter et intragranulaire de la phase quadratique [1.40]. L'étude de [1.42] mentionne le même type de phénomène dans le système $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

III.2.2.3. Les défauts extrinsèques anioniques

III.2.2.3.1. Introduction

Dans le cas des poudres finement divisées, l'interaction entre la surface du solide et l'atmosphère gazeuse peut amener à la formation d'un nombre important de défauts par rapport au nombre d'unités de construction de zircone présentes en surface.

Au sein de l'atmosphère gazeuse, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone jouent un rôle important. Nous nous sommes donc intéressés aux interactions de ces deux gaz avec la surface du solide. La spectroscopie d'absorption infra-rouge constitue ici une méthode de choix pour l'étude des espèces fixées en surface.

III.2.2.3.2. Les ions hydroxyles

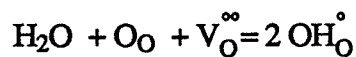
Les oxydes précipités de titane, de hafnium, de thorium et de zirconium ont pour formule :



Ce qui traduit qu'un certain nombre d'ions hydroxyles se sont substitués à des ions oxygène. Le dégazage au-delà de 100°C de ces zircons (pour éliminer l'eau moléculaire fixée) permet de mettre en évidence, par spectroscopie d'absorption infra-rouge, deux bandes correspondant à deux types d'hydroxyles notés (OH)_I et (OH)_{II} [1.43]. On peut également montrer un déplacement de ces bandes suivant l'une ou l'autre des deux phases de la zircone (monoclinique ou quadratique) [1.44, 1.45] (se reporter au tableau 1.5. pour le nombre d'ondes des bandes d'absorption).

D'après les constatations de Péri et coll. [1.46, 1.47] qui ont étudié de manière détaillée l'alumine, les deux bandes (OH)_I et (OH)_{II} pourraient correspondre à des ions hydroxyles vibrant librement à la surface mais probablement dans un environnement différent. De plus, le décalage de ces deux bandes entre les deux phases pourrait être attribué aux différences de distance interatomique entre les phases monoclinique et quadratique [1.47, 1.48].

Nous écrirons selon la notation de Kröger, l'adsorption dissociative de l'eau comme suit :



L'application de la loi d'action des masses à cet équilibre s'écrit dans l'approximation de défauts très dilués :

$$K_1 = \frac{|\text{OH}_\text{O}^\circ|^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} |\text{V}_\text{O}^\infty|} \quad (1.4.)$$

Avec : K_1 : constante d'équilibre de l'adsorption dissociative de l'eau
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$: pression partielle de vapeur d'eau.

Nous ne considérons ici qu'un seul type d'ions hydroxyles.

Les nombres d'ondes correspondant aux positions des bandes d'absorption caractéristiques des ions hydroxyles ont été regroupés dans le tableau 1.5.

Phase	Représentation du défaut	Nombre d'onde de la bande d'absorption ν (OH) (cm ⁻¹)
monoclinique	[OH] _I	3760
	[OH] _{II}	3660
	eau liée 1	3580
	eau liée 2	3480
quadratique	[OH] _I	3740 à deux espacement différents 3720
	[OH] _{II}	3662 à deux espacements différents 3645
	eau liée 1	3595
	eau liée 2	3440

Tableau 1.5. : Nombres d'ondes des vibrations caractéristiques des ions hydroxyles à la surface de la zirconne (D'après [1.44] [1.49]).

III.2.2.3.3. Les espèces carbonatées

Les espèces carbonatées présentes à la surface des zircons et mentionnées le plus couramment sont diverses. Nous citerons les carbonates mono ou bidentés et les hydrogénocarbonates [1.50]. D'après Morterra [1.50], dans le cas de la zirconne, on rencontre surtout des carbonates bidentés ainsi que des hydrogénocarbonates bidentés également.

La nature bidentée de l'hydrogénocarbonate a été proposée par Kondo [1.51]. Selon l'hydratation de la poudre, les espèces carbonate et hydrogénocarbonate interagissent entre elles. Ces espèces tendent à disparaître par calcination sous vide. Morterra [1.50] rapporte que dans le cas des poudres de forte surface spécifique, les carbonates sont monodentés et que ceux-ci ont tendance à disparaître par frittage.

Nous avons regroupé dans le tableau 1.6. les différents cas, ainsi que les nombres d'onde d'absorption caractéristiques permettant de les identifier. Nous y avons ajouté les données concernant les vibrations de la molécule de dioxyde de carbone et des liaisons C - H.

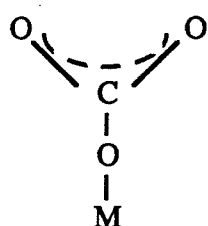
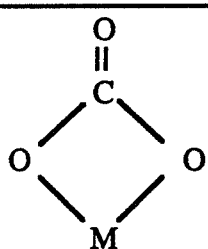
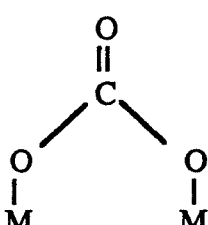
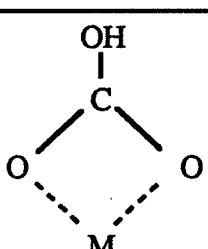
Type	Représentation	Bandes caractéristiques d'absorption (cm ⁻¹)
Carbonate monodenté		1530 1360 1020
Carbonate bidenté	① 	1560 1300
	② 	1750
Hydrogéo carbonates		1610 1450 1230
CO ₂ adsorbé		2344
v C - H		2850 2950

Tableau 1.6. : Nombres d'ondes des vibrations caractéristiques des ions carbonates à la surface de la zircone (D'après [1.50] [1.52]).

Les valeurs reportées ici sont indicatives et peuvent varier suivant les cas.

III.2.2.4. Formation de défauts complexes par association de défauts

Des interactions entre défauts élémentaires du type de ceux précédemment mentionnés peuvent conduire à la formation de défauts associés [1.28] [1.53].

Butler et Catlow [1.54] ont réalisé des simulations de réseau utilisant les techniques des codes Pluto et Hades [1.55]. Ils ont établi une corrélation entre la taille des cations dopants

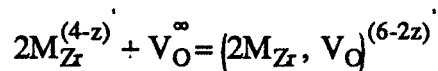
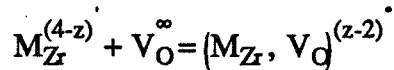
et l'énergie de liaison des différentes associations dans le cas de la zircone. Nous avons regroupé leurs résultats dans le tableau 1.7.

Cations dopants		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Y ³⁺	Gd ³⁺	La ³⁺	
Rayon ionique de Shannon		0,86	1,14	1,04	1,08	1,17	
Energies de liaison en eV	ΔH_{Ay_1}	-1,19	-0,69	-0,28	-0,17	-0,05	(M, V _O)
	ΔH_{Ay_2}	-2,1	-1,04	-0,63	-0,44	-0,18	(2M, V _O)
	ΔH_{Ay_3}	-1,01	-0,78				(M, 2V _O)

Tableau 1.7. : Energies de liaison de différents défauts associés dans la zircone

Les résultats montrent qu'à valence identique, l'énergie de liaison des associations est d'autant plus forte que le cation dopant est petit.

Dans la notation de Kröger, on peut écrire les équilibres de formation de ces défauts :



L'application de la loi d'action de masse aux deux équilibres précédents donne, dans le cas où les défauts sont suffisamment dilués :

$$K_{Ay_1} = \frac{|(M_{Zr}, V_O)^{(z-2)}|}{|M_{Zr}^{(4-z)}| |V_O^\infty|} \quad (1.5.)$$

et

$$K_{Ay_2} = \frac{|(2M_{Zr}, V_O)^{(6-2z)}|}{|M_{Zr}^{(4-z)}|^2 |V_O^\infty|} \quad (1.6.)$$

où K_{Ay_1} et K_{Ay_2} sont les constantes d'équilibres d'association des deux défauts.

Les constantes d'équilibre K_{Ay_1} et K_{Ay_2} sont reliées aux énergies de liaison du tableau 1.7. par les relations :

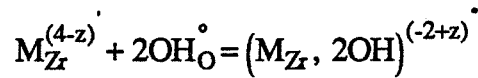
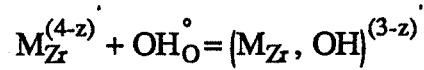
$$K_{Ay_1} = K_{0Ay_1} \exp \left(\frac{-\Delta H_{Ay_1}}{kT} \right) \quad (1.7.)$$

et

$$K_{Ay_2} = K_{0Ay_2} \exp \left(\frac{-\Delta H_{Ay_2}}{kT} \right) \quad (1.8.)$$

Avec : K_{0Ay_1} et K_{0Ay_2} : facteurs préexponentiels
 ΔH_{Ay_1} et ΔH_{Ay_2} : énergies de liaison des défauts associés.

Les associations entre cations divalents ou trivalents et les lacunes d'oxygène sont les seules à avoir donné lieu à une bibliographie importante. Nous serons cependant amenés à considérer l'existence a priori d'associations entre cations dopants et ions hydroxyles en position oxygène. Considérons les deux équilibres suivants :



L'application de la loi d'action de masse à ces deux équilibres conduit aux relations :

$$K_{Av_1} = \frac{|(M_{Zr}, OH_O)^{(3-z)}|}{|M_{Zr}^{(4-z)}| |OH_O^\circ|} \quad (1.9.)$$

$$K_{Av_2} = \frac{|(M_{Zr}, 2 OH_O)^{(z-2)}|}{|M_{Zr}^{(4-z)}| |OH_O^\circ|^2} \quad (1.10.)$$

Avec : K_{Av_1} et K_{Av_2} : constantes des équilibres.

III.2.3. Conclusion

Nous avons montré ici qu'une poudre pourvue d'une forte surface spécifique pouvait présenter une grande variété de défauts susceptibles d'influencer ses propriétés. La présence de ces défauts et leur quantité dépend bien entendu de l'histoire du solide (préparation, stockage, ...). Il serait par conséquent illusoire de considérer que les défauts mentionnés ici sont les seuls présents et qu'il y sont tous. Ils constituent plutôt un exemple de la diversité et de la complexité des zircons de grande surface spécifique.

III.3. Mise en évidence des défauts ponctuels présents dans les échantillons préparés

III.3.1. Introduction

Après le recensement des défauts décrits par la littérature, nous avons souhaité mettre en évidence les défauts extrinsèques présents dans nos échantillons. Nous allons ainsi doser et caractériser la répartition des dopants cationiques, révéler les espèces anioniques et caractériser les interactions éventuelles entre ces divers types de défauts. Les techniques expérimentales utilisées dans ce paragraphe seront décrites en annexe A.2.

III.3.2. Mise en évidence et caractérisation des défauts cationiques

Pour les poudres dopées aux ions lanthane, magnésium et silicium, nous avons remarqué que l'ajout du cation conduisait à une modification importante des propriétés puisque les produits obtenus sont monophasés quadratiques et qu'ils présentent une relative stabilité structurale par rapport à la zircone non dopée.

Il est important de connaître les proportions réelles de cations contenues dans les poudres pour les comparer à celles introduites. Par ailleurs, la question qui se pose est celle de la position du cation introduit au sein du réseau cristallin de la zircone (solution solide de substitution ou d'insertion ?). Nous nous sommes également intéressés à la répartition du dopant au sein des poudres. Il est en effet primordial pour notre étude de savoir si le cation introduit est réparti de manière uniforme ou si, au contraire, il existe des gradients de concentration importants entre le cœur et la surface.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons utilisé diverses techniques expérimentales complémentaires.

III.3.2.1. Cas des produits dopés au lanthane

III.3.2.1.1. Dosage volumique des quantités de lanthane

Nous avons dosé les quantités de lanthane effectivement présentes après préparation des produits (q)/la2 à (q)/la8. Le dosage a d'abord été effectué par spectrométrie d'émission atomique (ICP) après mise en solution de la zircone par fusion alcaline. Ces expériences ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS, à Solaize.

Une étude de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) effectuée à l'IFP (se reporter à l'annexe A.3.) a également permis d'estimer les quantités de lanthane. Ce type d'analyse permet d'effectuer des dosages localement et de repérer ainsi des enrichissements ou appauvrissements en lanthane. Nous avons caractérisé ainsi plusieurs échantillons, calcinés et non calcinés pour mettre en évidence le rôle des calcinations.

Nous avons présenté en détail cette technique en annexe et nous ne reportons ici que les résultats numériques qui ont été regroupés dans le tableau 1.8.

Echantillon	Proportion de lanthane introduite D ₀	Proportion mesurée par absorption atomique D	Proportion moyenne mesurée par STEM	Valeurs extrêmes mesurées par STEM
(q)/la2	2 %	1,73 %		
(q)/la4	4 %	3,47 %		
(q)/la4 calciné à 650°C	4 %		2 %	1,5 à 2,7 %
(q)/la6	6 %	5,04 %		
(q)/la8 calciné à 750°C	8 %	6,37 %	4 %	2,9 à 5,4 %

Tableau 1.8. : Proportions de lanthane présentes dans les différents échantillons -confrontation des proportions introduites aux proportions mesurées par différentes techniques-.

Ces résultats montrent que les proportions mesurées par absorption atomique sont légèrement plus faibles que celles introduites. Ceci pourrait signifier que lors de la préparation, une partie du dopant est éliminée par lavage ou que l'acétate de lanthane ne se dissout pas complètement dans l'eau.

Les résultats obtenus par STEM montrent quand à eux, que le dopant est relativement bien réparti au sein des cristallites, que les produits soient calcinés ou non.

III.3.2.1.2. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons ESCA

Cette technique expérimentale a été présentée en annexe A.2. Bien que la profondeur analysée par cette technique soit du même ordre de grandeur que le rayon des cristallites (4,0/5,0 nm), l'information recueillie provient tout de même préférentiellement de la surface. L'analyse ESCA devrait donc permettre de détecter un éventuel enrichissement en lanthane de la surface. Nous avons ainsi étudié une poudre dopée à 8 % de lanthane, avant et après calcination. De plus, nous avons pu suivre les positions des pics de photoélectrons correspondants aux différents éléments et les comparer à ceux obtenus dans le cas des produits non dopés.

Ces résultats ont été reportés dans le tableau 1.9.

Echantillons	Proportion de lanthane en surface (%)	Position des pics (eV)			
		Zr _{3d}	O _{1s}	La _{3d}	C _{1s}
(q + m)		180,00	530,55		284,60
(q)/la8	9	180,09	530,39	835,34	284,59
(q)/la8 calciné à 750°C	9	180,05	530,40	835,35	284,65

Tableau 1.9. : Positions des pics d'ESCA et proportions de lanthane en surface pour différentes poudres
Les proportions sont données avec une précision relative de 20 %.

On constate, à l'examen de ce tableau, que la proportion de lanthane en surface est peu différente de la proportion volumique. Cette proportion ne se modifie pas lorsqu'on calcine la poudre à 750°C. Nous observons également que le dopage ne modifie pas de manière significative la position des pics correspondants aux ions oxygène et zirconium. L'introduction de lanthane ne modifie donc pas leur environnement chimique.

III.3.2.1.3. Spectrométrie de diffraction des rayons X.

Les échantillons (q)/la2 à (q)/la8 ont été caractérisés par spectrométrie de diffraction des rayons X (se reporter à l'annexe A.2). Nous n'avons pas pu mettre en évidence de nouvelles raies attribuables à l'introduction de lanthane dans les poudres. Il n'y a donc pas (dans la limite de précision de la méthode) de nouvelle phase formée.

L'étude de la position des raies a permis de constater une évolution dans les paramètres de maille de la phase quadratique. Pour illustrer ces résultats, nous avons reporté sur la figure 1.31. le paramètre (a) en fonction de la proportion D de lanthane donnée par l'analyse et sur la figure 1.32., le rapport (a/c) en fonction de la proportion D de lanthane.

L'ajout de lanthane augmente par conséquent la valeur du paramètre (a). Celui-ci varie selon la loi de Vegard [1.56]. Le rapport (a/c) augmente conjointement à la proportion de lanthane introduit pour atteindre des valeurs proches de l'unité, caractéristiques de la phase cubique. Il est donc très probable que les ions lanthane se substituent au zirconium.

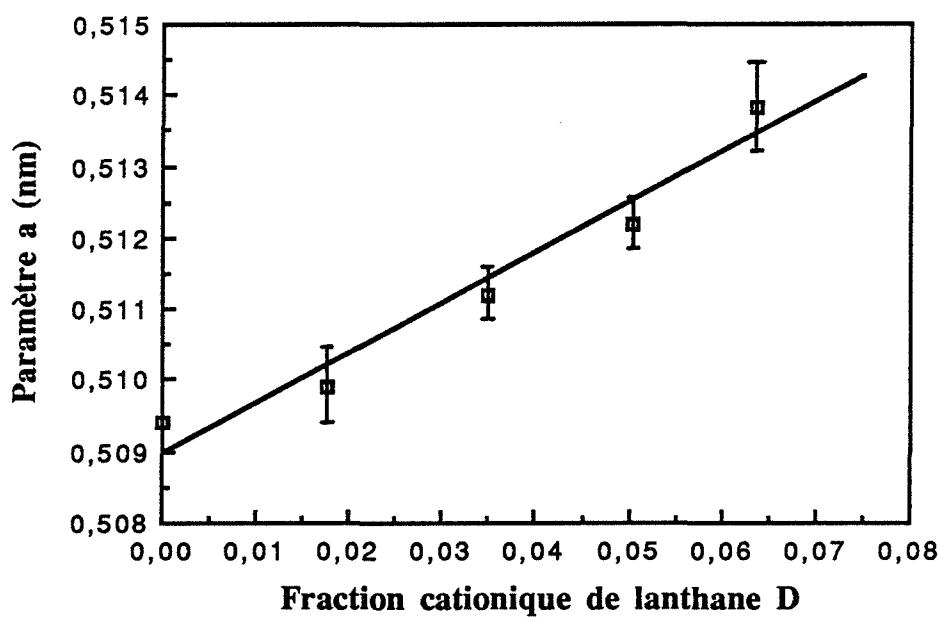


Figure 1-31: Paramètre de maille en fonction de la fraction cationique de lanthane (D)

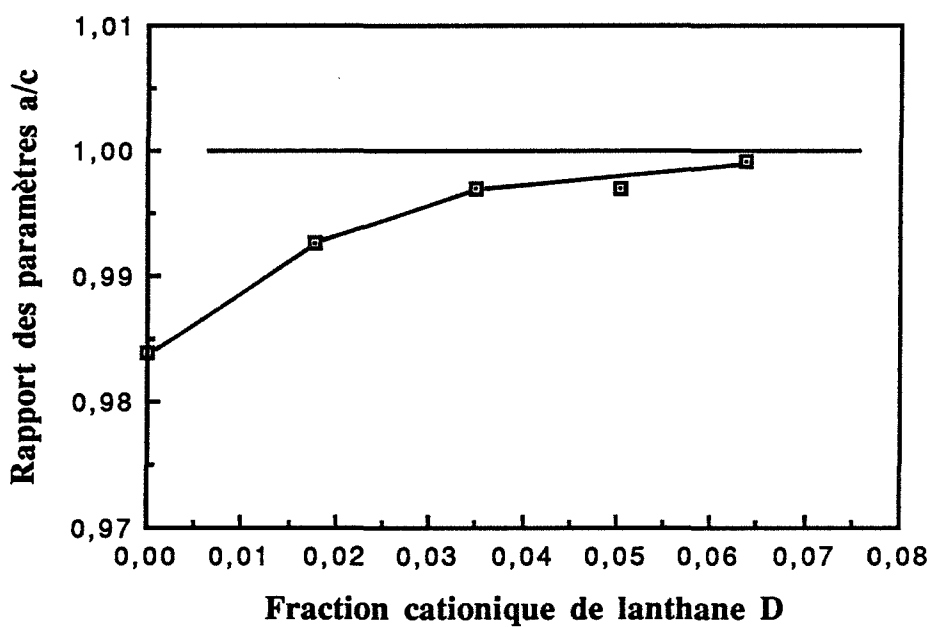


Figure 1-32 : Rapport des paramètres (a/c) en fonction de la fraction cationique de lanthane (D)

III.3.2.1.4. Mesures de conductance électrique

Nous avons étudié à 500°C sous air sec la conductance électrique d'une poudre dopée à 6 % de lanthane ((q)/la6) et nous l'avons comparée à celle obtenue pour une poudre non dopée (q + m). Le dispositif expérimental ainsi que la procédure sont décrits en annexe A.2.XI.

On peut ainsi remarquer que la conductance de la poudre dopée au lanthane est supérieure à celle de la poudre non dopée ($7,2 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ et $1,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$). La comparaison des conductances des deux échantillons est possible car les cristallites des deux poudres ont des tailles similaires et les effets de joint de grains sont identiques.

L'augmentation de la conductance consécutive à l'introduction de lanthane confirme donc la substitution du zirconium par le cation dopant. En effet, si on se réfère au paragraphe III.2.2.2.1. de ce même chapitre, cette substitution doit entraîner la formation de lacunes d'oxygène et ainsi, augmenter la conductivité ionique (la contribution électronique à la conductivité étant négligeable).

III.3.2.1.5. Conclusion concernant les produits dopés au lanthane

La préparation de zircons dopés au lanthane par "coprécipitation" a permis d'obtenir des zircons quadratiques. Nous avons montré que les proportions réelles de lanthane mesurées étaient proches des quantités introduites. Le lanthane se répartit de manière homogène au sein de la poudre et la calcination n'entraîne pas de ségrégation superficielle. L'introduction de lanthane ne modifie pas de manière notable l'environnement chimique des ions oxygène et zirconium, ce que nous pouvons corréler au fait que nous n'ayons pas mis en évidence de nouvelles phases.

Nous avons remarqué un accroissement de la taille de la maille quadratique ainsi qu'une tendance à devenir cubique quand la proportion de lanthane augmente. Cet accroissement suit la loi de Vegard et est important du fait de la différence entre les rayons des ions zirconium et lanthane.

Nous pensons donc, conformément aux données bibliographiques, que les ions lanthane introduits se substituent aux ions zirconium pour former une solution solide homogène. Ceci a été confirmé en comparant la conductivité d'un échantillon dopé à celle d'un échantillon non dopé. Les défauts seront notés, selon Kröger, La_{Zr} .

III.3.2.2. Cas des produits dopés au silicium

III.3.2.2.1. Dosage volumique des quantités de silicium

Les quantités de silicium présentes dans les poudres ont été dosées par spectrométrie d'émission atomique (ICP) après mise en solution de la poudre dans une solution d'acide fluorhydrique. Les dosages ont été réalisés au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS, à Solaize. Il n'a pas été possible d'effectuer, comme dans le cas du lanthane, de dosage par microscopie STEM car le signal correspondant au silicium est masqué par celui du zirconium.

Nous avons reporté dans le tableau 1.10. les résultats du dosage volumique.

Echantillon	Proportion de silicium introduite D _O (%)	Proportion mesurée par absorption atomique D (%)
(q)/si2	2	0,44
(q)/si4	4	1,0
(q)/si6	6	1,53
(q)/si8	8	2,19

Tableau 1.10. : Proportions de silicium présentes dans les différents échantillons -confrontation des proportions introduites à celles mesurées par absorption atomique-.

D'après ces résultats, la proportion de silicium mesurée est très inférieure à celle introduite. Le précurseur ne libère le silicium qu'après calcination. Il est par conséquent possible qu'une grande partie du silicium soit éliminée au cours du lavage.

III.3.2.2.2. Analyses par spectroscopie ESCA et par RMN

La spectroscopie ESCA permet d'obtenir un ordre de grandeur des quantités de silicium présentes en surface des cristallites ainsi que de caractériser l'environnement chimique des différents éléments. Nous avons reporté dans le tableau 1.11. les proportions obtenues, les proportions mesurées par dosage volumique et les positions des divers pics de photoélectrons correspondants aux différents éléments. A titre de comparaison, nous avons regroupé à la dernière ligne les valeurs obtenues pour un échantillon de zircon (ZrSiO₄).

Echantillons	Proportion de silicium en volume (%)	Proportion de silicium en surface (%)	Position des pics (eV)			
			Zr 3d	O _{1s}	Si _{2p}	C _{1s}
(q + m)	0	0	180,00	530,55		284,60
(q)/si2	0,44	6,5	180,29	530,89	100,79	284,69
(q)/si4	1,0	10,7	180,42	531,07	101,17	284,52
(q)/si6	1,53	14,5	180,52	531,12	100,87	284,67
1 (q)/si8	2,19	15,2	180,43	531,03	101,18	284,68
2 (q)/si8		20	180,75	531,25	102,00	284,60
(q)/si8 calciné à 850°C		20	180,72	531,22	101,82	284,72
ZrSiO ₄			181,06	531,81	101,41	284,66

Tableau 1.11. : Position des pics ESCA et proportions de silicium en surface pour différentes poudres de zircone.

Les proportions sont données avec une précision relative de 20 %.

L'examen de ce tableau montre que les proportions de silicium en surface sont de beaucoup supérieures à celles mesurées par le dosage volumique, ce qui indique que le silicium se trouve principalement en surface. De plus, la comparaison des résultats obtenus pour deux échantillons (q)/si8 (1 et 2) qui sont issus de la même préparation montre que les résultats de ces proportions doivent être pris avec beaucoup de précautions (15,2 % et 20 %). Cette différence peut venir de l'imprécision de la mesure ou d'une hétérogénéité de la poudre.

L'étude détaillée de la position des pics montre que l'introduction de silicium déplace de manière sensible la position des pics correspondant aux orbitales Zr_{3d}, O_{1s} et Si_{2p} vers les plus fortes énergies de liaison. Les valeurs des positions semblent d'ailleurs se rapprocher de celles obtenues pour le zircon. Il faut noter ici que la position du pic C_{1s} de référence n'est pas modifiée, ce qui rend fiable nos observations. Nous avons reporté sur figures 1.33. à 1.36. les positions des différents pics en fonction de la proportion de silicium de surface ; on peut constater que l'introduction de silicium modifie l'environnement chimique des atomes de zirconium et d'oxygène situés en surface.

Ces observations montrent que l'on peut envisager la présence d'une solution solide de silicium dans la zircone et de nouvelles phases (zircon ou silice).

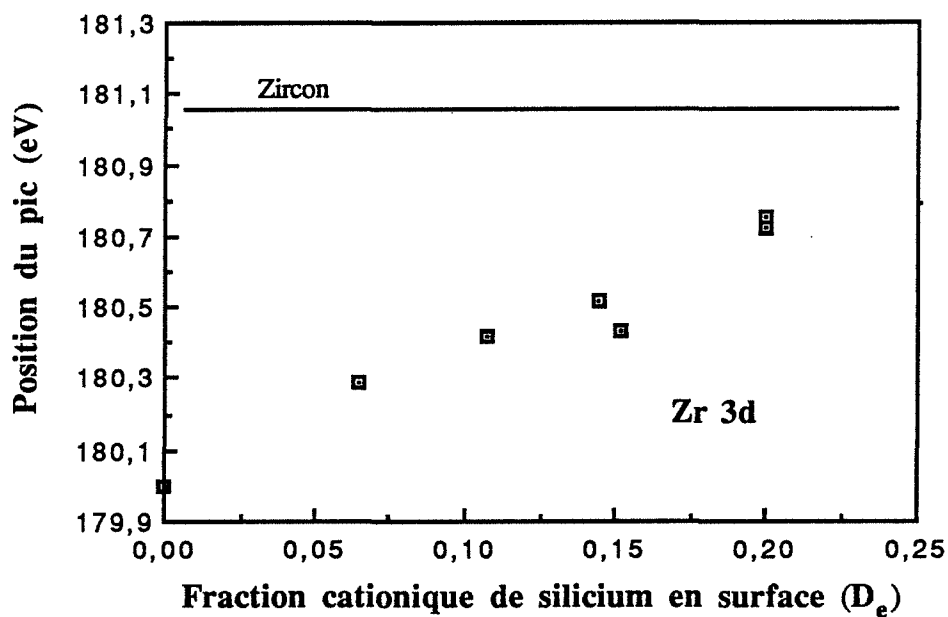


Figure 1-33 :Position du pic ESCA Zr3d en fonction de la fraction cationique de silicium en surface

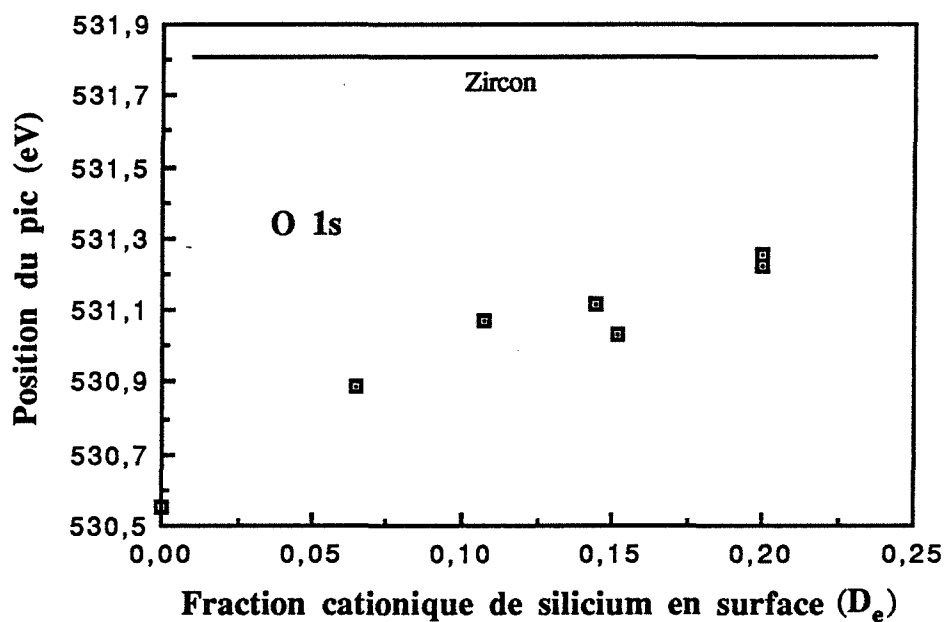


Figure 1-34 : Position du pic ESCA O1s en fonction de la fraction cationique de silicium en surface

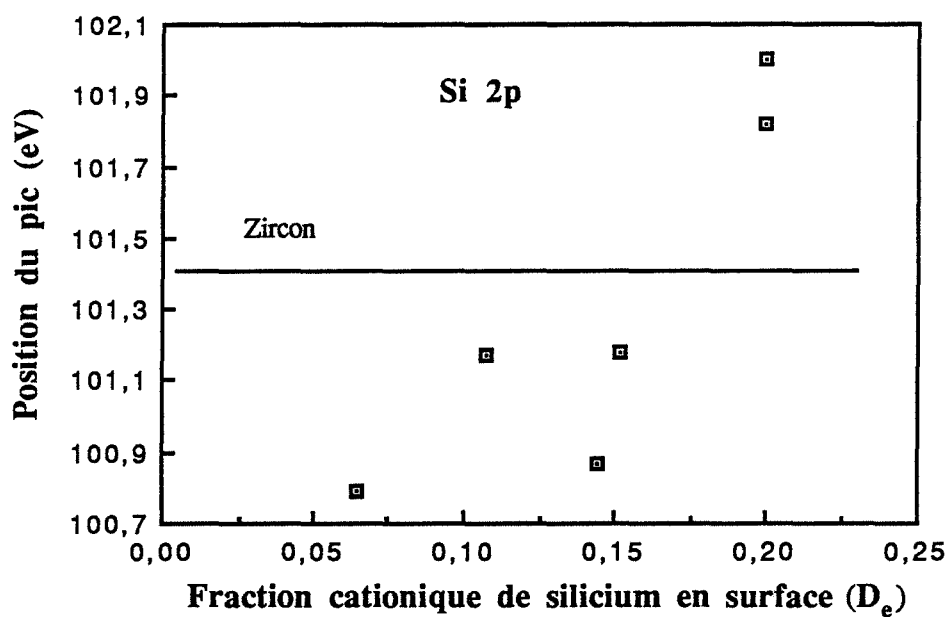


Figure 1-35 :Position du pic ESCA Si2p en fonction de la fraction cationique de silicium en surface

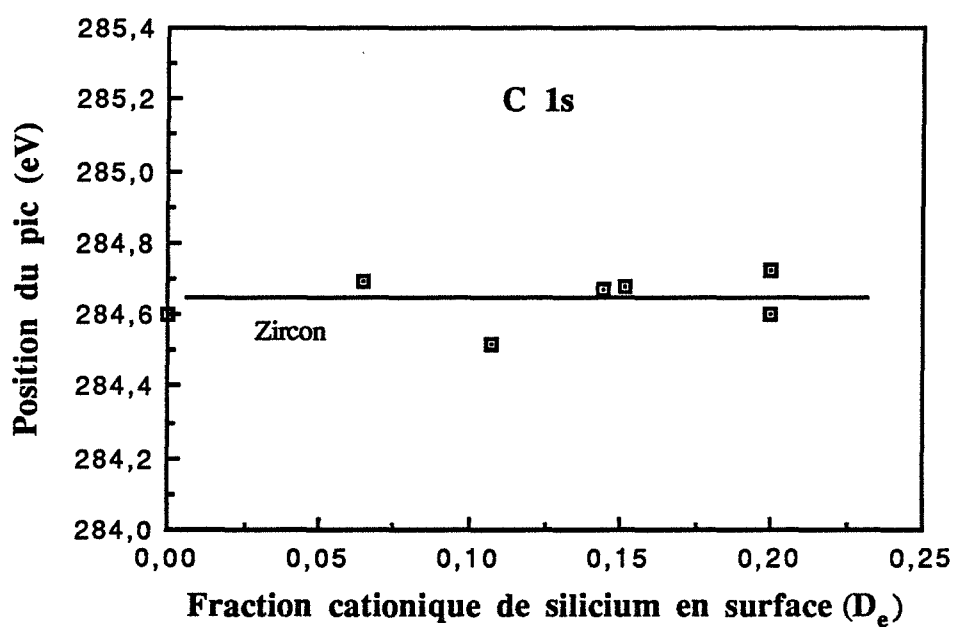


Figure 1-36 : Position du pic ESCA C1s en fonction de la fraction cationique de silicium en surface

Pour compléter ces résultats, des analyses par RMN du silicium ont été conduites sur différents produits : une zircone dopée à 4 % de silicium ((q)/si₄), du zircon et une poudre de silice amorphe obtenue après calcination à 500°C du silicate de tétraéthylammonium qui est le précurseur utilisé pour le dopage. Nous avons reporté les résultats obtenus sur les figures 1.37. à 1.39.

Pour la zircone dopée (Figure 1.37.), on observe essentiellement deux pics situés à -79 et -106 ppm qui peuvent se comparer aux pics obtenus, l'un pour le zircon obtenu à -80 ppm (Figure 1.38.), l'autre pour la silice amorphe à -108 ppm (Figure 1.39.).

Le silicium présent existe donc dans deux environnements différents : l'un correspondant probablement à du silicium dans le zircon ou à du silicium en solution solide dans la zircone ; l'autre correspond à du silicium dans la silice amorphe.

III.3.2.2.3. Spectrométrie de diffraction des rayons X

Les produits dopés au silicium (q)/si₂ à (q)/si₈ ont été caractérisés par cette méthode. Il n'est pas apparu ici de nouvelles raies attribuables à l'introduction du silicium. Par conséquent, les éventuelles nouvelles phases formées sont soit très divisées, soit amorphes.

La mesure des positions des raies de diffraction de la phase quadratique a tout naturellement conduit, comme dans le cas des poudres dopées au lanthane à calculer les paramètres de la maille quadratique (a) et (a/c). Nous avons reporté les résultats sur les figures 1.40. et 1.41.

Aucune tendance n'est à noter, soit que l'ajout de silicium ne modifie pas les paramètres, soit que la technique expérimentale n'est pas assez fine pour en rendre compte. Il est mentionné dans la littérature que l'ajout de silicium dans la zircone entraîne un allongement de la maille quadratique. N'ayant pas observé ce phénomène, nous concluons que le silicium ne pénètre que très peu en volume, ce qui est en accord avec les résultats précédents.

III.3.2.2.4. Mesures de conductance électrique

Comme pour le cas des poudres dopées au lanthane, nous avons comparé pour une température de 500°C la conductance d'une poudre dopée à 6 % de silicium à celle d'une poudre non dopée (se reporter à l'annexe A.2.XI.). Nous avons obtenu une conductance de $0,3 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ pour la poudre dopée au silicium (contre $1,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ pour celle non dopée).

Les cristallites présentent des tailles comparables pour les deux poudres, nous pensons, soit que la conductivité de la zircone est diminuée par la solubilisation du silicium, soit que les joints de grains sont rendus moins conducteurs par la couche amorphe de silice à la surface des cristallites. Il est difficile ici de conclure en toute certitude, mais dans l'hypothèse d'une conductance diminuée par la solubilisation de silicium, il s'agirait de silicium interstitiel. En effet, cet ion présente une charge +4 identique à celle du zirconium qui indique que sa substitution au zirconium ne devrait pas entraîner de modification de la conductance.

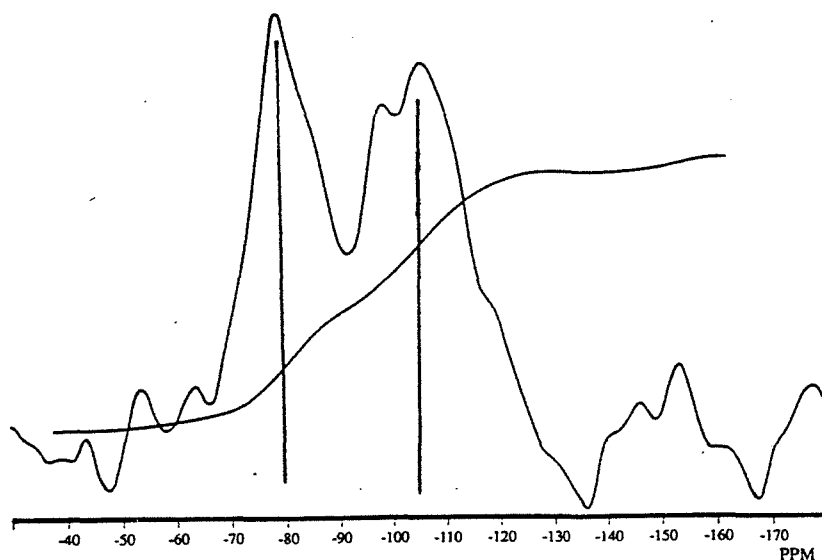


Figure 1-37: Spectre obtenu par RMN du silicium pour un échantillon de zircone dopée à 4% de silicium

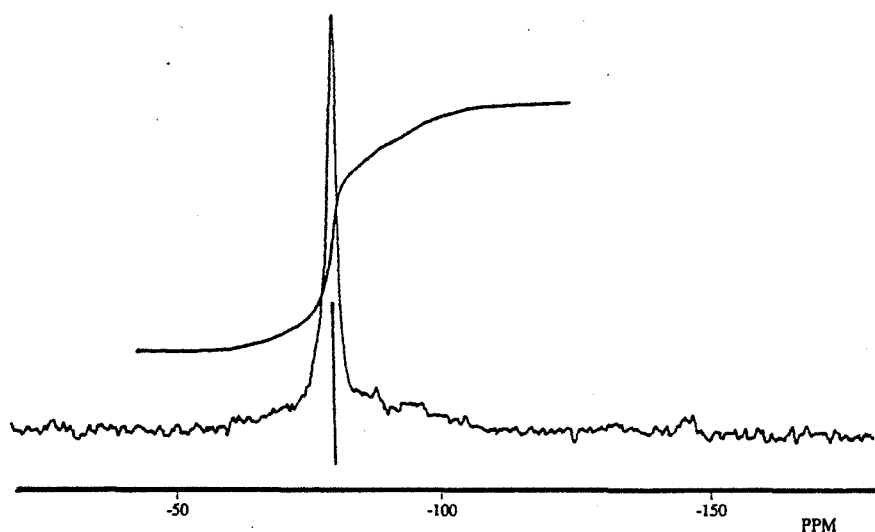


Figure 1-38: Spectre obtenu par RMN du silicium pour un échantillon de zircon

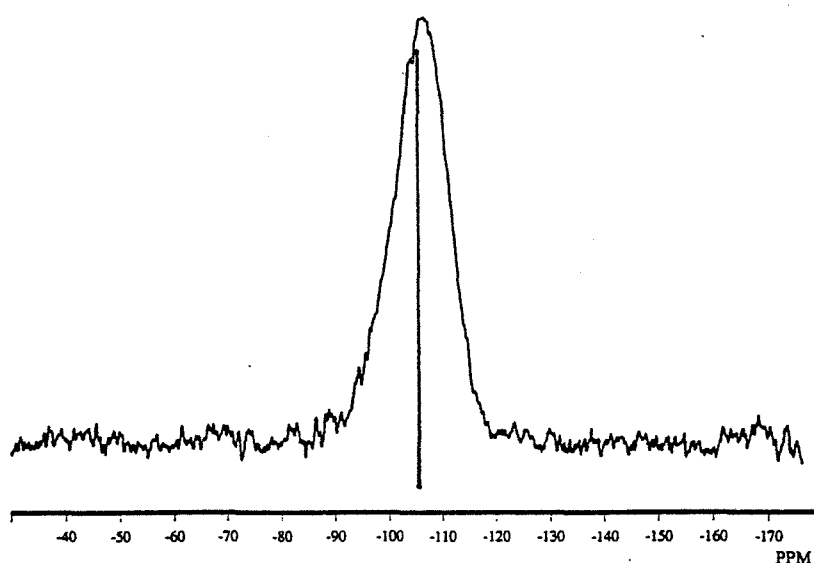


Figure 1-39 : Spectre obtenu par RMN du silicium pour un échantillon de silice obtenu après calcination du silicate de tétraéthylammonium

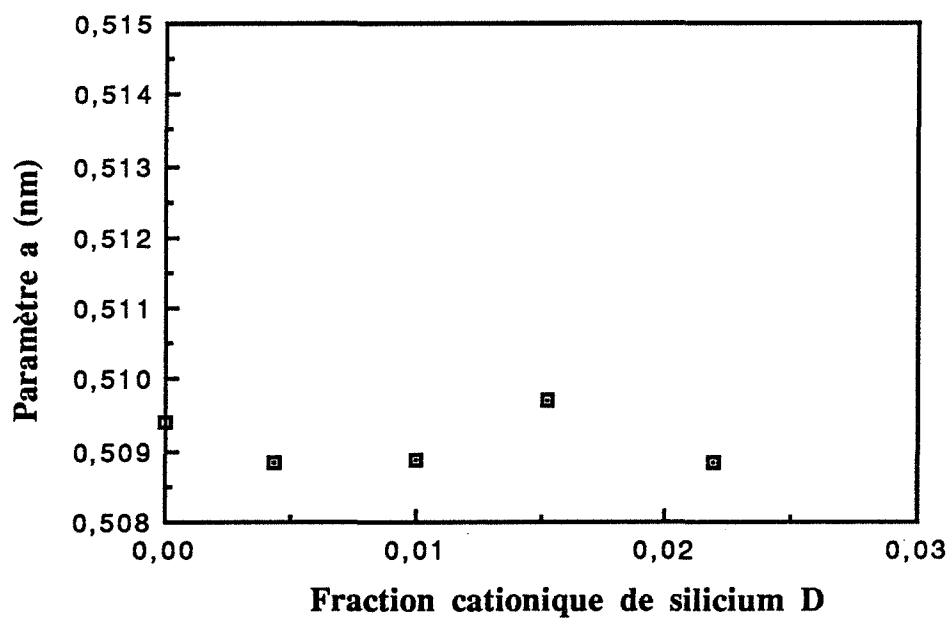


Figure 1-40 : Paramètre de maille en fonction de la fraction cationique de silicium (D)

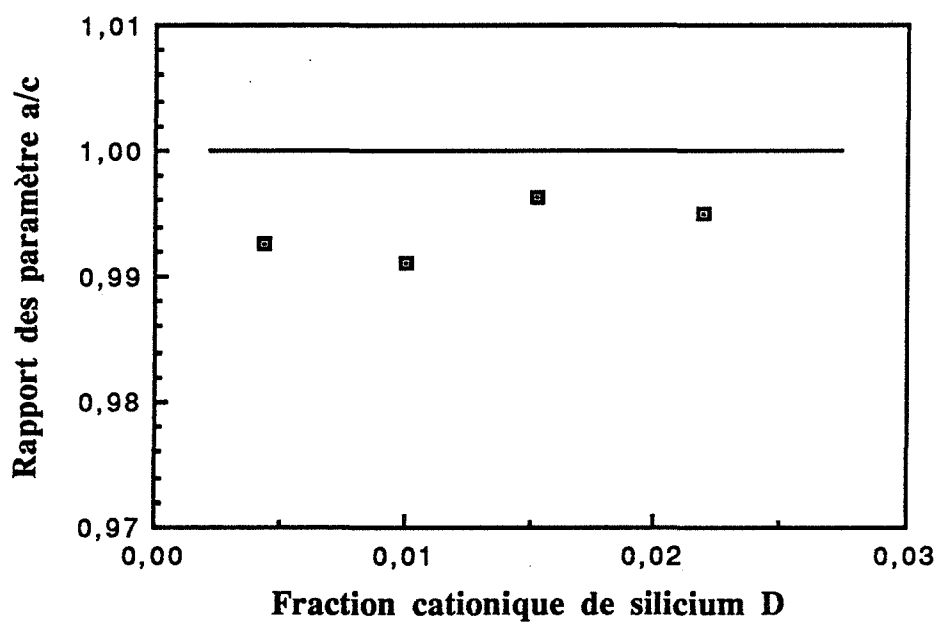


Figure 1-41 : Rapport des paramètres de maille (a/c) en fonction de la fraction cationique de silicium (D)

III.3.2.2.5. Conclusion concernant les poudres dopées au silicium

Les analyses des poudres dopées au silicium ont révélé un certain nombre de différences avec celles dopées au lanthane.

Tout d'abord, il est apparu que les proportions volumiques de silicium étaient très inférieures à celles introduites lors du dopage. Une partie du dopant est donc probablement éliminée au cours de l'étape de lavage et nous pensons qu'il n'y a pas, au moment de la précipitation, de mélange intime entre le dopant et le gel.

En second lieu, les dosages de surface ont révélé une proportion beaucoup plus importante de silicium que les dosages volumiques. Donc, après préparation, le silicium se retrouve principalement en surface.

Nous avons par ailleurs montré que dans les couches de surface, l'environnement chimique des atomes de zirconium et d'oxygène était modifié par ajout de silicium et que cet environnement se rapprochait de celui qu'on pourrait avoir dans le cas du zircon. Ceci est soit l'indice de la présence d'une phase zircon très divisée ou d'une solution solide de silicium dans la zircone.

Par RMN, nous avons pu mettre en évidence la présence de silicium sous deux environnements distincts, l'un se rapprochant de celui du silicium dans le zircon, l'autre correspondant à du silicium dans une silice amorphe qui se trouve être issue de la calcination du précurseur (silicate de tétraéthylammonium).

Enfin, une étude de conductivité a montré que l'ajout de silicium entraînait une diminution de la conductance que l'on pourrait attribuer à du silicium en position interstitielle ou à une couche (ou des "îlots") de silice en surface des cristallites.

Nous allons supposer dans la suite que l'introduction de silicium dans la zircone entraîne la formation, d'une solution solide interstitielle du silicium dans la zircone ($\text{Si}_i^{\text{oooo}}$) et d'une couche ou "d'îlots" de silice amorphe en surface des cristallites.

III.3.3. Mise en évidence et caractérisation des défauts anioniques

L'étude bibliographique a montré qu'un grand nombre de défauts anioniques pouvaient être présents en surface des cristallites des poudres de zircone. Nous allons tenter de les mettre en évidence et de montrer quelles influences le dopage par les cations peut avoir sur ceux-ci. Nous nous intéresserons également à l'influence d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée sur la population de ces défauts.

Nous disposons de deux techniques expérimentales complémentaires pour caractériser ces défauts (ces techniques expérimentales sont décrites en annexe A.2.V. et A.2.VI.). La première est la thermodésorption programmée qui nous permet d'identifier les départs de gaz ayant lieu au cours d'une calcination sous vide. La deuxième est la spectroscopie d'absorption infra-rouge pratiquée sur des produits dégazés sous vide à différentes températures. Le banc de dégazage qui permet également des traitements thermiques sous atmosphère contrôlée est décrit en annexe A.2.VI.

III.3.3.1. Etude de thermodésorption programmée

Les départs d'eau et de dioxyde de carbone correspondant respectivement aux masses 18 et 44 (se reporter à l'annexe A.2.V.) ont été suivis à l'aide de cette technique.

Nous avons ainsi pu comparer entre eux les produits non dopé, dopé à 6 % de lanthane et dopé à 6 % de silicium ((q + m), (q)/la6 et (q)/si6). La figure 1.42. représente le thermogramme obtenu pour la masse 18 pour les trois produits et la figure 1.43. celui correspondant à la masse 44.

En ce qui concerne les départs d'eau, les trois produits présentent un pic aux alentours de 180°C. Dans le cas de la poudre non dopée, ce départ d'eau est suivi par un deuxième pic vers 300°C. Les départs se poursuivent jusqu'au-delà de 700°C pour les trois poudres.

Il semblerait donc que la quantité d'eau présente dans la poudre non dopée (moléculaire et ions hydroxyles) soit plus importante que pour les poudres dopées et que le départ de cette eau s'effectue dans une plus large gamme de température.

Ceci peut s'expliquer par la différence de température de préparation utilisée pour chaque poudre. En effet, la poudre non dopée a été préparée à une température inférieure à celle des autres produits (se reporter au tableau récapitulatif des différents produits préparés).

Dans le cas du dioxyde de carbone, nous observons expérimentalement que les courbes sont très différentes pour les trois poudres. Le produit dopé au lanthane présente un départ important entre 100 et 450°C et on observe un nouveau départ au-delà de 600°C. Le produit non dopé présente un départ de dioxyde de carbone moins important que le produit dopé au lanthane. Pour le produit dopé au silicium, il n'y a pas ou peu de départ de dioxyde de carbone.

Il est difficile ici d'interpréter ces différences, de même qu'il est difficile de savoir quelle est l'origine des molécules de dioxyde de carbone détectées par le spectromètre de masse. Une étude de chromatographie ionique en phase liquide (se reporter à l'annexe A.2.XII.) nous a cependant permis de vérifier que la surface des poudres ne présentait ni acétates ni formiates et que leur décomposition n'était par conséquent pas la cause du départ de CO₂.

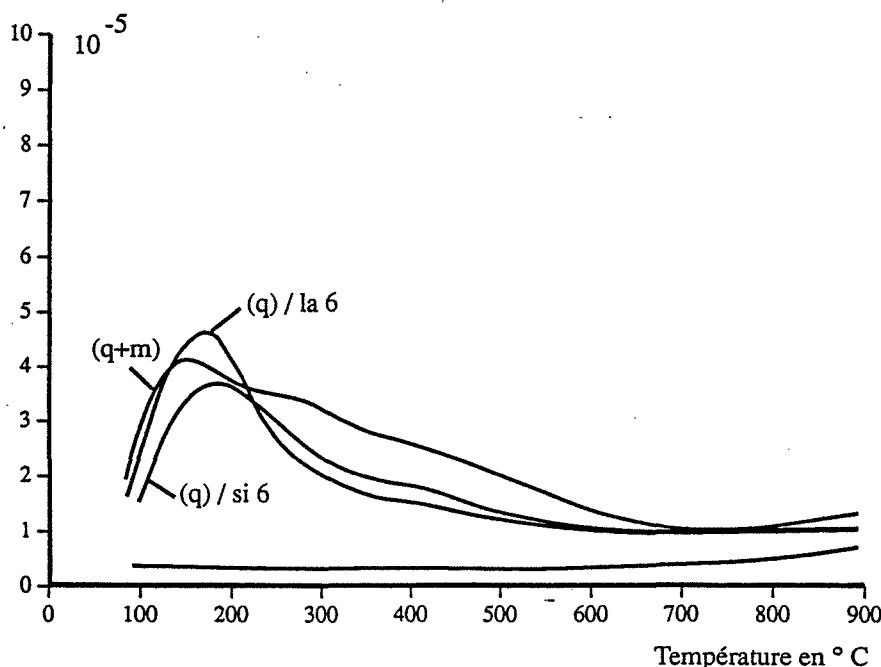


Figure 1-42 : Spectres de thermodésorption relatifs à H₂O pour différentes poudres de zircon

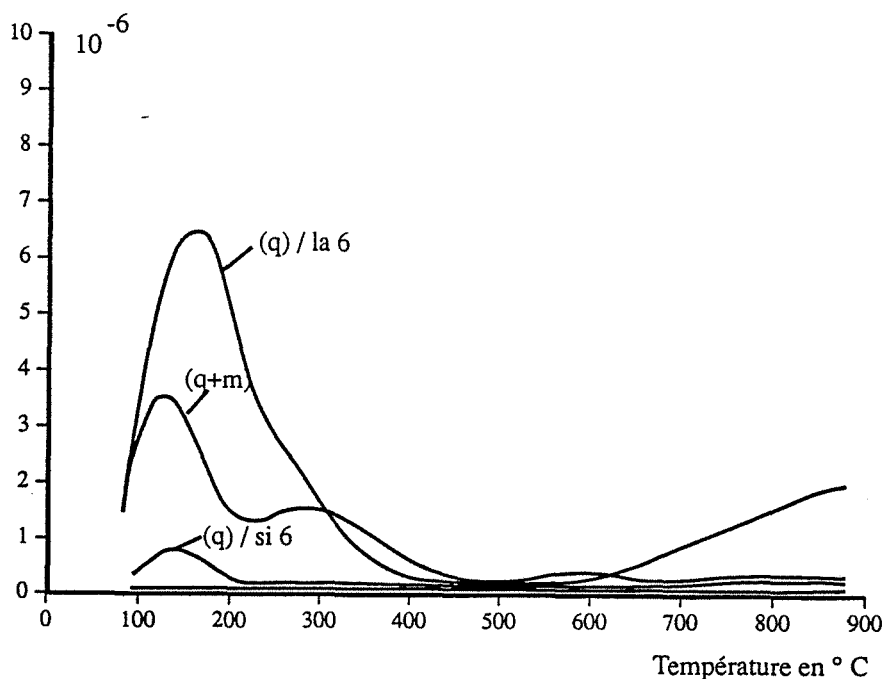


Figure 1-43 : Spectres de thermodésorption relatifs à CO₂ pour différentes poudres de zircone

III 3.3.2. Etude de spectroscopie d'absorption infra-rouge

Nous avons conduit cette étude en trois étapes. Les espèces présentes sur une zircone non dopée (q) ont tout d'abord été caractérisées après dégazage à différentes températures. Les résultats apparaissent sur la figure 1.44.

On constate que le produit dégazé sous vide à 250°C présente une large bande [3800 - 2500] cm⁻¹ que nous attribuons à la présence d'eau moléculaire en forte quantité. Nous observons également des pics dans la région [3000 - 2800] cm⁻¹ correspondant à des liaisons C - H probablement issues des précurseurs. On trouve dans la région [1700 - 1300] cm⁻¹ un ensemble de bandes correspondant aux carbonates.

Le dégazage de ces produits à plus forte température (250°C) conduit à l'apparition des bandes (OH)_I et (OH)_{II} mentionnées dans la littérature, à l'affaiblissement des bandes correspondant aux liaisons (C - H) et à la modification des bandes correspondant aux carbonates (les bandes situées à 1541 et 1370 cm⁻¹ témoignent, d'après la littérature, de la présence de carbonates monodentés).

Si le dégazage est poursuivi à 400°C puis à 600°C, il y a un affaiblissement de plus en plus important des bandes mises en évidence.

Nous avons ensuite fixé une température de dégazage de 400°C et comparé les différents produits, à savoir les poudres : (q), (q + m), (q)/la6, (q)/si6. Il faut noter ici, que les produits (q) et (q + m) sont tous les deux monophasés monocliniques après pastillage (nous reviendrons plus loin sur ce phénomène).

Les trois spectres obtenus ont été reportés sur la même figure (1.45.) et les différences observables sont les suivantes :

- les produits dopés au lanthane et au silicium présentent un pic très étroit vers 2340 cm^{-1} . Ce pic pourrait correspondre à du dioxyde de carbone occlus lors de la préparation et est à relier à la présence de microporosité. Lavalley et Coll [1.57] ont observé un phénomène analogue (des molécules de monoxyde de carbone occluses) sur des poudres de cérine de forte surface spécifique ;
- le produit dopé au lanthane présente une bande très large et très intense de carbonates ;
- le produit dopé au silicium présente quant à lui, des bandes de carbonate très peu intenses.

1.46. Nous avons étudié en détail la zone correspondant aux ions hydroxyles sur la figure

- la poudre dopée au silicium présente à (3739 cm^{-1}) une bande supplémentaire assez fine et intense entre celles correspondant aux ions hydroxyles (OH_I et OH_{II}). La position de cette bande correspond à celle d'ions hydroxyles présents à la surface de la silice [1.58]. Ceci confirme donc les observations faites par spectroscopie ESCA et par RMN qui laissaient présumer la présence de silice amorphe en surface des cristallites ;
- la poudre dopée au lanthane présente un élargissement des bandes correspondant à OH_I et OH_{II} par rapport aux produits non dopés. Ceci laisse supposer qu'il existe des interactions entre les ions hydroxyles et les ions lanthane.

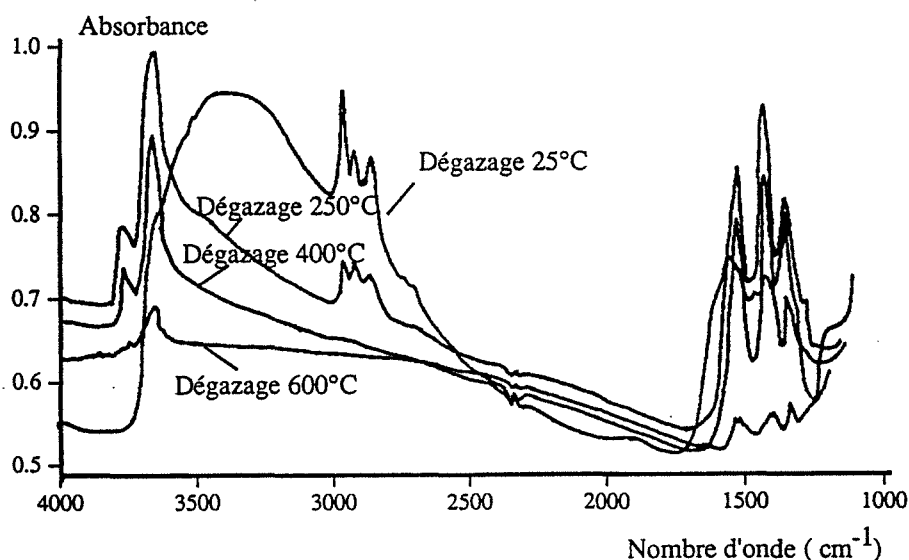


Figure 1-44 : Spectres d'absorption infrarouge d'une poudre non dopée (q) dégazée sous vide à différentes températures

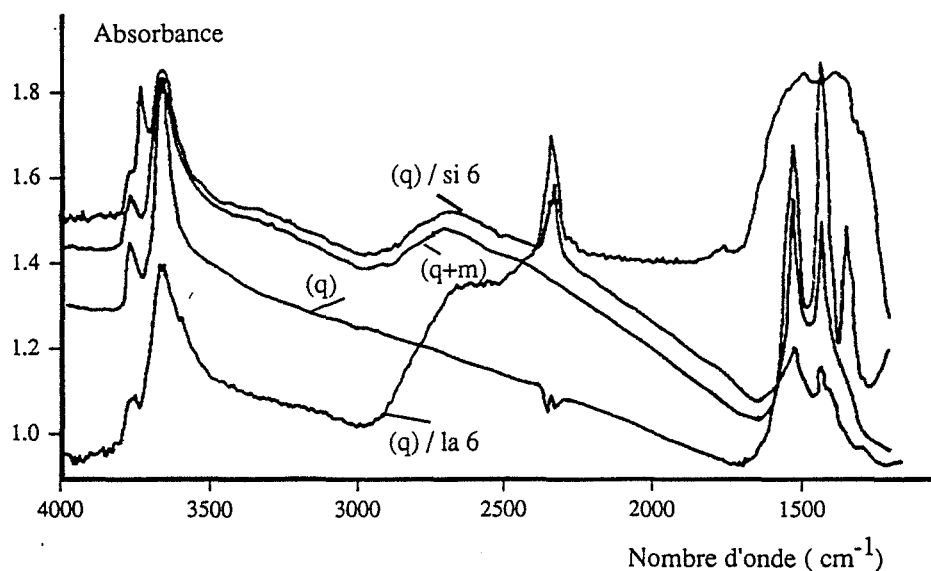


Figure 1-45 : Spectres d'absorption infrarouge de différentes poudres de zircons dégazées sous vide à 400°C

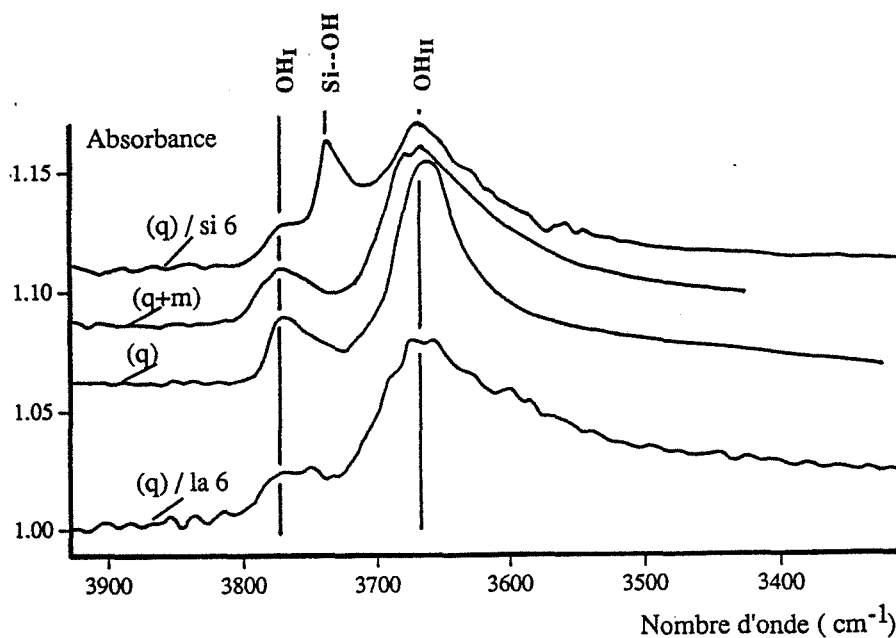


Figure 1-46 : Spectres d'absorption infrarouge de différentes poudres de zircone dégazées sous vide à 400°C, dans la zone correspondant aux ions hydroxyles

Les pics d'hydroxyles et de carbonates mis en évidence pour les différents produits ont été regroupés dans les tableaux 1.12. et 1.13.

	Bandes OH : 400°C Position (cm ⁻¹)		
	OH _I	OH _{II}	
(q)	3769	3664	
(q + m)	3770	3664	
(q)/la6	3769	3675	
(q)/si6	3767	3740	3673

Tableau 1.12. : Position des bandes OH_I et OH_{II} pour différentes zircons dopées et non dopées.

	Bandes carbonates : 400°C Position (cm ⁻¹)		
(q)	1541	1450	1370
(q + m)	1543	1452	
(q)/la6	Bande [1540 - 1350]		
(q)/si6	1543	1452	1370

Tableau 1.13. : Position des bandes correspondant aux ions carbonates pour différentes zircons non dopées et dopées.

La troisième partie de cette étude de spectroscopie d'absorption infrarouge aura pour but d'étudier l'influence d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée sur la population des défauts. Les poudres (q + m), (q)/la6 et (q)/si6 ont été étudiées et la méthodologie de l'étude est la suivante :

- dégazage des poudres sous vide à 250°C puis acquisition du spectre à 25°C sous vide ;

- traitement thermique à 400°C sous forte pression de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone (respectivement 2200 et 27000 Pa) ;
- dégazage sous vide à 250°C des produits ainsi traités puis acquisition du spectre à 25°C sous vide.

La comparaison des spectres avant et après le traitement est ainsi possible. Nous avons représenté les résultats obtenus pour les différents produits sur les figures 1.47., 1.48. et 1.49. respectivement pour les poudres (q + m), (q)/la6 et (q)/si6.

Il apparaît que, dans le cas des produits non dopé et dopé au silicium, la calcination fait disparaître les bandes correspondant aux liaisons C - H. Dans ces deux mêmes cas, on constate un affaiblissement sensible des bandes carbonates. Pour tous les produits, on n'observe pas de modification notable des pics correspondant aux OH.

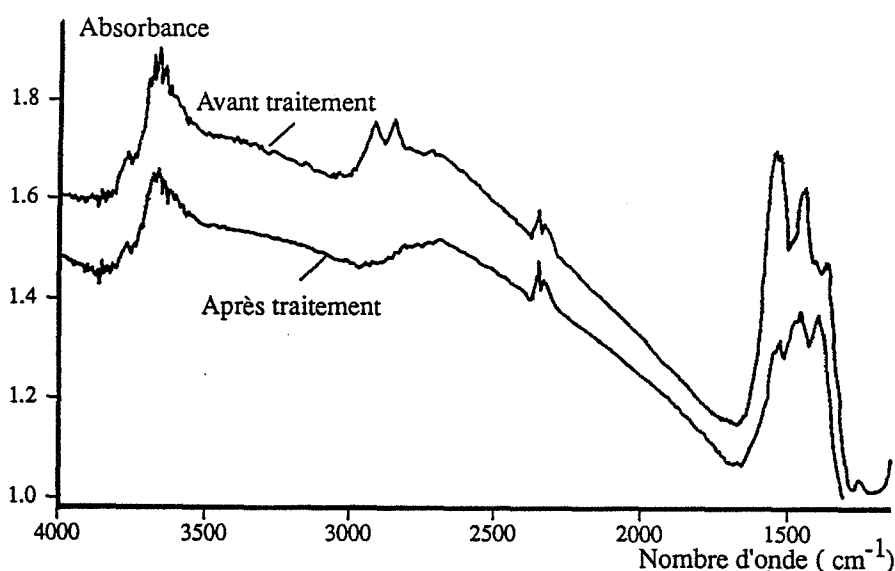


Figure 1-47 : Spectres d'absorption infrarouge après dégazage à 250°C d'une zircone non dopée, avant et après un traitement thermique

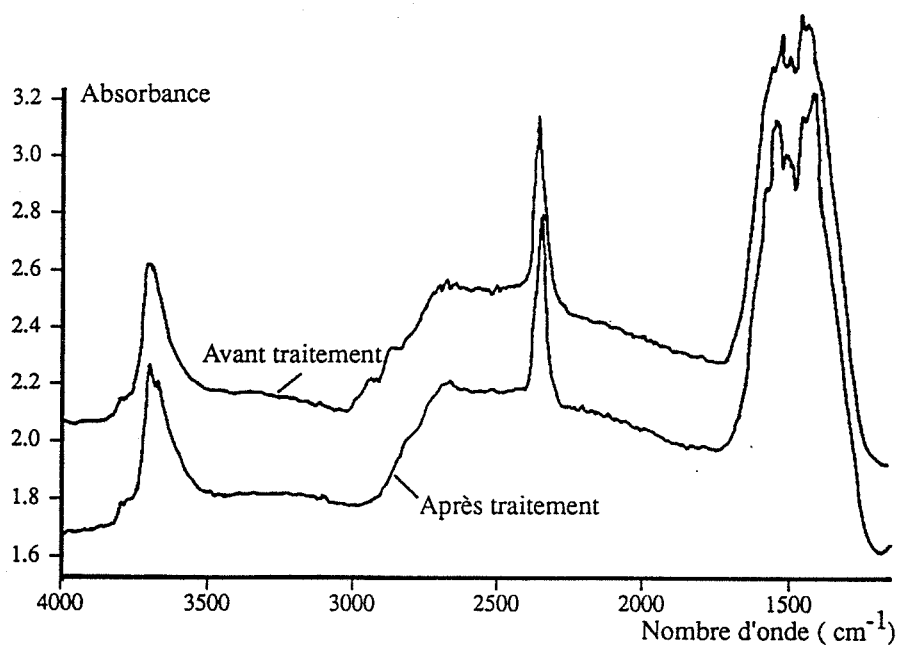


Figure 1-48 : Spectres d'absorption infrarouge après dégazage à 250°C d'une zircone dopée au lanthane, avant et après un traitement thermique

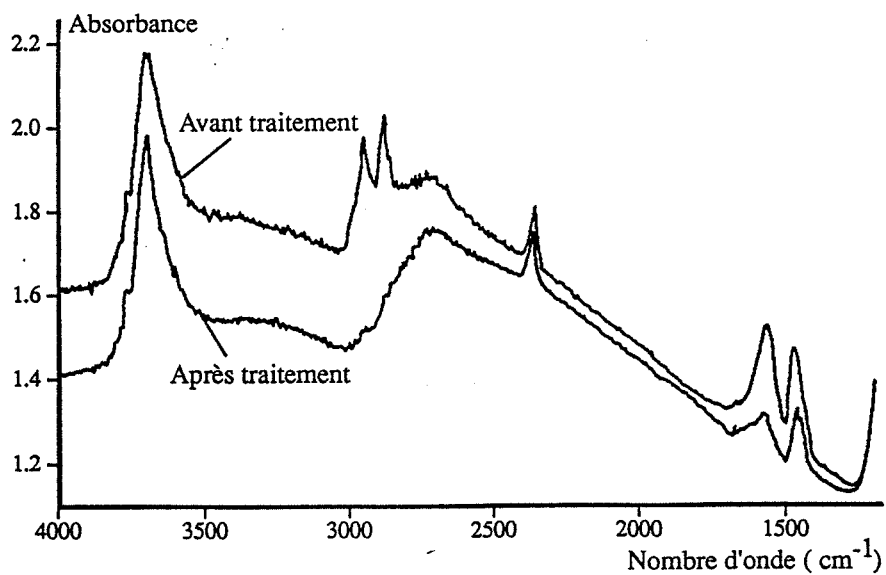


Figure 1-49 : Spectres d'absorption infrarouge après dégazage à 250°C d'une zircone dopée au silicium avant et après un traitement thermique

III.3.3.3. Conclusion concernant les défauts anioniques

La thermodésorption a permis de révéler, pour tous les produits, des départs d'eau et des départs de dioxyde de carbone. Nous avons pu montrer que les départs d'eau correspondaient à l'élimination de l'eau moléculaire et à la déshydratation de la surface. Les départs de dioxyde de carbone peuvent quant à eux, être interprétés par la décarbonatation de la surface. Les carbonates sont probablement essentiellement des carbonates monodentés provenant de la décomposition des précurseurs et des interactions avec le dioxyde de carbone de l'air.

Dans le cas des zircons dopés, nous avons observé la modification des bandes OH. Pour le produit dopé au silicium, il s'agit d'un pic supplémentaire pouvant être attribué à des liaisons OH d'hydroxyles présents à la surface de la silice. Dans le cas des produits dopés au lanthane, on peut attribuer l'élargissement des pics à des interactions privilégiées entre le dopant et les ions hydroxyles. Nous choisirons de représenter les défauts par des associations de défauts élémentaires ((La, OH) par exemple).

De plus, nous avons remarqué que les carbonates étaient beaucoup plus abondants sur les poudres dopées au lanthane que sur celles non dopées. Les carbonates sont en quantité encore plus faible sur les produits dopés au silicium.

Enfin, la comparaison entre produits traités sous atmosphère contrôlée et produits non traités a montré que le traitement ne modifiait pas de manière significative la nature et la population des défauts.

IV. Conclusion du chapitre

Au cours du premier chapitre, nous avons décrit la préparation de diverses zircons présentant des caractéristiques variées. Les produits obtenus présentent tous une surface spécifique importante ($> 70 \text{ m}^2/\text{g}$).

La confrontation des résultats obtenus par différentes techniques expérimentales (Microscopie Electronique en Transmission, Diffractométrie des Rayons X et Porosimétrie) a permis de montrer que ces poudres sont constituées de cristallites sphériques non poreux, de taille comprise entre 10,0 et 13,0 nm. Les cristallites sont regroupés et forment des agglomérats de tailles très diverses.

Dans le cas de poudres non dopées, nous obtenons des produits biphasés constitués des phases monoclinique et quadratique. L'existence de la phase quadratique peut être justifiée par la faible taille des cristallites et par l'existence de contraintes au sein des agglomérats (se reporter à l'annexe A.1.).

Les poudres dopées sont monophasées quadratiques. Si les cations introduits sont des ions lanthane, on obtient une solution solide de substitution à répartition homogène dans chaque cristallite. Si on introduit des ions silicium, les poudres obtenues sont plus complexes. Il semblerait qu'elles soient composées en surface d'une couche de silice très divisée et d'une solution solide d'insertion du silicium dans la zirconne.

Concernant les défauts anioniques, nous avons mis en évidence la présence d'ions hydroxyles pour tous les produits. Nous avons également montré que les carbonates superficiels étaient présents en plus forte quantité dans les produits dopés au lanthane que dans les produits non dopés et en plus faible quantité sur les produits dopés au silicium. Ceci est en accord avec le fait que les zircons dopés au silicium présentent une surface très différente de celle des autres poudres que nous avons préparées.

Bibliographie

- [1.1] P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustelle
Appl. Catal., 34, (1987), 225
Appl. Catal., 34, (1987), 239
- [1.2] P. Burtin
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [1.3] M. Dauzat, M. Pijolat, M. Soustelle
Journal de Chimie Physique 85, 9, (1988), 865
- [1.4] J.L. Hébrard
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [1.5] G.N. Sauvion, J. Caillod
Rhône-Poulenc, Spécialités Chimiques, Brevet n° 85 177 64, 2 décembre 1985
- [1.6] M. Valigi, A. Cimino, D. Gazzoli and G. Minelli
Proceedings of the 11th International Symposium, Princeton University, U.S.A., Part I, (1988), 698
- [1.7] N.M. Ghonheim, S. Hanafi, S. Abo El Eneim
J. of Mat. Science, 22, (1987), 791
- [1.8] Y. Murase, E. Kato
J. of Am. Ceram. Soc., 66, 3, (1983), 196
- [1.9] T. Itoh
J. of Mat. Science Letters, 5, (1986), 107
- [1.10] N.I. Osendi, J.S. Noya, C.J. Serna, J. Soria
J. of Am. Ceram. Soc., 68, (1985), 135
- [1.11] K. Tanabe
Mat. Chem. and Physics, 23, (1985), 347
- [1.12] P. Orlans
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [1.13] G. Schuter, G. Braun, K. Henkel, G. Querner
J. of Thermal Analysis, 33, (1988), 471
- [1.14] P.A. Evans, R. Stevens, J.G.P. Binner
Br. Ceram. Trans., 83, (1984), 39
- [1.15] T. Itoh
J. of Mat. Science Letters, 4, (1985), 1029
- [1.16] M.A. Vicarini, G.A. Nicolaon, S.J. Teichner
Bulletin de la Société Chimique de France, 5, (1970), 1651
- [1.17] R.C. Garvie
J. of Phys. Chemistry, 69, 4, (1965), 1239

- [1.18] C.O. Arean, M.A. Villa Garcia, J.M.F. Colinas
Mat. Chem. and Physics, 13, (1985), 163
- [1.19] N.A.V. Garcia, N.C.T. Fernandez, C.O. Arean
Thermochimica Acta, 126, (1988), 33
- [1.20] C.O. Arean, N.A.V. Garcia
Mat. Chem. and Physics, 8, (1983), 435
- [1.21] F. Gruy
Thèse, Saint-Etienne, 1991
- [1.22] M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer
J. Am. Ceram. Soc., 73, 6, (1990), 1504
- [1.23] A. Lecloux
"Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux", Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, Fascicule 4, (1971)
- [1.24] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halenda
J. Am. Ceram. Soc., 73, (1951), 373
- [1.25] H.J. Frost, R.J. Raj
J. Am. Ceram. Soc., 65, 2, (1982), C19
- [1.26] J.L. Finney
Proc. Roy. Soc. Lond., A319, (1970), 479
- [1.27.] B.C. Lippens, J.H. De Boer
J. Catalysis, 4, (1965), 319
- [1.28] Kröger
The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland Publishing Company
Amsterdam, (1964)
- [1.29] R. Ruh, H.J. Garrett
J. Am. Ceram. Soc., 50, (1967), 257
- [1.30] P. Kofstad
P. 152 à 158 in "Non stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides", Wiley Interscience, New-York, (1972)
- [1.31] J. Livage, C. Mazières
C.R. Acad. Sci., Paris, t 260 6r8 (10/05/1965) 5047
- [1.32] I.K. Naïk, T.Y. Tien
J. Phys. Chem. solids, (1978), 311
- [1.33] J. Stöcker
Thèse, Paris, 1960
- [1.34] J.M. Marder, T.E. Mitchell, A.H. Heuer
Acta Metall., 31, (1983), 387

- [1.35] J. Hangan, T.E. Mitchell, A.H. Heuer
P. 107 - 108 in "Advances in Ceramics", vol. 12,, Science and technologie of zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer, The American Ceramic Society, Colombus, OH, (1984)
- [1.36] R.H.J. Hannink, M.V. Swain
J. Aust. Ceram. Soc., 18, (1982), 53
- [1.37] H.J. Rossel, R.H.J. Hannink
P. 139 - 151 dans [1.35]
- [1.38] A.H. Heuer, M. Rühle
P. 1 - 13 dans [1.35]
- [1.39] B. Bastide, P. Odier, J.P. Coutures
J. Am. Ceram. Soc., 71, 6, (1988), 449
- [1.40] D.L. Porter, A.H. Heuer
J. Am. Ceram. Soc., 62, 5, (1979), 298
- [1.41] R.H.J. Hannink, K.A. Johnson, R.T. Pascal, R.C. Garvie
P. 116 - 136 in "Advances in Ceramics", vol. 3, A.H. Heuer, L.W. Hobbs, The American Ceramic Society Colombus, OH, (1981)
- [1.42] R.H.J. Hannink
J. Mat. Science, 13, 1, (1978), 2487
- [1.43] N.E. Tretyakov, D.V. Dodznyakov, O.M. Ornkaya, V.N. Filimonov
Zh. Fiz. Khim., 44, (1970), 1077
- [1.44] E.L. Fuller, H.F. et J.R. Holmes, R.B. Gammage
J. Colloid. Sci., 33, (1970), 623
- [1.45] P.A. Agron, E.L. Fuller, Jr and H.F. Holmes
J. Colloid and Interf. Science, 52, 3, (1975), 553
- [1.46] J.B. Peri, R.B. Hannon
J. Phys. Chem., 64, (1960), 1526
- [1.47] J.B. Peri
J. Phys. Chem., 69, (1965), 211
- [1.48] J.D.Mc. Culloch, K.N. Trueblood
Acta Cryst., 12, (1959), 507
- [1.49] J.C. Lavalley, M. Bensitel, J.P. Gallas, J. Lamotte, G. Busca, V. Lorenzelli
J. of Molecular Structure, 175, (1988), 453
- [1.50] C. Morterra, L. Orio
Mat. Chem. and Physics, 24, (1990), 247
- [1.51] J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruya, K. Domen, T. Onishi
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 84, (1988), 511

- [1.52] M. Bensitel, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Mabilon
Mat. Chem. and Physics, 17, (1987), 249
- [1.53] J.F. Baumard, P. Abélard
P. 555 in "Advances in Ceramics, vol. 12, Science and Technologie of Zirconia II,
N. Claussen, M. Rühle, D.H. Heuer, The American Ceramic Society, Colombus,
OH, (1984)
- [1.54] V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender
Solid Stats Ionics, 5, (1981), 539
- [1.55] C.R.A. Catlow
J. Phys., 7, (1980), C6
- [1.56] Vegard
Phil. Mag., 1, (1926), 1151, cité dans [A2.2]
- [1.57] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J.C. Lavalley,
J. El. Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G.N. Sauvion, O. Touret
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, (1991), 1
- [1.58] M.L. Hair
P. 80 in "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker INC,
New-York, (1967).

CHAPITRE 2

Evolution texturale et structurale des poudres de zirconium au cours d'une calcination

- Cas des produits non dopés -

I. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à l'étude qualitative du phénomène de préfrittage auquel est associée l'évolution de plusieurs grandeurs expérimentales. Cela nous conduira à proposer une modélisation de l'évolution texturale qui permet de calculer la vitesse expérimentale et de la relier à la vitesse de transport de matière.

Le terme de préfrittage recouvre ici une acception différente de celle du frittage conventionnel : nous avons choisi de distinguer ces deux phénomènes d'un point de vue textural. Le préfrittage désigne la diminution de la surface spécifique d'une poudre. Cela suppose que la poudre étudiée ait une forte surface spécifique. Si la poudre est constituée de cristallites (domaines cohérents de diffraction des rayons X), le préfrittage est associé au fort grossissement de ces cristallites. Le terme de frittage concerne, quant à lui, la consolidation d'une poudre de façon à obtenir un matériau présentant une bonne tenue mécanique. Ce phénomène est à l'origine d'une diminution de la porosité. Le grossissement des cristaux est, dans ce cas, beaucoup moins important. Nous n'envisageons pas de distinguer ces phénomènes d'un point de vue physico-chimique.

Ce chapitre fait l'objet de trois parties. Dans un premier temps, nous décrivons le préfrittage et les phénomènes qui lui sont associés. Cela nous amènera à isoler deux contributions à la chute de surface spécifique. Dans un deuxième temps, nous aborderons le problème de l'influence des modes de chauffage sur l'évolution structurale des poudres biphasées. Cette étude montrera que certaines grandeurs (comme par exemple la taille des cristallites d'une phase ou la proportion de cette phase) peuvent prendre des valeurs différentes selon qu'elles sont mesurées au cours d'un traitement thermique ou après refroidissement à température ambiante. Nous terminerons le chapitre par une modélisation de l'évolution dimensionnelle des poudres permettant de relier les vitesses expérimentales de préfrittage aux vitesses de transport de matière.

II. Phénomènes mis en jeu au cours du préfrittage

II.1. Introduction

La chute de surface spécifique d'une poudre cristallisée peut généralement être associée à la croissance des grains (cristallites) constituant cette poudre. Les cristallites de la phase quadratique n'existant que grâce à leur faible taille (un cristallite quadratique n'est stable que si son diamètre n'excède pas une valeur critique ϕ_c), la croissance va pouvoir entraîner leur transformation en cristallite monoclinique. Il est donc probable qu'on puisse associer une diminution de la proportion de phase quadratique au phénomène de préfrittage.

Nous allons mettre en évidence les évolutions de la surface spécifique, de la taille des cristallites et de la proportion de phase d'une poudre calcinée à différentes températures. Deux produits non dopés seront comparés : la poudre quadratique référencée (q) et la poudre biphasée

quadratique et monoclinique référencée (q + m). A partir des résultats, nous tenterons de corréler les évolutions des trois grandeurs.

II.2. Procédure expérimentale

Les échantillons sont calcinés durant deux heures sous air libre dans le four à mouffle décrit en annexe A.2.I. La sole du four est mobile et permet donc d'introduire et d'extraire les échantillons du four préalablement chauffé à la température choisie.

Les échantillons sont caractérisés après retour à la température ambiante par mesure de la surface spécifique grâce à la méthode BET (A.2.III.), par mesure de la taille moyenne des cristallites (A.2.II.) et par mesure de la proportion de phase quadratique (A.2.II.).

II.3. Mise en évidence de la chute de surface spécifique et des phénomènes associés

II.3.1. Evolution de la surface spécifique

Nous avons représenté sur la figure 2.1., les valeurs de la surface spécifique BET obtenues après calcination de 2 h et retour à la température ambiante, en fonction des températures de calcination pour les deux produits étudiés.

Nous constatons que jusqu'à 500°C, la chute de surface spécifique des deux produits est très faible. Au-delà de cette température, l'évolution des surfaces devient significative mais la chute est plus accentuée pour le produit biphasé entre 500°C et 800°C. De 800 à 1000°C, la surface spécifique de la poudre biphasée n'évolue pratiquement plus. Bien qu'on ne dispose que de peu de points pour la zircone quadratique, il semblerait que les deux courbes se rejoignent pour une température de calcination de l'ordre de 1000°C.

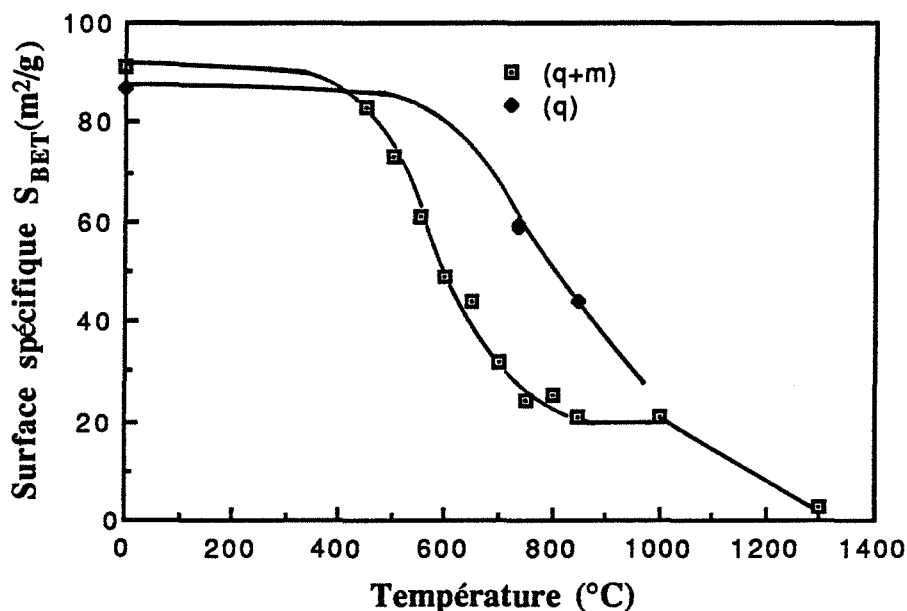


Figure 2-1 : Surface spécifique en fonction de la température de calcination pour un produit non dopé monophasé (q) et un produit non dopé biphasé (q+m)

II.3.2. Evolution des spectres de diffraction des rayons X

II.3.2.1. Commentaires sur l'évolution des spectres

Différents clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés sur les produits calcinés selon la méthode décrite en II.2. Nous avons reporté sur la figure 2.2. les spectres obtenus après calcination de la zircone (q + m) aux différentes températures.

La raie principale correspondant à la phase quadratique (111) se situe à l'angle $2\theta = 30,3^\circ$ et est repérée par un cercle plein. Les raies correspondant à la phase monoclinique ($11\bar{1}$ et 111) se situent respectivement aux angles $2\theta = 28,4$ et $2\theta = 31,6^\circ$ et sont repérées par un cercle vide.

Nous constatons que la calcination entraîne une diminution de l'intensité des raies correspondant à la phase quadratique par rapport à celles correspondant à la phase monoclinique. Ces dernières s'affinent quand la température de calcination augmente. Nous allons quantifier ces phénomènes en utilisant la méthode des élargissements des raies de diffraction pour évaluer la taille moyenne des cristallites et la méthode d'Adam et Cox pour le dosage des phases (se reporter à l'annexe A.2.II.)

II.3.2.2. Evolution de la proportion de la phase quadratique

La figure 2.3. représente les évolutions de la proportion de phase quadratique des deux poudres monophasées et biphasées. Nous constatons, conformément aux résultats observés qualitativement sur les spectres, que la calcination du produit biphasé entraîne une forte diminution de la proportion de phase quadratique à partir de 500°C . A 1000°C , cette proportion est très faible, c'est-à-dire que la poudre est alors quasiment monophasée monoclinique.

Le cas de la poudre initialement monophasée quadratique est peu différent. En effet, bien que la proportion initiale de la phase quadratique soit importante (100 %), la diminution de cette proportion devient très importante après des calcinations à 800°C .

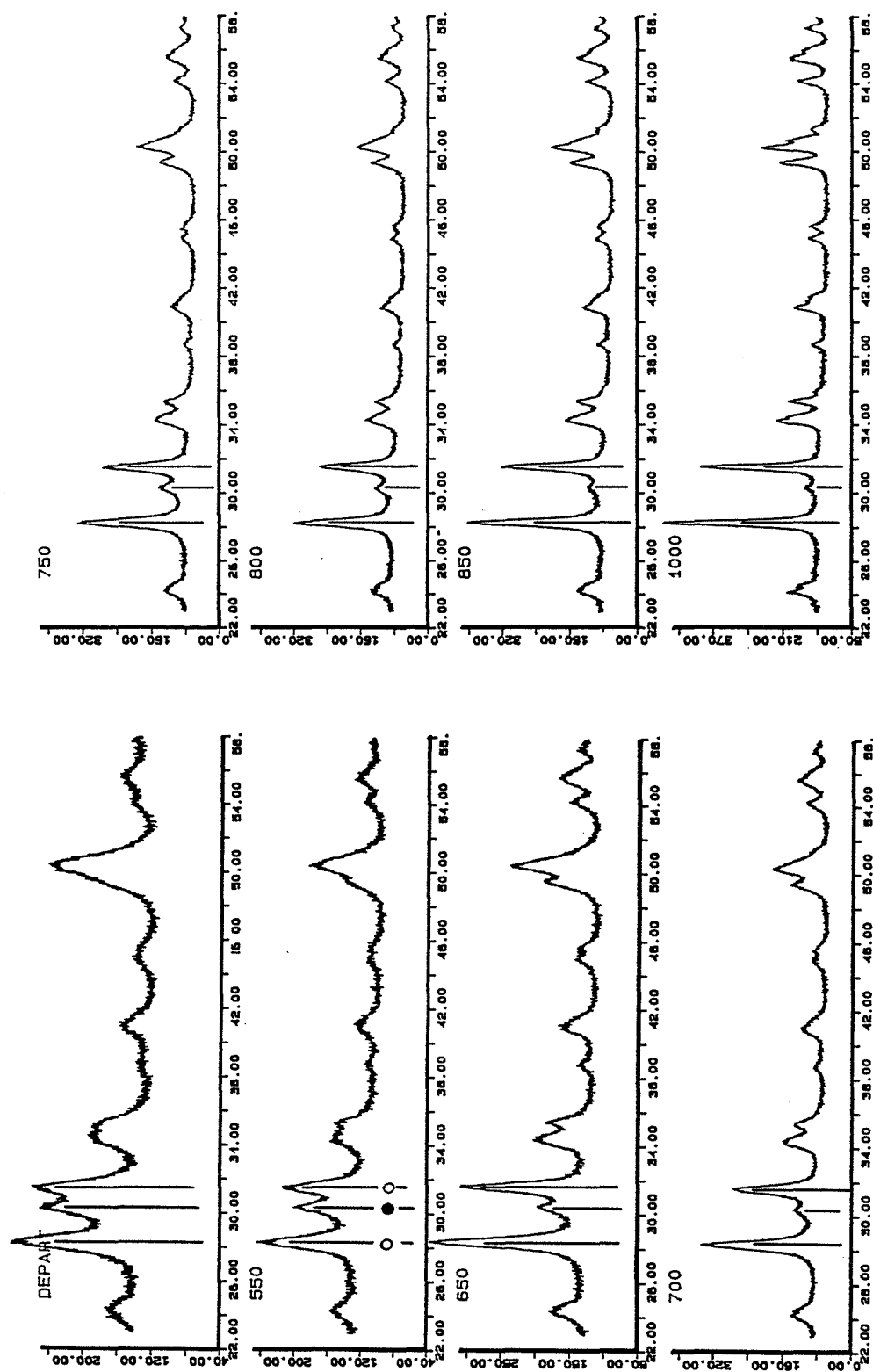


Figure 2.2. : Evolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la température de calcination.

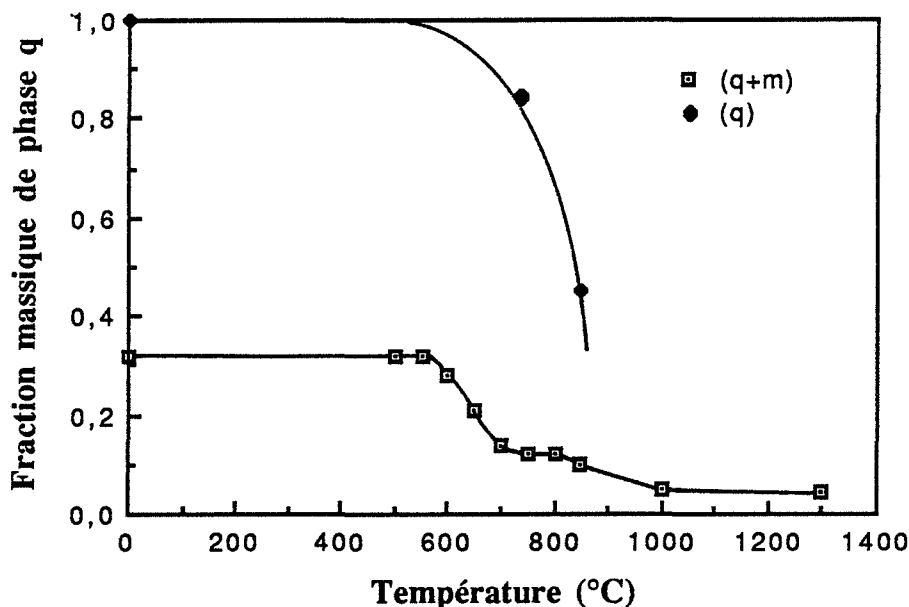


Figure 2-3 :Proportion de phase quadratique en fonction de la température de calcination pour un produit non dopé monophasé (q) et un produit non dopé biphasé (q+m)

II.3.2.3. Evolution de la taille des cristallites

Nous avons reporté sur la figure 2.4., l'évolution de la taille moyenne des cristallites quadratiques (111) en fonction de la température de calcination pour le produit initialement monophasé (q). On constate qu'il y a un fort grossissement de ces cristallites que l'on peut immédiatement corrélérer à la chute de surface spécifique. Nous n'avons pas représenté les points correspondant à la phase monoclinique car l'échantillon calciné à 750°C ne présente pas suffisamment de cette phase pour qu'on puisse évaluer sa taille. Le diamètre moyen des cristallites de la phase monoclinique obtenu pour l'échantillon calciné à 850°C est identique à celui obtenu pour la phase quadratique.

Dans le cas de la poudre biphasée (Figure 2.5.), nous avons représenté l'évolution de la taille moyenne des cristallites monocliniques dans deux directions (111 et $11\bar{1}$) et celle de la taille moyenne des cristallites quadratiques (111).

On peut constater qu'il y a une augmentation importante à partir de 600°C de la taille des cristallites monocliniques. Les dimensions sont similaires pour les deux directions (111) et ($11\bar{1}$). Cette évolution peut être corrélée à la chute de surface spécifique BET.

La phase quadratique disparaissant, il nous est difficile d'évaluer sa taille mais les quelques mesures que nous avons pu réaliser semblent indiquer que celle-ci évolue faiblement. Nous reviendrons plus loin sur ce phénomène.

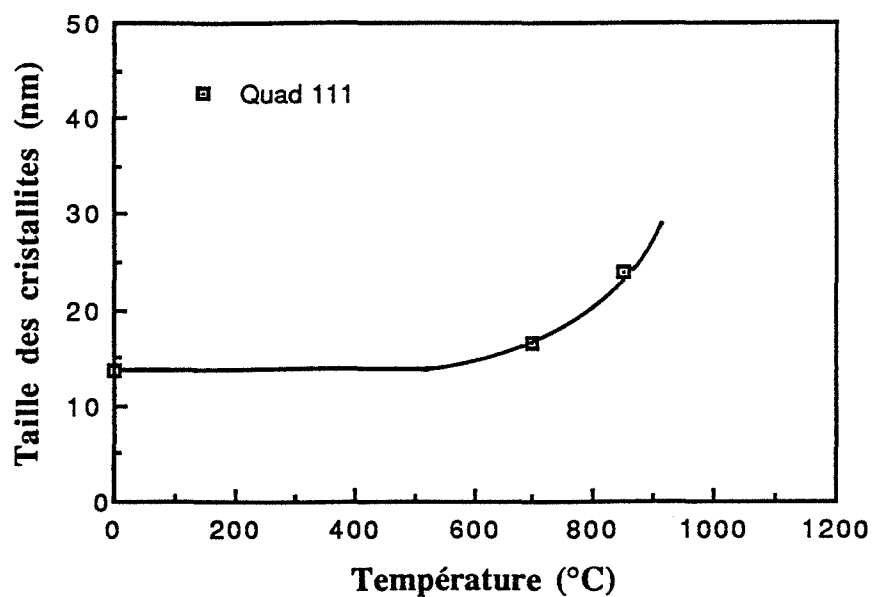


Figure 2-4 : Taille des cristallites de la phase quadratique en fonction de la température de calcination pour le produit non dopé monophasé

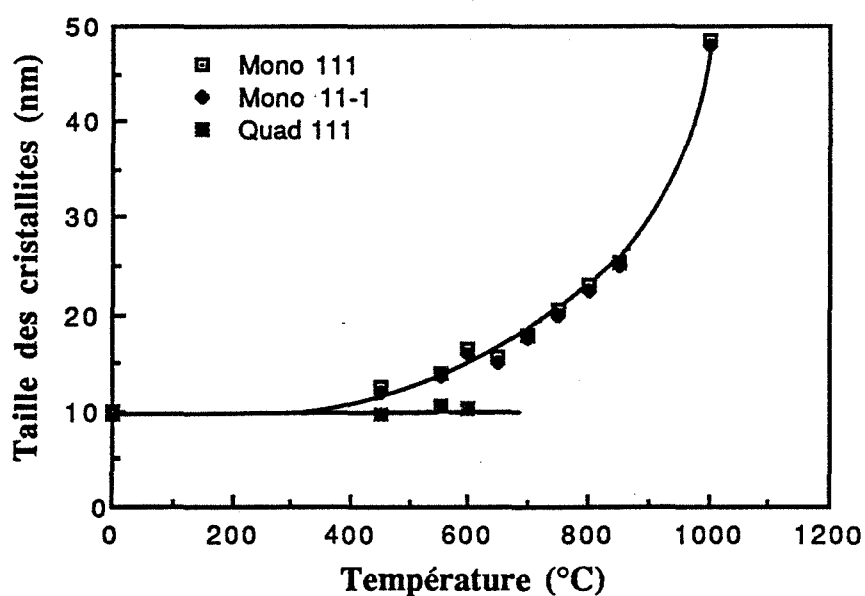


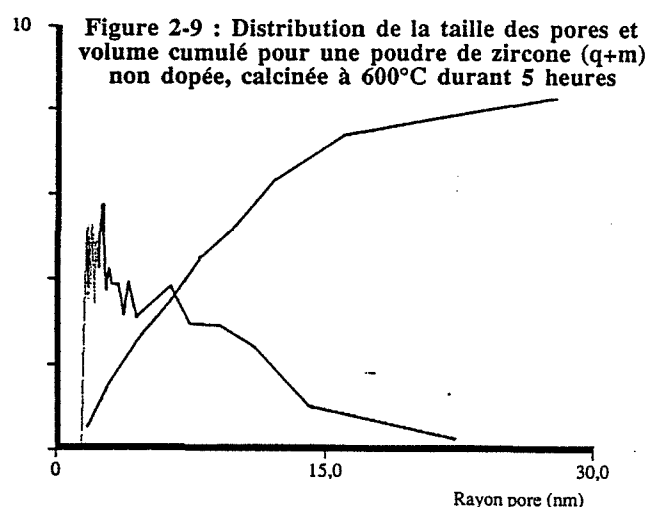
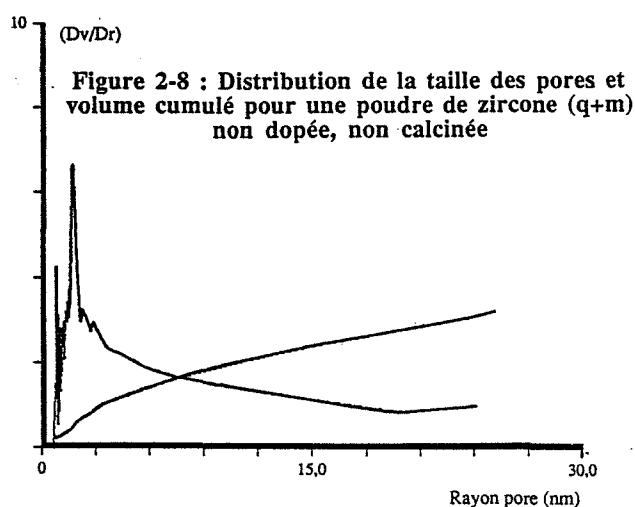
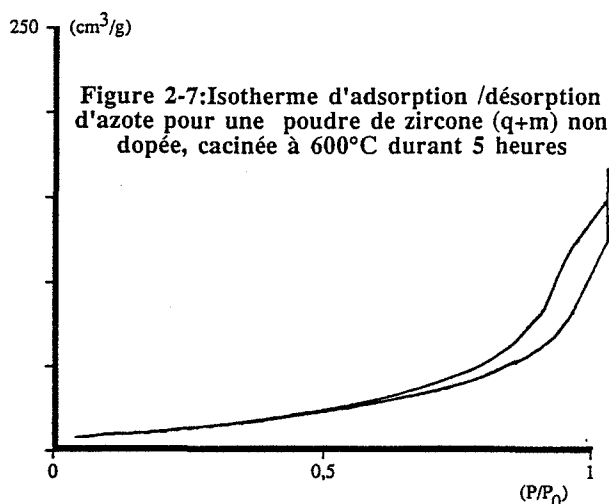
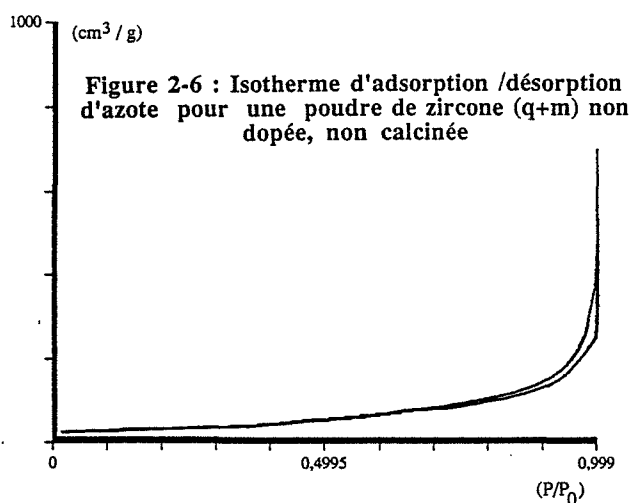
Figure 2-5 : Tailles des cristallites monocliniques et quadratiques en fonction de la température de calcination pour le produit non dopé biphasé

II.3.3. Evolution de la porosité

La porosimétrie par adsorption d'azote permet de caractériser la répartition poreuse au sein des poudres. Nous avons choisi de comparer une poudre non calcinée biphasée (q + m) à une poudre identique calcinée à 600°C durant 5 h.

Sont reportés sur les figures 2.6. et 2.7. les cycles isothermes d'adsorption/désorption d'azote correspondant à ces deux poudres. Les isothermes sont du type II dans la classification BDDT [2.1]. Nous avons déduit de ces isothermes les répartitions poreuses (se reporter à l'annexe A.2.III.) que nous avons reportées sur les figures 2.8. et 2.9.

On constate que la calcination entraîne principalement une réduction de la porosité à 1,8 nm correspondant aux interstices entre cristallites. Cela est en accord avec le grossissement des cristallites mis en évidence grâce au II.3.2.3.



II.3.4.. Analyse par la microscopie électronique en transmission conventionnelle.

Nous avons suivi le préfrittage par une série de micrographies réalisées par microscopie électronique en transmission conventionnelle haute résolution pour la poudre de départ et les échantillons calcinés. Les clichés 2.10. et 2.11. ont été réalisés sur la poudre monophasée (q) non calcinée et calcinée à 850°C durant 2 heures. Les clichés 2.12. à 2.14. ont été effectués sur la poudre biphasée respectivement non calcinée, calcinée à 700°C durant deux heures et calcinée à 1000°C durant deux heures.

La comparaison des clichés 2.10. et 2.11. d'une part et celle des clichés 2.12. à 2.14. d'autre part, révèlent l'augmentation de la taille des cristallites au cours d'une calcination.

Il faut noter un étalement relativement large de la répartition granulométrique pour la poudre monophasée (3,0 à 25,0 nm, figure 2.10. et 10,0 à 40,0 nm, figure 2.11.). Ces résultats sont en accord avec les évaluations faites par mesure d'élargissement de raies de diffraction des rayons X.

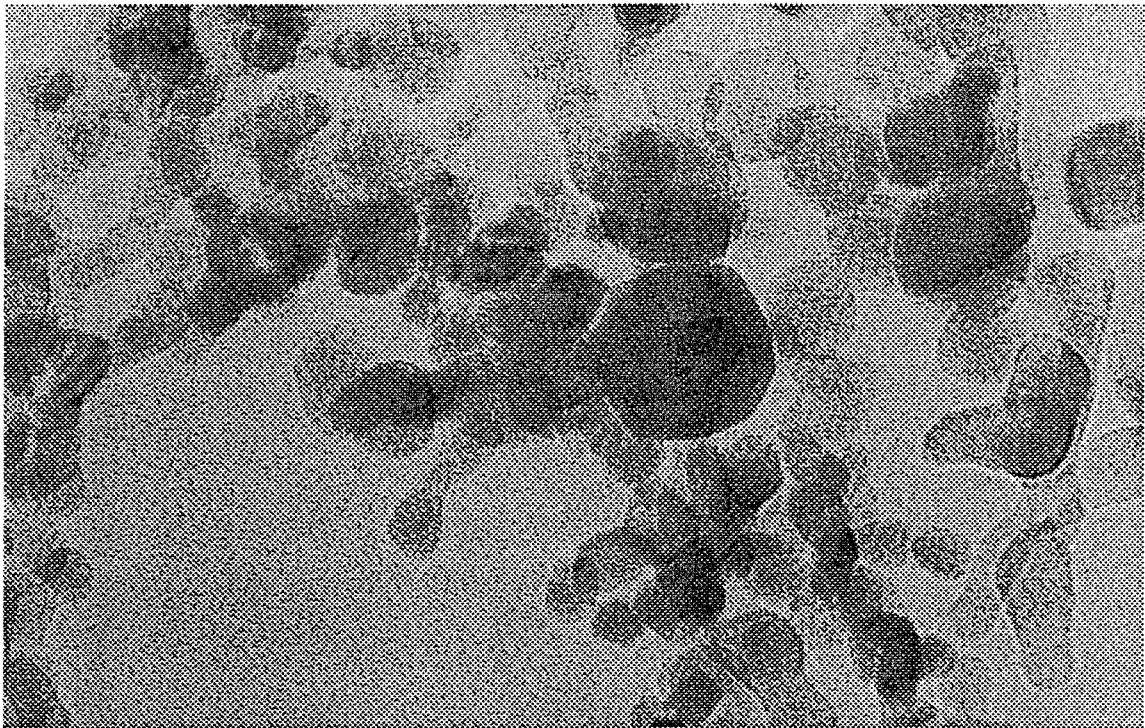
Le produit biphasée (q + m) présente un étalement moins important de la répartition granulométrique. Les mesures réalisées sur les clichés 2.12. à 2.14. sont également en bon accord avec les évaluations issues de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X.

Nous remarquons que dans tous les cas, les cristallites ont une forme qui peut être considérée comme sphérique.

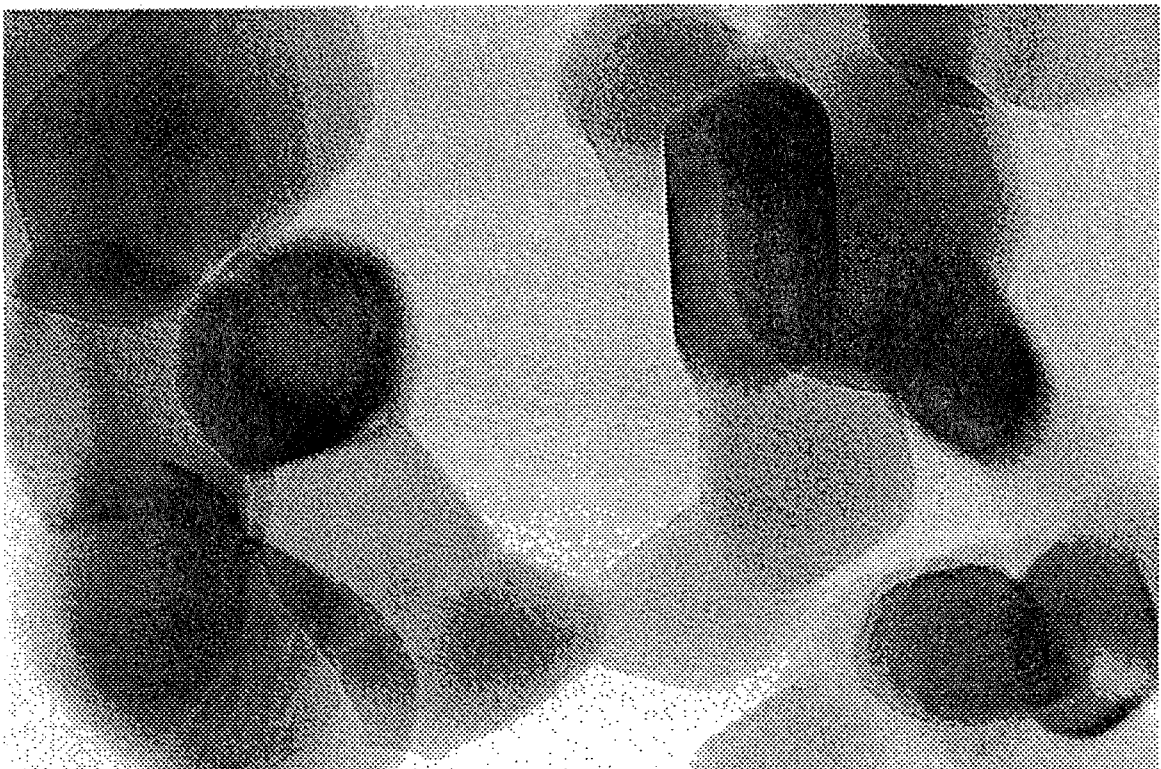
II.3.5. Conclusion

Nous avons montré qu'une calcination de poudres de zircons entraîne une évolution conjointe de la surface spécifique, de la taille moyenne des cristallites, de la proportion de phase quadratique et de la porosité intercristallites.

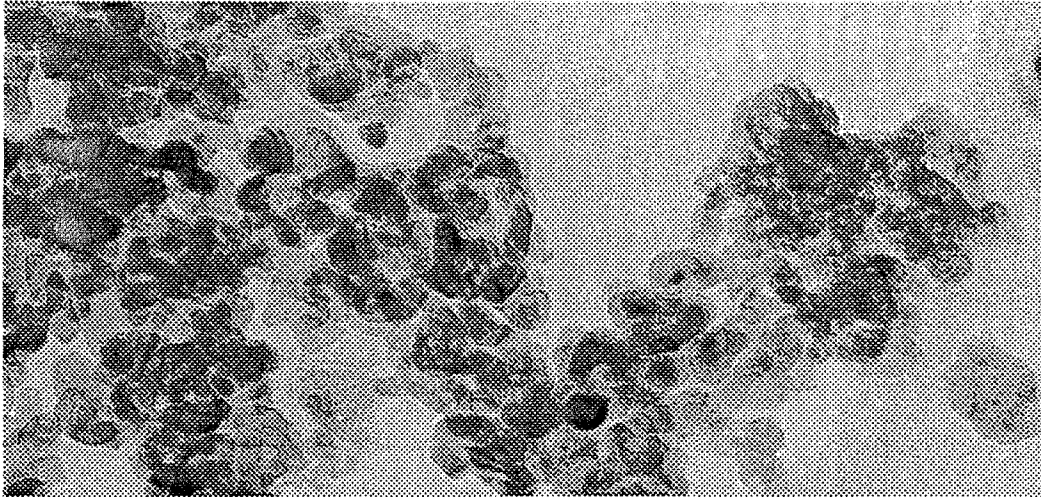
Il est également apparu que pour le produit biphasé, la taille moyenne des cristallites de la phase quadratique mesurée après retour à la température ambiante évoluait peu, contrairement à la taille des cristallites monocliniques. Ceci n'est pas le cas de la poudre monophasée. Nous reviendrons sur ce phénomène dans le prochain sous-chapitre.



**Figure 2-10 : Micrographie d'une zircone (q)
0,6 nm/mm**



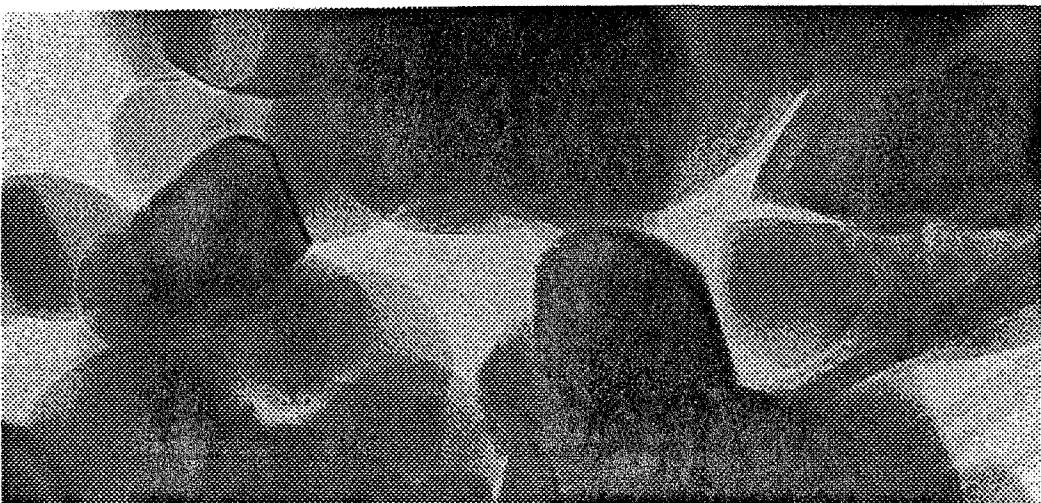
**Figure 2-11 : Micrographie d'une zircone (q) calcinée à 850°C
0,6 nm/mm**



**Figure 2-12 : Micrographie d'une zircone (q+m)
2 nm/mm**



**Figure 2-13 : Micrographie d'une zircone (q+m) calcinée à 700°C
2 nm/mm**



**Figure 2-14 : Micrographie d'une zircone (q+m) calcinée à 1000°C
2 nm/mm**

II.4. Mise en évidence de deux contributions à la chute de surface spécifique

II.4.1. Corrélations entre la chute de surface spécifique et la croissance des cristallites

Pour les deux poudres étudiées ((q) et (q + m)), nous avons repris les résultats du paragraphe précédent II.2. et nous avons évalué leur surface spécifique calculée.

Nous avons considéré l'hypothèse d'un empilement de cristaux sphériques de taille moyenne équivalente à la taille moyenne des cristallites mesurée par élargissement des raies de diffraction des rayons X.

Rappelons que la surface calculée est donnée par l'équation 2.1. :

$$S_{Cal} = q \frac{6}{\rho_q \phi_q} + (1 - q) \frac{6}{\rho_m \phi_m} \quad (2.1.)$$

avec : S_{Cal} : surface spécifique calculée par gramme de poudre

ϕ_q : diamètre moyen des cristallites quadratiques

ϕ_m : diamètre moyen des cristallites monocliniques

ρ_q : masse volumique de la phase quadratique. Nous prendrons dans la suite $\rho_q = 6$

ρ_m : masse volumique de la phase monoclinique. Nous prendrons dans la suite $\rho_m = 5,6$

q : proportion massique de phase quadratique.

Nous avons reporté sur la figure 2.15. les résultats obtenus pour les deux produits, c'est-à-dire les valeurs des surfaces calculées à l'aide de l'équation 2.1. en fonction de la température de calcination.

Nous constatons que le produit (q) présente une surface spécifique calculée initiale inférieure à celle de la poudre (q + m) en raison d'une taille de cristallites supérieure. Mais le grossissement de cristallites de la poudre (q) intervient plus tardivement que pour l'autre produit (650°C contre 500°C) et les deux courbes se rejoignent. A 700°C et au-dessus de 850°C, les valeurs des surfaces géométriques sont identiques pour les deux produits.

Les surfaces spécifiques calculées (S_{Cal}) et les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET (S_{BET}), ont été reportées en fonction de la température de calcination sur la figure 2.16. qui représente le cas du produit initialement monophasé (q) et sur la figure 2.17. qui représente celui de la poudre biphasée (q + m).

Dans le cas de la poudre (q) (figure 2.16.), nous constatons que les valeurs de S_{BET} et S_{Cal} sont identiques après une calcination au-delà de 600°C. Il apparaît dans le cas du produit biphasé (Figure 2.17.) que la calcination augmente un désaccord entre les deux évaluations de la surface spécifique. Nous quantifions ce désaccord en étudiant la différence ($S_{Cal} - S_{BET}$) que nous avons reportée en fonction de la température sur la figure 2.18.

Le désaccord présente un maximum aux alentours de 700°C et semble s'annuler vers 1000°C, température approximative de disparition de la phase quadratique.

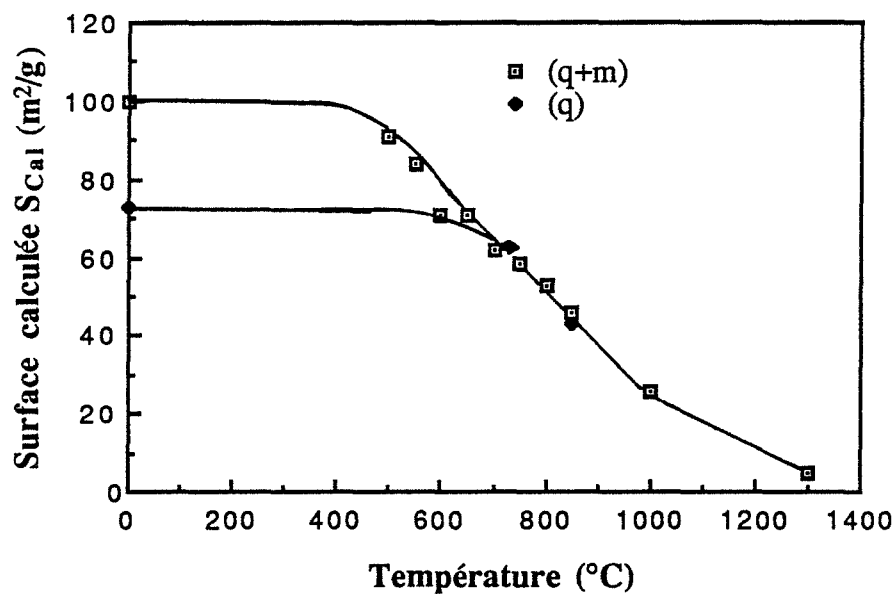


Figure 2-15 : Surface calculée en fonction de la température de calcination pour un produit non dopé monphasé et un produit non dopé biphasé

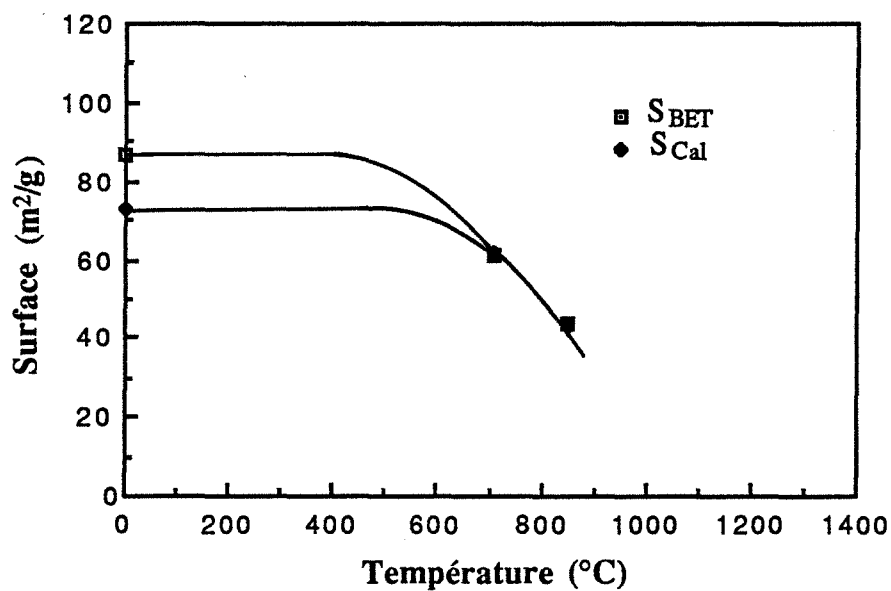


Figure 2-16 : Surface spécifique BET et surface calculée en fonction de la température pour le produit non dopé monphasé

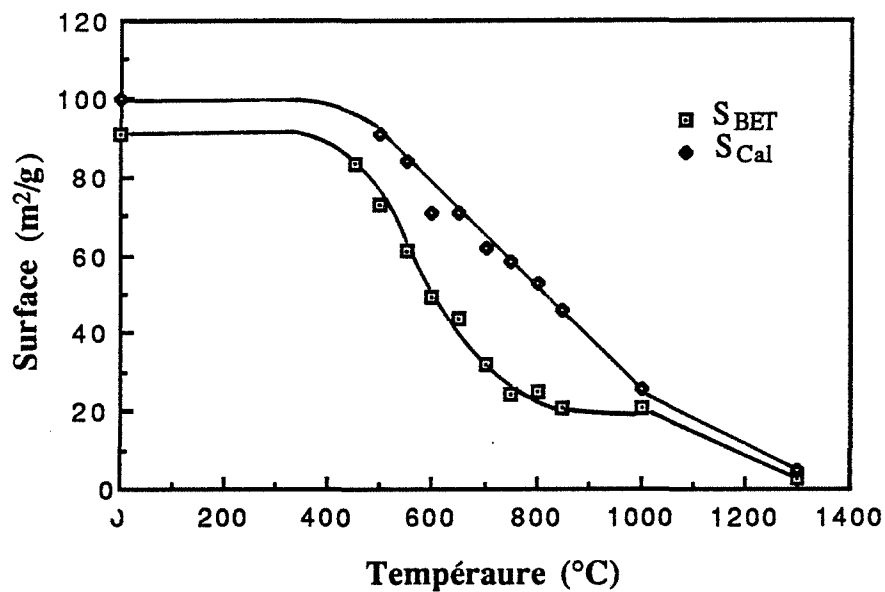


Figure 2-17 : Surface spécifique BET et surface calculée en fonction de la température pour le produit non dopé biphasé

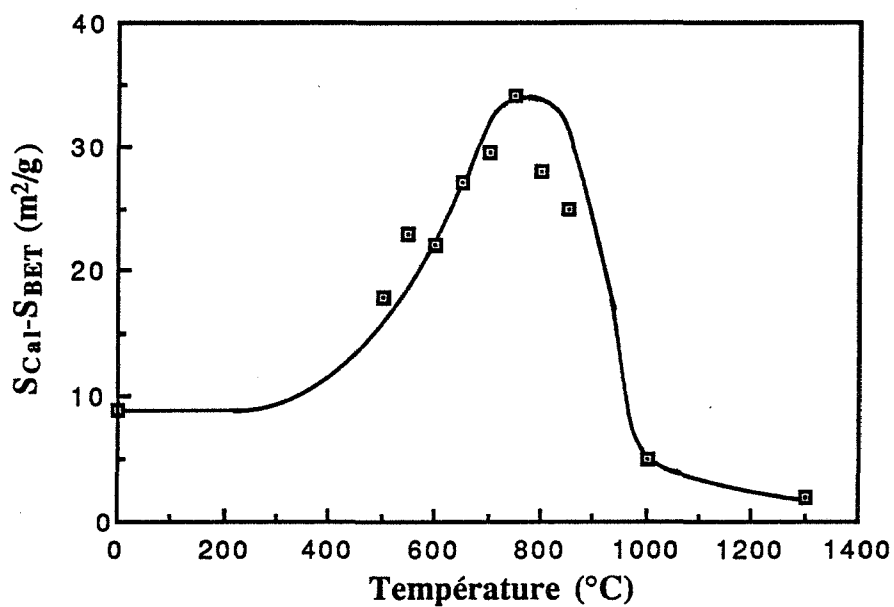


Figure 2-18 : Différence entre la surface calculée et la surface spécifique BET en fonction de la température pour le produit non dopé biphasé

II.4.2. Les deux contributions à la chute de surface spécifique

Le désaccord entre les valeurs de la surface spécifique mesurées par la méthode BET et celles évaluées à partir de la taille des cristallites dans la poudre ($q + m$) montre qu'il existe au sein de la poudre calcinée, des interfaces inaccessibles aux gaz probablement aux contacts entre ces cristallites. Nous conviendrons de nommer ces interfaces : "joints de grains".

Ce phénomène n'apparaît que dans le cas de la zircone biphasée. Nous avons montré que ce désaccord n'existait pas dans le cas d'une zircone initialement monophasée et Hébrard [2.2] avait fait cette même constatation dans le cas du dioxyde de titane anatase.

Nous sommes donc enclin à penser que ce désaccord est lié à la présence initiale des deux phases et que les interfaces sont localisées aux contacts entre cristallites de deux phases différentes, c'est-à-dire qu'il s'agit d'interfaces entre cristallites quadratiques et monocliniques.

Le fait que la courbe différence (ΔS) entre les deux évaluations de la surface tende vers zéro lorsque la phase quadratique a disparu pourrait constituer un indice supplémentaire. Nous ne l'utiliserons pas pour la raison suivante : pour des températures de calcination de 1000°C et au-delà, les valeurs de la surface spécifique sont relativement faibles et l'erreur relative peut devenir importante. Les évaluations de la taille des cristallites sont encore plus sujettes à caution et la valeur de la différence entre ces deux valeurs peut être erronée.

Cette différence (ΔS) doit de plus, être ramenée à la valeur de la surface (S_{BET} ou S_{Cal}) pour être significative. Nous avons reporté sur la figure 2.19. la grandeur $(S_{\text{Cal}} - S_{\text{BET}})/S_{\text{Cal}}$ en fonction de la température de calcination. La courbe garde la même allure que la courbe différence mais au-delà de 1000°C , on ne peut rien affirmer. Nous pensons que pour des cristaux de taille importante (obtenus au-delà de 1000°C), on aurait une forte probabilité d'observer des joints de grains du fait des distances de diffusion plus grandes. C'est la constatation que l'on peut faire lors de l'élaboration des céramiques.

De plus, nous désirons revenir sur les résultats obtenus pour les faibles températures. Le matériau biphasé présente avant calcination un faible désaccord entre les deux évaluations de la surface. Ceci peut paraître surprenant, sachant que la poudre a été préparée à 450°C puis recalcinée à 250°C (se reporter au chapitre 1).

A la température de cristallisation (450°C), la zircone apparaît sous la forme quadratique. Ce n'est qu'au cours du refroidissement que la phase monoclinique se forme (chapitre 1, paragraphe II.3.2.). Il ne peut donc pas se former d'interfaces. D'ailleurs, le produit non recuit présente une surface spécifique mesurée en parfait accord avec la surface calculée, à savoir $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

De même, le produit initialement monophasé (q), bien que présentant 55 % de phase monoclinique après calcination à 850° , ne présente pas de joints de grains car à cette température, cette phase monoclinique n'existe pas. Elle n'apparaît qu'au cours du refroidissement. Nous allons traiter ces phénomènes en détail dans le prochain sous-chapitre.

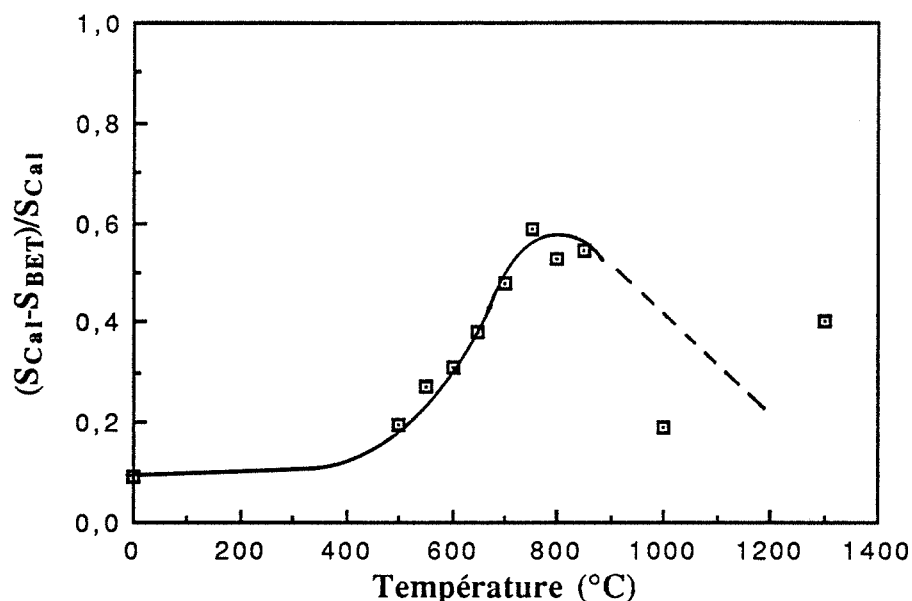
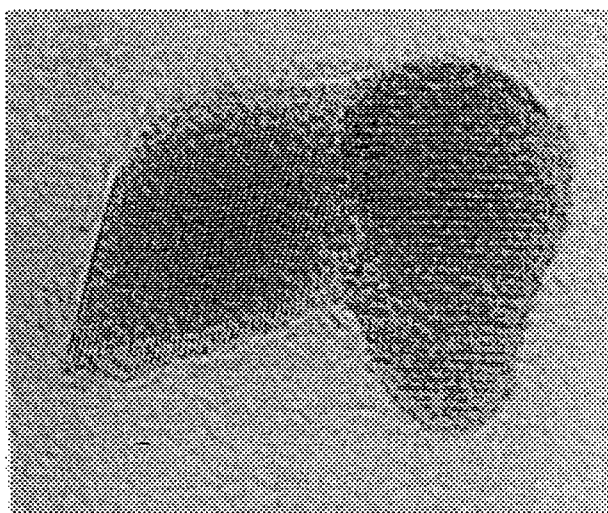


Figure 2-19 : Différence entre la surface calculée et la surface spécifique BET, ramenée à la surface calculée, reportée en fonction de la température pour le produit non dopé biphasé

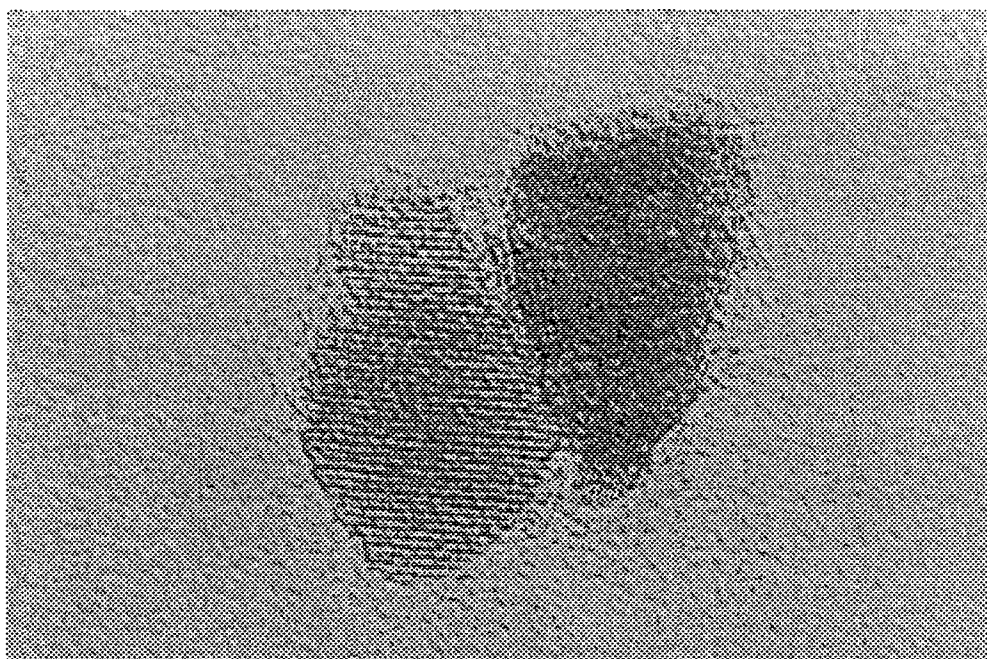
II.4.3. Analyse par la microscopie électronique en transmission

Nous avons illustré la présence d'interfaces entre cristallites par une étude de microscopie électronique en transmission. Les micrographies qui apparaissent aux figures 2.20. à 2.22. ont été obtenues sur un matériau calciné à 600°C durant 2 h.

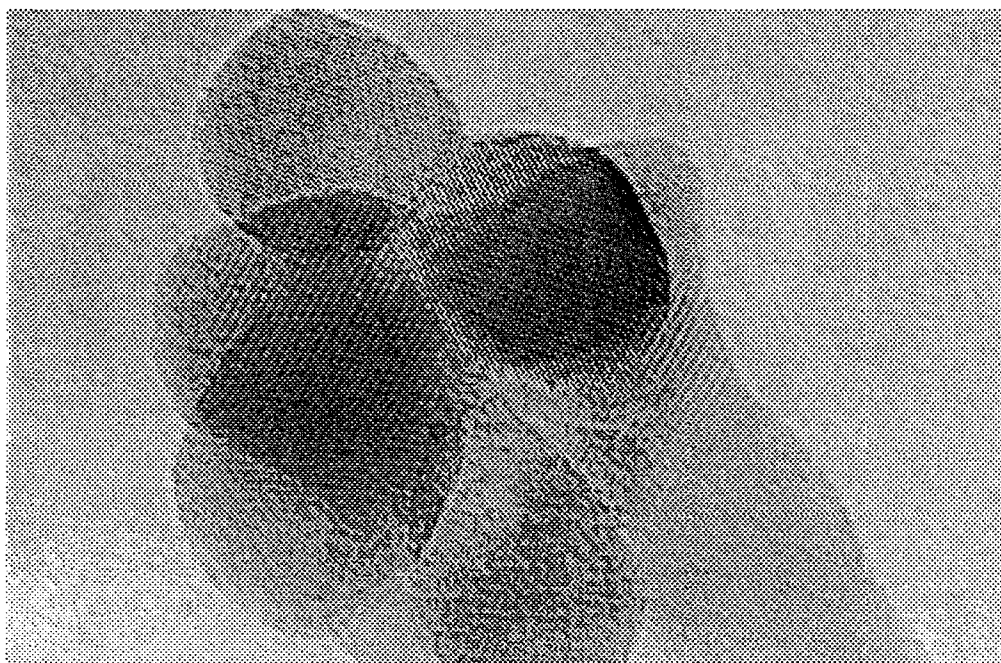
Nous pouvons observer des cristallites isolés de diamètres compris entre 10 et 20 nm. Sur les figures 2.20. et 2.21., deux cristallites sont accolés pour former une particule présentant un joint de grain qui marque la discontinuité dans les réseaux cristallins. Nous observons sur la figure 2.22. plusieurs joints de grains au sein d'un "paquet" de cristallites.



**Figure 2-20 : Micrographie d'une zircone (q+m) calcinée à 850°C
0,4 nm/mm**



**Figure 2-21 : Micrographie d'une zircone (q+m) calcinée à 600°C
0,4 nm/mm**



**Figure 2-22 : Micrographie d'une zircone (q+m) calcinée à 600°C
0,4 nm/mm**

II.5. Conclusion

La mise en évidence des principaux paramètres de l'évolution texturale et structurale des poudres de zircon au cours d'une calcination et l'établissement de corrélations entre ces paramètres nous a permis de dégager les résultats suivants :

- l'évolution de la poudre monophasée quadratique se fait principalement par le grossissement des cristallites de cette phase. Il y a cependant apparition des cristallites de la phase monoclinique au cours du refroidissement, pour les fortes températures de calcination
- dans le cas d'une poudre biphasée, nous avons mis en évidence deux contributions à la chute de surface spécifique. L'une correspond à la croissance des cristallites de la phase monoclinique (les cristallites de la phase quadratique gardent la même taille moyenne puisque ceux qui grossissent se transforment en monoclinique). L'autre correspond à la croissance d'interfaces entre cristallites quadratiques et monocliniques.

On se heurte donc à la difficulté de choisir un paramètre représentatif du préfrittage. La surface spécifique mesurée par la méthode BET n'est pas un paramètre satisfaisant dans le cas d'une poudre biphasée puisque ce paramètre englobe divers effets. La croissance des cristallites de la phase monoclinique pourrait être un paramètre plus simple à étudier.

Dans le cas d'une poudre monophasée, la surface spécifique mesurée par la méthode BET et la surface spécifique calculée (équivalente à la taille des cristallites) sont toutes deux représentatives du préfrittage.

Nous avons également révélé le problème des paramètres dont la valeur peut être différente au cours du traitement thermique ou après refroidissement à la température ambiante. Nous allons à présent étudier en détails ce phénomène.

III. Influence des modes de chauffage sur l'évolution d'une poudre de zircon biphasée (q + m)

- Mise en évidence de l'existence d'un diamètre critique de stabilisation de la phase quadratique et de l'effet des contraintes -

III.1. Introduction

Nous supposons, d'après la taille critique de stabilisation d'un cristallite quadratique qui est une fonction de la température (se reporter à l'annexe A.1.), que les grandeurs proportion de phase et taille des cristallites mesurées à l'intérieur du four peuvent être différentes de celles mesurées après retour à la température ambiante. Mercera et Coll. [2.3] ont évoqué cette question.

Pour mieux cerner cet effet nous avons étudié l'évolution d'une poudre de zircon biphasée par diffraction des rayons X à haute température. Cette méthode expérimentale permet d'avoir accès à la taille des cristallites et à la proportion de phases à l'intérieur du four, et par suite, de leur comparer les valeurs obtenues après retour à la température ambiante.

L'évolution de la poudre sera étudiée au cours de trois types de traitements thermiques :

- traitement isotherme à 600°C et 770°C (type I)
- montée lente en température (15°C/min) suivie d'une descente rapide (50°C/min) (type II)
- montée rapide en température (50°C/min) suivie d'une descente rapide (type III).

III.2. Evolution de la taille des cristallites et de la proportion des phases

III.2.1. Introduction

Envisageons, pour les trois types de traitement thermique les évolutions de la taille des cristallites des deux phases (quadratique et monoclinique) et de la proportion de phase quadratique pour une poudre (q + m). Les résultats seront reportés en fonction du temps de traitement pour les calcinations isothermes (type I) et en fonction de la température pour les autres calcinations (type II et type III).

III.2.2. Traitements thermiques isothermes (type I)

III.2.2.1. Evolutions in situ

Sur la figure 2.23., est reporté le diamètre des cristallites quadratiques en fonction du temps à 600°C et 770°C. La figure 2.24. représente l'évolution du diamètre des cristallites de la phase monoclinique. La figure 2.25., présente, pour les deux températures, la proportion de phase quadratique en fonction du temps.

Nous constatons que les cristallites des deux phases grossissent de manière similaire. mais d'une façon plus accusée à 770°C qu'à 600°C. La calcination entraîne une diminution de la proportion de phase quadratique plus importante à 770°C qu'à 600°C.

III.2.2.2. Comparaison aux valeurs initiales et finales des paramètres (mesurées à température ambiante)

Indépendamment des évolutions des paramètres à l'intérieur du four, nous avons caractérisé les poudres avant et après le traitement thermique. Ceci a permis de constater que le chauffage instantané à 600 et 770°C augmente la proportion de phase quadratique (30 % → 40 %). Nous reviendrons sur ce phénomène dans l'étude du traitement thermique de type II).

Après refroidissement, nous avons constaté que la taille des cristallites de la phase monoclinique est quasiment identique à celle mesurée après 5 h à l'intérieur du four. Par contre, pour le traitement à 600°C, la taille des cristallites de la phase quadratique mesurée après retour à la température ambiante est pratiquement égale à leur taille initiale. Nous n'avons pas pu observer ce fait à 770°C. En effet, le retour à la température ambiante provoque une nouvelle diminution de la proportion de phase quadratique, au moins aussi importante qu'au cours du traitement isotherme. Dans le cas du traitement isotherme, la proportion de phase quadratique observée après retour à la température ambiante est trop faible pour donner lieu à une évaluation de la taille des cristallites. Les valeurs obtenues après retour à la température ambiante apparaissent sur la figure 2.25.

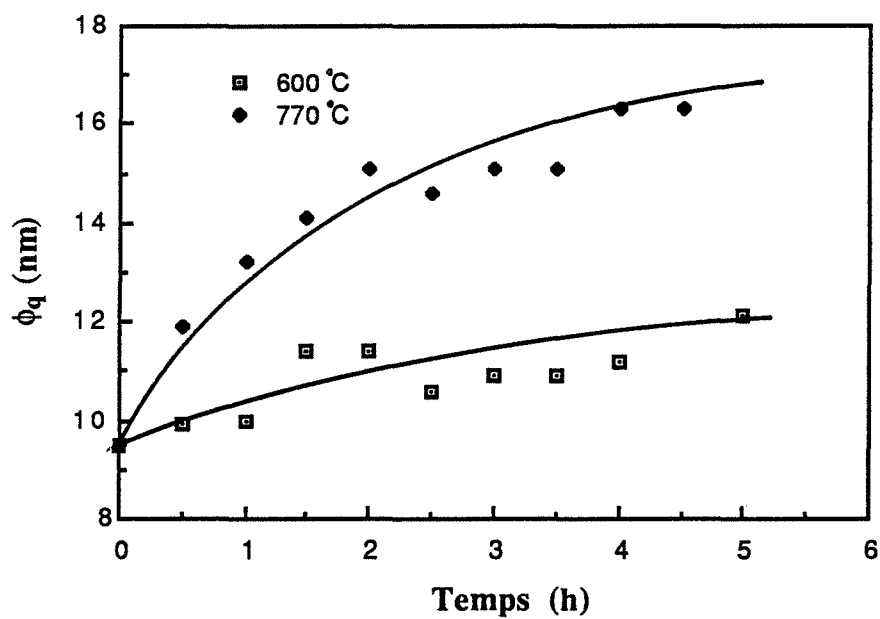


Figure 2-23 : Taille des cristallites de la phase quadratique en fonction du temps à 600°C et à 770°C

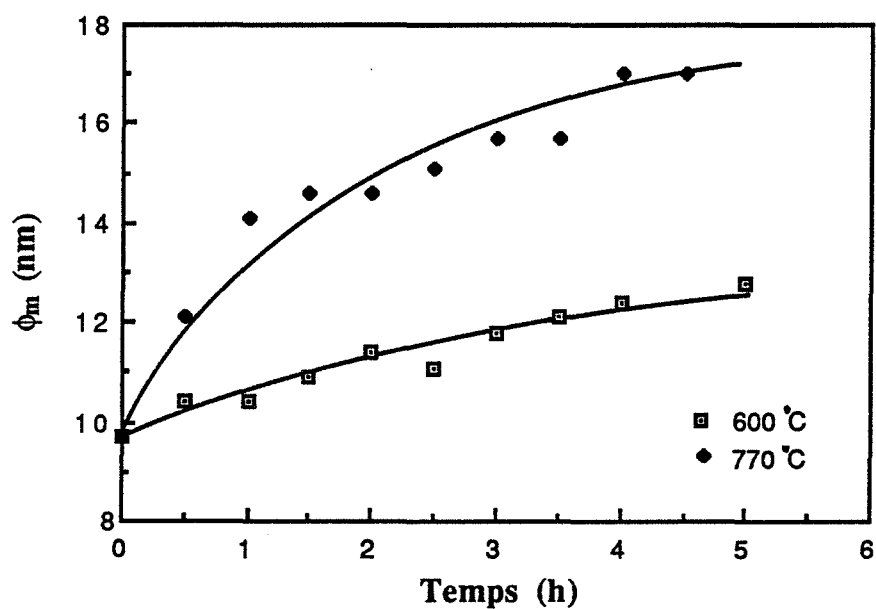


Figure 2-24 : Taille des cristallites de la phase monoclinique en fonction du temps à 600°C et à 770°C

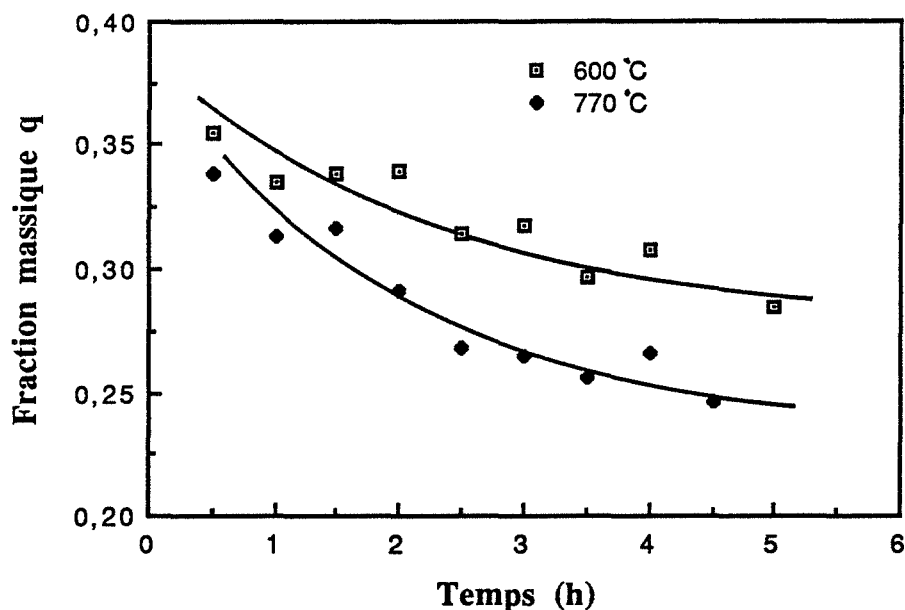


Figure 2-25 : Fraction massique de phase quadratique en fonction du temps de calcination à 600°C et à 770°C

III.2.3. Traitement thermique de type II

Il s'agit d'une montée en température relativement lente (15°C/min). Nous avons reporté sur les figures 2.26. et 2.27., les évolutions des mêmes paramètres que précédemment mais en fonction de la température cette fois. (Les points sur la figure 2.26. représentent les évolutions de la taille des cristallites des deux phases, les valeurs sont identiques).

Nous constatons alors que l'augmentation lente de la température produit un fort accroissement de la taille des cristallites des deux phases. Conjointement, on n'observe que peu d'évolutions de la proportion de phase quadratique. Le refroidissement ne modifie pas la taille des cristallites de la phase monoclinique mais fait totalement disparaître la phase quadratique.

III.2.4. Traitement thermique de type III

Nous avons testé ici l'effet d'une montée en température très rapide jusqu'à 770°C. Nous n'avons pas fait figurer l'évolution de la taille des cristallites puisque celle-ci reste constante en raison de la rapidité du cycle.

La figure 2.28. représente la proportion de phase quadratique mesurée pour différentes températures au cours du refroidissement. Le cycle thermique provoque cette fois, une augmentation de la proportion de phase quadratique. Le refroidissement restaure le produit initial.

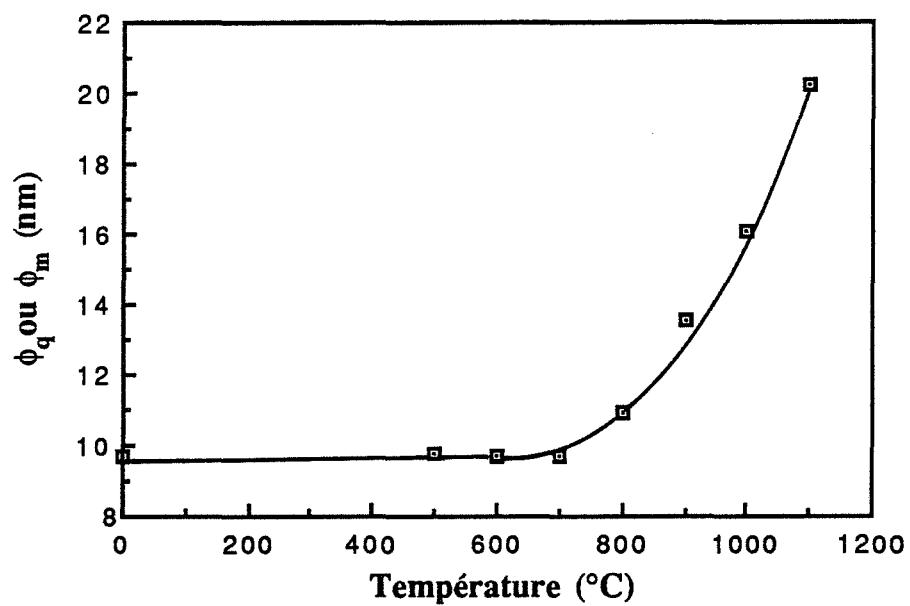


Figure 2-26 : Taille des cristallites des deux phases en fonction de la température

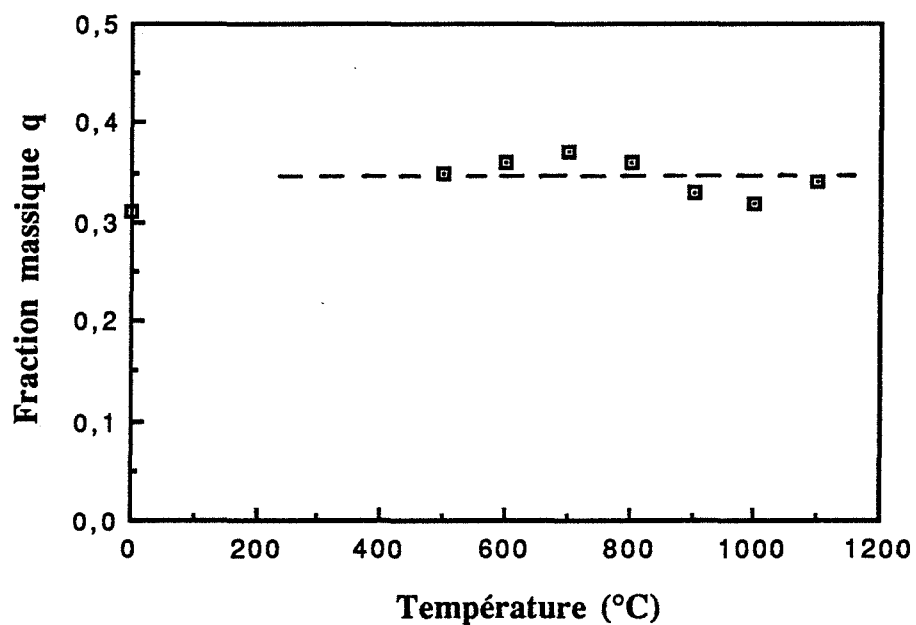


Figure 2-27 : Fraction massique de phase quadratique en fonction de la température

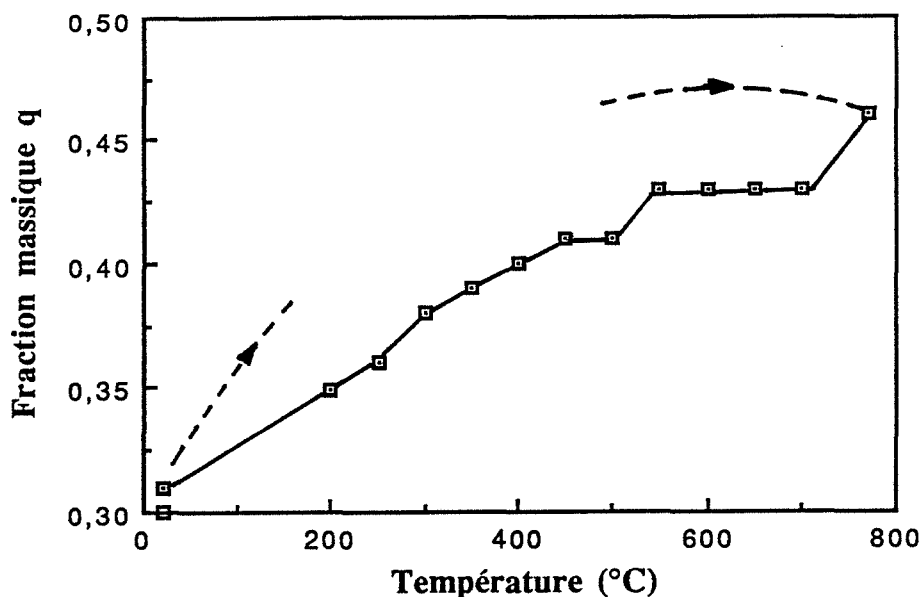


Figure 2-28 : Fraction massique de phase quadratique en fonction de la température

III.2.5. Interprétation des comportements observés

Pour nous permettre d'interpréter les résultats obtenus pour les trois modes de chauffage, reportons-nous à la figure A.1.5. de l'annexe A.1. représentant l'évolution du diamètre critique de stabilisation de la phase quadratique en fonction de la température.

Rappelons en effet que la phase quadratique est stable à une température donnée si la taille des cristallites composant cette phase n'excède pas la valeur critique que figure la courbe (en toute rigueur, il faudrait tenir compte d'autres paramètres tels que les contraintes). Pour chaque type de cycle thermique étudié, nous avons représenté le trajet thermodynamique d'un cristallite sur le graphique $\phi_c = f(T)$ ainsi que le diagramme temps/température (Figures 2.29. à 2.31.).

Lors du traitement de type I, représenté par la figure 2.29., la calcination isotherme entraîne un grossissement des cristallites. Un cristallite quadratique suit le trajet décrit et se transforme en cristallite monoclinique lorsque sa trajectoire croise la courbe d'équilibre (au cours du traitement isotherme ou au cours du refroidissement). Un cristallite monoclinique va pouvoir se transformer au cours du chauffage rapide et se retransformer au cours du traitement isotherme, en grossissant.

Ceci se traduit au niveau de la poudre par une augmentation de la proportion de phase quadratique lorsqu'on passe de 20°C à 600 ou 770°C et une diminution de la proportion de phase quadratique au cours du traitement isotherme et au cours du refroidissement. C'est qualitativement ce que nous observons expérimentalement.

Dans le cas du traitement thermique de type II représenté par la figure 2.30., le grossissement des cristallites et la transformation de phase sont liés mais la montée en température et le grossissement des cristallites s'effectuant conjointement, la trajectoire d'un

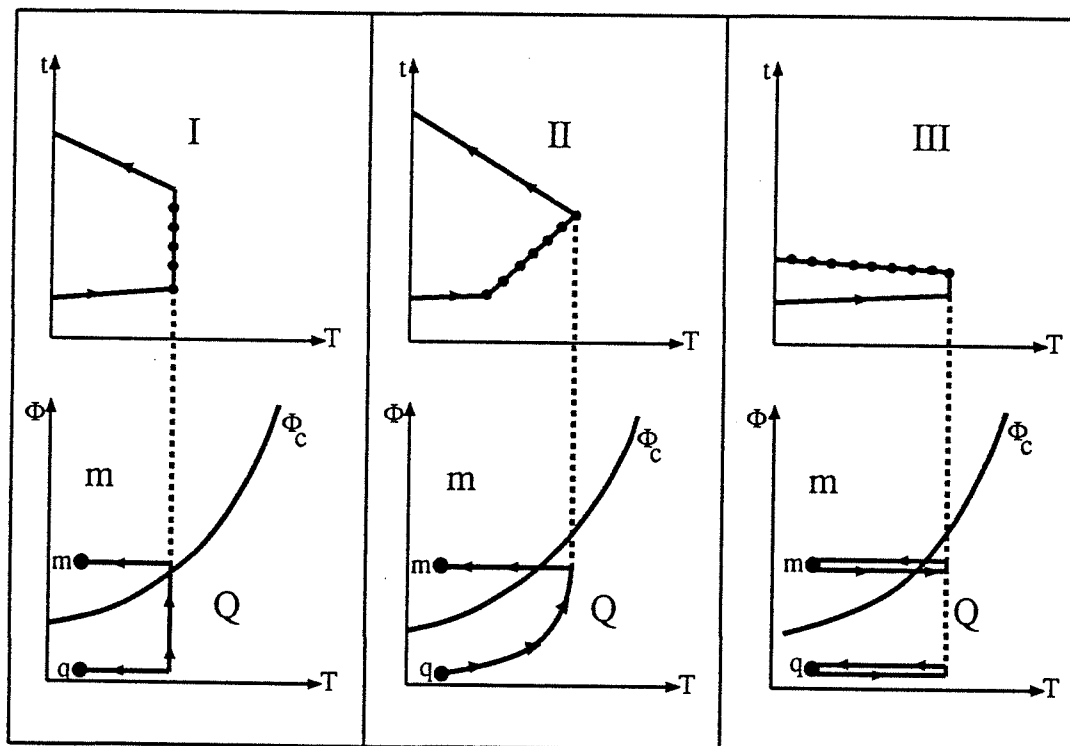
cristallite quadratique ne coupe la courbe d'équilibre qu'au refroidissement. Ceci se traduit par une disparition totale des cristallites quadratiques après refroidissement.

Dans le cas III (Figure 2.31.), la rapidité d'un cycle empêche tout grossissement des cristallites. Bien qu'il y ait, pour un cristallite monoclinique, une conversion ($m \rightarrow q$) puis ($q \rightarrow m$) au cours du cycle, l'état du système reste inchangé après retour à la température ambiante.

Figure 2-35

Figure 2-36

Figure 2-37



III.3. Mise en évidence de la présence de contraintes

Nous avons élaboré, par pressage, des pastilles très fines à partir des trois poudres (q), ($q + m$) et (q)/la6. Ces échantillons étaient destinés à l'étude de spectroscopie infrarouge, et ont été réalisés à partir de 100 mg de poudre pressés sous 500 MPa.

Nous avons étudié les proportions de phase contenues dans les poudres avant et après pastillage et nous les avons regroupées dans le tableau 2.1.

Echantillon	Proportions initiales de phases (%)		Proportions obtenues après pastillage (%)	
	q	m	q	m
(q)	100	0	0	100
(q + m)	30	70	0	100
(q)/La6	100	0	100	0

Tableau 2.1. : Proportions de phases avant et après pastillage pour différentes poudres

L'examen de ces résultats montre que pour les deux poudres non dopées, le pastillage fait disparaître la phase quadratique. Alors que la pastille dopée au lanthane n'est pas modifiée (les cristallites demeurent quadratiques).

Il est donc probable que cette opération va libérer un certain nombre de contraintes qui pouvaient s'exercer notamment au sein des différents agglomérats de cristallites et permettre ainsi la transformation des cristallites quadratiques en cristallites monocliniques. La non transformation de la pastille dopée au lanthane ne signifie pas que le pressage ne libère pas de contraintes mais que celles-ci ont un effet négligeable face à celui de la solubilisation du cation.

III.4. Conclusion

Nous avons montré que le mode de chauffage (pour des températures inférieures à 1100°C) avait une influence sur le comportement d'une poudre de zircon. Dans tous les cas, la transformation d'un cristallite peut intervenir en changeant sa température, son diamètre, ou les contraintes auxquelles il est soumis.

On peut donc observer que, qualitativement, le système présente l'effet de taille des cristallites, c'est-à-dire qu'un cristallite quadratique est stable si son diamètre n'excède pas la valeur critique ϕ_c .

Nous avons cependant remarqué quelques incompatibilités. En effet, la taille moyenne des cristallites monocliniques reste dans tous les cas inférieure à la valeur calculée du diamètre critique, ce qui est en contradiction avec les critères thermodynamiques. De plus, une augmentation rapide de la température et donc du diamètre critique, n'a permis de transformer qu'une partie de la phase monoclinique alors que le modèle prévoit la transformation de l'intégralité si les tailles ne sont pas trop dispersées. Nous pouvons interpréter ces écarts par l'existence des contraintes présentes au sein de la poudre, mentionnées au paragraphe II.4.7. de l'annexe A.1. et mises en évidence ici.

IV. Modélisation de l'évolution dimensionnelle des poudres de zircon

Nous avons jusqu'à présent, au cours de ce chapitre mis en évidence divers phénomènes qui accompagnent le préfrittage des poudres de zircon. La complexité révélée constitue un obstacle à la réalisation des objectifs de ce chapitre, à savoir : trouver des fonctions représentatives du préfrittage et relier les vitesses expérimentales d'évolution aux vitesses de transport de matière.

IV.1. Etude bibliographique

Les modélisations classiques du frittage sont généralement issues de calculs prenant en compte la formation d'un pont entre deux sphères de même diamètre [2.4]. Nous avons représenté cette situation sur la figure 2.32. Il est possible d'envisager différents scénarios de transport de matière conduisant à la construction du pont. Ils sont représentés de manière schématique sur la figure au moyen de flèches : diffusion superficielle (1), en volume (2), en phase vapeur (3) et au joint de grain (4).

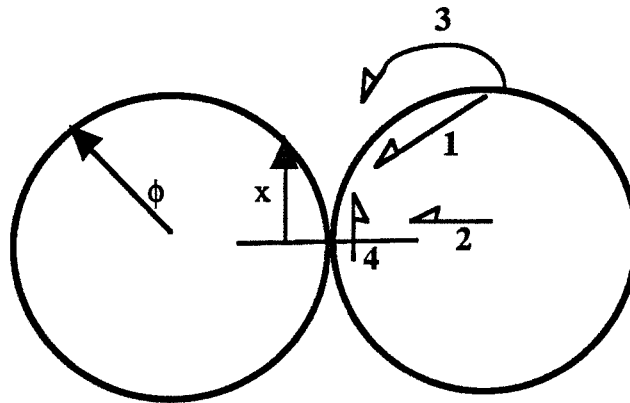


Figure 2-32 : Les différents chemins de transport de matière

La prise en compte des différents chemins de transport de matière ainsi que de la géométrie du système conduit à exprimer la loi cinétique de croissance du pont sous la forme :

$$\left(\frac{x}{\phi}\right)^{\delta} = c_1 t \quad \text{et} \quad \frac{x}{\phi} < 0,3 \quad (2.2.)$$

- avec : x : diamètre du pont entre les deux particules
 ϕ : diamètre commun des deux particules
 δ : constante qui dépend du chemin de transport de matière envisagé
 c_1 : constante qui dépend des variables physico-chimiques et de la géométrie du système.

D'un point de vue strictement géométrique, on peut corréler l'évolution de la surface spécifique à l'évolution de x et ϕ [2.5, 2.6]. On obtient ainsi l'équation 2.3. :

$$\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^\gamma = c_2 t \quad (2.3.)$$

avec : ΔS : différence entre la surface spécifique à l'instant t et la surface spécifique initiale S_0

γ : constante qui dépend du chemin de transport de matière considéré. γ est lié à δ

c_2 : constante qui dépend des paramètres physico-chimiques et des paramètres géométriques.

German et coll [2.7] par une simulation numérique ont obtenu, dans le cas d'une diffusion de surface les valeurs $\delta = 7$, $\gamma = 3,5$ et $c_1/c_2 = 13,7$.

En fait, un certain nombre d'auteurs [2.8, 2.9, 2.10] ont montré qu'en réalité, expérimentalement, δ dépendait de l'avancement (x/ϕ) et les différents chemins de diffusion sont généralement superposés. Il existe donc un problème d'interprétation des exposants δ et γ trouvés expérimentalement.

De surcroît, on peut se poser la question de l'utilité, dans notre cas, d'une telle approche. En effet, ce sont ici les constantes c_1 et c_2 qui contiennent les informations d'ordre physico-chimique et il apparaît difficile de les extraire. De plus, dans le cas du préfrittage, la taille des particules (cristallites) varie très largement au cours de l'expérience, ce qui est incompatible avec ce type d'approche.

Hashimoto [2.11], propose le terme de coalescence pour décrire le grossissement dans le cas de matériaux fortement divisés (il s'agit de catalyseurs dont les cristallites ont une taille inférieure à 10 nm). Il décrit le phénomène de la manière suivante : les cristallites interagissent en formant un pont de frittage qui croît jusqu'à une valeur critique (x_c) puis s'annihile très rapidement. Nous avons schématisé ce processus sur la figure 2.33.

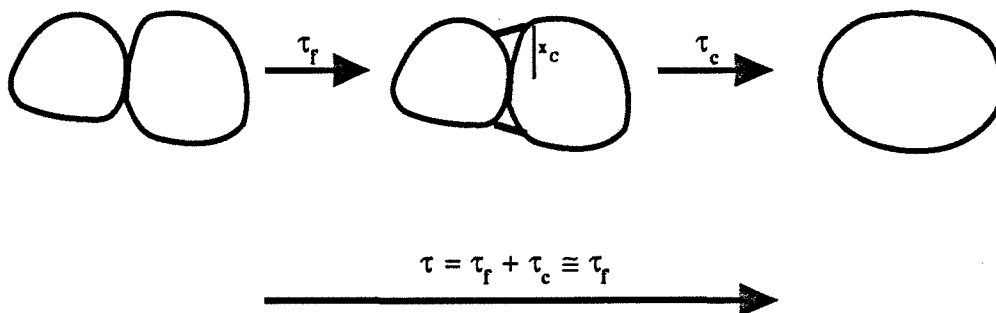


Figure 2-33 : Schématisation du préfrittage de deux cristallites

Ceci conduit à écrire :

$$\frac{dS}{dt} = -K S^\alpha$$

avec : $\alpha = 6$ dans le cas d'un mécanisme en phase vapeur et $\alpha = 8$ dans le cas d'un mécanisme par diffusion superficielle.

Le temps τ nécessaire au passage de deux cristallites à un seul, augmente avec la taille des cristallites. Dans le cas de cristallites très fins, le phénomène peut s'apparenter à la coalescence de deux gouttes de liquide.

IV.2. Etablissement de relations entre les vitesses d'évolution des grandeurs expérimentales et les vitesses spécifiques de transport de matière

IV.2.1. Cas d'une zircone monphasée constituée d'un ensemble de cristallites ne se transformant pas

La calcination d'un matériau monphasé va induire un grand nombre d'interactions du type de celles décrites par la figure 2.33. Ce cas peut figurer celui de la zircone (q) calcinée à une température pas trop élevée pour qu'il n'y ait pas apparition de phase monoclinique.

Nous représentons symboliquement ces interactions par l'équation :



Nous allons supposer que, durant le temps dt , la variation infinitésimale du nombre de cristallites est proportionnelle au nombre de contacts entre cristallites au sein de la poudre. Nous pouvons alors écrire :

$$dn = - \mathfrak{R} \frac{c}{e} dt \quad (2.5.)$$

- n : nombre total de cristallites par unité de masse de zircone
- c : nombre de contacts entre cristallites par unité de masse de zircone
- e : coordinance moyenne de chaque cristallite de zircone
- $\mathfrak{R}$: vitesse du processus par unité de contact en s^{-1} ($q + q \rightarrow q$)

Si on adopte l'hypothèse d'un empilement aléatoire de sphères, on a $c = 3n$ et donc :

(Cette valeur correspond à un maximum. Elle est probablement inférieure dans notre cas).

$$dn = -3 \mathfrak{R} \frac{n}{e} dt \quad (2.6.)$$

Toujours dans l'approximation de sphères, on a :

$$n = \frac{1}{\frac{1}{6} \pi \rho \phi^3} \quad (2.7.)$$

- avec : ρ : masse volumique de la zircone
- ϕ : diamètre des cristallites.

Ce qui donne :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\mathcal{R}}{e} \phi \quad (2.8.)$$

nous écrivons pour un avancement donné (ϕ étant fixé) :

$$\frac{d\phi}{dt} = W \mathcal{R} \quad (2.9.)$$

Si la surface spécifique est effectivement égale dans ce cas particulier, à la surface calculée, nous aurons :

$$\frac{dS}{dt} = W' \mathcal{R} \quad (2.10.)$$

L'utilisation de ces deux fonction ϕ ou S pourra donc nous permettre de relier les vitesses expérimentales à la vitesse du processus ($\mathcal{R}$).

IV.2.2. Cas des zircons biphasés

Dans le cas de zircons biphasés, nous avons montré qu'il pouvait exister un désaccord important entre les deux évaluations de la surface bien que la poudre fût très divisée. Nous avons attribué ce phénomène à la formation préférentielle de joints de grains entre cristallites de deux phases.

Il n'existe donc pas de relation simple entre la surface spécifique et la taille des cristallites. De plus, ces grandeurs sont mesurées à température ambiante et nous avons montré qu'elles peuvent différer de celles qui seraient mesurées à haute température. Il apparaît donc que les vitesses de ces grandeurs expérimentales mesurées à température ambiante ne peuvent pas être reliées de manière simple aux vitesses spécifiques de transport de matière effectives à la température de calcination.

Nous allons cependant tenter, en traitant globalement le système, d'exprimer, comme dans le cas de zircons monophasés, les vitesses expérimentales (dS/dt , $d\phi/dt$ et dq/dt) en fonction de la vitesse de processus que nous allons décrire.

Dans le cas de la zircone biphasée, les cristallites peuvent interagir de trois manières différentes :

-1- Deux cristallites monocliniques (notés m) peuvent interagir pour former un cristallite monoclinique.

-2- Un cristallite m peut interagir avec un cristallite quadratique (noté q) pour former un cristallite monoclinique qui reste monoclinique après retour à la température ambiante car son diamètre est supérieur à la taille critique à 25°C.

-3- Deux cristallites quadratiques peuvent interagir pour former un cristallite quadratique de taille supérieure au diamètre critique à 25°C, ce cristallite quadratique redevenant monoclinique par refroidissement.

Ces trois types d'interaction ont été représentés symboliquement sur la figure 2.34.

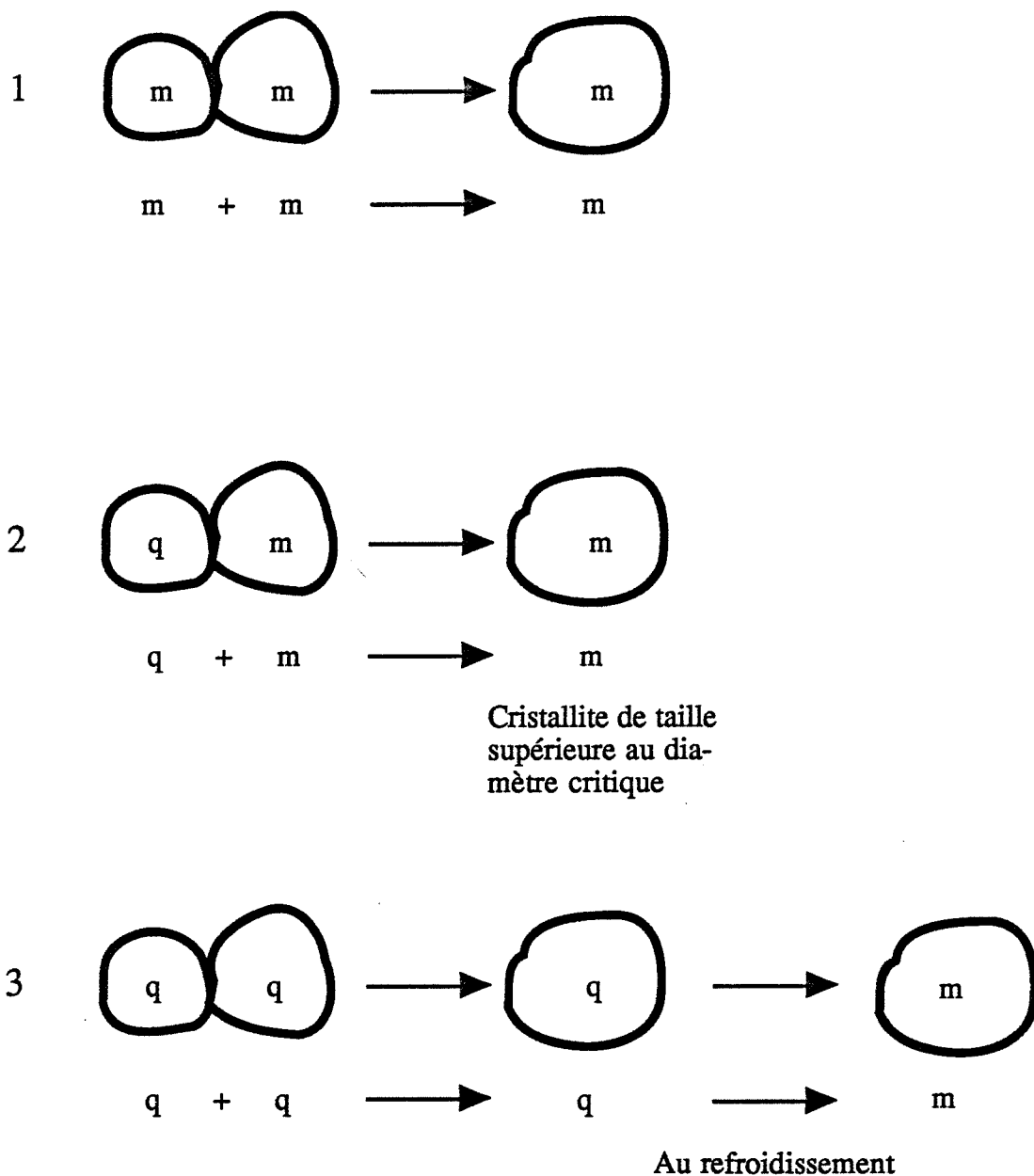


Figure 2.34. : Représentation schématique des trois types d'interaction intervenant au sein de la poudre biphasée.

IV.2.2.1. Relations entre les variations infinitésimales du nombre des cristallites et les vitesses des processus 1, 2 et 3

Les notations des paramètres géométriques du système sont les suivantes:

- n_m : nombre de cristallites monocliniques par unité de masse de poudre
- n_q : nombre de cristallites quadratiques par unité de masse de poudre
- m : fraction massique de cristallites monocliniques

- q : fraction massique de cristallites quadratiques ($(q + m) = 1$)
- ϕ_m : diamètre moyen des cristallites monocliniques
- ϕ_q : diamètre moyen des cristallites quadratiques.

Ces paramètres sont mesurés après retour à la température ambiante.

- n_{mm} : nombre de contacts monoclinique/monoclinique par unité de masse de poudre
- n_{qq} : nombre de contacts quadratique/quadratique par unité de masse de poudre
- n_{qm} : nombre de contacts quadratique/monoclinique par unité de masse de poudre

Ces paramètres seront évalués au cours du traitement thermique.

De ce fait, on ne peut pas relier n_{mm} , n_{qq} et n_{qm} aux autres paramètres de manière simple. Dans la suite, nous conviendrons de noter A_0 , une grandeur évaluée à température ambiante et A , la même grandeur évaluée à la température de l'expérience.

Soit v_{gi} , la vitesse du processus numéro i par unité de masse de poudre. Au cours de l'expérience, pendant le temps dt , le nombre de transformations du type i se produisant est $v_{gi} dt$. Le bilan du nombre des cristallites après retour à la température ambiante nous conduit à :

$$dn_{m0} = (-v_{g1} + v_{g3}) dt \quad (2.11.)$$

$$dn_{q0} = (-v_{g2} - 2v_{g3}) dt \quad (2.12.)$$

Soit $\mathcal{R}_i$, la vitesse du processus numéro i :

$$v_{g1} = \frac{\mathcal{R}_1}{e_1} n_{mm} \quad (2.13.)$$

$$v_{g2} = \frac{\mathcal{R}_2}{e_2} n_{qm} \quad (2.14.)$$

$$v_{g3} = \frac{\mathcal{R}_3}{e_3} n_{qq} \quad (2.15.)$$

- $\mathcal{R}_i$ est une fonction de l'état du système qui évolue avec l'avancement. C'est une grandeur qui est moyennée sur l'ensemble de la poudre
- e_i est un coefficient qui tient compte du fait que chaque cristallite ne peut être engagé que dans une seule interaction ; e_i est le nombre moyen de cristallites entourant un cristallite donné.

Remplaçons dans les expressions (2.11) et (2.12.), les v_{gi} par leurs valeurs dans les expressions (2.13.), (2.14.) et (2.15.). Nous obtenons :

$$dn_{m0} = \left(-\frac{\mathcal{R}_1}{e_1} n_{mm} + \frac{\mathcal{R}_3}{e_3} n_{qq} \right) dt \quad (2.16.)$$

$$dn_{q0} = \left(-\frac{\mathcal{R}_2}{e_2} n_{qm} - 2 \frac{\mathcal{R}_3}{e_3} n_{qq} \right) dt \quad (2.17.)$$

Nous avons donc relié les variations infinitésimales du nombre de cristallites monocliniques et quadratiques aux paramètres géométriques du système (n_{mm} , n_{qm} et n_{qq}) ainsi qu'aux vitesses par unité de contact ($\mathcal{R}_1$, $\mathcal{R}_2$ et $\mathcal{R}_3$) des trois transformations.

IV.2.2.2. Relation entre les vitesses de variation des grandeurs expérimentales et les vitesses des processus 1, 2 et 3

IV.2.2.2.1. Evolution de la taille des cristallites

Nous allons relier l'évolution de la taille des cristallites de la phase monoclinique aux vitesses des différents processus.

Le nombre de cristallites d'une phase donnée contenus dans un gramme de poudre à température ambiante est égal au quotient de la proportion massique de cette phase par la masse d'un cristallite.

Soit :

$$n_{m0} = \frac{m_0}{\left(\frac{1}{6} \pi \rho_m \phi_{m0}^3 \right)} = \frac{1 - q_0}{\left(\frac{1}{6} \pi \rho_m \phi_{m0}^3 \right)} \quad (2.18.)$$

$$n_{q0} = \frac{q_0}{\left(\frac{1}{6} \pi \rho_q \phi_{q0}^3 \right)} \quad (2.19.)$$

avec : ρ_m : masse volumique de la phase monoclinique

ρ_q : masse volumique de la phase quadratique

L'élimination de q_0 entre les relations (2.18.) et (2.19.) conduit à :

$$\frac{1}{6} \pi \left(n_{m0} \rho_m \phi_{m0}^3 + n_{q0} \rho_q \phi_{q0}^3 \right) = 1 \quad (2.20.)$$

La différentiation de cette expression donne :

$$\left(3\rho_m \phi_{m0}^2 d\phi_{m0} + \rho_m \phi_{m0}^3 dn_{m0} + 3\rho_q n_{q0} \phi_{q0}^2 d\phi_{q0} + \rho_q \phi_{q0}^3 dn_{q0} \right) = 0 \quad (2.21.)$$

Le modèle contient l'hypothèse implicite $d\phi_{q0} = 0$ car toute interaction engageant un cristallite quadratique le fait disparaître par retour à la température ambiante. Nous avons vérifié ce phénomène expérimentalement (se reporter à la première partie de ce chapitre).

De l'équation (2.21.), nous pouvons déduire :

$$d\phi_{m0} = - \frac{1}{3\phi_{m0} n_{m0} \rho_m} \left(\rho_m \phi_{m0}^3 dn_{m0} + \rho_q \phi_{q0}^3 dn_{q0} \right) \quad (2.22.)$$

Nous remplaçons ensuite dn_{m0} et dn_{q0} par leurs valeurs (équations (2.16.) et (2.17.)). On obtient alors :

$$\frac{d\phi_{m0}}{dt} = \frac{1}{3\phi_{m0} n_{m0} \rho_m} \left(\rho_m \phi_{m0}^3 n_{mm} \frac{\mathcal{R}_1}{e_1} + \rho_q \phi_{q0}^3 n_{qm} \frac{\mathcal{R}_2}{e_2} + \left(2\phi_{q0} \rho_q - \phi_{m0} \rho_m \right) n_{qq} \frac{\mathcal{R}_3}{e_3} \right) \quad (2.23.)$$

Nous avons ainsi relié la vitesse d'évolution de la taille des cristallites monocliniques aux vitesses des processus 1, 2 et 3.

Si on se place à un avancement donné fixé par les paramètres géométriques du système, l'équation (2.23.) est de la forme :

$$\frac{d\phi_{m0}}{dt} = U \mathcal{R}_1 + V \mathcal{R}_2 + W \mathcal{R}_3 \quad (2.24.)$$

Dans cette relation U , V et W sont des constantes positives qui dépendent de l'avancement du système. W peut mathématiquement devenir négatif (ce qui correspond à $\phi_{m0} = 15$ nm), mais dans ce cas, n_{qq} est très faible (il n'y a pratiquement plus de phase quadratique) et le terme $W \mathcal{R}_3$ devient négligeable.

IV.2.2.2.2. Evolution de la proportion des phases

De même que pour la vitesse d'évolution de la taille des cristallites monocliniques, nous allons relier la vitesse de disparition de la phase quadratique (observée après retour à la température ambiante) aux vitesses des trois processus 1, 2 et 3.

La relation (2.19.) nous permet d'écrire :

$$q_0 = \frac{1}{6} \pi \rho_q \phi_{q0}^3 n_{q0} \quad (2.25.)$$

La différentiation de (2.25.) conduit à :

$$d q_0 = \frac{1}{6} \pi \rho_q \phi_{q0}^3 d n_{q0} \quad (2.26.)$$

Remplaçons $d n_{q0}$ par son expression dans l'équation (2.17.). On obtient alors :

$$\frac{d q_0}{dt} = -\frac{1}{6} \pi \rho_q \phi_{q0}^3 \left(\frac{\mathcal{R}_2}{e_2} n_{qm} + 2 \frac{\mathcal{R}_3}{e_3} n_{qn} \right) \quad (2.27.)$$

Nous avons ainsi relié la vitesse de disparition de la phase quadratique aux vitesses des processus 2 et 3.

En se plaçant à un avancement donné du système, la relation (2.27.) est de la forme :

$$\frac{d q_0}{dt} = -V' \mathcal{R}_2 - W' \mathcal{R}_3 \quad (2.28.)$$

V' et W' étant deux constantes positives qui dépendent de l'avancement du système.

IV.2.2.2.3. Evolution de la surface spécifique

En réalité, l'expérience a montré que la surface spécifique n'est pas reliée directement à la taille des cristallites. Afin de rendre compte de cette observation, nous avons fait intervenir la présence de joints de grains.

La surface spécifique doit s'écrire alors sous la forme de trois contributions :

$$S = S_{q \text{ cal}} + S_{m \text{ cal}} - 2S_{JDG} \quad (2.29.)$$

avec : $S_{q \text{ cal}}$: contribution de la phase quadratique à la surface géométrique
 $S_{m \text{ cal}}$: contribution de la phase monoclinique à la surface géométrique
 S_{JDG} : surface totale des joints de grains.

On peut expliciter cette relation de la manière suivante :

$$S = q \frac{6}{\rho_q \phi_q} + (1 - q) \frac{6}{\rho_m \phi_m} - 2S_{JDG} \quad (2.30.)$$

Etant donné que nous ne pouvons pas mesurer directement S_{JDG} , il est impossible de relier la vitesse de chute de surface spécifique aux vitesses des processus 1, 2 et 3. La surface spécifique ne sera donc pas une grandeur exploitable pour la modélisation du préfrittage de la zircone biphasée.

IV.2.2.2.4. Etude de diffraction des rayons X à haute température

Une étude de diffraction des rayons X à haute température précédemment réalisée au paragraphe III.2.2 sur la poudre (q + m), a permis d'évaluer les grandeurs q , ϕ_m et ϕ_q et de suivre leur évolution à la température du traitement. Deux expériences ont été réalisées, l'une à 600°C et l'autre à 770°C. Le dispositif expérimental est décrit en annexe A.2.I. Ces résultats apparaissent sur les figures 2.23 , 2.24 et 2.25.

La connaissance de q , ϕ_q et ϕ_m permet, grâce à l'utilisation du modèle géométrique de Dodds Bideau [2.14] d'évaluer les grandeurs n_{mm} , n_{qm} et n_{qq} ainsi que e_1 , e_2 et e_3 . Connaissant tous ces paramètres, nous avons pu calculer U , V , W et V' , W' à partir des équations 2.23. et 2.27. Nous avons représenté sur les figures 2.35. et 2.36., l'évolution en fonction de l'avancement (ϕ_{m0}) de U , V , W à 600°C et à 770°C. De même, les figures 2.37. et 2.38. représentent l'évolution en fonction de l'avancement de V' et W' à 600°C et 770°C.

Nous constatons que les termes U , V et W ne varient pas de la même manière avec l'avancement du système (Figures 2.35. et 2.36.) mais que ceux-ci sont du même ordre de grandeur.

Pour l'instant initial du traitement, nous avons évalué $\rho_m d_m^3 = \rho_q d_q^3$ et $e_i = 6$, donc la vitesse initiale de grossissement des cristallites monocliniques peut s'écrire d'après l'équation 2.23. :

$$\left(\frac{d\phi_{m0}}{dt}\right)_d \approx \frac{1}{18} \frac{\phi_{m0}}{n_m} (\mathcal{R}_1 n_{mm} + \mathcal{R}_2 n_{qm} + \mathcal{R}_3 n_{qq}) \quad (2.31.)$$

Lorsque l'avancement du système est fort (la phase quadratique a presque complètement disparu), il ne doit plus exister que la contribution des interactions de type 1 et la vitesse de grossissement des cristallites de la phase monoclinique doit s'écrire d'après la relation 2.23. :

$$\left(\frac{d\phi_{m0}}{dt}\right)_f \approx \frac{1}{6} \mathcal{R}_1 \phi_{m0} \quad (2.32.)$$

Cette dernière relation est également valable dans le cas du grossissement de cristallites d'un matériau monphasé.

Les figures 2.38. et 2.39. nous donnent un ordre de grandeur des "forts" avancements. En effet, nous constatons que dès que la taille des cristallites monocliniques a atteint 15 nm, V et W deviennent négligeables devant U .

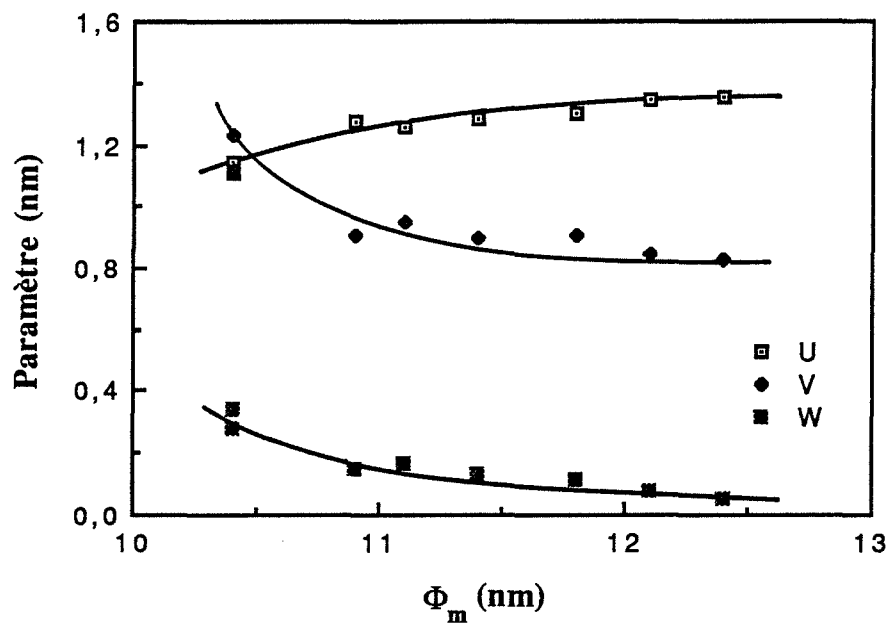


Figure 2-35 : Paramètres U, V, et W en fonction de la taille des cristallites de la phase monoclinique à 600 °C

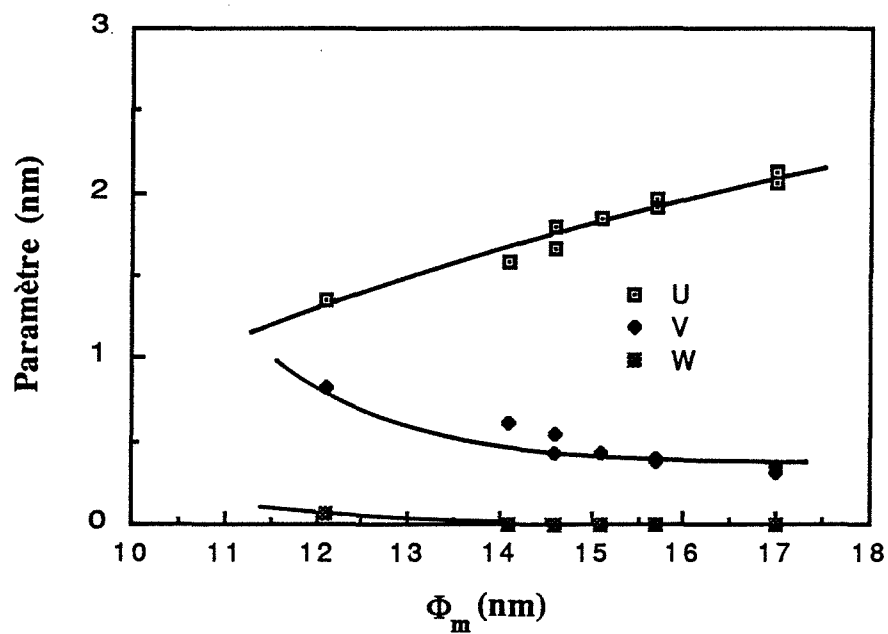


Figure 2-36 : Paramètres U, V et W en fonction de la taille des cristallites de la phase monoclinique à 770°C

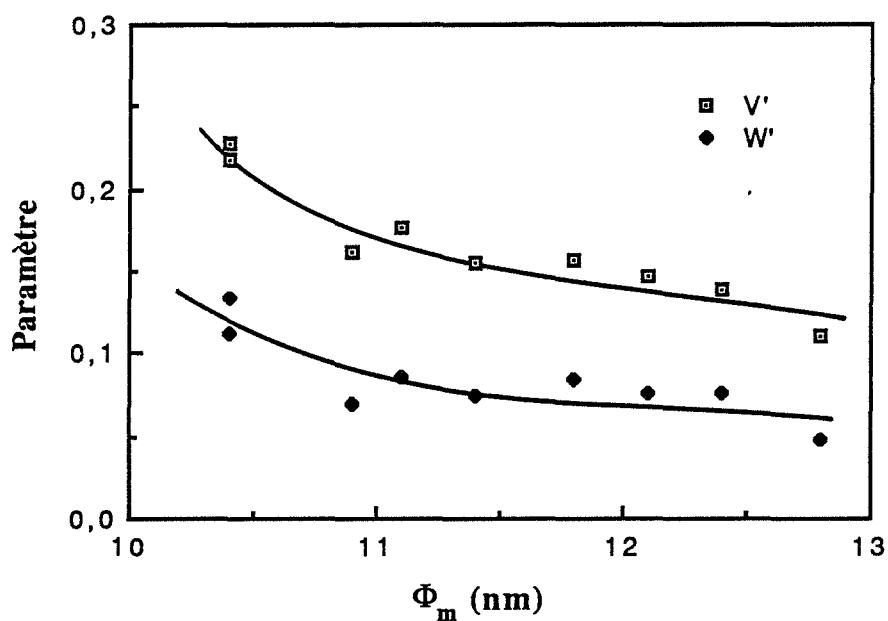


Figure 2-37 : Paramètres V' et W' en fonction de la taille des cristallites de la phase monoclinique à 600°C

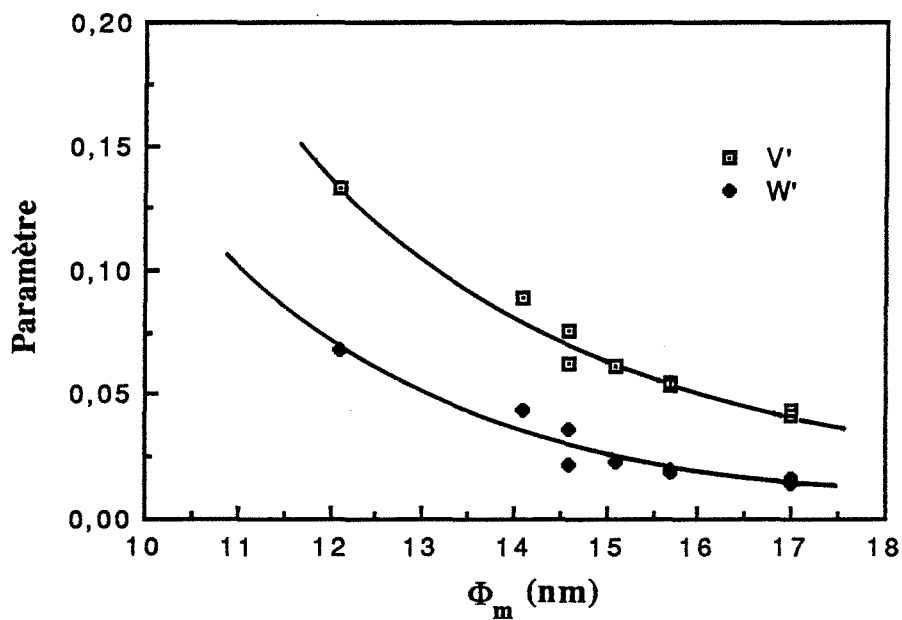


Figure 2-38 : Paramètres V' et W' en fonction de la taille des cristallites de la phase monoclinique à 770°C

IV.2.3. Récapitulatif

Nous avons pu établir des relations entre les vitesses de grossissement de cristallites et les vitesses des processus de transformation décrits, dans les cas des poudres monophasées et dans le cas des poudres biphasées.

Pour les poudres monophasées quadratiques qui ne se transforment pas (si la température n'est pas trop élevée), il n'y a qu'un type d'interaction et la vitesse de grossissement des cristallites de la phase quadratique à avancement constant s'écrit :

$$\frac{d\phi_q}{dt} = W_M \mathcal{R}_3 \quad (2.33.)$$

On peut écrire dans ce cas précis, le même type de relation pour la vitesse d'évolution de la surface spécifique :

$$\frac{dS}{dt} = W_M'' \mathcal{R}_3 \quad (2.34.)$$

Dans le cas de la zircone biphasée, il y a trois type d'interactions et la vitesse de grossissement à avancement constant des cristallites de la phase monoclinique s'écrit :

$$\frac{d\phi_m}{dt} = U \mathcal{R}_1 + V \mathcal{R}_2 + W \mathcal{R}_3 \quad (2.35.)$$

et nous ne pouvons pas dans ce cas, relier la vitesse de chute de surface spécifique aux vitesses $\mathcal{R}_i$.

IV.2.4. Relations entre les vitesses des processus 1, 2, 3 et les vitesses spécifiques de transport de matière

Nous supposons que les vitesses $\mathcal{R}_i$ sont dépendantes des transports de matière. Nous allons relier ces vitesses aux vitesses spécifiques de transport des unités de construction ZrO_2 par la proportionnalité :

$$\mathcal{R}_i = f_i(\xi) \frac{dN_i}{dt} (P_j) \quad (2.36.)$$

$$\begin{aligned} i &= (1, 2, 3) \\ j &= (1 \dots n) \end{aligned}$$

avec : $f_i(\xi)$: fonction de l'avancement ξ du système

$\frac{dN_i}{dt} (P_j)$: vitesse spécifique de transport des unités de construction dans le cas d'une interaction de type i . Cette vitesse est une fonction des variables intensives (P_j) . Typiquement, ces variables seront la température, la pression ou la proportion de dopant.

Nous supposons donc la séparation des variables avancement et des variables intensives, hypothèse que nous pouvons vérifier dans le cas des poudres monophasées.

De plus, parmi les trois types d'interactions envisagées, nous supposons que la fabrication d'un cristallite monoclinique à partir d'une interaction de type 2 (m/q) sera très lente. Ceci peut se justifier par la différence entre les deux réseaux atomiques mis en contact et est à relier à la présence des joints de grains entre cristallites quadratiques et monocliniques. On a donc $\mathcal{R}_2 \ll \mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_3$ (bien que dN_2/dt ne soit pas forcément négligeable devant dN_1/dt et dN_3/dt).

Par conséquent, dans l'expression de la vitesse de croissance des cristallites de la phase monoclinique ($d\phi_m/dt$), nous négligerons le terme $V \mathcal{R}_2$ devant les termes $U \mathcal{R}_1$ et $W \mathcal{R}_3$ car nous avons montré par ailleurs que U , V et W sont du même ordre de grandeur. Pour les mêmes raisons, nous négligerons le terme $V' \mathcal{R}_2$ dans l'expression de la vitesse d'évolution de la proportion de phase quadratique (dq_0/dt).

IV.3. Conclusion

Nous avons montré que l'établissement de relations entre la vitesse de grossissement des cristallites de la phase quadratique et les vitesses spécifiques de transport de matière ne pose pas de problème majeur. Il en est de même pour la vitesse de chute de surface spécifique.

Dans le cas où l'on se place à un avancement donné, ces vitesses s'expriment sous la forme :

$$\frac{d\phi_q}{dt} = Q \frac{dN_3}{dt}$$

$$\frac{dS}{dt} = Q' \frac{dN_3}{dt}$$

L'examen du cas des zircons biphasés nous a conduit à exprimer la vitesse de grossissement des cristallites de la phase monoclinique sous la forme d'une somme de deux termes, soit :

$$\frac{d\phi_m}{dt} = M \frac{dN_1}{dt} + Q \frac{dN_3}{dt}$$

Nous devons donc distinguer les vitesses de transport de matière sur les deux phases.

V. Conclusion du chapitre

Ce deuxième chapitre qui concerne l'évolution texturale et structurale des poudres de zircon a permis l'établissement de trois résultats majeurs.

Nous avons montré dans un premier temps que la calcination des poudres entraînait dans le cas le plus général, l'évolution simultanée de la surface spécifique, de la taille des cristallites des deux phases et de la proportion des deux phases.

La comparaison de la surface spécifique BET à une surface spécifique évaluée à partir de la taille des cristallites permet de mettre en évidence dans le cas de zircons biphasés deux contributions à la chute de surface spécifique. La première est le grossissement des cristallites et la seconde la création d'interfaces entre cristallites de phase différentes.

Il ressort également que les modes de chauffage pouvaient influencer de manière significative l'évolution des paramètres mentionnés. En conséquence, nous avons montré que en raison du diamètre critique fonction de la température, les valeurs des grandeurs expérimentales mesurées à l'intérieur du four pouvaient être différentes de celles mesurées après retour à la température ambiante.

La prise en compte de tous ces résultats montre que dans le cas des zircons biphasés, la grandeur expérimentale adéquate à la mesure de l'avancement du préfrittage est la taille des cristallites de la phase monoclinique.

De plus, dans tous les cas, nous avons su relier de manière simple les vitesses de grossissement des cristallites à avancement constant aux vitesses spécifiques de transport de matière.

Bibliographie

- [2.1] A. Lecloux
"Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux", Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 6ème Série, Tome I, Fascicule 4, (1971)
- [2.2] J.L. Hébrard
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [2.3] P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burgraaf, J.R.H. Ross
Applied Catalysis, 57, (1990), 127
- [2.4] G.C. Kuczinski
Trans. AIME, 185, (1949), 169
- [2.5] R.M. German, Z.A. Munir
Met. Trans., B6B, (1975), 289
- [2.6] R.M. German, Z.A. Munir
Met. Trans., A6A, (1975), 2229
- [2.7] R.M. German, J.F. Lathrop
J. Mat. Science, 13, (1978), 921
- [2.8] F.A. Nichols, W.W. Mullins
J. Appl. Phys., 36, (1965), 1826
- [2.9] F.A. Nichols
Acta Metall., 16, (1968), 103
- [2.10] K.S. Hwang, R.M. German
Sintering and heterogeneous catalysis, Material Science Research, Vol. 16, (1984),
G.C. Kuczinski, A.E. Miller, G.A. Sargent, Plenum Press, New-York, 1984
- [2.11] K. Hashimoto, T. Masuda
J. of Chem. Engineering of Japan, 18, 1, (1985), 71
- [2.12] E. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher
AiCHE J., 19, (1973), 356
- [2.13] E. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher
J. Cat., 29, (1973), 224
- [2.14] L. Oger, J.P. Troadec, D. Bideau, J.A. Dodds, M.J. Powell
Powder Technologie, 46, (1986), 121

CHAPITRE 3

Etude cinétique expérimentale du préfrittage des poudres de zircone

I. Introduction

Nous allons aborder l'étude cinétique quantitative du préfrittage des poudres de zircone. Cette étude va donc concerner l'influence de variables physico-chimiques sur les vitesses du phénomène en conditions isothermes. Les variables physico-chimiques intervenant dans le système sont choisies en tenant compte des résultats obtenus au chapitre 1 (caractérisation des défauts de surface).

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre concernant l'évolution texturale des poudres, les vitesses de préfrittage pourront être calculées à partir de la chute de surface spécifique, ou du grossissement des cristallites.

Dans un premier temps, nous exposerons la méthodologie de l'étude et mettrons à jour un certain nombre de problèmes liés à celle-ci. Nous discuterons ensuite le choix des variables physico-chimiques à étudier et à fixer pour cette étude. Pour finir, nous appliquerons la méthodologie aux produits préparés, c'est-à-dire à des zircons non dopés, puis à des zircons dopés au lanthane, au magnésium et au silicium.

II. Méthodologie de l'étude et problèmes associés à cette méthodologie

II.1. Méthodologie générale

Notre attention se porte sur l'évolution d'une grandeur représentative du préfrittage en fonction du temps de calcination en isotherme et pour différentes valeurs des variables physico-chimiques (température, pressions partielles, teneur en dopant, ...).

La température choisie pour chaque produit est telle que les variations de la grandeur représentative sont suffisamment importantes pour permettre un calcul "correct" des vitesses. Cette grandeur peut être, suivant les cas, la surface spécifique ou la taille des cristallites et le but est d'exprimer sa vitesse d'évolution en fonction des variables physico-chimiques.

Nous avons schématisé sur la figure 3.1. l'évolution de la surface spécifique d'une poudre en fonction du temps à une température donnée et sous différentes conditions expérimentales (différentes valeurs des variables physico-chimiques) notées P_i^j . La méthodologie décrite ici est bien entendu également valable pour l'évolution de la taille des cristallites.

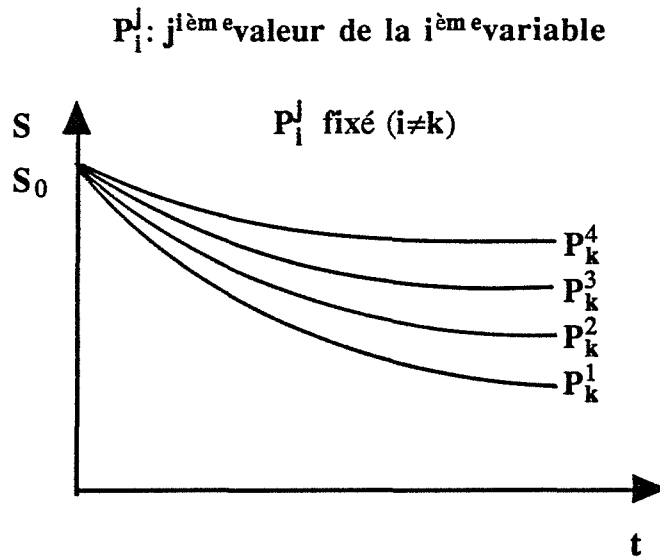


Figure 3-1 : Grandeur S en fonction du temps pour différentes valeurs de la variable intensive n° k

Expérimentalement, nous obtenons une série de points pour chaque valeur des variables physico-chimiques. Nous lisons ces courbes $S = f(t)$ à l'aide de l'expression 3.1. :

$$S = S_0 (1 + at)^u \quad (3.1.)$$

Cette expression n'est autre qu'une primitive de l'expression utilisée par Hashimoto [2.11] et Ruckenstein [2.12] :

$$\frac{dS}{dt} = -K S^\alpha \quad (3.2.)$$

avec $u = 1/(1 - \alpha.)$

Les paramètres u et a de l'expression 3.1. sont à ajuster pour chaque courbe. La valeur de la surface à l'instant initial ($t = 0$) est obtenue après mise sous vide (voir le dispositif de calcination en annexe A.2.I.).

Il est ensuite aisé de remonter à la vitesse dS/dt à partir de 3.1. et de l'exprimer sous la forme :

$$\frac{dS}{dt} = u a S_0 \left(\frac{S}{S_0} \right)^{\frac{u-1}{u}} \quad (3.3.)$$

On peut donc tracer dS/dt en fonction de S, ce que nous avons schématisé sur la figure 3.2.

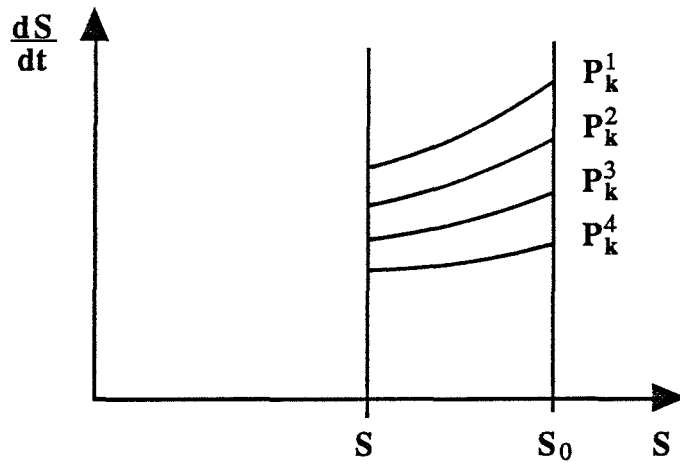


Figure 3-2 : Vitesse de variation de S en fonction de S

Si on se place à un avancement S donné, on peut donc comparer les vitesses obtenues pour les différentes valeurs du paramètre physico-chimique P_k (Figure 3.3.). Ceci revient à éliminer la variable temps dans l'expression de la vitesse.

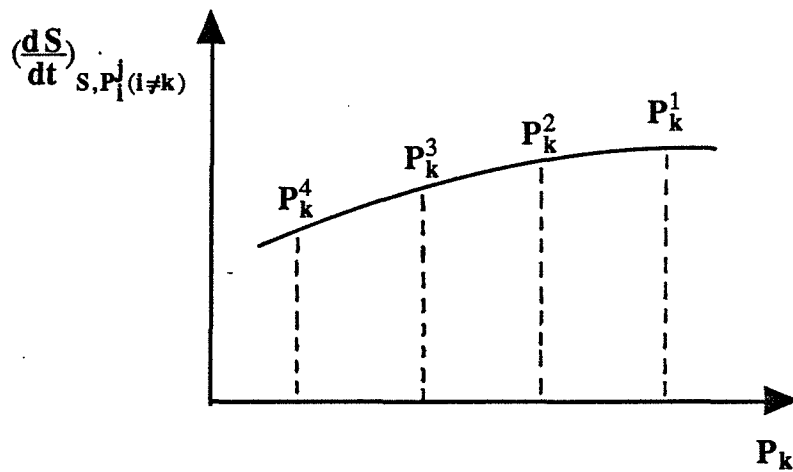


Figure 3-3 : Vitesse de variation de S en fonction de P_k pour S fixé

Nous avons donc représenté l'influence d'une variable physico-chimique sur la vitesse d'évolution d'une grandeur S et pour une valeur donnée de cette grandeur.

On peut appliquer la même démarche à l'étude d'autres variables physico-chimiques.

On obtient ainsi n expressions :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{S, P_j, j \neq i} = f_i(P_i) \quad (3.4.)$$

n : nombre de variables physico-chimiques

que nous tenterons d'écrire sous la forme :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_S = F(S, P_i) \quad (3.5.)$$

C'est cette expression que nous essaierons de relier à un modèle.

Si toutes les variables sont séparées entre elles, alors on peut écrire :

$$F(S, P_i) = K(S) f_1(P_1) f_2(P_2) \dots f_n(P_n) \quad (3.6.)$$

II.2. Cas particuliers (zircons monophasés et zircons biphasés)

II.2.1. Cas des zircons monophasés ne se transformant pas

Nous avons étudié au chapitre précédent l'évolution texturale de zircons monophasés. Cette évolution a lieu par le processus unique $q + q \rightarrow q$.

D'après la littérature, l'exposant u de l'expression [3.1] est une constante qui dépend du chemin de diffusion :

$$S = S_0 (1 + at)^u \quad (3.1.)$$

C'est-à-dire que u ne dépend pas des variables physico-chimiques, ce que nous pouvons écrire :

$$S = S_0 (1 + a(P_i) t)^u \quad (3.7.)$$

ou encore :

$$\frac{dS}{dt} = u S_0 a(P_i) \left(\frac{S}{S_0}\right)^{\frac{u-1}{u}} \quad (3.8.)$$

et enfin :

$$\frac{dS}{dt} = K (S) F (P_i) \quad (3.9.)$$

Donc, le fait que u soit une constante indépendante des variables physico-chimiques entraîne que les variables avancement et paramètres physico-chimiques sont séparées. Nous vérifierons que dans le cas des poudres monophasées, les courbes peuvent en effet être lissées avec une même valeur de u .

De plus, nous avons exprimé les vitesses d'évolution du paramètre représentatif du préfrittage sous la forme :

$$\frac{d\phi_q}{dt} = Q \frac{dN}{dt} \quad (3.10.)$$

Ce qui est équivalent dans le cas d'une poudre monophasée à :

$$\frac{dS}{dt} = Q \frac{dN}{dt} \quad (3.11.)$$

Il est donc ici facile de relier les vitesses expérimentales aux vitesses de transport de matière et ultérieurement à un modèle qui nous donne dN/dt .

II.2.2. Cas des zircons biphasés subissant des transformations

Le cas des zircons biphasés est moins simple, comme nous l'avons montré précédemment. En effet, si les processus physico-chimiques de transport de matière ne sont pas identiques pour les deux phases, ce qui se conçoit aisément, la vitesse expérimentale de grossissement des cristallites de la phase monoclinique s'écrit :

$$\frac{d\phi_q}{dt} = M \frac{dN_1}{dt} + Q \frac{dN_3}{dt} \quad (3.12.)$$

On ne peut plus considérer alors qu'il y aura séparation des variables avancement et variables intensives (P_i) et si nous conservons l'expression 3.1. pour lisser les courbes, u sera variable selon les valeurs de P_i . Il ne sera donc plus a priori possible de justifier l'emploi de cette expression pour représenter le phénomène.

Nous utiliserons cependant l'expression 3.1. pour lisser les courbes et nous vérifierons que u est dans ce cas variable.

Dans le cas des zircons biphasés, il sera plus difficile de relier la vitesse expérimentale aux vitesses de transport de matière puisque la relation dépend de l'avancement.

III. Choix des variables physico-chimiques

Le choix des variables physico-chimiques à étudier peut se faire grâce à différentes méthodes. De plus, il convient de sélectionner les variables les plus judicieuses par rapport aux

conditions expérimentales ainsi qu'aux objectifs de l'étude. Les autres variables seront maintenues fixées à une même valeur pendant toute l'étude par l'expérimentateur.

En clair, nous considérons qu'un paramètre est une variable du système chaque fois qu'il est susceptible d'agir sur la population des défauts du matériau. En effet, chaque courbe cinétique doit être réalisée en maintenant les quantités de défauts constantes.

La zircone étant un solide déficitaire en oxygène, il nous est apparu primordial de fixer la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse au cours de la calcination.

Des expériences de thermodésorption rapportées au chapitre 2 ont mis en évidence des départs importants d'eau et de dioxyde de carbone sur les différents solides. Ces départs peuvent être reliés d'une part, pour l'eau, à une déshydratation de la surface des poudres et d'autre part, pour le dioxyde de carbone, à une décarbonatation de cette surface.

Nous pensons par conséquent qu'il est indispensable, pour fixer la quantité d'hydroxyles et de carbonates au cours d'une calcination, de fixer les pressions de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Nous étudierons systématiquement pour tous les produits le rôle de la vapeur d'eau et de l'oxygène gazeux sur le préfrittage, la vapeur d'eau étant réputée pour avoir un effet accélérateur sur ce phénomène [3.3, 3.4]. L'influence de la pression de dioxyde de carbone ne sera étudiée que partiellement (pour un type de produit). Nous avons cependant choisi de fixer la pression de ce gaz pour que les calcinations se déroulent en conservant constante la concentration en carbonates.

Bien entendu, nous allons également considérer comme variable physico-chimique, la proportion et la nature du dopant cationique introduit dans la poudre.

Les différentes variables physico-chimiques ainsi que leurs gammes de variation ont été regroupées dans le tableau 3.1. pour les différents échantillons étudiés.

Produits	T°	P _{H₂O} (Pa)	P _{O₂} (Pa)	P _{CO₂} (Pa)	D
(q)	770°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	
(q + m)	600°C	133 → 2133	666 → 15333	666 → 26666	
(q+m)/la	600°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	la 1 % → 4 %
(q)/la	650°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	la 4 %
	750°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	2 % → 8 %
(q)/mg	650°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	mg 4 %
(q)/si	850°C	133 → 2133	666 → 15333	2666	si 2 % → 8 %

Tableau 3.1. Gammes de variation des variables physico-chimiques étudiées pour les différentes poudres

D représente la proportion théorique de cations introduits par rapport au nombre de sites cationiques présents dans la poudre. Nous avons montré au chapitre 2 que cette proportion n'était pas égale à la proportion de dopant effectivement contenue dans la zircone.

IV. Etude cinétique expérimentale de l'influence des variables physico-chimiques sur les vitesses de préfrittage des poudres de zircon

IV.1. Commentaire préliminaire

Une étude expérimentale que nous avons reportée en annexe A.4. a permis d'évaluer les différentes erreurs qu'on peut commettre lors du calcul des vitesses. Nous avons ainsi montré que dans le cas des courbes $\phi = f(t)$ obtenues à partir de 5 points expérimentaux, l'exposant u du lissage comportait une incertitude pouvant atteindre $\pm 18\%$ ($\Delta u/u$). De plus, pour une valeur de u fixée, l'erreur expérimentale sur la vitesse due à la reproductibilité de la calcination et à l'erreur sur la mesure de l'avancement en fonction du temps est de $\pm 10\%$ (20%)

Nous avons également montré que dans le cas d'une poudre monophasée ne se transformant pas au cours de la calcination :

- le choix de l'exposant u et de l'avancement utilisés pour le calcul des vitesses importe peu pour l'interprétation des lois de vitesse expérimentales en fonction des pressions partielles pourvu que ces valeurs soient identiques pour chaque courbe,
- pour une valeur de u fixée, l'erreur sur les vitesses peut atteindre 20%. Cette erreur est plus faible dans le cas de l'étude de la surface spécifique B.E.T.

Dans le cas d'une poudre biphasée :

- les courbes $\phi = f(t)$ doivent être lissées en tenant compte d'une variation de u ,
- l'incertitude sur les valeurs de u entraîne une incertitude sur les valeurs des vitesses qui peut se répercuter sur l'interprétation des courbes de vitesse expérimentale en fonction des pressions partielles,
- le choix de l'avancement $\phi = 11,0$ nm pour calculer les vitesses permet de minimiser l'erreur sur celles-ci due à une mauvaise estimation de u ($\pm 12\%$).

IV.2. Etude cinétique expérimentale de l'influence des gaz sur les vitesses de préfrittage de zircons non dopés

IV.2.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'influence des gaz sur deux types de zircons non dopés, l'une monophasée (q), l'autre biphasée (q + m). Nous pourrions ainsi révéler les différences de comportement liées à l'existence des deux phases.

D'après la modélisation de l'évolution texturale évoquée dans le chapitre précédent, le paramètre utilisé pour suivre l'évolution du préfrittage est la taille des cristallites de la phase monoclinique dans le cas de la poudre biphasée et la taille des cristallites de la phase quadratique pour la zircon monophasée.

Les températures d'étude sont de 770°C et 600°C respectivement pour (q) et (q + m) (voir tableau 3.1.).

Pour plus de clarté, nous fournissons ici seulement quelques exemples de courbes cinétiques $\phi = f(t)$. Les résultats seront présentés sous la forme de courbes donnant la vitesse de grossissement des cristallites en fonction des pressions partielles de gaz.

IV.2.2. Cas de la zircone monophasée quadratique

Nous avons étudié la zircone monophasée quadratique fournie par la société "Degussa", à la température de 770°C. Les expériences ont été conduites selon la méthodologie décrite au début de ce chapitre et nous avons fait varier les pressions de vapeur d'eau et d'oxygène dans les gammes décrites dans le tableau 3.1. La pression de dioxyde de carbone a été fixée à 2667 Pa.

Nous avons représenté sur la figure 3.4. un réseau de courbes $\phi_q = f(t)$ obtenu en faisant varier la pression de vapeur d'eau. On observe ainsi une influence accélératrice de la pression de vapeur d'eau sur le grossissement.

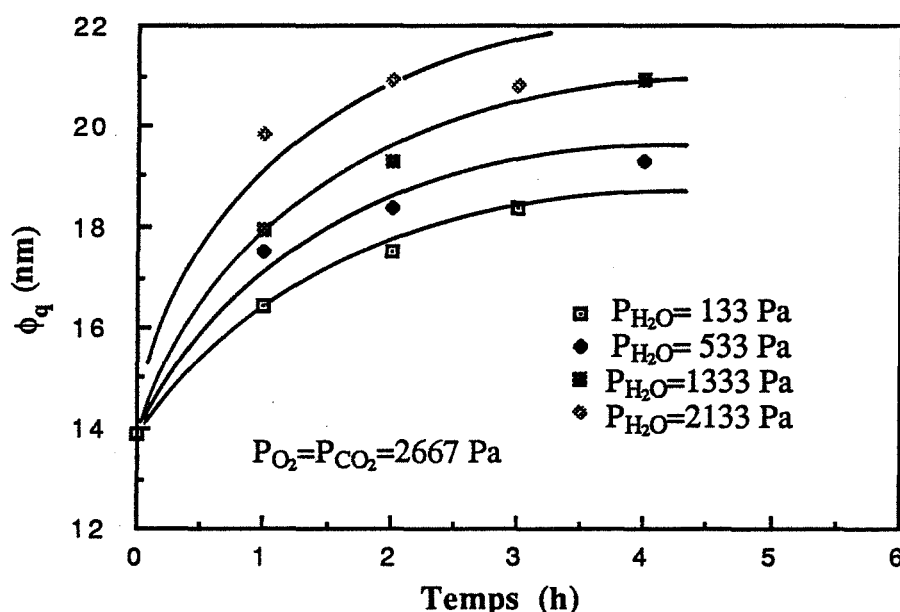


Figure 3-4 : Taille des cristallites quadratiques en fonction du temps de calcination pour une poudre de zircone quadratique et pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau

Le lissage de ces courbes a été effectué avec un exposant u égal à 0,16 identique pour chacune d'elles. Ces courbes ne comportant que peu de points expérimentaux il y a une forte incertitude sur la valeur de u et nous choisissons ici une valeur moyenne de 0.16. D'après la littérature (se reporter au paragraphe IV du chapitre 2) cette valeur de u est compatible avec des phénomènes de diffusion superficielle des espèces.

Les vitesses de grossissement des cristallites ont été évaluées à l'avancement 16,5 nm, ce qui correspond approximativement à une surface spécifique de 60 m²/g. Ces vitesses ont été tracées en fonction de la pression de vapeur d'eau sur la figure 3.5. et en fonction de la pression d'oxygène sur la figure 3.6.

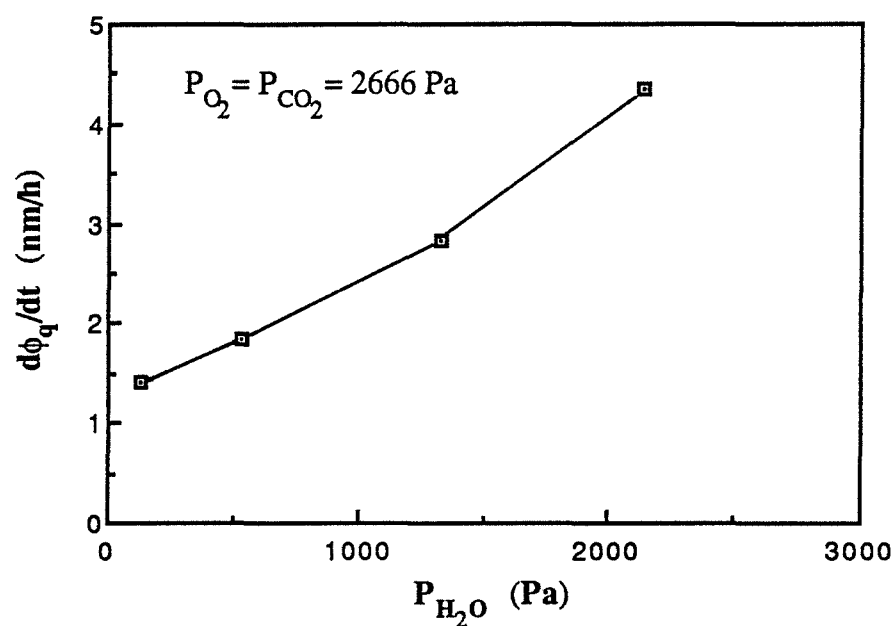


Figure 3-5 : Vitesse de grossissement des cristallites quadratiques en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une poudre de zircone quadratique

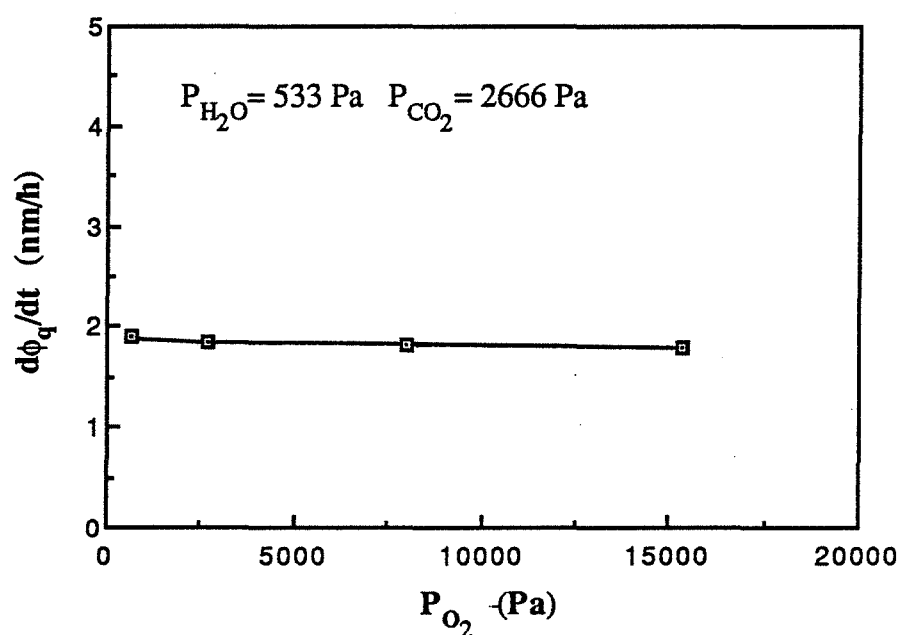


Figure 3-6 : Vitesse de grossissement des cristallites quadratiques en fonction de la pression d'oxygène pour une poudre de zircone quadratique

Nous constatons que la pression de vapeur d'eau exerce une influence relativement importante sur les vitesses de grossissement des cristallites de la phase quadratique (la vitesse est multipliée par 6 lorsque la pression de vapeur d'eau passe de 133 à 2133 Pa).

L'influence de la pression d'oxygène elle, n'est pas significative compte-tenu de la précision des mesures. Nous considérerons qu'elle reste très faible dans une large gamme de pressions (666 à 15333 Pa).

IV.2.3. Cas de la zirconne biphasée

L'étude cinétique de ce type de poudres a été réalisée à 600°C et nous avons étudié l'influence des pressions de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone sur les vitesses de grossissement. Les valeurs de u optimales ont été calculées pour chaque courbe.

L'avancement choisi pour calculer les vitesses est de 11,0 nm pour minimiser l'erreur. Nous avons également calculé ces vitesses à l'avancement 15,0 nm pour lequel la contribution de la phase quadratique au grossissement des cristallites monocliniques est négligeable (se reporter au IV.2.2.2.4. du chapitre 2).

La figure 3.7. représente la vitesse de grossissement des cristallites de la phase monoclinique à l'avancement 11,0 nm en fonction de la pression de vapeur d'eau pour deux valeurs de la pression d'oxygène et pour une pression de dioxyde de carbone fixée. Sur la figure 3.8., on peut observer les vitesses en fonction de la pression d'oxygène pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau et toujours pour une pression de dioxyde de carbone fixée. La figure 3.9. concerne l'influence de la pression de dioxyde de carbone pour deux valeurs de la pression de vapeur d'eau et pour une pression d'oxygène fixée.

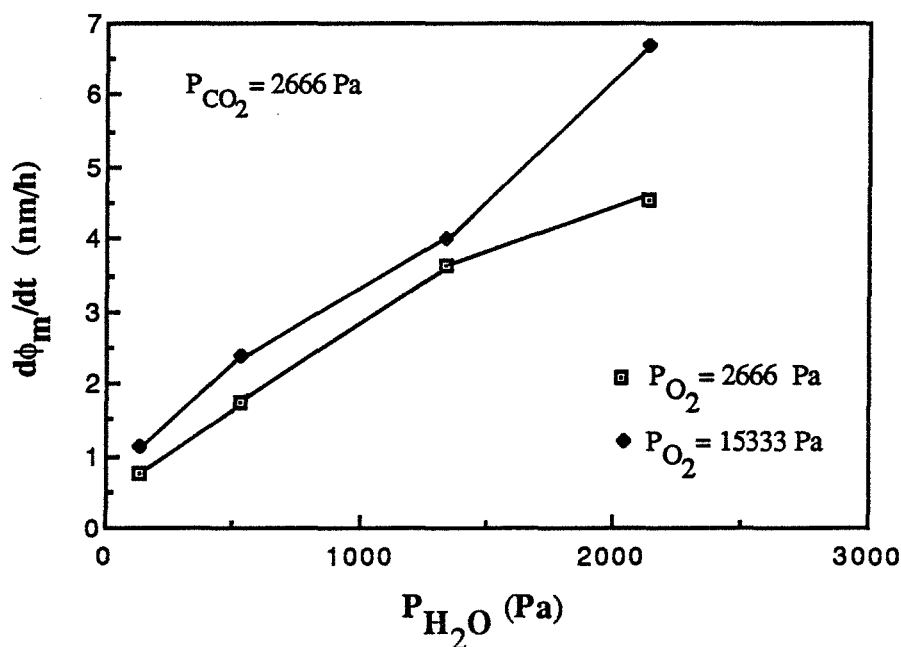


Figure 3-7 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une poudre de zirconne biphasée et pour deux valeurs de la pression d'oxygène
AVANCEMENT 11,0 nm

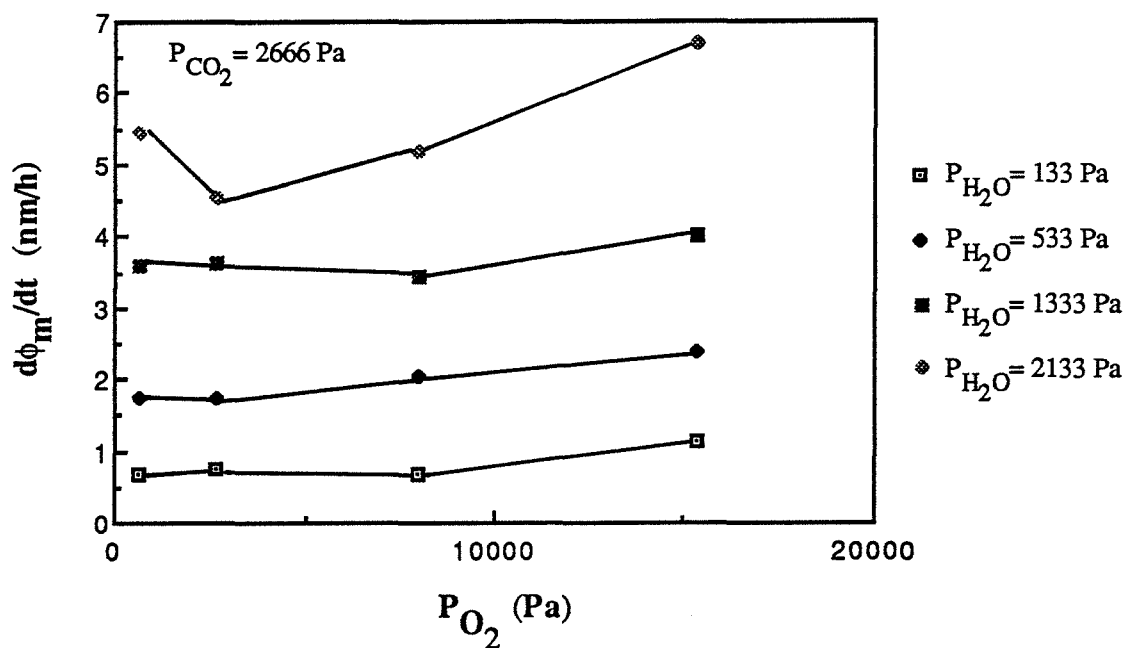


Figure 3-8 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression d'oxygène pour une poudre de zircon biphasee et pour quatre valeurs de la pression de vapeur d'eau
AVANCEMENT 11,0 nm

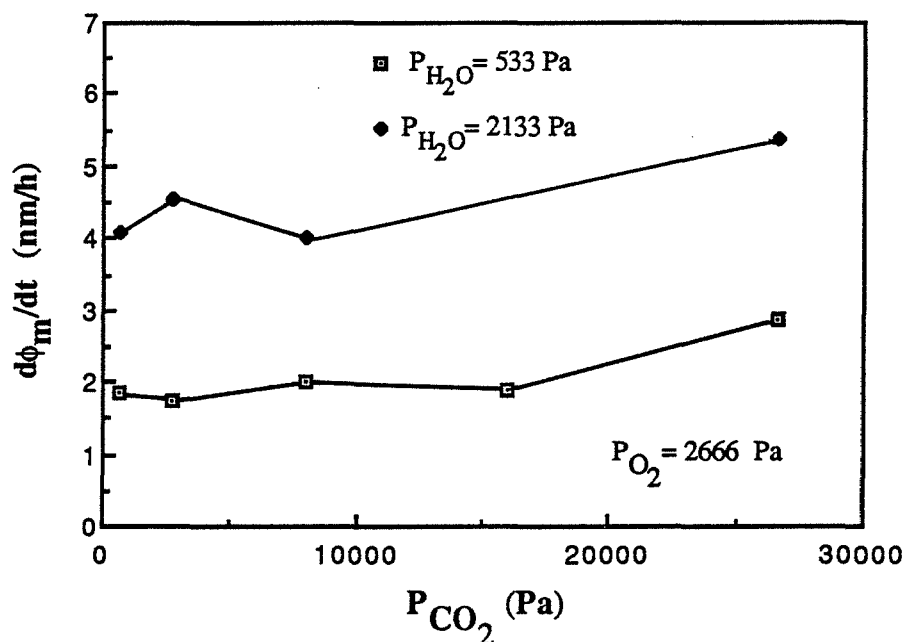


Figure 3-9 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression de dioxyde de carbone pour une poudre de zircon biphasee et pour deux valeurs de la pression de vapeur d'eau
AVANCEMENT 11,0 nm

Nous constatons qu'il existe toujours un fort effet accélérateur de la pression de vapeur d'eau. Nous avons également mis en évidence un effet accélérateur de la pression d'oxygène lorsque la pression de vapeur d'eau est forte. Malgré cette tendance, la vitesse tend vers une valeur qui est une fonction de la pression de vapeur d'eau lorsque la pression d'oxygène est faible.

Les observations concernant l'influence de la pression de dioxyde de carbone et l'influence de la pression d'oxygène vont dans le même sens. Il semblerait ici que la pression de dioxyde de carbone n'ait pas d'influence sur les vitesses lorsque sa valeur n'excède pas 13333 Pa.

Bien que le calcul des vitesses soit plus précis à l'avancement 11,0 nm qu'à l'avancement 15,0 nm (se reporter à l'annexe A.4.), nous avons tracé les vitesses obtenues pour l'avancement 15,0 nm dans les mêmes cas que précédemment. Les résultats apparaissent sur les figures 3.10., 3.11. et 3.12.

Nous pouvons constater sur la figure 3.10. que l'influence de la pression de vapeur d'eau à 15,0 nm a une allure similaire à celle observée à l'avancement 11,0 nm. Par contre, dans le cas de la pression d'oxygène (Figure 3.11.), il semblerait qu'il y ait une influence monotone croissante. Le passage de 11,0 à 15,0 nm modifie donc la loi de vitesse en fonction des pressions.

La comparaison de la figure 3.12. à la figure 3.9. révèle que l'influence de la pression de dioxyde de carbone n'est que peu dépendante du choix de l'avancement utilisé pour calculer les vitesses.

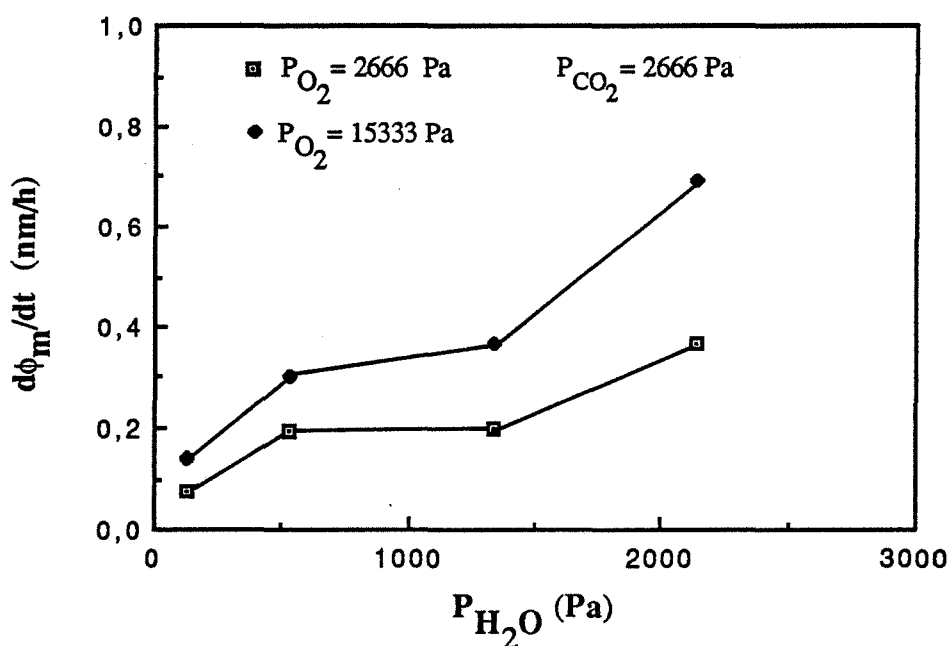


Figure 3-10 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une poudre de zircon biphasee et pour deux valeurs de la pression d'oxygène
AVANCEMENT 15,0 nm

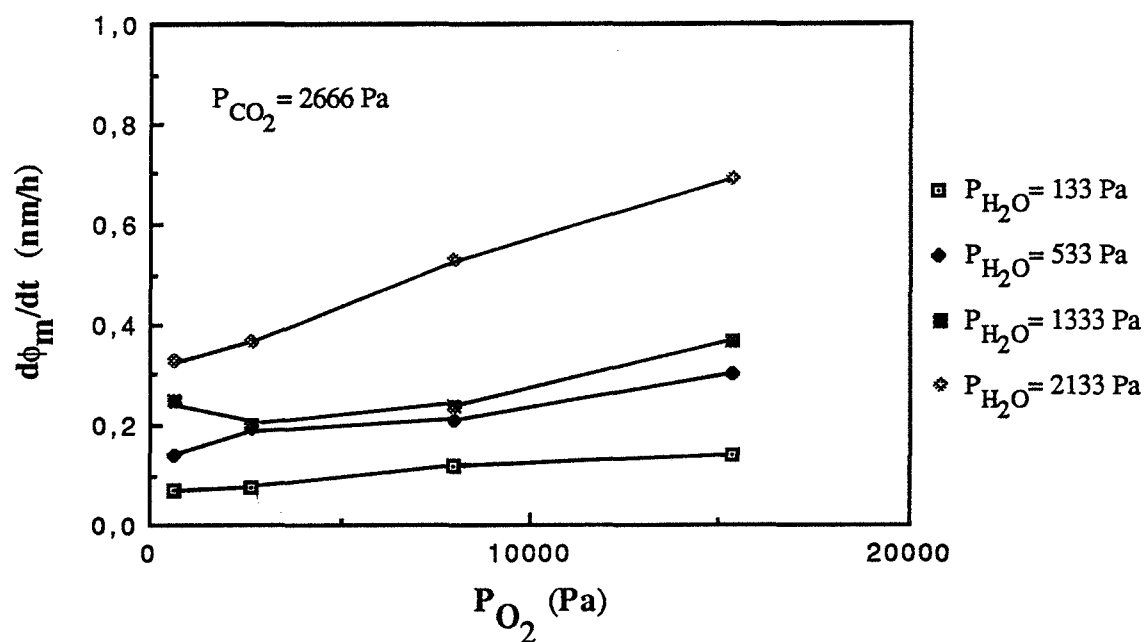


Figure 3-11 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression d'oxygène pour une poudre de zircon biphasee et pour quatre valeurs de la pression de vapeur d'eau
AVANCEMENT 15,0 nm

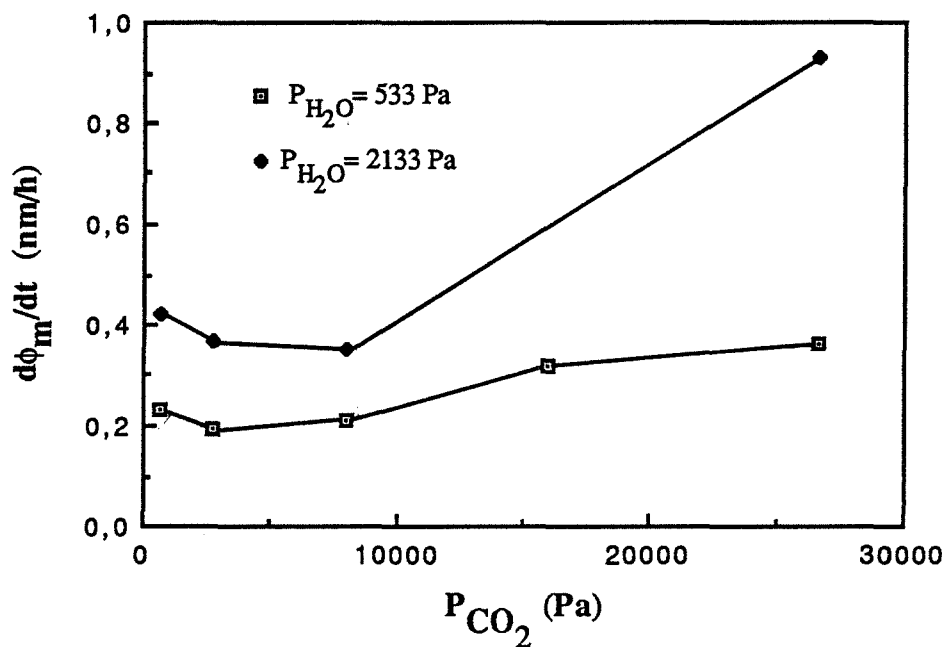


Figure 3-12 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression de dioxyde de carbone pour une poudre de zircon biphasee et pour deux valeurs de pression de vapeur d'eau
AVANCEMENT 15,0 nm

IV.3. Etude cinétique expérimentale de l'influence des gaz et des dopants sur les vitesses de préfrittage des zircons

IV.3.1. Introduction

Nous avons préparé des zircons dopés aux ions lanthane, magnésium et silicium. Différentes quantités de dopant ont été introduites et deux modes d'introduction des cations utilisés. Nous rappelons que les zircons biphasés préparés par "imprégnation à sec" restent biphasés et les zircons dopés par "coprécipitation" sont monophasés quadratiques.

Nous allons présenter les différentes études cinétiques qui ont été réalisées sur ces poudres afin de mettre en évidence l'influence du dopage. Cependant, la relative simplicité des zircons monophasés nous a conduits à nous intéresser plus particulièrement à leur cas pour pouvoir ultérieurement mener à bien la modélisation.

IV.3.2. Etude préliminaire de l'influence des anions introduits au cours du dopage

Il a été montré au premier chapitre que le dopage, et plus particulièrement celui utilisant les sels d'acétates, entraînait la fixation d'anions en surface des poudres de zircon.

Ceux ci, essentiellement des carbonates, sont du même type que ceux fixés lors de la préparation d'une zircon non dopée. Lors d'études précédentes [3.5, 3.6], divers effets d'anions ont été observés sur l'anatase.

Pour étudier de manière plausible l'influence de cations sur les vitesses de préfrittage, il va donc nous falloir étudier au préalable, l'influence des anions fixés au cours du dopage.

Pour cela comparons le comportement d'une zircon non dopée biphasée à celui d'une même zircon dopée par "imprégnation à sec" à l'acide acétique et à l'hydroxyde de tétraéthylammonium. Ces dopages nous permettent de simuler l'action des anions introduits indépendamment de l'action des cations. La préparation de ces produits est similaire à celle des poudres dopées par des cations et est décrite dans le premier chapitre. Les proportions introduites sont de 10 % (nombre de groupements anioniques contenus dans la poudre par rapport au nombre de sites anioniques). Ces produits sont notés $(q + m)/AC$ et $(q + m)/ST$.

Nous avons représenté sur la figure 3.13. l'évolution de la surface spécifique des trois poudres comparées en fonction du temps de calcination à 600°C et pour des conditions données du mélange gazeux.

Nous constatons qu'il n'y a pas d'influence significative du dopage par les anions considérés sur les valeurs des surfaces obtenues et donc, sur les vitesses.

Il sera donc facile de comparer les différents produits dopés entre eux car les différences que nous pourrions observer ne seront dues qu'à l'influence du cation introduit.

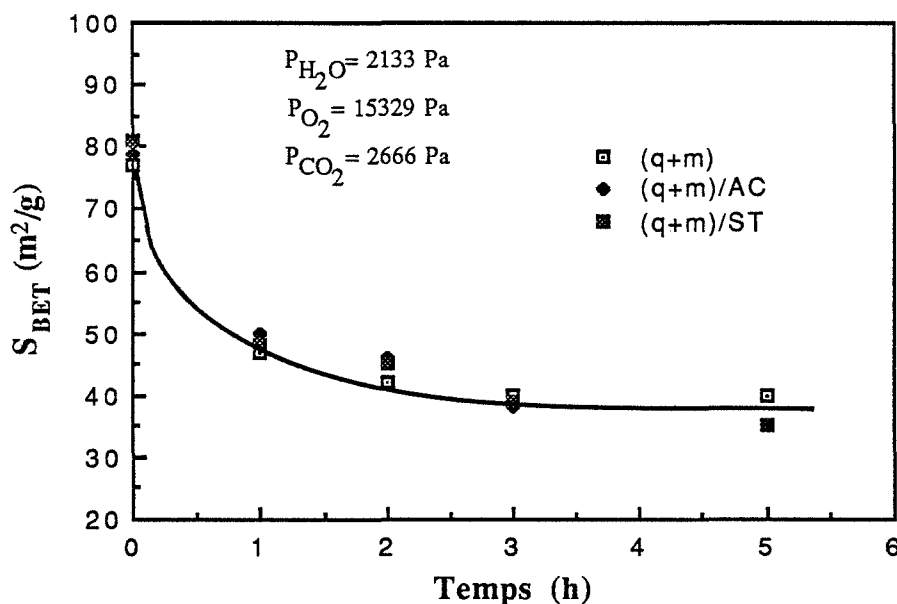


Figure 3-13 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour des poudres de zircone biphasées dopées par de l'acide acétique et de l'hydroxyde de tétraéthylammonium
 $T^{\circ} = 600^{\circ}\text{C}$

IV.3.3. Etude du préfrittage de zircons dopées par "imprégnation à sec"

Nous allons au cours de ce paragraphe exposer les résultats relatifs à des zircons dopées par "imprégnation à sec" aux ions lanthane et silicium.

Cette étude va nous conduire à mettre en évidence l'influence des différents cations introduits sur le préfrittage. Nous pouvons ainsi comparer l'efficacité de ces cations pour la stabilisation de la surface.

Il faut rappeler ici qu'il s'agit de zircons biphasés au comportement relativement complexe et que l'étude cinétique devrait être réalisée en étudiant la taille des cristallites. Cependant, nous nous sommes tout de même consacrés à l'étude de l'évolution de la surface spécifique mesurée par la méthode BET qui constitue la grandeur de référence pour caractériser la dispersion d'une poudre. Nous n'avons pas calculé les vitesses correspondant à l'évolution de ce paramètre.

IV.3.3.1. Etude du préfrittage de zircons dopées par "imprégnation à sec" aux ions lanthane et magnésium

Nous avons étudié à 600°C et pour une valeur fixée des pressions, l'évolution de la taille des cristallites de la phase monoclinique en fonction du temps pour les différentes proportions de lanthane introduites. Les résultats sont présentés sur la figure 3.14. La figure 3.15. représente l'évolution de la surface spécifique.

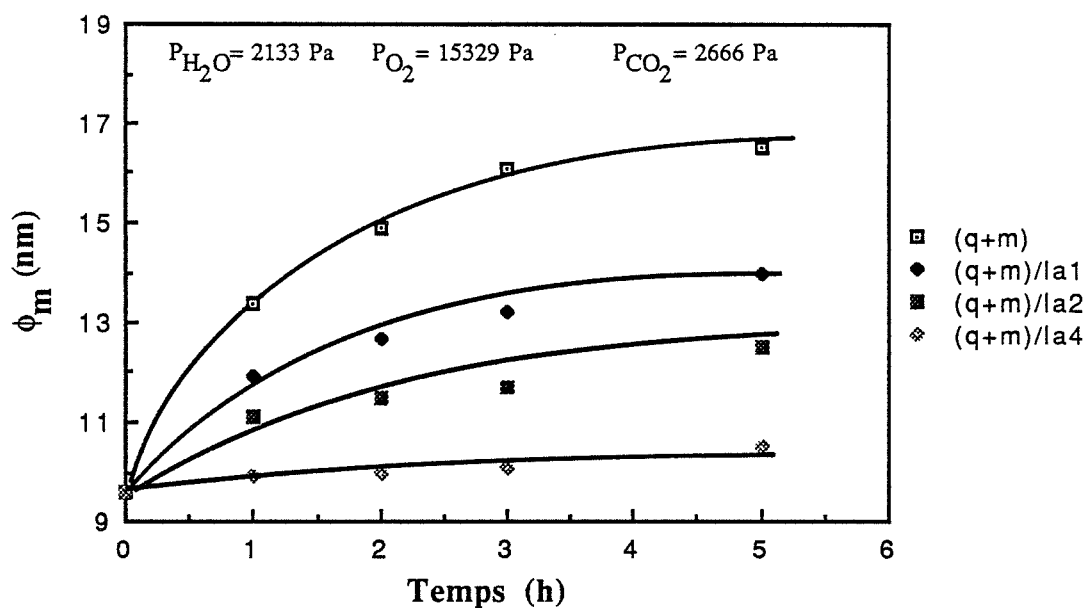


Figure 3-14 : Diamètre des cristallites monocliniques en fonction du temps de calcination pour des poudre de zirconie biphases dopées au lanthane à différentes teneurs par "imprégnation à sec"
 $T^\circ = 600^\circ\text{C}$

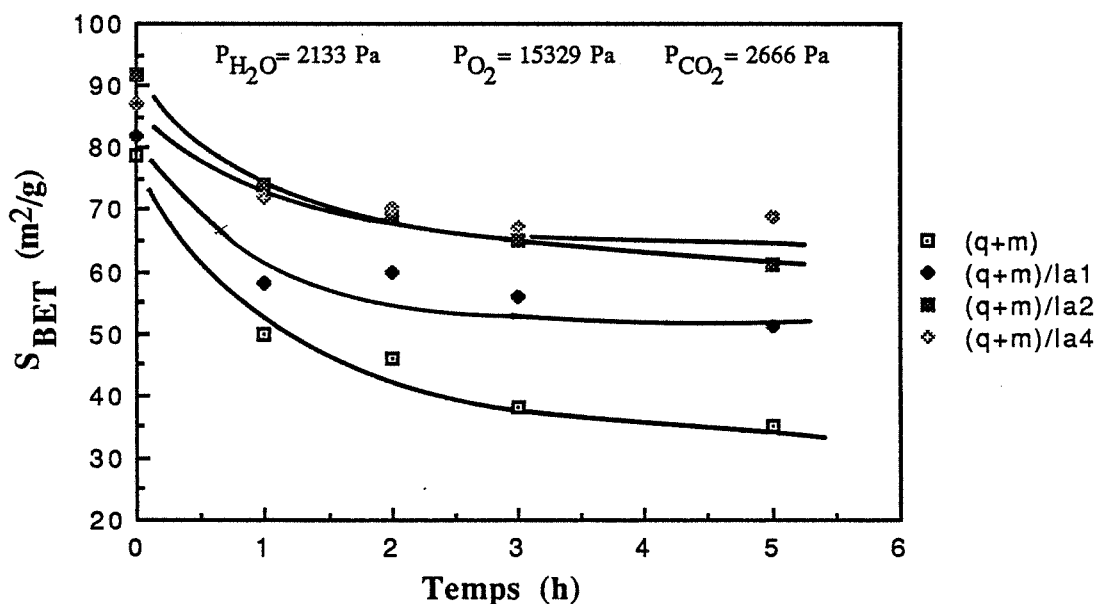


Figure 3-15 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour des poudres de zirconie biphases dopées au lanthane à différentes teneurs par "imprégnation à sec"
 $T^\circ = 600^\circ\text{C}$

Nous observons ainsi que qualitativement, l'ajout de lanthane en proportions croissantes ralentit la chute de surface spécifique ainsi que le grossissement des cristallites de la phase monoclinique. Il faut noter ici que pour 4 % de lanthane ajouté, les cristallites de la phase monoclinique ne grossissent pratiquement plus alors qu'une chute de surface spécifique subsiste. L'ajout de lanthane a donc un effet bénéfique sur le préfrittage. Il ralentit le grossissement des cristallites ainsi que la chute de surface spécifique. Cet effet est d'autant plus efficace que la quantité de lanthane est importante.

Nous avons réalisé le même type d'étude pour une poudre dopée au magnésium et constaté que l'ajout de ce cation n'avait pas d'influence sur la chute de surface spécifique et sur le grossissement des cristallites.

Nous avons ensuite étudié dans le cas d'une poudre dopée à 1 % de lanthane, et toujours à 600°C, l'influence de la pression de vapeur d'eau et de la pression d'oxygène sur les vitesses de grossissement des cristallites monocliniques. Les vitesses ont été calculées pour l'avancement 11,0 nm.

Les résultats obtenus ont été reportés sur les figures 3.16. et 3.17. en comparant la poudre dopée au lanthane à une poudre non dopée. L'examen de la figure 3.16. montre que pour les deux poudres, il existe une influence de la pression de vapeur d'eau. Le rôle stabilisant du lanthane reste cependant valable.

L'influence de la pression d'oxygène (Figure 3.17.) est très faible pour les deux poudres. Là encore, la vitesse de grossissement des cristallites est beaucoup plus forte pour la poudre non dopée.

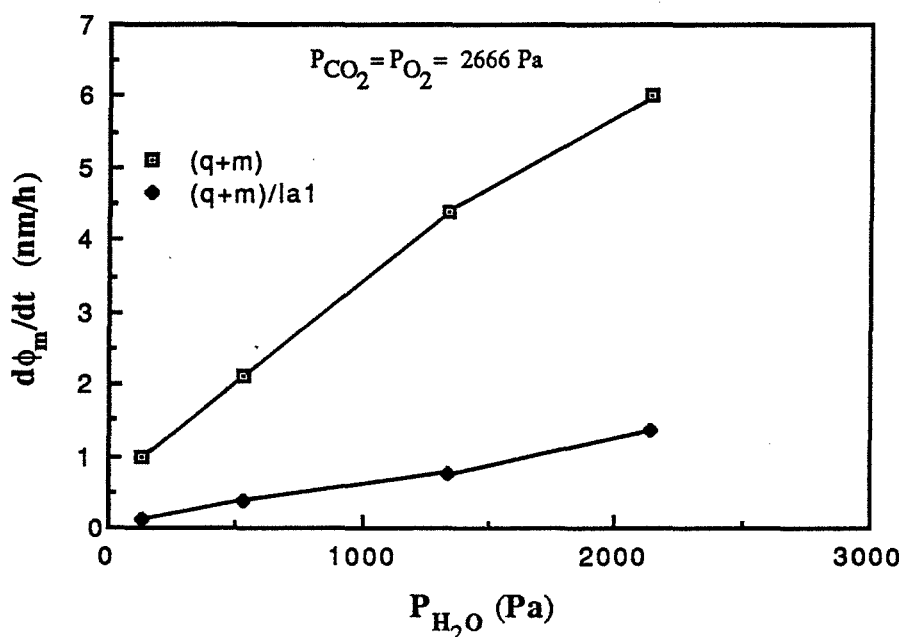


Figure 3-16 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression de vapeur d'eau pour deux poudres biphasées l'une non dopée et l'autre dopée au lanthane à 1% par "imprégnation à sec" $T^\circ = 600^\circ\text{C}$

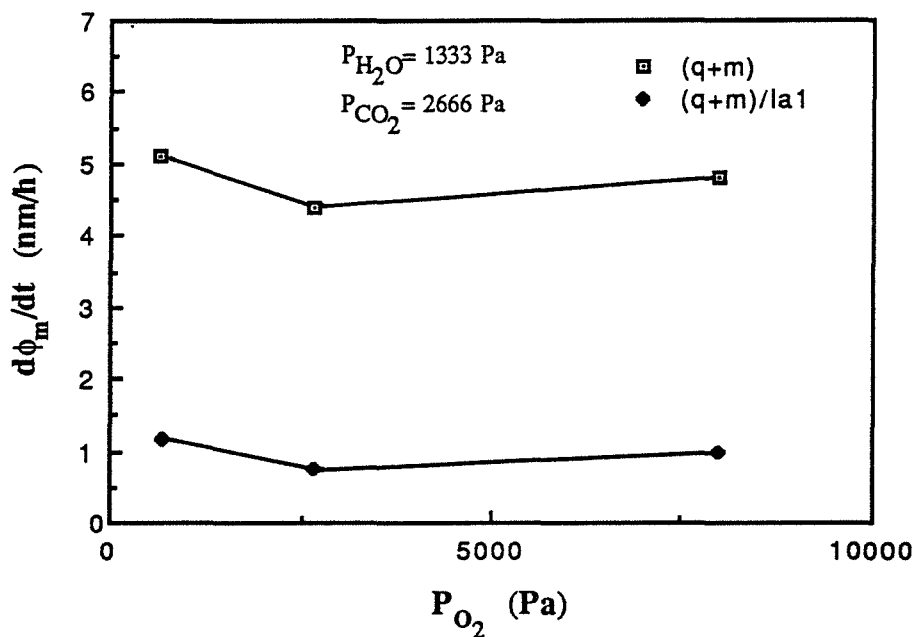


Figure 3-17 : Vitesse de grossissement des cristallites monocliniques en fonction de la pression d'oxygène pour deux poudres biphasées l'une non dopée, l'autre dopée au lanthane à 1% par "imprégnation à sec"
 $T^\circ = 600^\circ\text{C}$

IV.3.3.2. Etude de zircons dopées au silicium par "imprégnation à sec"

Comme dans le cas des poudres dopées au lanthane, nous avons étudié l'influence de l'ajout de silicium par "imprégnation à sec" sur la chute de surface spécifique de la zircone.

Des poudres dopées à 1, 2 et 4 % du silicium ont été calcinées à 600°C pour des valeurs des pressions de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone fixées. Ces valeurs sont identiques à celles utilisées dans le cas de l'étude de la zircone dopée au lanthane par "imprégnation à sec". Nous avons reporté sur la figure 3.18. l'évolution de la surface spécifique en fonction du temps de calcination et pour différentes valeurs de la proportion de silicium introduite.

Nous constatons une très forte influence de silicium sur la chute de surface spécifique. Pour 4 % de silicium introduit, la surface reste constante après 5 h de calcination.

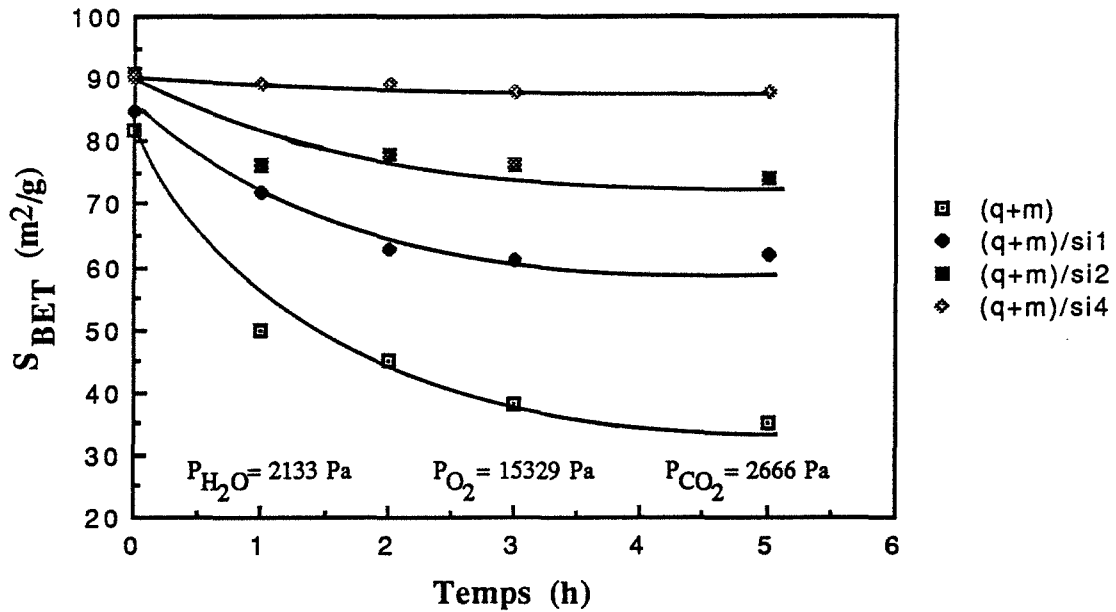


Figure 3-18 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour quatre zircons biphasés dopés au silicium par "imprégnation à sec" $T^\circ = 600^\circ C$

IV.3.3.3. Récapitulatif

Nous avons montré que le dopage des poudres par "imprégnation à sec" au lanthane ou au silicium réduisait la chute de surface spécifique pour une calcination à $600^\circ C$ et pour une atmosphère gazeuse fixée.

Dans le cas d'une poudre dopée au lanthane, nous avons vérifié que le grossissement des cristallites était ralenti également.

L'étude de l'influence des pressions de gaz sur les vitesses de grossissement des cristallites d'une poudre dopée au lanthane à 1 % a révélé un effet accélérateur de la pression de vapeur d'eau et une influence non significative de la pression d'oxygène.

Pour terminer, nous avons regroupé dans le tableau 3.2. les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les différents produits après 2 et 5 h de calcination.

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	
	2 h	3 h
(q + m)	45	36
(q + m)/la1	60	51
(q + m)/la2	65	61
(q + m)/la4	70	67
(q + m)/si1	66	60
(q + m)/si2	79	75
(q + m)/si4	89	88

Tableau 3.2. :Surfaces spécifiques obtenues après calcination à 600°C sous les pressions ($P_{H_2O} = 2133$ Pa, $P_{O_2} = 15330$ Pa, $P_{CO_2} = 2666$ Pa).

IV.3.4. Etude cinétique du préfrittage de zircons dopées par coprécipitation

IV.3.4.1. Etude de zircons dopées au lanthane et au magnésium par coprécipitation

La préparation de poudres dopées au lanthane ou au magnésium par "coprécipitation" a conduit à l'obtention de zircons monophasés quadratiques. La caractérisation des produits dopés au lanthane au premier chapitre a montré qu'il y avait une répartition satisfaisante du dopant au sein des cristallites.

Ceci va nous permettre d'étudier de manière complète l'influence de trois variables qui seront, la pression de vapeur d'eau, la pression d'oxygène et la quantité de lanthane présente dans la poudre. La pression de dioxyde de carbone est fixée à 2666 Pa pour toute l'étude.

Cette étude a été réalisée à 750°C sur des zircons dopées de 2 à 8 % de lanthane. Une deuxième étude a été réalisée à 650°C pour deux produits, l'un dopé au lanthane à 4 %, l'autre dopé au magnésium à 4 %.

Ceci nous permettra d'une part de mettre en évidence le rôle de la température, d'autre part de comparer l'efficacité des deux dopants.

IV.3.4.1.1. Etude à 750°C

Nous avons étudié à 750°C, l'influence des trois variables, pression de vapeur d'eau, pression d'oxygène gazeux et proportion de dopant sur les vitesses de chute de surface spécifique.

Un exemple de réseau de courbes $S_{BET} = f(t)$ obtenu pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau a été reporté sur la figure 3.19. De même, sur la figure 3.20. apparaît un réseau de courbes obtenues pour différentes proportions de dopant. Toutes les courbes ont été lissées avec la valeur - 0,13 pour u. Cette valeur est compatible avec des phénomènes de diffusion superficielle. Les vitesses ont été calculées à l'avancement 60 m²/g.

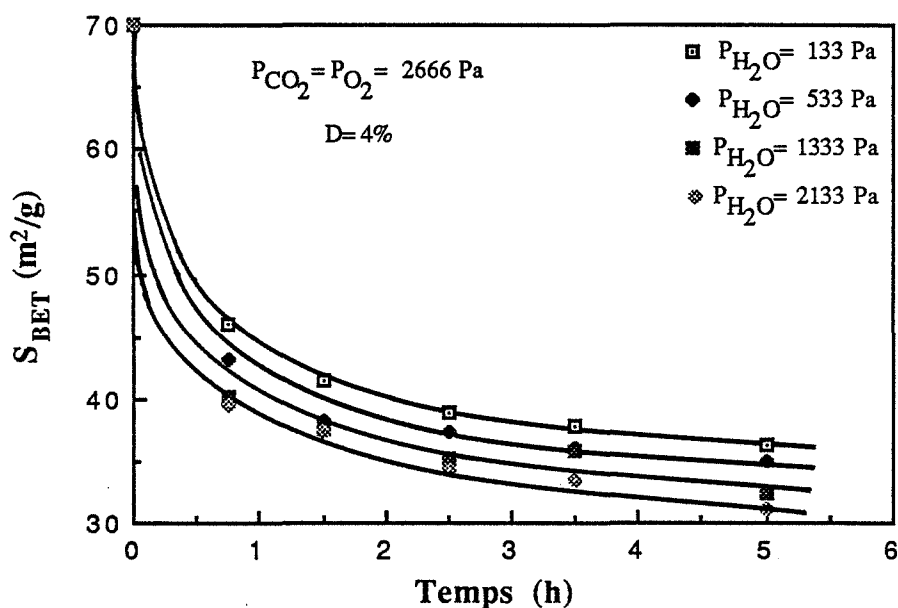


Figure 3-19 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour une poudre dopée au lanthane à 4% et pour différentes pressions de vapeur d'eau
T°= 750°C

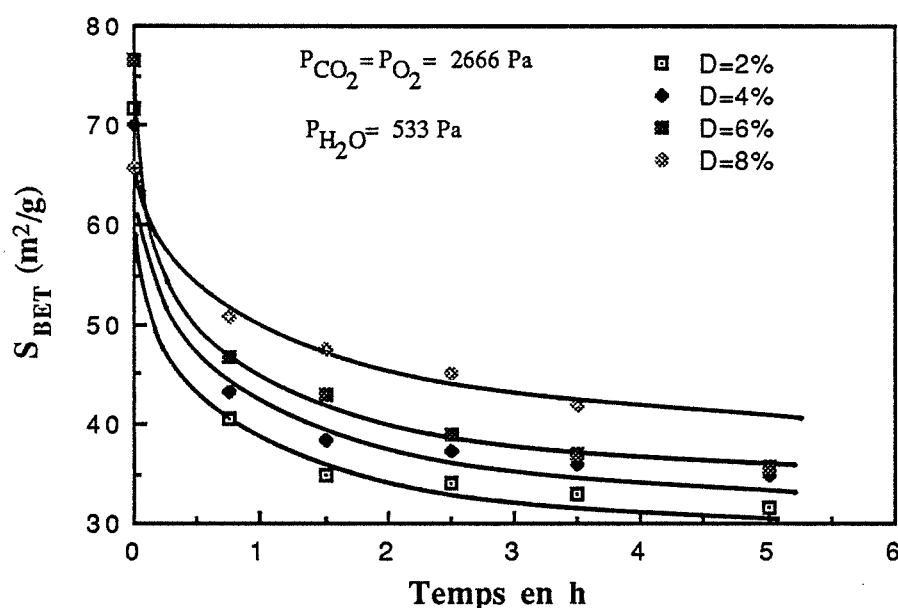


Figure 3-20 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour différentes poudres dopées au lanthane
 $T^\circ = 750^\circ\text{C}$

Les vitesses en fonction de la pression de vapeur d'eau et pour différentes concentrations en lanthane ont été tracées sur la figure 3.21. (les concentrations indiquées sont les concentrations introduites (D_0) et non les concentrations réelles). Il apparaît ici que, outre l'effet accélérateur important de la vapeur d'eau, l'augmentation de la proportion de lanthane diminue fortement les vitesses, comme dans le cas des produits dopés par "imprégnation à sec".

Il faut remarquer également que les vitesses obtenues en l'absence de vapeur d'eau ne sont pas nulles. Nous noterons v_0 la valeur de la vitesse obtenue pour $P_{H_2O} = 0$.

La figure 3.22. représente l'influence de la pression d'oxygène sur les vitesses, toujours pour différentes valeurs de la concentration en dopant. Nous constatons que l'influence de ce gaz n'est pas significative et on retrouve ici l'effet ralentisseur du dopant. Nous avons tracé sur la figure 3.23. les vitesses de chute de surface spécifique en fonction de la proportion réelle de dopant D déterminée par analyse chimique (se reporter au chapitre 1) et pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau. Ces points expérimentaux sont évidemment déjà contenus dans les courbes de la figure 3.21. mais il nous a paru intéressant de faire apparaître ici l'influence de la proportion de dopant de manière explicite.

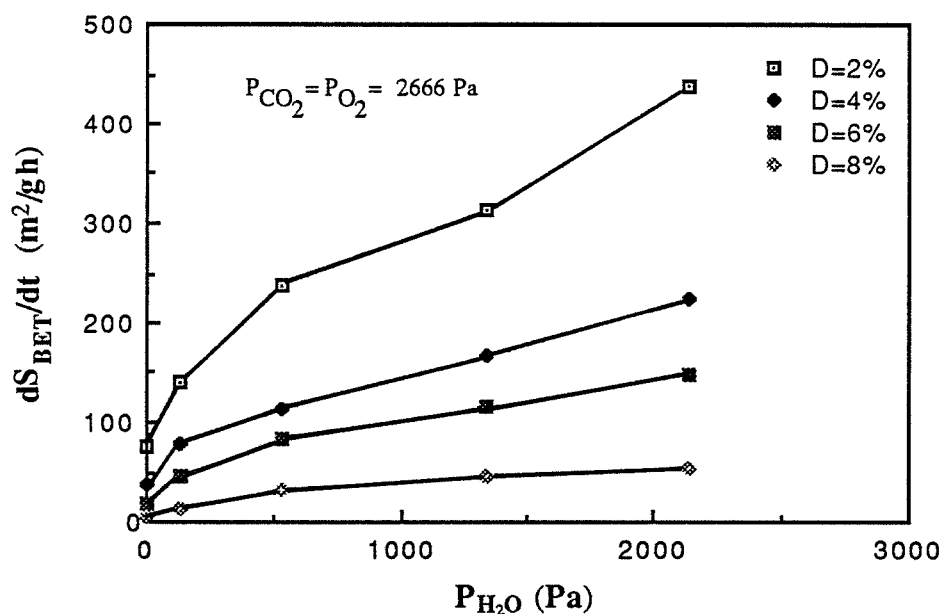


Figure 3-21 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression de vapeur d'eau pour des poudres de zircone quadratique dopées au lanthane à différentes teneurs
 $T^\circ = 750^\circ\text{C}$

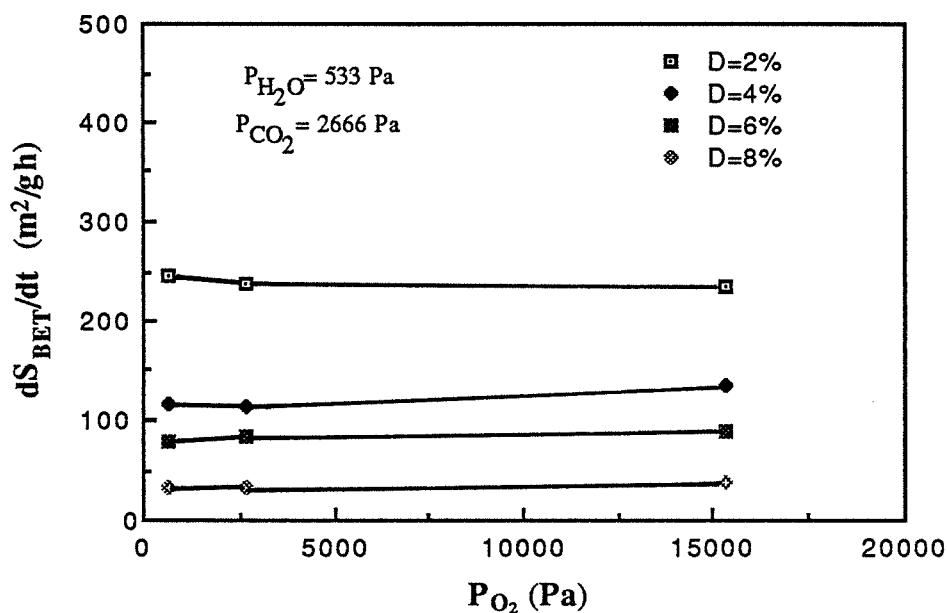


Figure 3-22 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression d'oxygène pour des poudres de zircone quadratique dopées au lanthane à différentes teneurs
 $T^\circ = 750^\circ\text{C}$

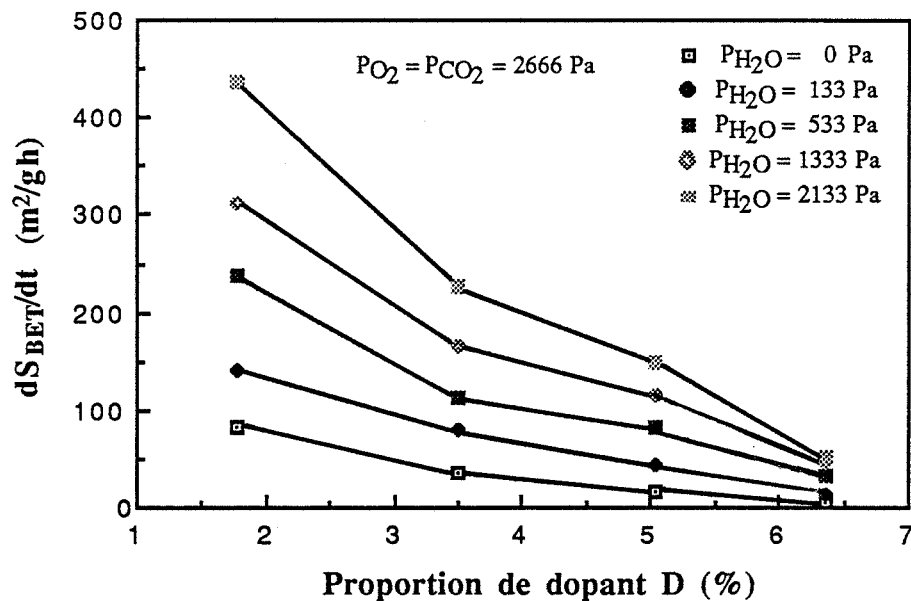


Figure 3-23 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la proportion de lanthane pour des poudres de zircone quadratique et pour différentes pressions de vapeur d'eau
 $T^\circ = 750^\circ\text{C}$

IV.3.4.1.2. Etude à 650°C

Les courbes $S = f(t)$ (non représentées) ont été lissées avec un exposant u égal à $-0,16$ et l'avancement choisi pour calculer les vitesses est toujours de $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Nous avons représenté sur les figures 3.24. et 3.25. les vitesses de chute de surface spécifique en fonction des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène pour les deux produits (dopé La 4 % et Mg 4 %).

Hormis le fait que les vitesses soient plus faibles dans le cas du produit dopé au lanthane, l'influence de la pression de vapeur d'eau est importante dans les deux cas. Pour la zircone dopée au lanthane, l'influence des pressions des deux gaz a la même allure que dans le cas d'une calcination à 750°C mais avec des vitesses plus faibles.

Nous avons montré par ailleurs (à 600°C) que le magnésium a peu d'effet sur les vitesses de préfrittage. Si c'est toujours le cas à 650°C , les points correspondant aux vitesses de préfrittage de la poudre dopée au magnésium peuvent figurer ceux correspondant à une poudre non dopée.

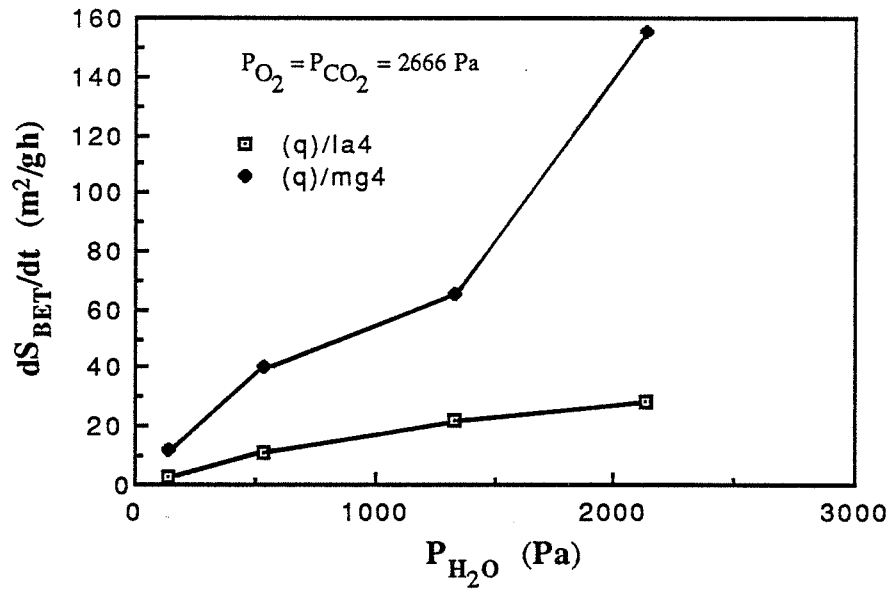


Figure 3-24 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression de vapeur d'eau pour deux poudres de zircon quadratique, l'une dopée au magnésium à 4% et l'autre dopée au lanthane à 4%
 $T = 650^\circ C$

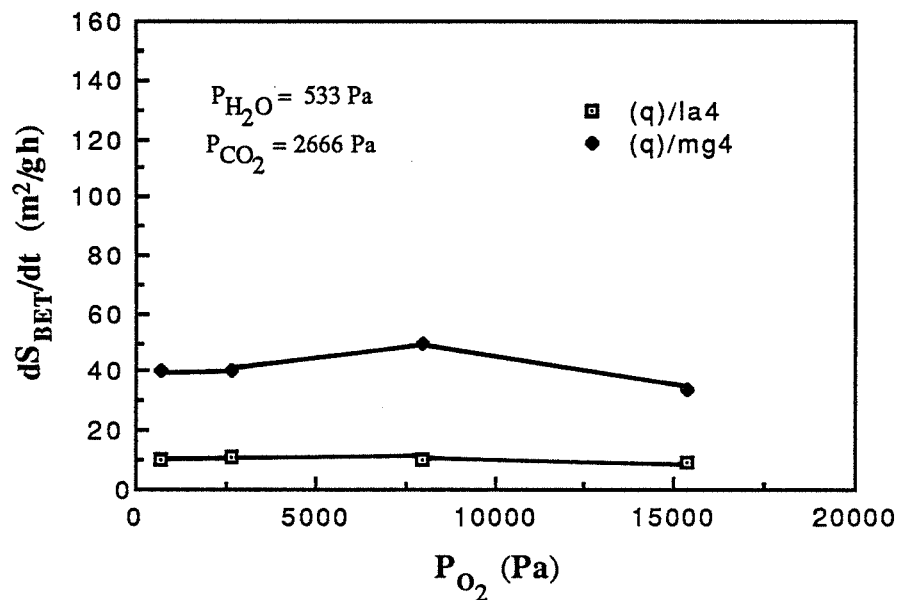


Figure 3-25 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression d'oxygène pour deux poudres de zircon quadratique, l'une dopée au magnésium à 4% et l'autre dopée au lanthane à 4%
 $T = 650^\circ C$

IV.3.4.2. Etude de zircons dopés au silicium par coprécipitation

La préparation de poudres dopées au silicium par "coprécipitation" a permis d'obtenir des zircons quadratiques relativement stables. Nous avons par ailleurs montré que la répartition du silicium au sein des cristallites de la poudre n'était pas uniforme et qu'une fraction importante de ce cation se trouvait en surface. Nous pensons, d'après les résultats expérimentaux du premier chapitre, que le silicium est présent sous forme d'une couche ou "d'îlots" de silice en surface et sous forme d'une solution solide dans la zircone. L'étude directe de l'influence de la quantité de silicium réelle sur le préfrittage est donc ici incertaine.

Nous allons étudier, comme pour les autres poudres, les influences des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène sur les vitesses de chute de surface spécifique. Les poudres dopées à 4, 6 et 8 % de silicium ont été étudiées à 850°C et la poudre dopée à 2 % à 650°C (les proportions indiquées sont les proportions de silicium introduit D_0).

IV.3.4.2.1. Etude à 850°C

Nous avons représenté sur les figures 2.26. et 2.27. des exemples de faisceaux de courbes $S_{BET} = f(t)$ obtenus en faisant varier la pression de vapeur d'eau et la proportion de dopant.

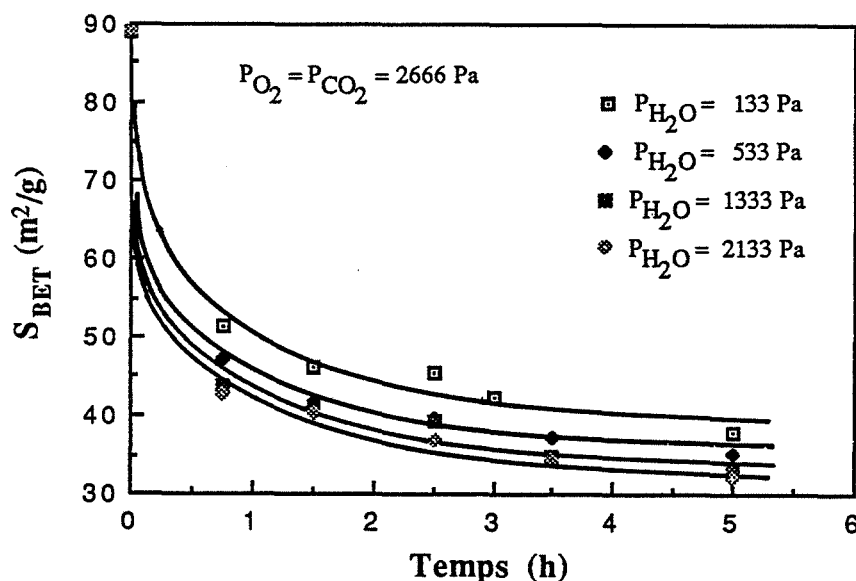


Figure 3-26 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour une poudre de zircon quadratique dopée au silicium à 4% et pour différentes pressions de vapeur d'eau
 $T^\circ = 850^\circ\text{C}$

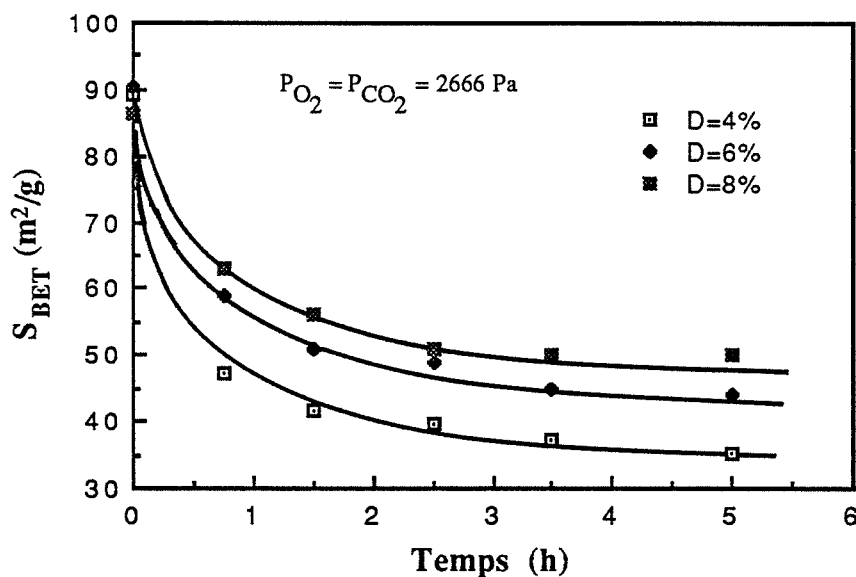


Figure 3-27 : Surface spécifique BET en fonction du temps de calcination pour trois poudres de zircone quadratique dopées au silicium $T^\circ = 850^\circ\text{C}$

Toutes les courbes ont été lissées en utilisant une valeur de -0,13 pour u. Cette valeur correspond toujours à des phénomènes de diffusion superficielle. Les vitesses de chute de surface spécifique, calculées pour un avancement égal à $60 \text{ m}^2/\text{g}$, ont été reportées en fonction de la pression de vapeur d'eau sur la figure 3.28. et en fonction de la pression d'oxygène sur la figure 3.29. Pour ces deux figures, les vitesses ont été tracées pour différentes valeurs de la proportion de silicium introduite.

Comme pour les échantillons précédemment étudiés, l'influence de la vapeur d'eau est importante alors que celle de l'oxygène n'est pas significative.

Il faut noter également que le passage de 4 % à 6 % de silicium introduit entraîne une forte réduction des vitesses du préfrittage alors que le passage de 6 à 8 % n'entraîne que peu de modifications de ces vitesses.

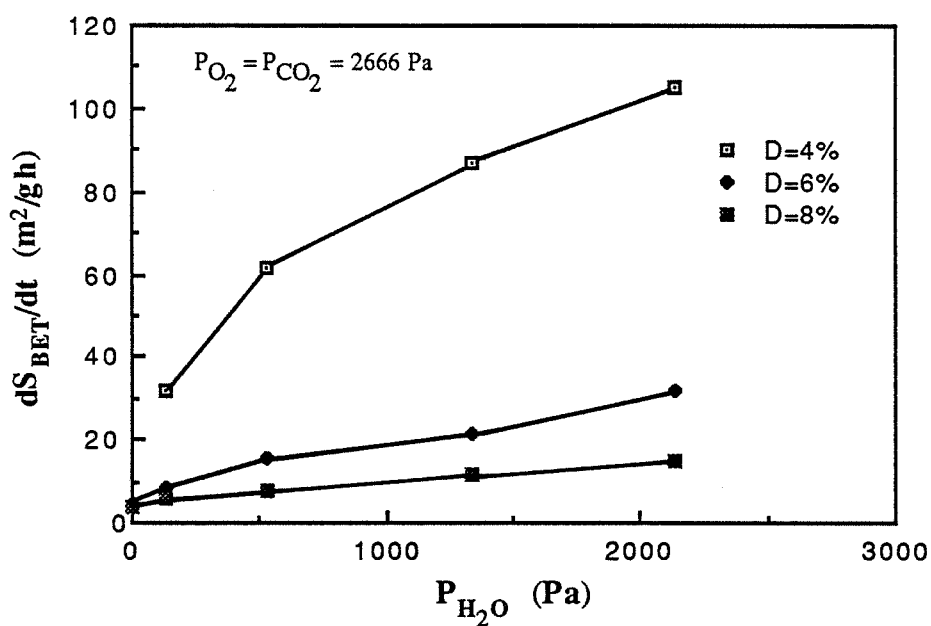


Figure 3-28 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression de vapeur d'eau pour trois poudres dopées au silicium
 $T^\circ = 850^\circ\text{C}$

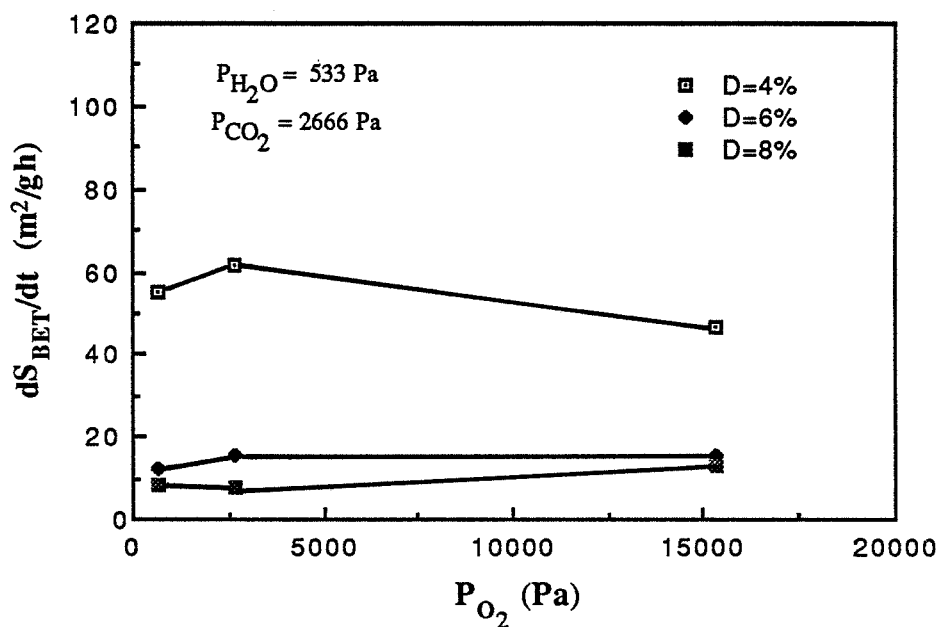


Figure 3-29 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression d'oxygène pour trois poudres dopées au silicium
 $T^\circ = 850^\circ\text{C}$

IV.3.4.2.2. Etude à 650°C

La poudre dopée au silicium à 2 % n'a pu être étudiée qu'à 650°C car elle se déstabilise (il se forme une proportion importante de phase monoclinique) relativement facilement pour des températures supérieures à 700°C. Les courbes, lissées avec un exposant u de -0,13 ont permis de calculer les vitesses de chute de surface spécifique à l'avancement 60 m²/g.

Les vitesses obtenues ont été reportées en fonction des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène respectivement sur les figure 3.30 et 3.31. L'allure de la courbe représentant l'influence de la pression de vapeur d'eau est similaire à celle obtenue à 850°C pour les autres poudres. L'influence de la pression d'oxygène reste faible. Nous noterons cependant que la vitesse semble passer par un maximum pour une pression d'oxygène de 2666 Pa.

IV.3.4.3. *Récapitulatif*

Nous avons récapitulé dans le tableau 3.3. et de manière qualitative les principaux résultats obtenus au cours de ce paragraphe. Pour les différents échantillons, nous avons indiqué les variables étudiées et le sens de l'influence de ces variables.

Pour comparer l'efficacité des cations introduits par "coprécipitation", nous avons reporté les vitesses de chute de surface spécifique obtenues à 650°C en fonction de la pression de vapeur d'eau sur la figure 3.32.

Il apparaît une nette différence d'efficacité entre les différents cations dopants, le silicium étant, comme dans le cas d'un dopage par "imprégnation à sec", le plus efficace pour conserver la surface spécifique.

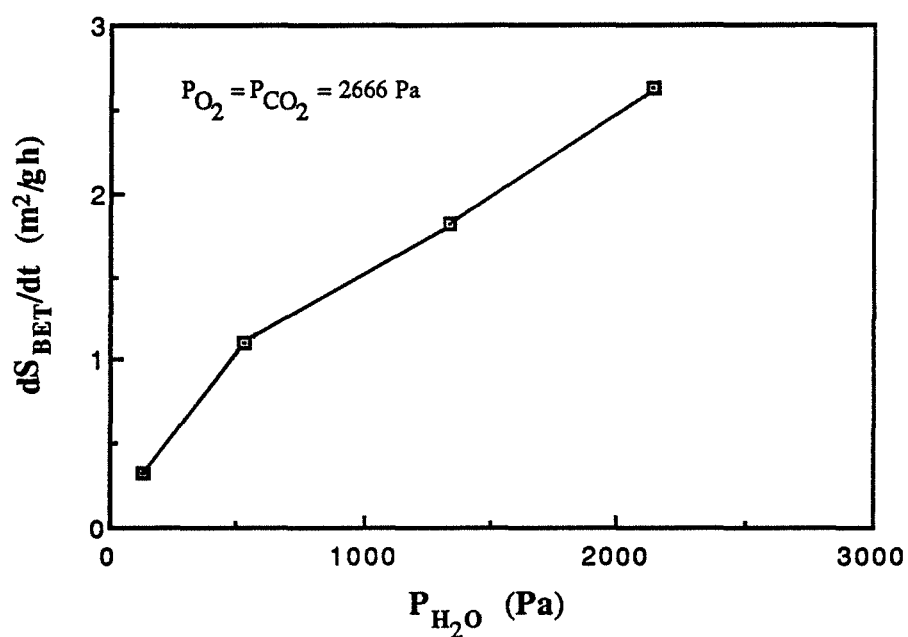


Figure 3-30 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une poudre de zircone quadratique dopée à 2% de silicium
 $T^\circ = 650^\circ C$

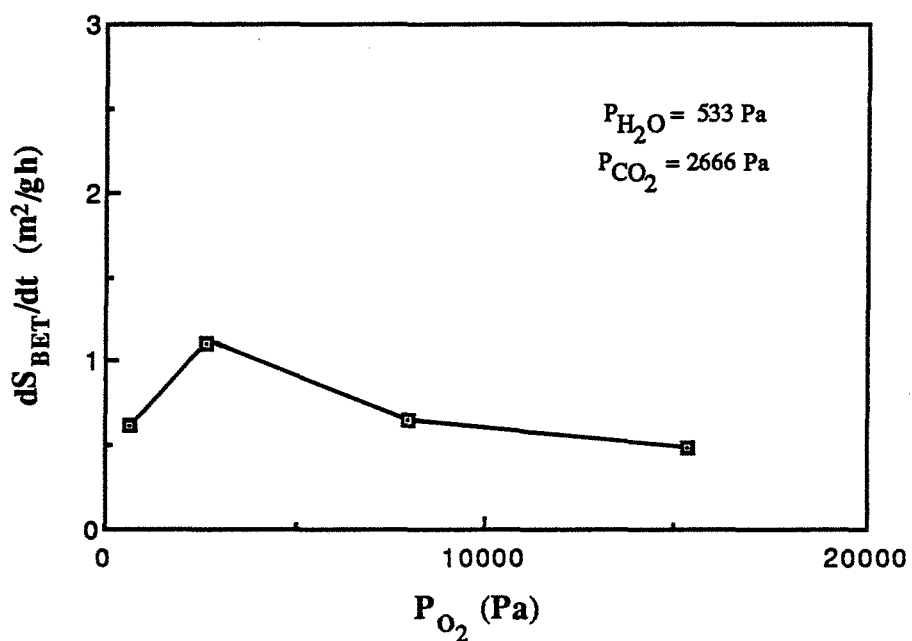


Figure 3-31 : Vitesse de chute de surface spécifique BET en fonction de la pression d'oxygène pour une poudre de zircone quadratique dopée à 2% de silicium
 $T^\circ = 650^\circ C$

produits étudiés	Températures °C									
	600	650	750/770	850						
(q)			P_{H₂O} P_{O₂}							
(q + m)	P_{H₂O} P_{O₂} P_{CO₂}									
(q)/la		P_{H₂O} P_{O₂} D = 4 %	P_{H₂O} P_{O₂} D							
(q)/mg ⁴		P_{H₂O} P_{O₂}								
(q)/si		P_{H₂O} P_{O₂} D = 2 %		P_{H₂O} P_{O₂} D						

Tableau 3.3. Récapitulatif des influences des variables physico-chimiques sur les vitesses de préfrittage des différentes poudres

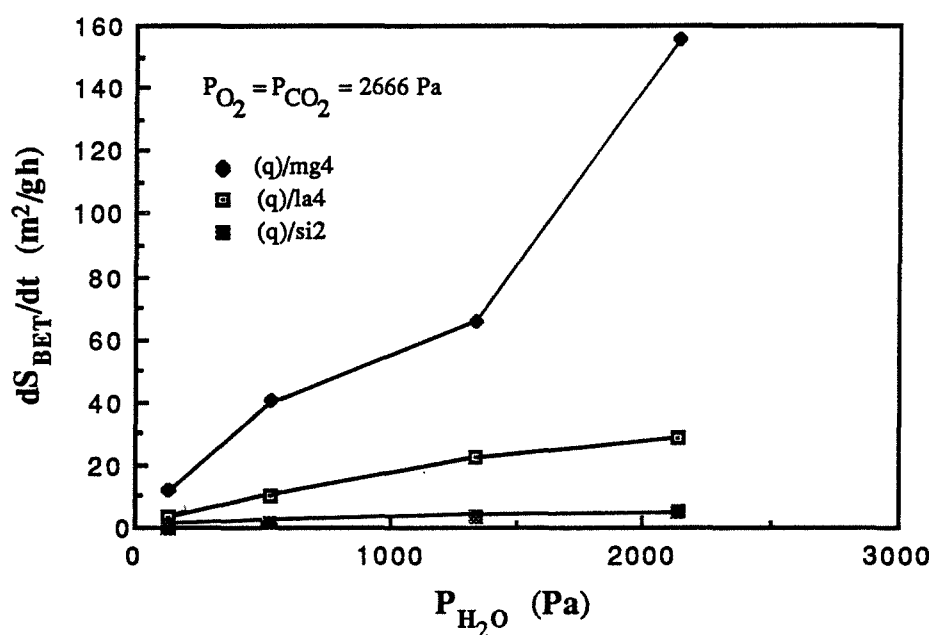


Figure 3-32 : Vitesse de chute de surface spécifique en fonction de la pression de vapeur d'eau à 650°C pour trois poudres dopées

V. Conclusion

Cette étude cinétique expérimentale, que nous avons réalisée sur un grand nombre de poudres, a permis de mettre en avant le rôle primordial joué par la vapeur d'eau. Dans tous les cas, nous avons observé un effet accélérateur de la pression de vapeur d'eau sur les vitesses de préfrittage.

Le rôle de la pression d'oxygène nous est apparu comme étant beaucoup moins important. Dans la majorité des cas, et particulièrement pour les produits monophasés (q), dopés au lanthane, au magnésium et au silicium, l'influence de ce gaz n'est pas significative. Par contre, dans le cas de la zircone non dopée biphasée, nous avons mis en évidence un effet accélérateur de la pression d'oxygène pour les fortes pressions de ce gaz. L'influence du dioxyde de carbone, bien que peu étudiée, a tout de même montré un effet accélérateur prononcé dans le cas de fortes pressions, à la fois de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

Il est apparu qu'on pouvait fortement ralentir les vitesses en dopant les produits avec du lanthane ou du silicium. Dans les deux cas, nous avons observé que l'effet ralentisseur était valable quel que soit le mode d'introduction du cation utilisé (imprégnation à sec ou coprécipitation).

Le silicium apparaît comme étant le cation dopant le plus efficace pour conserver une forte valeur de la surface spécifique.

Bibliographie

- [3.1] K. Hashimoto, T. Masuda
J. of Chem. Engineering of Japan, 18, 1, (1985), 71
- [3.2] E. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher
J. Cat., 29, (1973), 224
- [3.3] Y. Murase, E. Kato
J. of Am. Ceram. Soc., 66, 3, (1982), 196
- [3.4] M.A. Villa Garcia, M.C. Trobajo Fernandez, C. Otero Arean
Thermochimica Acta, 126, (1988), 33
- [3.5] J. L Hébrard
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [3.6] F. Gruy
Thèse, Saint-Etienne, 1991.

CHAPITRE 4

Modélisation physico-chimique du préfrittage des poudres de zircon

- Interprétation des résultats de l'étude cinétique expérimentale -

I. Introduction

Un grand nombre de résultats expérimentaux concernant le préfrittage des zircons purs ou dopés, monophasés et biphasés ont été obtenus. Nous avons pu mettre en évidence les rôles primordiaux joués par la vapeur d'eau et les impuretés (nature et concentrations) sur les vitesses de préfrittage.

Dans ce dernier chapitre, nous allons tenter de donner une interprétation physico-chimique des effets mis en évidence. Etant donné le rôle joué par la vapeur d'eau dans le système, nous avons eu recours comme base de notre interprétation, à un modèle faisant intervenir un effet catalytique de la vapeur d'eau. Ce modèle a déjà été établi pour décrire le préfrittage des oxydes [4.1].

Nous adapterons ce modèle en fonction des particularités de la zircon et des défauts ponctuels (Chapitre 1). La résolution du mécanisme conduira à établir les lois de vitesse spécifique de transport de matière en fonction des variables physico-chimiques.

La confrontation de ces lois aux lois expérimentales obtenues dans le chapitre précédent doit nous permettre de valider le mécanisme, de trouver dans chaque cas l'étape limitante et les défauts prédominants de la zircon.

II. Le mécanisme de préfrittage et sa résolution

II.1. Présentation du modèle

Le modèle déjà décrit [4.1] rend compte du transport d'unités de construction $[M O]$ d'une zone à rayon de courbure positif (notées $R > 0$) vers des zones à rayon de courbure négatif (notées $R < 0$). Nous avons schématisé cette situation dans le cas du frittage de deux particules sur la figure 4.1.

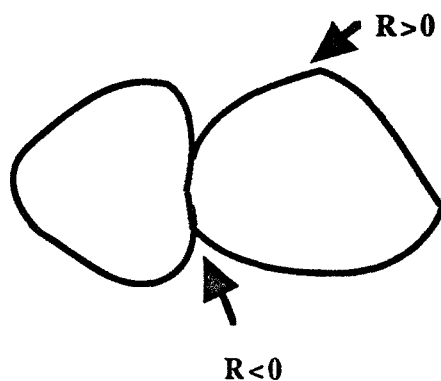
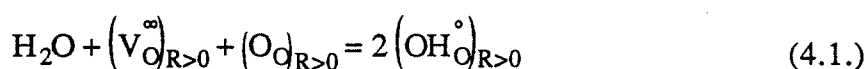


Figure 4-1 : Visualisation des zones réactionnelles à rayon de courbure positif et à rayon de courbure négatif

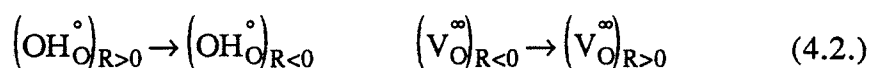
D'une manière plus générale, la matière est transportée des zones à plus fort rayon de courbure vers les zones à plus faible rayon de courbure. Le moteur du phénomène est bien entendu, le gradient de rayon de courbure qui a pour corrolaire un gradient de potentiel chimique.

En régime permanent, on peut décomposer le mécanisme en six étapes élémentaires que nous avons écrites comme suit dans le cas de la zircone en utilisant le formalisme de Kröger.

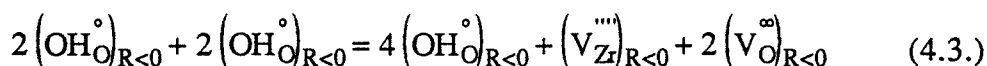
1ère étape : Adsorption dissociative de l'eau, principalement sur la surface ($R > 0$) :



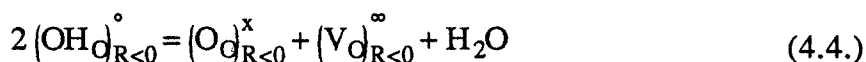
2ème étape : Diffusion des groupements hydroxyles de la surface ($R > 0$) vers la surface ($R < 0$) :



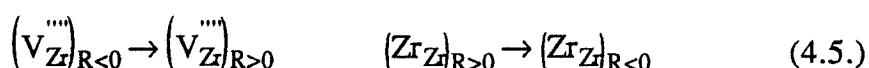
3ème étape : Création d'une lacune cationique et de deux lacunes anioniques (pour conserver le rapport du nombre de sites) lors du rapprochement de groupements (OH) sur la surface ($R < 0$) :



4ème étape : Désorption d'eau sur la surface ($R < 0$) :



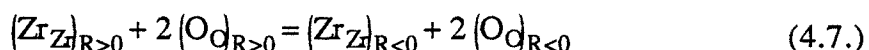
5ème étape : Diffusion de la lacune de zirconium vers la zone ($R > 0$) :



6ème étape : Annihilation des lacunes à la surface ($R > 0$) :



Si on multiplie l'équation bilan représentative de l'étape (2) par 2 et l'équation bilan de l'étape (3) par 4, la combinaison linéaire des équations bilan des 6 étapes donne :



Cette équation bilan représente effectivement le transport d'unités de construction de la surface ($R > 0$) vers la surface ($R < 0$).

Il nous faut de plus considérer l'équilibre du solide avec l'oxygène de la phase gazeuse qui fixe la quantité des lacunes d'oxygène d'origine intrinsèque :

$$(\text{O}_\text{d}) = \frac{1}{2} \text{O}_2 + (\text{V}_\text{O}^\infty) + 2\text{e}' \quad (4.8.)$$

II.2. La résolution du mécanisme

La résolution de ce mécanisme nous conduit à exprimer les vitesses théoriques en fonction des différentes variables du système. De plus, il est nécessaire d'adopter un certain nombre d'hypothèses et d'écrire les équations mathématiques de base de cette résolution.

II.2.1. Conventions de notation

Tout d'abord, voici les conventions que nous adopterons pour noter les concentrations des différentes espèces quasi-chimiques envisagées.

Les espèces intervenant directement dans le mécanisme sont regroupées dans le tableau 4.1.

Type de défaut Notation de Kröger	Notation de la concentration		
	Non localisé	$R > 0$	$R < 0$
$(\text{V}_\text{O}^\infty)$	y	y_+	y_-
$(\text{V}_\text{Zr}^{\text{'''}})$	x	x_+	x_-
$(\text{OH}_\text{O}^\circ)$	v	v_+	v_-
e'	n	n_+	n_-

Tableau 4.1. : Espèces quasi-chimiques intervenant dans le système et notations de leurs concentrations.

Nous devons également considérer d'autres défauts mis en évidence dans le premier chapitre : il s'agit de ceux qui résultent du dopage par des cations et des interactions entre ces dopants et les autres défauts élémentaires. Considérons dans un premier temps le cas d'un dopage par le lanthane (en substitution). Les défauts considérés ainsi que leur notation sont regroupés dans le tableau 4.2. Nous considérerons plus loin le cas d'un dopage par le silicium en insertion.

Type de défaut Notation de Kröger	Notation de la concentration
$(\text{La}_{\text{Zr}})'$	d
$(\text{La}_{\text{Zr}}, \text{VO})^\circ$	a_{y1}
$(2\text{La}_{\text{Zr}}, \text{VO})^x$	a_{y2}
$(\text{La}_{\text{Zr}}, \text{OH})^x$	a_{v1}

Tableau 4.2. : Espèces quasi-chimiques dues à la présence d'un cation étranger et notations de leurs concentrations.

Nous remarquerons ici que nous n'avons pas différencié les zones réactionnelles pour exprimer les concentrations de ces différentes espèces contenant du lanthane. Dans les calculs, nous en tiendrons cependant compte.

Dans notre démarche, nous n'avons pas distingué la diffusion de ces différentes espèces de manière séparée, c'est-à-dire que de manière implicite, nous imposons au lanthane de diffuser exactement comme le zirconium, de façon à garder la solution solide homogène.

II.2.2. Vitesse des étapes élémentaires et constantes d'équilibre

Nous allons exprimer les vitesses des six étapes en fonction des concentrations des différentes espèces. On suppose ces étapes élémentaires. k_i est la constante de vitesse de la i ème réaction dans le sens direct et k_i' la constante de vitesse dans le sens inverse. De plus, nous allons considérer que les espèces Zr_{Zr} et O_{O} , espèces normales de la zircone ont des concentrations très importantes par rapport aux autres espèces et de ce fait semblent constantes.

Il vient ainsi :

$$v_1 = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}} y_+ - k_1' v_+^2 \quad (4.9.)$$

$$v_3 = k_3 v_-^4 - k_3' v_-^4 y_-^2 x_- \quad (4.10.)$$

$$v_4 = k_4 v_-^2 - k_4' P_{\text{H}_2\text{O}} y_- \quad (4.11.)$$

$$v_6 = k_6 y_+^2 x_+ - k_6' \quad (4.12.)$$

Dans le cas des vitesses de diffusion, nous utiliserons l'hypothèse de Wagner de l'état quasi-stationnaire qui conduit à un gradient constant [4.2].

Nous exprimons ainsi la vitesse à l'aide de la première loi de Fick :

$$v_2 = k \left(\frac{v_+ - v_-}{l(r)} \right) \quad (4.13.)$$

$l(r)$: longueur moyenne de diffusion. Il est important de souligner que cette grandeur est fixée pour un avancement donné.

$$v_2 = k_2 (v_+ - v_-) \quad (4.14.)$$

De même :

$$v_5 = k_5 (x_- - x_+) \quad (4.15.)$$

Il est maintenant théoriquement possible de calculer la vitesse globale du processus confondue avec v_6 en résolvant le système d'équations différentielles. Nous préférons, pour simplifier les calculs, adopter la méthode des processus limitants.

Toutes les étapes sont ainsi considérées à l'équilibre, excepté une. Ceci implique que les constantes de vitesse k_i et k'_i sont infinies pour toutes les étapes sauf pour l'étape considérée hors équilibre.

Dans ce cas, on montre que le système se trouve à l'état pseudo-stationnaire [4.2] et ainsi les concentrations des espèces intermédiaires sont constantes car fixées par les équilibres. On peut alors écrire :

$$V = v_6 = v_5 = \frac{v_4}{2} = v_3 = \frac{v_2}{4} = \frac{v_1}{2} \quad (4.16.)$$

Pour chaque étape considérée comme limitante, toutes les autres étapes sont à l'équilibre et nous allons exprimer ces équilibres par la loi d'action des masses dans l'approximation des défauts très dilués (les activités sont remplacées par les concentrations).

Nous avons :

$$K_1 = \frac{v_+^2}{y_+ P_{H_2O}} \quad (4.17.)$$

$$K_3 = x_- y_-^2 \quad (4.18.)$$

$$K_4 = \frac{y_- P_{H_2O}}{v_-^2} \quad (4.19.)$$

$$K_6 = \frac{1}{y_+^2 x_+} \quad (4.20.)$$

Nous allons de plus devoir prendre en compte un certain nombre de phénomènes qui n'interviennent pas dans le mécanisme et qui seront toujours considérés comme étant à l'équilibre. Ces phénomènes sont :

- l'équilibre de la zircone avec l'oxygène de la phase gazeuse :

$$K_e = y n^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.21.)$$

- les équilibres d'association des défauts :

$$K_{A_{y_1}} = \frac{a_{y_1}}{dy} \quad (4.22.)$$

$$K_{A_{y_2}} = \frac{a_{y_2}}{d^2 y} \quad (4.23.)$$

$$K_{A_{v_1}} = \frac{a_{v_1}}{dv} \quad (4.24.)$$

II.2.3. Les approximations

Nous devons considérer que les espèces présentes à la surface du solide forment un système électriquement neutre. Ceci nous conduit à écrire l'équation 4.25. que nous nommerons équation d'électroneutralité :

$$x + n + d = v + 2y + a_{y_1} \quad (4.25.)$$

Là encore, il nous faut simplifier les calculs et, plutôt que de considérer l'équation 4.25. de manière globale, nous utiliserons les approximations de Brouwer du défaut prédominant [4.4] qui consiste à ne considérer que les termes les plus importants dans les deux membres. Dans tous les cas, x est négligé car les lacunes de zirconium ne sont pas un défaut majoritaire de la zircone.

La conservation de la quantité de dopant D introduite impose l'égalité :

$$D = d + a_{v_1} + a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2} \quad (4.26.)$$

De même que pour l'équation d'électroneutralité, nous ne considérons que les concentrations les plus importantes.

La simplification des équations (4.25.) et (4.26.) en différentes approximations entraîne un grand nombre de solutions. Les différentes approximations ont été explicitées dans le tableau 4.3.

Electroneutralité $n + d = v + 2y + a_{y_1}$				Conservation du dopant $a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2} + a_{v_1} + d = D$		
Approximation	Conséquence	Approximation	Conséquence	Approximation	Conséquence	Numéro du cas
$d \gg n$	$d = v + 2y + a_{y_1}$	$v \gg 2y + a_{y_1}$	$d = v$	$d \gg a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2} + a_{v_1}$	$d = D$	①
				$a_{v_1} \gg d + a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2}$	$a_{v_1} = D$	②
				$\frac{1}{2} a_{y_2} \gg d + a_{y_1} + a_{v_1}$	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	③
		$2y \gg v + a_{y_1}$	$d = 2y$	$d \gg a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2} + a_{v_1}$	$d = D$	④
				$a_{v_1} \gg d + a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2}$	$a_{v_1} = D$	⑤
				$\frac{1}{2} a_{y_2} \gg d + a_{y_1} + a_{v_1}$	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	⑥
		$a_{y_1} \gg v + 2y$	$d = a_{y_1}$	$d + a_{y_1} \gg \frac{1}{2} a_{y_2} + a_{v_1}$	$d + a_{y_1} = D$	⑦
				$\frac{1}{2} a_{y_2} \gg d + a_{y_1} + a_{v_1}$	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	⑧
				$a_{v_1} \gg d + a_{y_1} + a_{v_1}$	$a_{v_1} = D$	⑨
$n \gg d$	$n = v + 2y + a_{y_1}$	$v \gg 2y + a_{y_1}$	$n = v$	Cas indifférent : le dopant n'intervient pas		⑩
		$2y \gg v + a_{y_1}$	$n = 2y$	Cas indifférent : le dopant n'intervient pas		⑪
		$a_{y_1} \gg v + 2y$	$n = a_{y_1}$	$a_{v_1} \gg d + a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2}$	$a_{v_1} = D$	⑫
				$a_{y_1} \gg d + \frac{1}{2} a_{y_2} + a_{v_1}$	$a_{y_1} = D$	⑬
				$\frac{1}{2} a_{y_2} \gg d + a_{y_1} + a_{v_1}$	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	⑭

Tableau 4.3. : Récapitulatif des différentes approximations utilisées pour résoudre le mécanisme.

II.2.4.. Exemple de résolution du mécanisme

Montrons sur un exemple comment on résoud le mécanisme. Nous avons choisi le cas où la deuxième étape est limitante, dans le cas d'approximation numéro 7 du tableau 4.3.

Les approximations correspondantes $d = a_{y_1}$ et $d + a_{y_1} = D$, signifient que le dopant est présent pour moitié sous forme non associée et pour moitié sous forme associée aux lacunes d'oxygène. Ces deux espèces sont prépondérantes dans l'équation d'électroneutralité.

dire : D'après l'équation (4.16.), la vitesse globale du processus est égale à $v_2/4$, c'est-à-

$$V = \frac{v_2}{4} = \frac{1}{4} k_2 (v_+ - v_-) \quad (4.27.)$$

L'étape 2 n'est pas à l'équilibre. Nous allons négliger le processus inverse et écrire :

$$V = \frac{1}{4} k_2 v_+ \quad (4.28.)$$

L'écriture de la constante d'équilibre K_1 nous permet de relier v_+ à y_+ :

$$K_1 = \frac{v_+^2}{y^+ P_{H_2O}} \quad (4.17.)$$

$$v_+ = \left(K_1 y^+ P_{H_2O} \right)^{1/2} \quad (4.29.)$$

L'écriture de la constante d'association $K_{A_{y_1}}$ valable en tout point de la surface nous permet de relier y^+ à d et a_{y_1} :

$$K_{A_{y_1}} = \frac{a_{y_1}^+}{dy^+} \quad (4.22.)$$

$$y_+ = \frac{a_{y_1}^+}{K_{A_{y_1}} d^+} \quad (4.30.)$$

Par ailleurs, nous nous sommes placés dans un cas particulier pour lequel :

$$d^+ = a_{y_1}^+ = \frac{D}{2} \quad (4.31.)$$

La combinaison des équations 4.29., 4.30. et 4.31. nous permet d'écrire l'équation :

$$v_+ = K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} K_{A_{y_1}}^{-1/2} \quad (4.32.)$$

et donc :

$$V = \frac{1}{4} k_1 K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} K_{A_{y_1}}^{-1/2} \quad (4.33.)$$

qui est l'expression théorique de la vitesse de transport de matière.

Nous constatons que le modèle prévoit dans ce cas précis, une influence accélératrice de la pression de vapeur d'eau, pas d'influence de la pression d'oxygène et pas d'influence de la proportion de dopant. L'adjonction du dopant influe malgré tout sur la vitesse par l'intermédiaire de sa constante d'association avec les lacunes d'oxygène $K_{A_{y_1}}$.

II.2.5. Résolution du mécanisme pour tous les cas

II.2.5.1. Cas de produits non dopés et de produits dopés au lanthane

Ce type de calcul a été effectué pour chaque étape limitante et pour chaque approximation du tableau 4.3., ce qui nous conduit à 84 (6 x 14) solutions pour la vitesse théorique (certaines solutions sont identiques).

Nous avons regroupé les résultats dans trois tableaux différents. Le premier (Tableau 4.4.) regroupe les cas pour lesquels le dopant n'intervient pas (zircone pure), le second (Tableau 4.5.) les cas pour lesquels le dopant intervient sous forme non associée et le dernier (Tableau 4.6.) rassemble les cas restants.

II.2.5.2. Cas des produits dopés au silicium

Nous avons montré dans le premier chapitre que l'introduction de silicium dans la zircone induisait des ions silicium en position interstitielle (Si_i^{ooo}).

L'électroneutralité doit s'écrire alors :

$$n = v + 2y + 4D_s$$

avec D_s : proportion de dopant effectivement en solution solide.

Les cas de Brouwer $n = v$ et $n = 2y$ ont déjà été traités et concernent un produit non dopé. Il ne reste donc que le cas $n = 4D_s$.

Le mécanisme a été résolu dans ce cas de Brouwer. Les solutions calculées pour les six étapes sont présentées dans le tableau 4.7.

II.3. Conclusion

Nous avons proposé un mécanisme dont la résolution a conduit à exprimer les vitesses spécifiques de transport de matière sous la forme :

$$v = K P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} D^{\gamma}$$

Par conséquent, nous pouvons rendre compte des effets des variables physico-chimique étudiés.

De plus, les résultats établis dans le cas du lanthane et du silicium peuvent être étendus à un grand nombre de dopants à condition de connaître leur position dans le réseau de la zircone.

Cas de Brouwer		
Numéro de l'étape limitante choisie	$n = v$	$n = 2y$
1	$\frac{1}{2} k_1 K_4^{1/2} K_e^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-5/3} k_1 K_e^{1/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{1/6}$
2	$\frac{1}{4} k_2 K_1^{1/4} K_2^{1/4} P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$	$2^{-16/6} K_2 K_1^{1/2} K_e^{1/6} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$
3	$k_3 K_1^4 K_e P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$	$2^{-4/3} k_3 K_1^2 K_e^{2/3} P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/3}$
4	$\frac{1}{2} k_4 K_1^{1/2} K_e^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$	$2^{-5/3} k_4 K_1 K_e^{1/3} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$
5	$k_5 K_1 K_3 K_e^{-1} P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2}$	$2^{4/3} k_5 K_3 K_e^{-2/3} P_{O_2}^{1/3}$
6	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$

Tableau 4.4. : Solutions issues de la résolution du mécanisme dans le cas d'une zircone non dopée.

Cas de Brouwer			
Numéro de l'étape limitante choisie	$d = v$	$d = 2y$	Cas du dopant
1	$V = \frac{1}{2} k_1 K_4 D^2$	$V = \frac{1}{4} k_1 P_{H_2O} D$	$d = D$
2	$\frac{1}{4} k_2 D$	$2^{-5/2} k_2 K_1^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} D^{1/2}$	$d = D$
3	$k_3 D^4$	$\frac{1}{4} k_3 K_1^2 P_{H_2O}^2 D^2$	$d = D$
4	$\frac{1}{2} k_4 D^2$	$\frac{1}{4} k_4 K_1 P_{H_2O} D$	$d = D$
5	$k_5 K_1^2 K_3 P_{H_2O}^2 D^{-4}$	$4 k_5 K_3 D^{-2}$	$d = D$
6	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$	$d = D$

Tableau 4.5. : Solutions issues de la résolution du mécanisme dans le cas d'une zircone dopée au lanthane, les ions lanthane ne s'associant pas.

Tableau 4.6. : Solutions issues de la résolution du mécanisme dans le cas de zircones dopés au lanthane, les ions lanthane s'associant aux ions hydroxyyles ou aux lacunes d'oxygène.

N°	Cas du dopant	Cas de Brouwer			
		$d = v$	$d = 2y$	$n = a_{y1}$	$d = a_{y1}$
1	$a_{v1} = D$	$\frac{1}{2} k_1 K_4 K_{A_{v1}}^{-1} D$	$2^{-5/3} k_1 K_4^{1/3} K_{A_{v1}}^{-2/3} P_{H_2O}^{2/3} D^{2/3}$	$\frac{1}{2} k_1 K_4^{-1} K_e K_{A_{v1}}^2 K_{A_{y1}}^{-2} P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/2} D$	$\frac{1}{2} k_1 K_{A_{y1}}^{-1} P_{H_2O}$
	$a_{y1} = D$			$\frac{1}{2} k_1 K_e P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2} D^{-2}$	
	$\frac{1}{2} a_{y2} = D$	$2^{-1/2} k_1 K_4^{1/2} K_{A_{y2}}^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2} D^{1/2}$	$2^{-4/3} k_1 K_{A_{y2}}^{-1/3} P_{H_2O} D^{1/3}$	$2^{-3/2} k_1 K_{A_{y1}}^{-1} K_{A_{y2}}^{-1/2} K_e^{1/2} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/4} D^{-1/2}$	
2	$a_{v1} = D$	$\frac{1}{4} k_2 K_{A_{v1}}^{-1/2} D^{1/2}$	$2^{-7/3} k_2 K_1^{1/3} K_{A_{v1}}^{-1/3} P_{H_2O}^{1/3} D^{1/3}$	$\frac{1}{4} k_2 K_{A_{v1}}^{1/2} K_{A_{y1}}^{-1/2} K_1^{3/4} K_e^{1/4} P_{H_2O}^{3/4} P_{O_2}^{-1/8} D^{-1/2}$	$\frac{1}{4} k_2 K_1^{1/2} K_{A_{y1}}^{-1/2} P_{H_2O}^{1/2}$
	$a_{y1} = D$			$\frac{1}{4} k_2 K_1^{1/2} K_e^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} D^{-1}$	
	$\frac{1}{2} a_{y2} = D$	$2^{-7/4} k_2 K_1^{1/4} K_{A_{y2}}^{-1/4} P_{H_2O}^{1/4} D^{1/4}$	$2^{-13/6} k_e K_1 K_{A_{y2}}^{-1/6} P_{H_2O}^{1/2} D^{1/6}$	$2^{-17/8} k_2 K_1^{1/8} K_e^{1/8} K_{A_{y2}}^{1/8} K_{A_{y1}}^{-1/4} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/16} D^{-1/8}$	
3	$a_{v1} = D$	$k_3 K_{A_{v1}}^{-2} D^2$	$2^{-4/3} k_3 K_1^{4/3} K_{A_{v1}}^{-4/3} P_{H_2O}^{4/3} D^{4/3}$	$k_3 K_1^3 K_e K_{A_{y1}O}^{-2} K_{A_{v1}O}^2 P_{H_2O}^3 P_{O_2}^{-1/2} D^{-2}$	$k_3 K_1^2 K_{A_{y1}}^{-2} P_{H_2O}^2$
	$a_{y1} = D$			$k_3 K_1^2 K_e^2 P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1} D^{-4}$	
	$\frac{1}{2} a_{y2} = D$	$2 k_3 K_1 K_{A_{y2}}^{-1} P_{H_2O} D$	$2^{-2/3} k_3 K_1^2 K_{A_{y2}}^{-2/3} P_{H_2O}^2 D^{2/3}$	$2^{-1/2} k_3 K_1^2 K_e^{1/2} K_{A_{y2}}^{1/2} K_{A_{y1}}^{-1} P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/4} D^{-1/2}$	
4	$a_{v1} = D$	$\frac{1}{2} k_4 K_{A_{v1}}^{-1} D$	$2^{-5/3} k_4 K_1^{2/3} K_{A_{v1}}^{-2/3} P_{H_2O}^{2/3} D^{2/3}$	$\frac{1}{2} k_4 K_1^{3/2} K_e^{1/2} K_{A_{v1}} K_{A_{y1}}^{-1} P_{H_2O}^{3/2} P_{O_2}^{-1/4} D^{-1}$	$\frac{1}{2} k_4 K_1 K_{A_{y1}}^{-1} P_{H_2O}$
	$a_{y1} = D$			$\frac{1}{2} k_4 K_1 K_e P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2} D^{-2}$	
	$\frac{1}{2} a_{y2} = D$	$2^{-1/2} k_4 K_1^{1/2} K_{A_{y2}}^{-1/2} D^{1/2}$	$2^{-2/3} k_4 K_1 K_{A_{y2}}^{-1/3} P_{H_2O} D^{1/3}$	$2^{-5/4} k_4 K_1 K_e^{-1/4} K_{A_{y1}}^{-1/2} K_{A_{y2}}^{1/4} P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/8} D^{-1/4}$	
5	$a_{v1} = D$	$k_5 K_1^2 K_3 K_{A_{v1}}^2 P_{H_2O}^2 D^{-2}$	$2^{4/3} k_5 K_1^{2/3} K_3 K_{A_{v1}}^{4/3} P_{H_2O}^{2/3} D^{-4/3}$	$k_5 K_1^{-1} K_3 K_e K_{A_{y1}}^2 K_{A_{v1}}^{-2} P_{H_2O}^{-1} P_{O_2}^{1/2} D^2$	$k_5 K_3 K_{A_{y1}}^2$
	$a_{y1} = D$			$k_5 K_3 K_e^{-2} P_{O_2} D^4$	
	$\frac{1}{2} a_{y2} = D$	$\frac{1}{2} k_5 K_1 K_3 K_{A_{y2}} P_{H_2O} D^{-1}$	$2^{2/3} k_5 K_3 K_{A_{y2}}^{2/3} D^{-2/3}$	$2 k_5 K_3 K_e^{-1} K_{A_{y1}}^2 K_{A_{y2}}^{-1} P_{O_2}^{1/2} D$	
6		$k_6 K_3$	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$	$k_6 K_3$

Numéro de l'étape limitante choisie	$n = 4D_{\text{sol/sol}}$
1	$\frac{1}{32} k_1 K_e P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^{-1/2} D^{-2}$
2	$\frac{1}{16} k_1 K_1^{1/2} K_e^{+1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/4} D^{-1}$
3	$\frac{1}{16^2} k_3 K_1^2 K_e^{+2} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{O}_2}^{-1} D^{-4}$
4	$\frac{1}{32} k_4 K_1 K_e P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{O}_2}^{-1/2} D^{-2}$
5	$16^2 k_5 K_3 K_e^{-2} P_{\text{O}_2} D^4$
6	$k_6 K_3$

Tableau 4.7. : Solutions issues de la résolution du mécanisme dans le cas de zircons dopés au silicium.

III. Comparaison des vitesses théoriques aux vitesses expérimentales Interprétation des résultats de l'étude cinétique

III.1. Introduction

Il existe des relations simples entre les vitesses expérimentales de préfrittage calculées à un avancement donné d'une part et les vitesses spécifiques de transport de matière d'autre part (Chapitre 3). Ces vitesses spécifiques peuvent être calculées de manière théorique en fonction des différentes variables physico-chimiques en résolvant le modèle proposé.

En utilisant les résultats établis dans le chapitre précédent et les différentes expressions des vitesses spécifiques établies dans ce chapitre, nous devons chercher les meilleurs paramètres permettant d'écrire :

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{\phi} = A P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha} P_{\text{O}_2}^{\beta} D^{\gamma}$$

ou :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_S = A' P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha} P_{\text{O}_2}^{\beta} D^{\gamma}$$

La meilleure expression de la vitesse théorique nous permet de remonter à l'étape limitante du mécanisme et aux défauts prédominants.

III.2. Cas des zircons non dopées

III.2.1. Cas des zircons non dopées monophasées quadratiques

Nous avons repris les résultats expérimentaux du paragraphe IV.2. du chapitre 3 et nous avons choisi dans le tableau 4.4., qui rassemble les solutions où n'intervient aucun dopant, les expressions susceptibles de satisfaire ces résultats. Chacune des solutions a été testée en reportant les vitesses expérimentales en fonction de la solution proposée :

$$v = \left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{16,5} = A P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta}$$

Nous avons reporté sur les figures 4.2. à 4.4. les trois meilleures solutions qui sont :

$$1) \quad v = \left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{16,5} = A_1 P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$2) \quad v = \left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{16,5} = A_2 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$3) \quad v = \left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{16,5} = A_3 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

Il ressort de ces représentations, que seuls les cas 1 et 3 sont satisfaisants. Donc, à 770°C, l'étape limitante du mécanisme est, soit l'adsorption d'eau, soit la désorption d'eau (qui correspondent à la même expression) soit la diffusion des ions hydroxyles. Dans tous les cas, les défauts chargés prédominants sont les lacunes d'oxygène et les électrons. Il est difficile ici de trancher entre les deux solutions bien que le coefficient de régression soit légèrement en faveur des deux premières étapes (adsorption ou désorption d'eau).

Nous noterons également que nous envisageons ici la possibilité d'une vitesse non nulle pour une pression de vapeur d'eau nulle. La vitesse ne s'écrit plus alors comme le prévoit le modèle mais sous la forme :

$$v = K P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} + v_0$$

Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de v_0 .

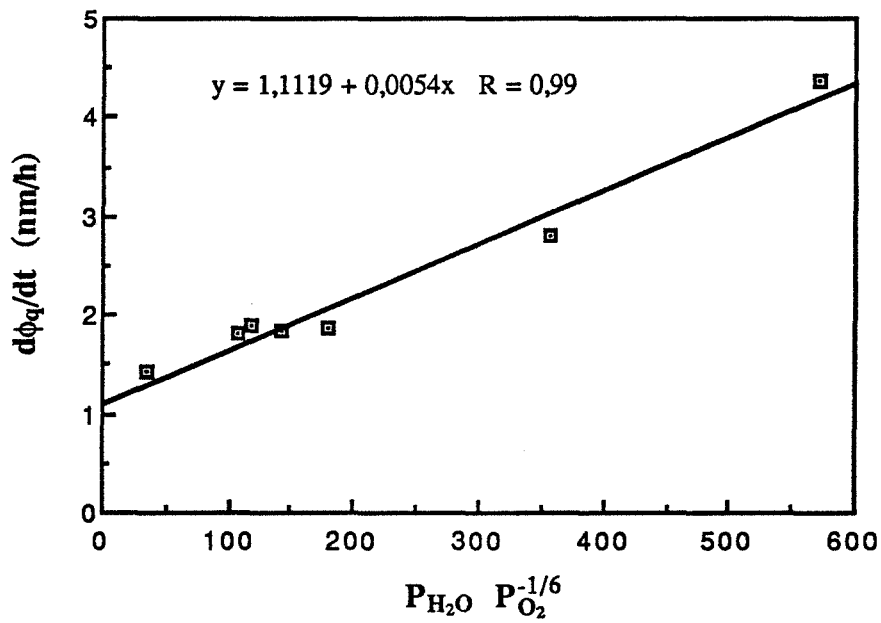


Figure 4-2 : vitesse de grossissement des cristallites quadratiques en fonction de la solution n°1 pour une poudre de zircone quadratique

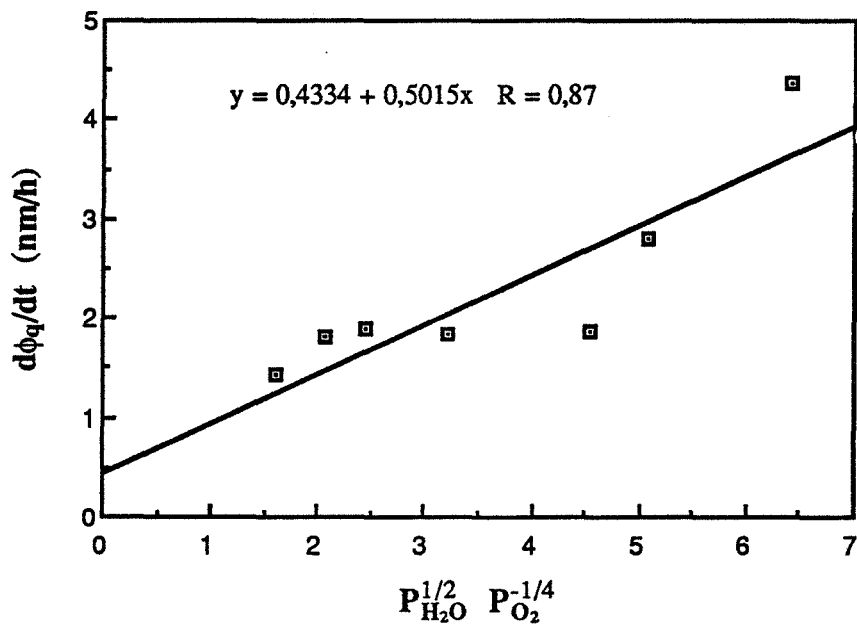


Figure 4-3 : vitesse de grossissement des cristallites quadratiques en fonction de la solution n°2 pour une poudre de zircone quadratique

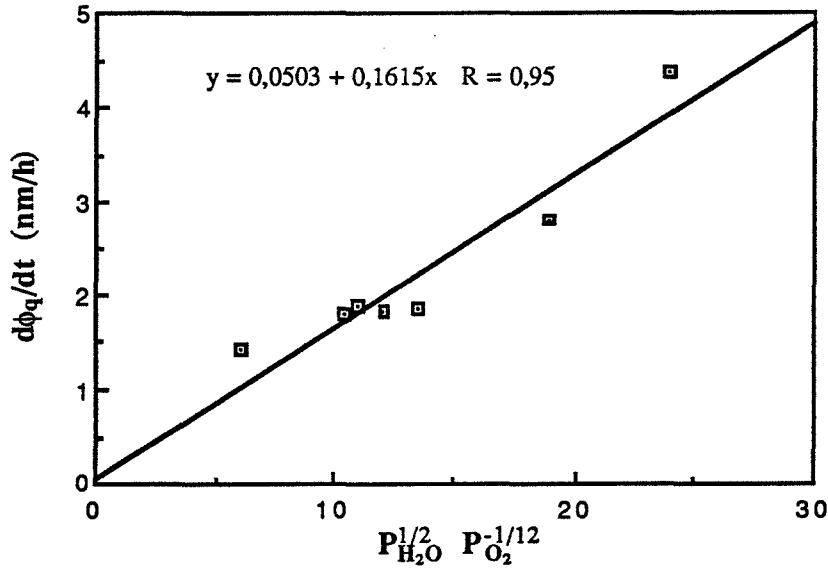


Figure 4-4 : vitesse de grossissement des cristallites quadratiques en fonction de la solution n°3 pour une poudre de zircone quadratique

III.2.2. Cas de la zircone non dopée biphasée

Rappelons que dans le cas des zircons biphasés, nous avons étudié la vitesse de grossissement des cristallites de la phase monoclinique en fonction des pressions de gaz. D'après le modèle établi au chapitre 2, la fonction

$$\left(\frac{d\phi_m}{dt}\right)_{\phi_m} = f(P_{H_2O}, P_{O_2})$$

doit être décomposée en une somme de deux termes, chacun étant une fonction des pressions. Les termes de cette somme varient avec l'avancement du système et chacun d'entre eux représente la vitesse spécifique de transport de matière sur une phase. Il nous faut donc trouver, pour expliciter l'expression de la vitesse en fonction des pressions, six coefficients (Q , α_q , β_q , M , α_m , β_m) tels que l'on puisse écrire :

$$\left(\frac{d\phi_m}{dt}\right)_{\phi_m} = Q_{\phi_m} P_{H_2O}^{\alpha_q} P_{O_2}^{\beta_q} + M_{\phi_m} P_{H_2O}^{\alpha_m} P_{O_2}^{\beta_m}$$

Les exposants α_i et β_i sont ceux des vitesses théoriques du tableau 4.4. ce qui réduit le nombre des possibilités. Q_{ϕ_m} et M_{ϕ_m} sont deux fonctions de l'avancement seul, comme nous l'avons montré au paragraphe IV.2.2. du chapitre 2. A l'avancement 11 nm, on a :

$$\left(\frac{d\phi_m}{dt}\right)_{11,0} = Q_{11,0} P_{H_2O}^{\alpha_q} P_{O_2}^{\beta_q} + M_{11,0} P_{H_2O}^{\alpha_m} P_{O_2}^{\beta_m}$$

A l'avancement 15 nm, la phase quadratique doit avoir pratiquement disparu et on a :

$$\left(\frac{d\phi_m}{dt}\right)_{15,0} = M_{15,0} P_{H_2O}^{\alpha_m} P_{O_2}^{\beta_m}$$

Connaissant les incertitudes sur le calcul des valeurs des vitesses, il est difficile de trouver le quadruplet ($\alpha_q, \beta_q, \alpha_m, \beta_m$) directement. Parmi les influences théoriques calculées pour les produits non dopés (Tableau 4.4.), un seul cas présente à la fois une influence accélératrice de la pression de vapeur d'eau et de la pression d'oxygène : c'est celui pour lequel la diffusion du zirconium est limitante. Numériquement, cela correspond à l'expression :

$$A P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2}$$

L'un des deux termes doit obligatoirement avoir cette forme d'après les résultats expérimentaux obtenus. Nous connaissons donc deux des quatre exposants à trouver (à 11,0 nm).

Le deuxième terme aura a priori, l'une des formes suivantes pour obtenir l'effet ralentisseur de la pression d'oxygène :

$$1) \quad B P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12}$$

$$2) \quad B P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$3) \quad B P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$4) \quad B P_{H_2O} P_{O_2}^{-1/2}$$

$$5) \quad B P_{H_2O}^{1/4} P_{O_2}^{-1/8}$$

$$6) \quad B P_{H_2O}^2 P_{O_2}^{-1/6}$$

Nous avons testé numériquement ces différents cas (pour l'avancement 11,0 nm). Si v est la vitesse expérimentale $(d\phi_m/dt)_{11,0 \text{ nm}}$, alors on a :

$$v = A P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2} + B P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta}$$

$$\frac{v}{P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2}} = A + B P_{H_2O}^{\alpha-1} P_{O_2}^{\beta-1/2}$$

Pour tester chacun des cas, il nous suffit donc de tracer $v / (P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2})$ en fonction de $P_{H_2O}^{\alpha-1} P_{O_2}^{\beta-1/2}$. Nous l'avons fait pour les cas 1, 2, 3 et 5, et nous avons reporté les résultats sur les figures 4.5. à 4.8. (les autres cas ont été éliminés car ils donnent des résultats médiocres).

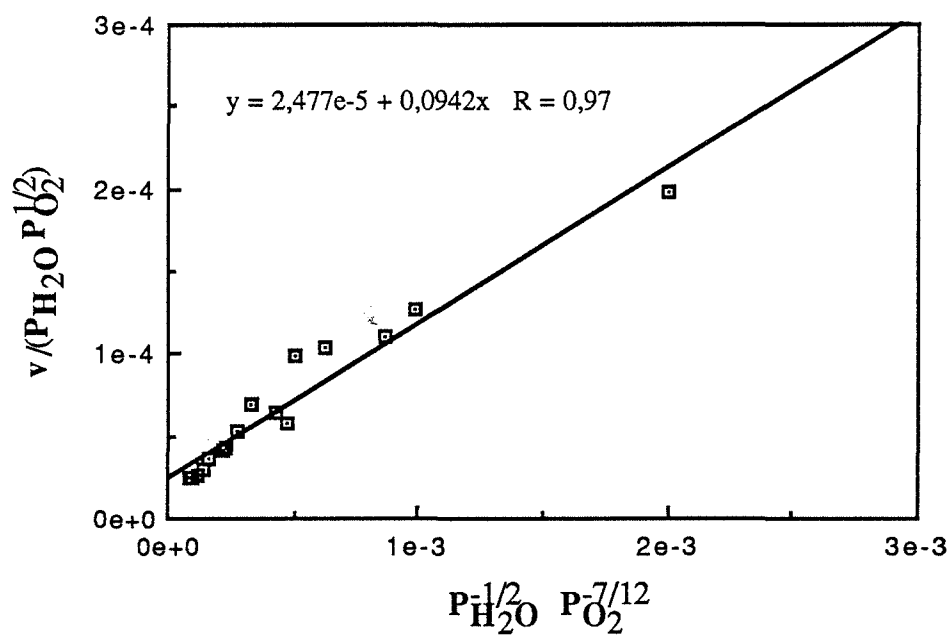


Figure 4-5 : Test de la solution n°1 dans le cas d'une zircone bipasée
AVANCEMENT 11 nm

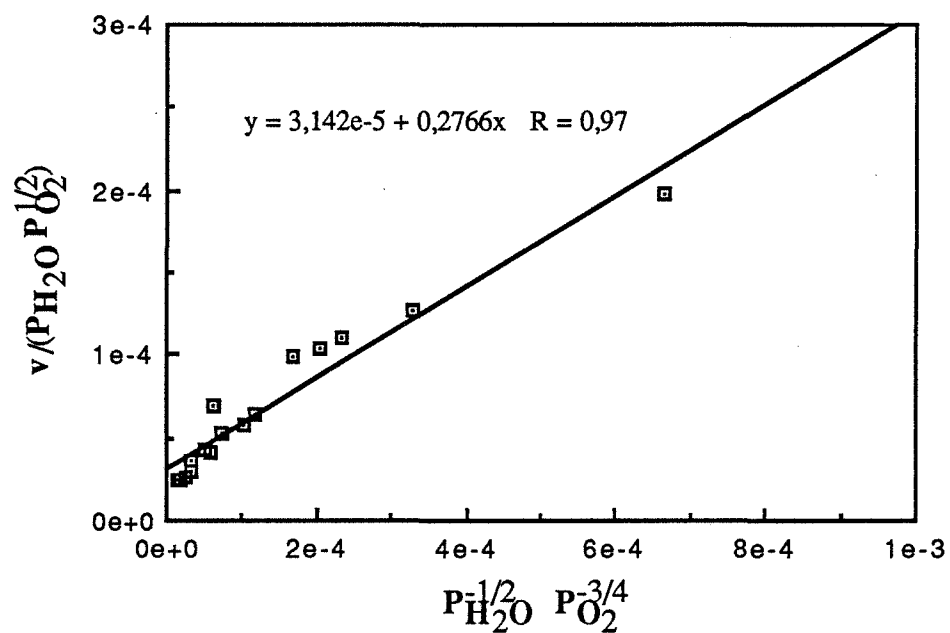


Figure 4-6 : Test de la solution n°2 dans le cas d'une zircone bipasée
AVANCEMENT 11 nm

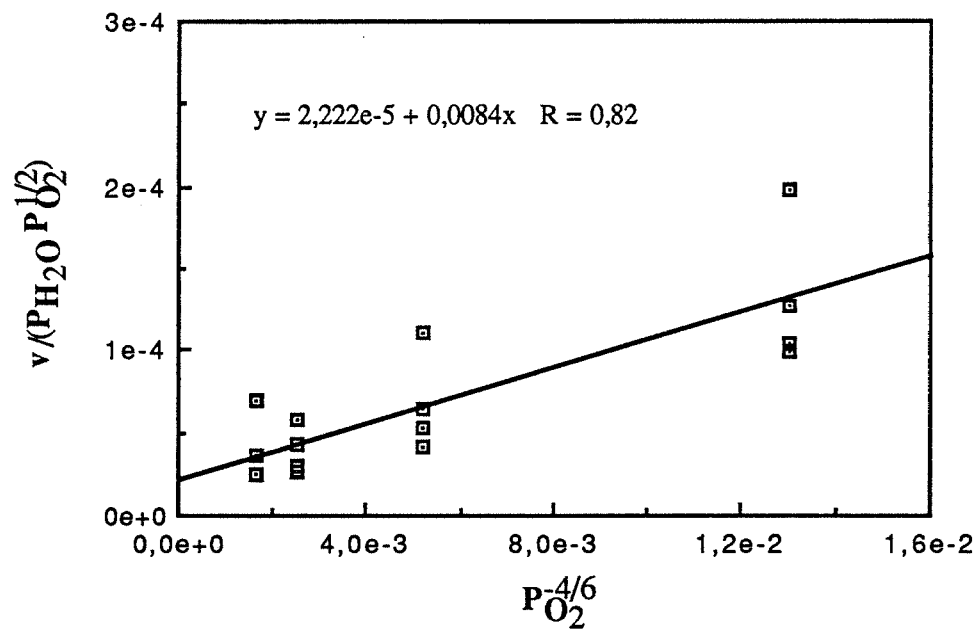


Figure 4-7 : Test de la solution n°3 dans le cas d'une zircone bipasée
AVANCEMENT 11 nm

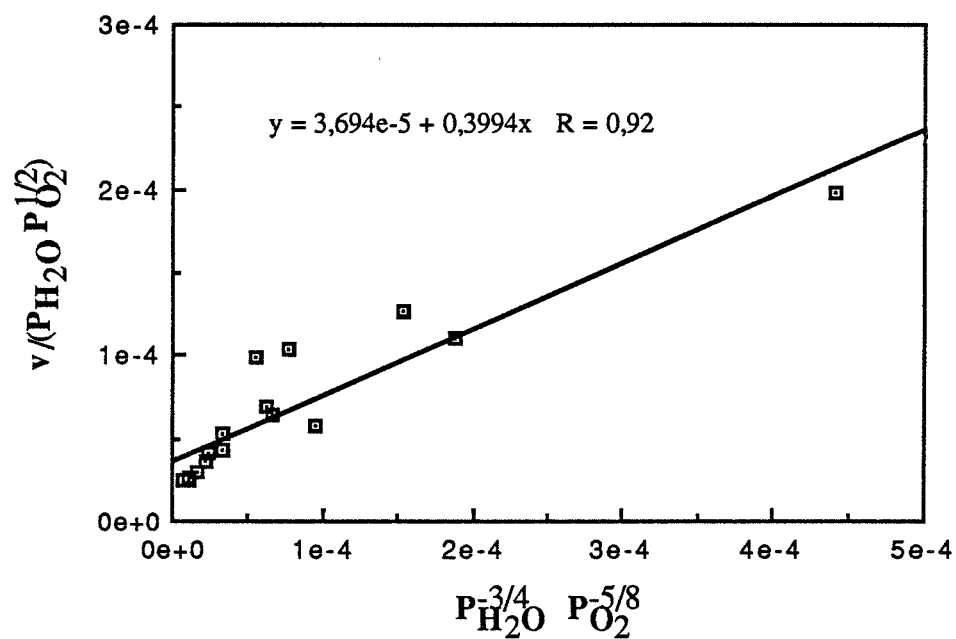


Figure 4-8 : Test de la solution n°5 dans le cas d'une zircone bipasée
AVANCEMENT 11 nm

Il apparaît à l'examen de ces figures que les cas les plus plausibles sont les cas 1 et 2 et qu'il est difficile ici de sélectionner le meilleur. Pour vérifier que les expressions correspondant aux cas 1 et 2 sont correctes, nous avons retracé sur les figures 4.9 et 4.10 les vitesses expérimentales en fonction des vitesses théoriques optimales calculées. Cela montre que les expressions correspondant à ces deux cas sont adaptées pour décrire les résultats expérimentaux.

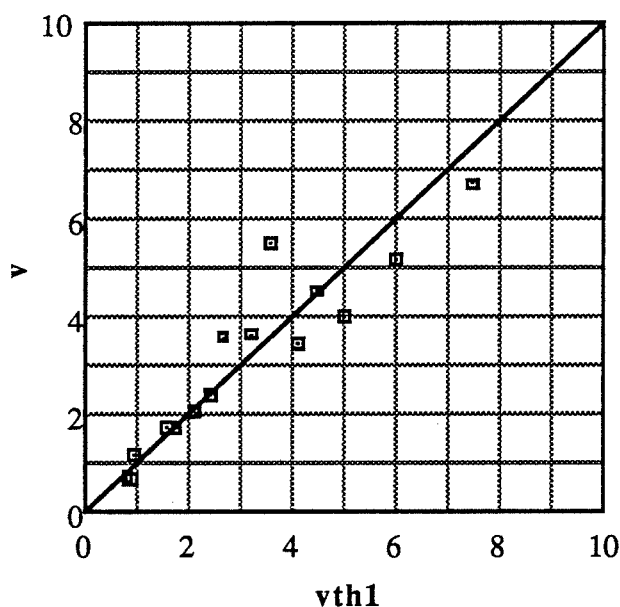


Figure 4-9 : Vitesse expérimentale v en fonction de la vitesse théorique calculée à partir de la solution n°1 v_{th1}
 $v_{th1} = 0,667 P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2} + 1,4623 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/12} + 0,18$ (pressions en kPa)

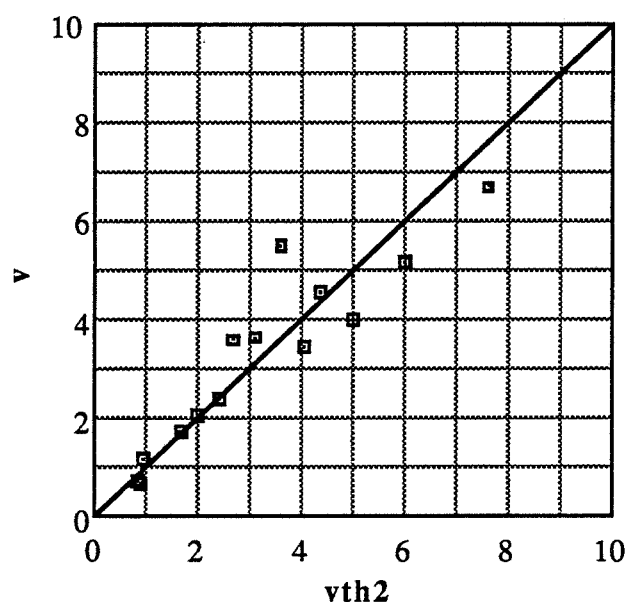


Figure 4-10 : Vitesse expérimentale v en fonction de la vitesse théorique calculée à partir de la solution n°2 v_{th2}
 $v_{th2} = 0,7612 P_{H_2O} P_{O_2}^{1/2} + 1,190 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} + 0,35$ (pressions en kPa)

Il nous reste maintenant à attribuer chaque terme de la somme à chacune des deux phases. Nous avons montré que lorsque l'avancement progresse, le mécanisme concernant la phase monoclinique devient prépondérant dans l'expression de la vitesse de grossissement des cristallites de la phase monoclinique. L'étude du système pour les forts avancements devrait donc nous permettre d'attribuer l'un des deux termes de la somme à la phase monoclinique (et donc l'autre à la phase quadratique).

Pour l'avancement 15,0 nm, les résultats expérimentaux ont montré une influence accélératrice de la pression d'oxygène. Le terme $(P_{H_2O}P_{O_2}^{1/2})$ doit donc être attribué aux interactions entre cristallites monocliniques. Nous avons tracé sur la figure 4.11. la vitesse expérimentale en fonction de $P_{H_2O}P_{O_2}^{1/2}$.

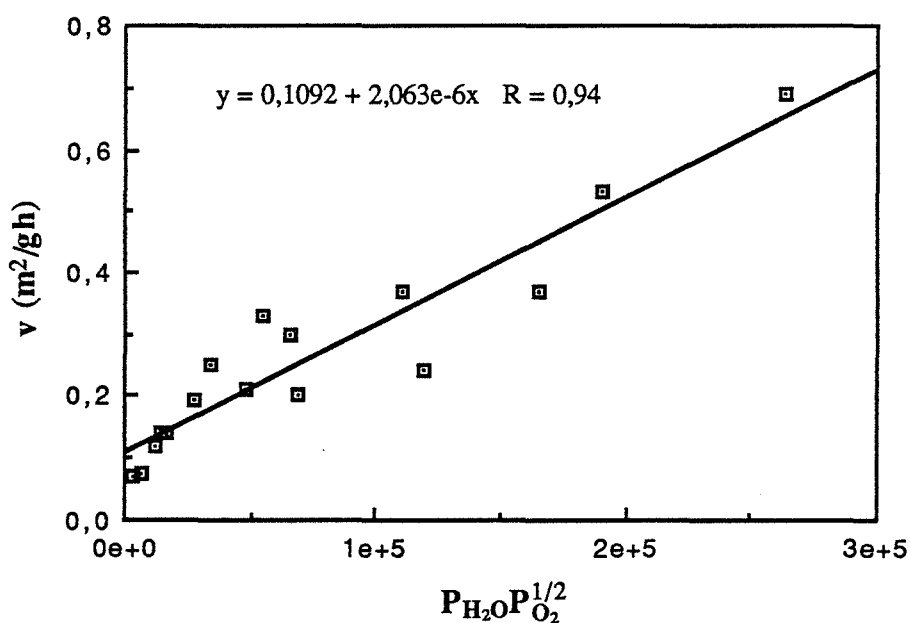


Figure 4-11 : Vitesse expérimentale v en fonction de $P_{H_2O}P_{O_2}^{1/2}$
AVANCEMENT 15 nm

Le terme attribué aux interactions entre cristallites monocliniques correspond à un mécanisme à étape limitante de diffusion du zirconium dans le cas où les ions hydroxyles et les électrons sont prépondérants.

Le terme attribué aux interactions entre cristallites quadratiques correspond, soit à un mécanisme à étape limitante d'adsorption ou de désorption d'eau, soit à un mécanisme à étape limitante de diffusion des ions hydroxyles. Dans le premier cas, les défauts prédominants de l'électroneutralité seraient les ions hydroxyles et les électrons, dans le deuxième cas, ce seraient les lacunes d'oxygène et les électrons.

Nous désirons revenir brièvement sur l'influence de la pression de dioxyde de carbone détectée sur ces produits.

Nous avons étudié et interprété les influences des pressions de vapeur d'eau et d'oxygène à pression de dioxyde de carbone constante et faible. La valeur de la pression de dioxyde de carbone a été choisie dans la zone où ce gaz n'influence pas les résultats obtenus. Pour les fortes valeurs des pressions de dioxyde de carbone, un effet accélérateur de ce gaz apparaît.

Il est donc probable que les défauts carbonatés prédominants interviennent pour les fortes pressions de dioxyde de carbone et ceci, bien que la caractérisation par spectroscopie infrarouge n'ait pas mis en évidence un fort accroissement de la quantité de ces défauts dans ce cas de figure.

Ceci montre donc que fixer la pression de dioxyde de carbone à une valeur faible pour toutes les expériences, était une précaution fortement justifiée. Ainsi, la teneur en espèces carbonatées peut être fixée tout au long de la calcination.

III.2.3. Récapitulatif et conclusion

Le tableau 4.8 présente une synthèse des principaux résultats obtenus dans ce paragraphe concernant les produits non dopés. Il apparaît ici la difficulté de trancher entre les différents cas.

Cependant, si nous faisons l'hypothèse d'une même approximation de Brouwer pour les deux phases à 600°C ($n = v$) et celle selon laquelle l'étape limitante dans la phase quadratique ne serait pas modifiée par l'élévation de la température, nous pouvons alors conclure.

Dans ce cas, l'étape limitante du mécanisme pour la phase quadratique est l'étape d'adsorption ou de désorption d'eau. Le passage de 600 à 770°C aurait pour effet de faire passer d'un cas où les ions hydroxyles sont prépondérants, au cas où les lacunes d'oxygène sont prépondérantes, ce qui est tout à fait plausible, l'élévation de température favorisant les départs d'eau.

Echantillon	Phase	Température (°C)	
		600	770
(q)	quadratique		Adsorption ou désorption d'eau $ e' = 2 V_O^{\infty} $ ou diffusion des ions hydroxyles $ e' = 2 V_O^{\infty} $
(q + m)	quadratique	Adsorption ou désorption d'eau $ e' = OH_O^{\circ} $ ou diffusion des ions hydroxyles $ e' = 2 V_O^{\infty} $	
	monoclinique	Diffusion du zirconium $ e' = OH_O^{\circ} $	

Tableau 4.8. : Récapitulatif des principaux résultats concernant les zircons non dopés

III.3. Cas des zircons dopés au lanthane et au magnésium

Le lanthane présentant un fort effet ralentisseur sur la chute de surface spécifique, nous allons tenter d'interpréter le rôle de ce dopant. Le cas du magnésium sera également traité. Pour cela, nous n'allons considérer que les poudres dopées par "coprécipitation", bien que les influences des gaz sur les vitesses de préfrittage, mises en évidence dans le cas d'une poudre dopée par "imprégnation à sec" se soient révélées être compatibles.

Nous allons par conséquent, interpréter les résultats expérimentaux obtenus au paragraphe IV.3.4. du chapitre 3, concernant les poudres dopées au lanthane et au magnésium ((q)/la et (q)/mg). Rappelons que les poudres sont monophasées quadratiques.

III.3.1. Cas des poudres dopées au lanthane, calcinées à 750°C

Nous avons choisi dans les tableaux 4.5. et 4.6., les expressions qui, a priori, peuvent convenir à la description des résultats exposés au paragraphe IV.3.4.1. du chapitre précédent.

Notons ici, que nous avons réalisé les expériences nécessaires à l'obtention des valeurs des vitesses en l'absence de vapeur d'eau soit, pour une pression de ce gaz voisine de zéro. Les valeurs obtenues notées (v_0) dépendent de la proportion de dopant.

Pour tester les résultats, chaque solution ($v - v_0$) est tracée en fonction de $P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta D^\gamma$.

Les meilleures de ces solutions ont été conservées et reportées sur les figures 4.12. à 4.14.

- 1) $v - v_0 = A_1 P_{H_2O}^{3/4} P_{O_2}^{-1/8} D^{-1}$
- 2) $v - v_0 = A_2 P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} D^{-1/2}$
- 3) $v - v_0 = A_3 P_{H_2O}^{2/3} D^{-4/3}$

Nous reviendrons plus loin sur la signification physique de v_0 .

L'examen des figures ainsi que des coefficients de corrélation des régressions linéaires nous a conduit à identifier le troisième cas comme étant le meilleur. Ce cas correspond à une étape limitante de diffusion des ions zirconium dans le cas où les lacunes d'oxygène et le dopant non associé sont prédominants dans l'électroneutralité. Le dopant est majoritairement sous forme associée avec les ions hydroxyles.

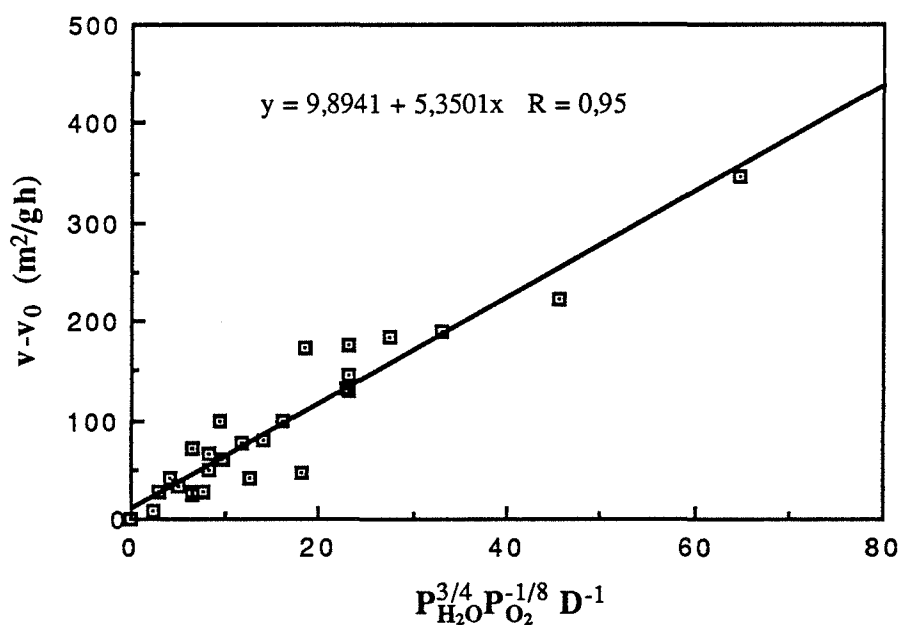


Figure 4-12 : Test de la solution n°1 dans le cas de zircons dopés au lanthane
T°=750°C

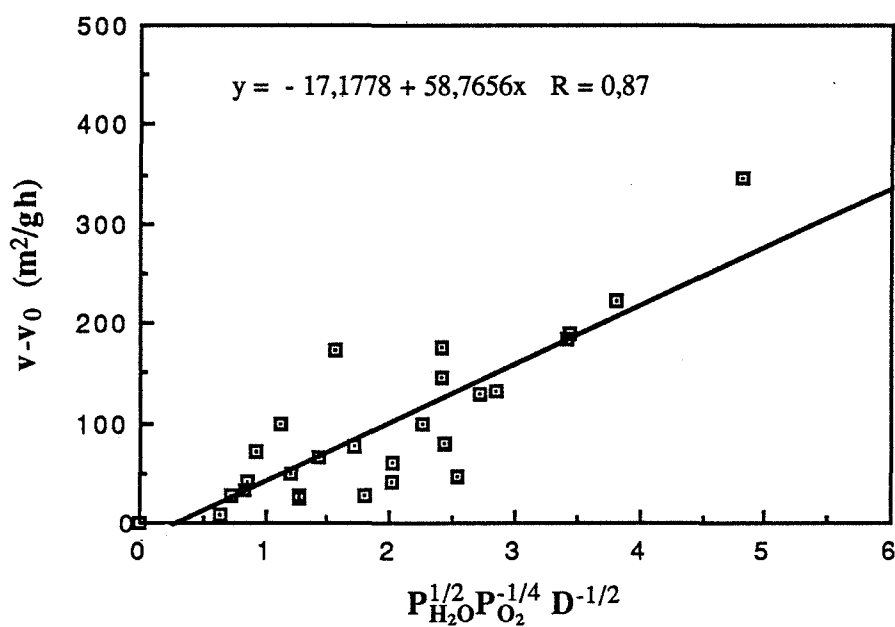


Figure 4-13 : Test de la solution n°2 dans le cas de zircons dopés au lanthane
T°=750°C

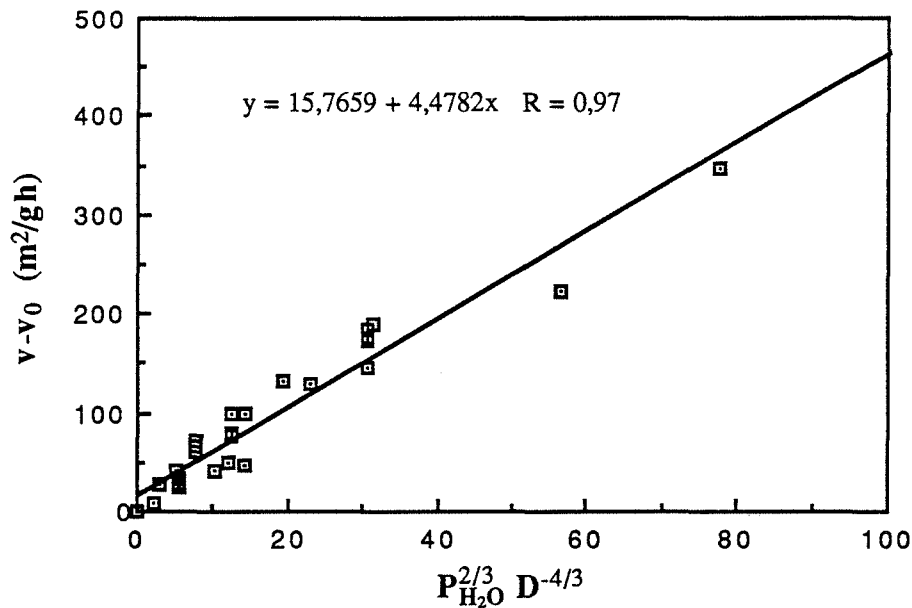


Figure 4-14 : Test de la solution n°3 dans le cas de zircons dopés au lanthane
T°=750°C

III.3.2. Cas des poudres dopées au lanthane et au magnésium calcinées à 650°C

Les résultats expérimentaux obtenus au chapitre précédent pour les poudres dopées au lanthane à 4 % et au magnésium à 4 % par "coprécipitation" et calcinées à 650°C ont été repris.

Dans le cas de la poudre dopée au lanthane à 4 %, les deux meilleurs cas correspondent à :

$$1) \quad v = A_1 P_{H_2O}^{3/4} P_{O_2}^{-1/8}$$

$$2) \quad v = A_2 P_{H_2O}^{2/3}$$

Les constantes A_1 et A_2 contiennent ici l'influence de la concentration en dopant mais celle-ci est constante.

Nous avons tracé sur les figures 4.15. et 4.16. les graphiques correspondant à ces deux cas.

Il est difficile de décider lequel des deux est le meilleur. Simplement, on peut constater que le deuxième cas est compatible avec les résultats obtenus à 750°C, c'est-à-dire avec une étape limitante de diffusion des ions zirconium.

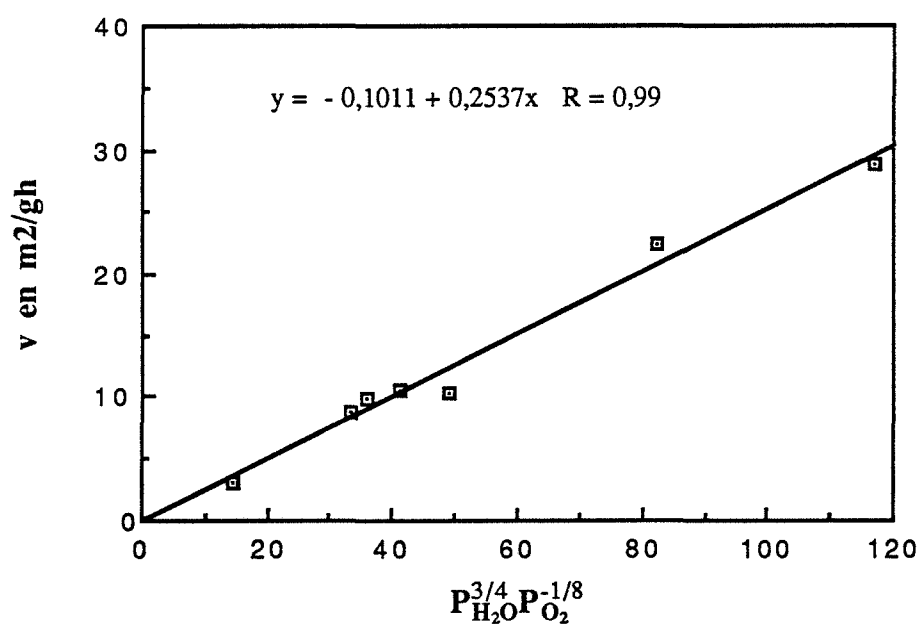


Figure 4-15 : Test de la solution n°1 dans le cas d'une zircone dopée au lanthane à 4%
 $T^\circ = 650^\circ\text{C}$

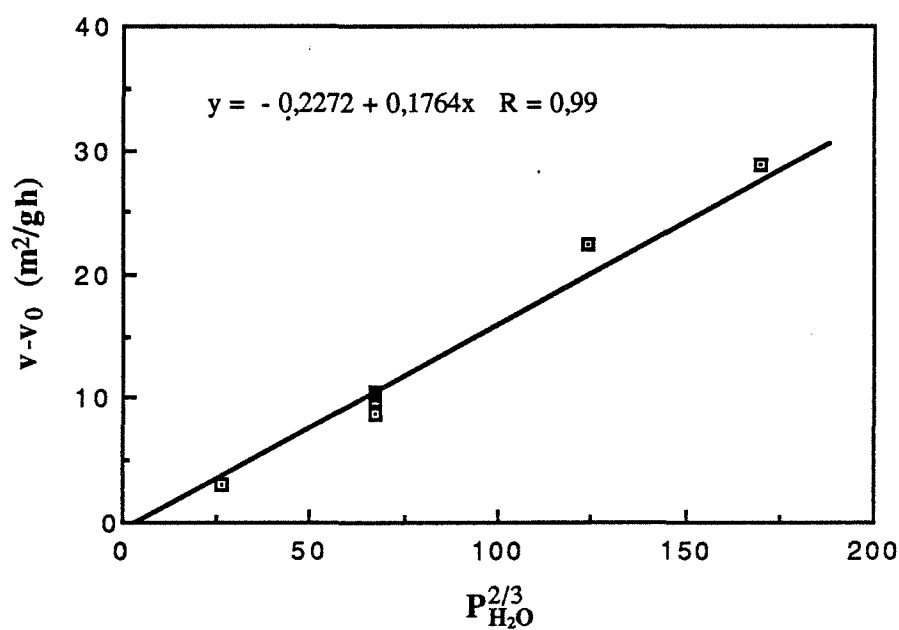


Figure 4-16 : Test de la solution n°2 dans le cas d'une zircone dopée au lanthane à 4%
 $T^\circ = 650^\circ\text{C}$

Pour la poudre dopée au magnésium, nous n'avons pas étudié l'influence de la proportion de dopant. Nous avons simplement établi que la vitesse était proportionnelle à la pression de vapeur d'eau et que l'oxygène n'avait pas d'influence significative sur les vitesses (se reporter aux résultats de l'étude cinétique expérimentale, paragraphe IV.3.4.1.2. du troisième chapitre).

Ces résultats peuvent être interprétés par un grand nombre de solutions issues de la résolution du mécanisme dans le cas d'une poudre dopée au magnésium. Nous retiendrons seulement que le cas d'une étape limitante de diffusion du zirconium avec comme défauts prédominants dans l'électroneutralité le dopant non associé et les lacunes d'oxygène, est parmi les solutions compatibles. La vitesse expérimentale s'exprime alors :

$$v = A P_{H_2O} D^{-2}$$

III.3.3. Synthèse des résultats concernant le rôle des cations dopants substitués au zirconium (lanthane et magnésium)

Nous avons montré que le transport de matière catalysé par la vapeur d'eau pouvait rendre compte des résultats expérimentaux observés dans le cas des poudres dopées au lanthane et au magnésium.

Pour les poudres dopées au lanthane calcinées à 650°C et 750°C, nous pouvons expliquer les résultats obtenus par une étape limitante de diffusion des ions zirconium dans le cas où le lanthane non associé et les lacunes d'oxygène constituent les défauts prédominants dans l'électroneutralité. Cependant, le lanthane est majoritairement associé aux ions hydroxyles.

Si nous posons la question du rôle joué par les défauts associés, il suffit, pour y répondre, d'examiner l'expression complète de la vitesse spécifique de transport de matière :

$$v - v_0 = 2^{4/3} k_5 K_1^{2/3} K_3 K_{Av_1}^{4/3} P_{H_2O}^{2/3} D^{-4/3}$$

Nous constatons ainsi que le dopant intervient directement par sa proportion pour ralentir la vitesse (terme en $D^{-4/3}$). Cependant, ce dopant s'associe avec les ions hydroxyles et plus il est fortement associé (plus K_{Av_1} est important), plus la vitesse est importante.

Il est regrettable que nous n'ayons pas trouvé dans la littérature d'informations relatives aux associations dans la zircone entre cations dopants et ions hydroxyles.

Nous avons noté au cours des expériences de caractérisation par infrarouge, une légère modification des "bandes OH", pour les poudres dopées au lanthane, qui peut être due à des interactions entre cations et hydroxyles. La formation des défauts associés telle que nous l'avons envisagée est une façon de rendre compte de ces interactions dans notre modélisation.

Le cas du dopage par le magnésium, étudié de manière moins complète que le dopage par le lanthane ne permet pas de conclure de manière aussi nette. Cependant, il est raisonnable de considérer que ce type de cation, introduisant les mêmes types de défauts (cation substitué, lacunes d'oxygène, association) que le lanthane aura le même type d'effet que celui-ci (même étape limitante, mêmes défauts prédominants).

La résolution du mécanisme en prenant comme étape limitante la diffusion des ions zirconium, comme défauts prédominants dans l'électroneutralité: le dopant non associé et les lacunes d'oxygène, et comme défaut neutre prédominant: un ion magnésium associé à deux ions hydroxyles, donne une solution compatible avec les résultats expérimentaux.

La vitesse de transport des unités de construction s'écrit dans ce cas là :

$$v = k_5 K_3 K_1 K_{Av_1} P_{H_2O} D^{-1}$$

Dans cette hypothèse, les différences de vitesses observées pour les deux types de poudres ((q)/la et (q)/mg) s'interprètent par les différences dans les exposants de la loi de vitesse (dus à la différence de valence des deux ions dopants) et par la valeur de la constante d'association avec les ions hydroxyles.

III.3.4. Interprétation de la vitesse en l'absence de vapeur d'eau (v_0)

L'extrapolation des courbes $v = f(P_{H_2O})$ à pression de vapeur d'eau nulle, ou les expériences réalisées en l'absence de vapeur d'eau, montrent qu'il existe une vitesse (v_0) telle que nous pouvons écrire en présence de vapeur d'eau :

$$v = K P_{H_2O}^\alpha P_{O_2}^\beta D^\gamma + v_0(P_{O_2}, D)$$

v_0 dépend a priori de la pression d'oxygène et de la proportion de dopant D. Expérimentalement, nous avons observé que v_0 dépendait de D.

Nous pensons qu'il existe un chemin parallèle de diffusion des espèces ne faisant pas intervenir d'ions hydroxyles. En l'absence de vapeur d'eau, les vitesses de préfrittage ne sont dues qu'à la diffusion d'espèces selon ce chemin.

La figure 4.17. représente la vitesse v_0 obtenue à 750°C en fonction de la proportion de lanthane D.

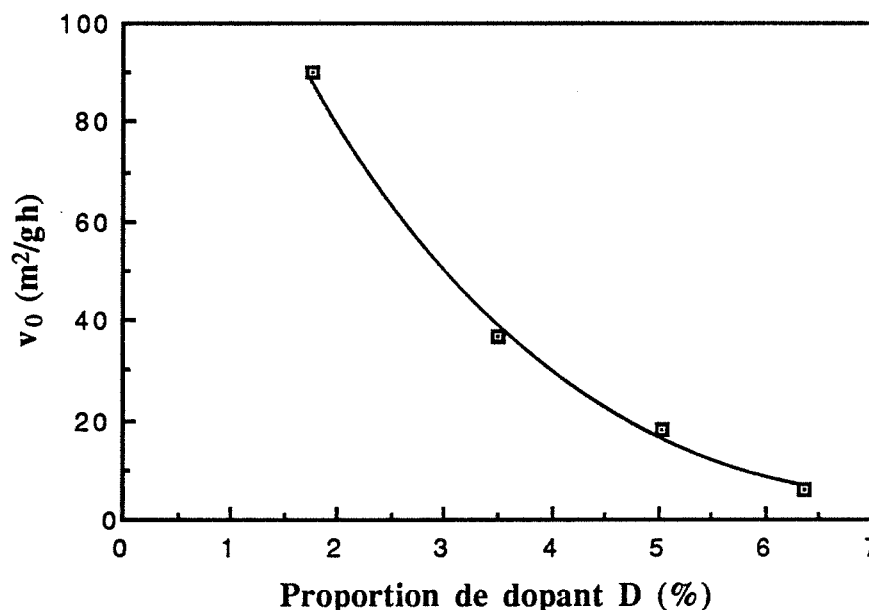


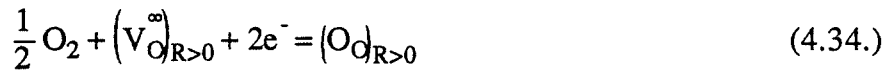
Figure 4-17 : Vitesse expérimentale de chute de surface spécifique en l'absence de vapeur d'eau (v_0) en fonction de la proportion de lanthane D
 $T^\circ=750^\circ C$

III.3.4.1. Proposition d'un mécanisme parallèle en absence de vapeur d'eau

Nous proposons qu'en l'absence de vapeur d'eau, le transport de matière s'effectue par un mécanisme faisant intervenir l'oxygène de la même manière que les ions hydroxyles dans le mécanisme précédent.

En régime permanent, ce mécanisme peut être décomposé en 6 étapes élémentaires que nous avons écrites selon le formalisme de Kröger :

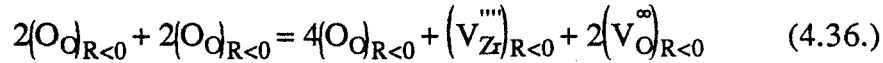
1° Adsorption dissociative d'oxygène sur la surface ($R>0$)



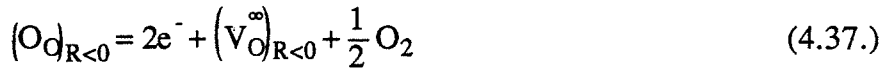
2° Diffusion d'oxygène de la surface ($R>0$) vers la surface ($R<0$)



3° Création d'une lacune cationique par rapprochement de deux ions oxygène ($R<0$)



4° Désorption d'oxygène sur la surface ($R<0$)



5° Diffusion de zirconium vers la surface ($R<0$)



6° Anihilation des lacunes sur la surface ($R>0$)



Ce système permet de décrire le transport d'unités de construction de la surface à rayon de courbure positif, vers la surface à rayon de courbure négatif.

Nous allons adopter les mêmes hypothèses que précédemment et postuler que le solide est en équilibre avec l'oxygène présent en phase gazeuse. Les étapes 1° et 4° peuvent donc être considérées comme étant à l'équilibre. Les défauts ponctuels dont nous allons tenir compte sont les mêmes, excepté ceux mettant en jeu des ions hydroxyles.

Seules les vitesses des étapes 2°, 5° et 6° seront prises en compte. En effet, les étapes 1° et 4° sont à l'équilibre et la vitesse de l'étape 3° est constante et très supérieure aux autres car elle fait intervenir des unités normales du réseau.

Les vitesses peuvent s'écrire en utilisant toujours les mêmes hypothèses :

$$v_2^0 = k_2^0 (y_- - y_+) \quad (4.40.)$$

$$v_5^0 = k_5^0 (x_- - x_+) \quad (4.41.)$$

$$v_6^0 = k_6^0 (y_+^2 x_+) - k_6^0 \quad (4.42.)$$

La résolution du mécanisme peut être effectuée en utilisant la méthode de processus limitants, c'est-à-dire en imposant que toutes les étapes soient à l'équilibre sauf une.

L'application de la loi d'action des masses, dans l'approximation des défauts très dilués, aux différents équilibres, conduit à écrire :

$$K_1^0 = \frac{1}{y_+ n^2 P_{O_2}^{1/2}} \quad (4.43.)$$

$$K_3^0 = x_- y_-^2 \quad (4.44.)$$

$$K_4^0 = y_- n^2 P_{O_2}^{1/2} \quad (4.45.)$$

$$K_6^0 = \frac{1}{y_+^2 x_+} \quad (4.46.)$$

Les équilibres concernant les défauts associés sont toujours valables mais nous ne considérons plus ici les défauts mettant en jeu des ions hydroxyles.

Nous avons :

$$K_{Ay_1} = \frac{a_{y_1}}{dy} \quad (4.47.)$$

$$K_{Ay_2} = \frac{a_{y_2}}{d^2 y} \quad (4.48.)$$

L'équation d'électroneutralité a pour expression ici :

$$n + d = 2y + a_{y_1} \quad (4.49.)$$

celle de conservation du dopant :

$$d + a_{y_1} + \frac{1}{2} a_{y_2} = D \quad (4.50.)$$

Pour résoudre le mécanisme, nous avons utilisé les approximations de Brouwer du défaut prédominant. Les différentes solutions ont été reportées dans les tableaux 4.9. et 4.10. Les résultats obtenus s'expriment sous la forme :

$$v = A P_{O_2}^B D^\gamma$$

Etape limitante	$n = 2y$
2°	$4^{-4/3} k_2^0 (K_4^0)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$
5°	$4^{-4/3} k_5^0 (K_3^0) (K_4^0)^{2/3} P_{O_2}^{-1/3}$
6°	$k_6^0 K_3^0$

Tableau 4.9. : Expression des vitesses théoriques de transport d'unités de construction dans le cas où la poudre n'est pas dopée.

Etape limitante	Cas du dopant	$d = 2y$	$n = a_{y_1}$	$d = a_{y_1}$
2^o	$d = D$	$\frac{1}{8} k_2^0 D$		$\frac{1}{4} k_2^0 K_{Ay_1}^{-1}$
	$a_{y_1} = D$		$\frac{1}{4} k_2^0 (K_4^0) P_{O_2}^{-1/2} D^{-2}$	
	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	$2^{-1/3} k_2^0 K_{Ay_2}^{-1/3} D^{1/3}$	$\frac{1}{4 \sqrt{2}} k_2^0 (K_4^0)^{1/2} K_{Ay_1}^{-1} K_{Ay_2}^{1/2} D^{-1/2}$	
5^o	$d = D$	$4 k_5^0 (K_3^0) D^{-2}$		$k_5^0 (K_3^0) K_{Ay_1}^2$
	$a_{y_1} = D$		$k_5^0 (K_3^0) (K_4^0)^{-2} P_{O_2} D^4$	
	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$	$2^{2/3} K_5^0 (K_3^0) K_{Ay_2}^{2/3} D^{-2/3}$	$2 k_5^0 (K_3^0) (K_4^0)^{-1} K_{Ay_1}^2 K_{Ay_2}^{-1} D$	
6^o	$d = D$	$k_6^0 K_3^0$	$k_6^0 K_3^0$	$k_6^0 K_3^0$
	$a_{y_1} = D$			
	$\frac{1}{2} a_{y_2} = D$			

Tableau 4.10. :Expression des vitesses théoriques de transport d'unités de construction dans le cas où la poudre contient des ions lanthane.

III.3.4.2. Confrontation du mécanisme parallèle aux valeurs de la vitesse en l'absence de vapeur d'eau (v_0)

Pour vérifier la validité du mécanisme proposé pour le préfrittage des poudres dopées au lanthane et calcinées à 750°C en l'absence de vapeur d'eau, nous allons chercher dans le tableau 4.10. une expression compatible avec les résultats expérimentaux $v_0 = f(D)$.

Les solutions regroupées dans ce tableau sont de la forme :

$$v = K P_{O_2}^\beta D^\gamma$$

C'est-à-dire, pour une pression d'oxygène fixée :

$$v = K' D^\gamma$$

Nous avons tracé le logarithme népérien de la vitesse v_0 en fonction du logarithme népérien de D sur la figure 4.18. Une régression linéaire sur les points obtenus donne une pente de -1,96, ce qui signifie que la meilleure loi est :

$$v_0 = K' D^{-1,96}$$

Parmi les solutions regroupées dans le tableau 4.10., celles présentant l'exposant γ le plus proche de -1,96 sont celles pour lesquelles $\gamma = 2$.

Nous avons tracé sur la figure 4.19., la vitesse v_0 en fonction de D^{-2} pour vérifier que cette loi est correcte.

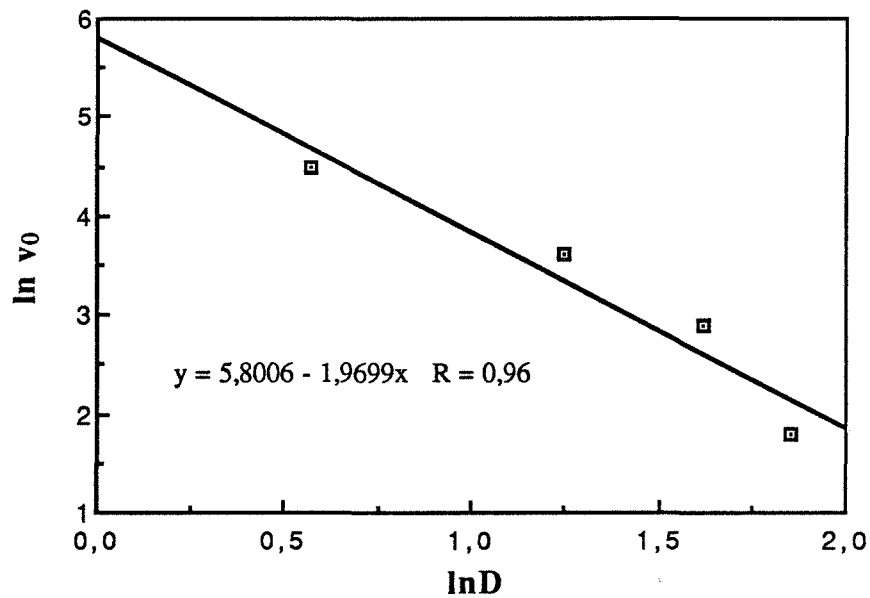


Figure 4-18 : Logarithme népérien de la vitesse (v_0) en fonction du logarithme népérien de la proportion de lanthane
 $T^\circ = 750^\circ\text{C}$

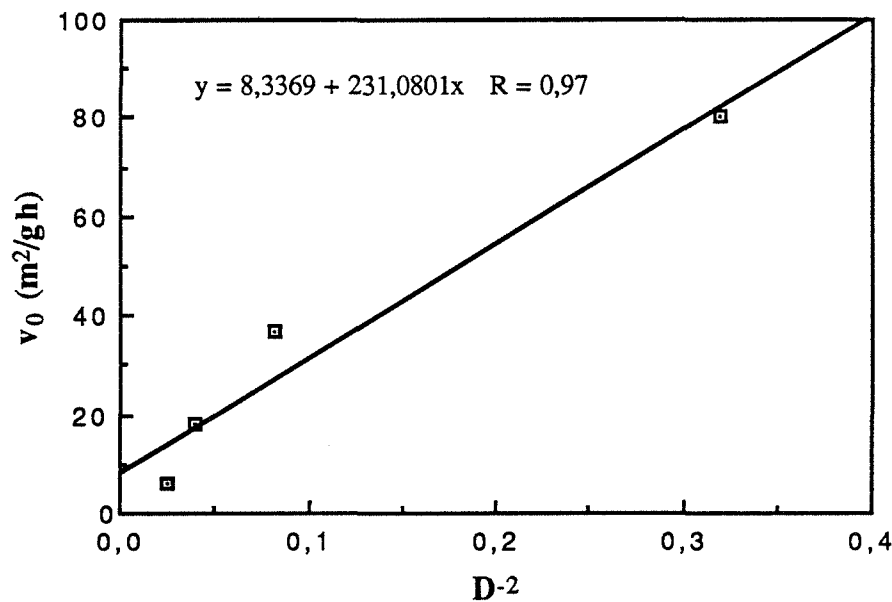


Figure 4-19 : Vitesse v_0 en fonction de D^{-2}
 $T^\circ = 750^\circ \text{C}$

Les solutions ayant la forme convenable sont au nombre de deux :

$$1) \quad v_0 = \frac{1}{4} k_2^0 K_4^0 P_{\text{O}_2}^{-1/2} D^{-2}$$

$$2) \quad v_0 = 4 k_5^0 K_3^0 D^{-2}$$

Le premier de ces deux cas correspond à une étape limitante de diffusion des lacunes d'oxygène avec comme défauts prédominants les électrons et les lacunes associées aux ions lanthane.

Le deuxième cas correspond à une étape limitante de diffusion des ions zirconium pour des lacunes d'oxygène et le dopant non associé prédominants.

La sélection de la meilleure solution passe par l'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur les vitesses de préfrittage en absence de vapeur d'eau (l'un des deux cas n'étant pas soumis à cette influence).

Cependant, il paraît plausible de garder la même étape limitante et les mêmes espèces prédominantes dans l'électroneutralité que pour le cas du mécanisme faisant intervenir l'action catalytique des ions hydroxydes.

Pour les zircons dopées au lanthane et au magnésium étudiées à 650°C , nous n'avons pas mis en évidence de vitesse v_0 . Cette observation montre donc que cette vitesse est beaucoup plus faible à 650°C qu'à 750°C et est compatible avec le fait que l'élévation de température

augmente le nombre de lacunes d'oxygène et diminue le nombre d'ions hydroxyles. La "voie oxygène" est donc favorisée à plus haute température.

Nous noterons ici que nous avons mis en évidence une vitesse v_0 dans le cas de la zircone quadratique monophasée étudiée à 770°C (se reporter au paragraphe III.2.).

III.3.5. Conclusion

Pour conclure sur le rôle des impuretés cationiques substituées au zirconium, nous avons montré que le mécanisme de préfrittage faisant intervenir un effet catalytique de la vapeur d'eau permettait de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

Dans le cas des poudres dopées au lanthane et étudiées à 750°C, l'étape limitante est la diffusion des ions zirconium. A 650°C, pour des poudres dopées au lanthane et au magnésium, cette même étape limitante est compatible avec les résultats de l'étude cinétique expérimentale.

En l'absence de vapeur d'eau, nous avons proposé un mécanisme faisant intervenir l'oxygène de la même manière que les ions hydroxyles dans le mécanisme précédent. L'étape limitante de ce mécanisme serait selon toute probabilité la diffusion des ions zirconium.

Nous avons regroupé dans le tableau 4.11. les défauts prédominants rencontrés pour les deux mécanismes proposés. Le tableau présente la cohérence des résultats. En absence de vapeur d'eau, les défauts prédominants sont les lacunes d'oxygène et le dopant non associé. En présence de vapeur d'eau, ces défauts sont toujours prépondérants dans l'électroneutralité mais le dopant se trouve être majoritairement sous forme associée avec les ions hydroxyles.

	En l'absence de vapeur d'eau	En présence de vapeur d'eau
Etape limitante de mécanisme	Diffusion du zirconium	Diffusion du zirconium
Défauts prédominants	$\text{La}'_{\text{Zr}} \quad \text{V}_\text{O}^\infty$	$(\text{La}_{\text{Zr}}, \text{OH}) \quad \text{La}'_{\text{Zr}} \quad \text{V}_\text{O}^\infty$
Approximations utilisées	$D = \text{La}'_{\text{Zr}} = 2 \text{V}_\text{O}^\infty $	$D = (\text{La}_{\text{Zr}}, \text{OH}) $ $ \text{La}'_{\text{Zr}} = 2 \text{V}_\text{O}^\infty \ll D$

Tableau 4.11. : Récapitulatif des étapes limitantes et des défauts prédominants pour les poudres dopées au lanthane

III.4. Cas des zircons dopées au silicium

La caractérisation dans le premier chapitre des poudres de zircone dopées au silicium a révélé que celles-ci étaient plus complexes que celles dopées au lanthane.

Il a ainsi été démontré que l'introduction des ions silicium permettait d'obtenir des zircons quadratiques. Ces poudres sont formées d'une solution solide d'insertion du silicium dans la zircone. Il est également apparu en surface des cristallites, un enrichissement en

silicium que nous avons interprété par la précipitation de silice probablement amorphe. La présence de cette phase très divisée (car apparaissant à la surface d'une phase, elle-même divisée) a d'ailleurs été confirmée par l'apparition en spectroscopie infrarouge d'un pic que nous avons attribué à des ions hydroxyles vibrant à la surface de la silice.

La précipitation de silice en surface nous incite à supposer que la quantité de silicium en solution solide est constante. En effet, si la silice précipite, c'est donc que le produit de solubilité du silicium dans la zircone est atteint. L'augmentation de la quantité de silicium ne peut donc entraîner qu'un surcroît de silice en surface.

III.4.1. Rappel des résultats expérimentaux

L'étude cinétique expérimentale de l'influence des variables physico-chimiques sur les vitesses de chute de surface spécifique des zircons dopés au silicium a eu pour conséquence de révéler divers effets.

Il s'est avéré, de la même manière que pour toutes les autres poudres étudiées jusqu'alors, qu'il y avait une nette influence accélératrice de la pression de vapeur d'eau. Nous n'avons pas mis en évidence d'influence significative de la pression d'oxygène.

L'augmentation de la quantité de silicium introduite dans les poudres permet de ralentir nettement les vitesses du préfrittage jusqu'à 6 %. L'ajout de silicium au-delà de cette limite (6 % → 8 %) ne semble plus modifier beaucoup les vitesses.

Rappelons ici que les quantités réelles de silicium mesurées par absorption atomique sont beaucoup plus faibles que celles introduites (de 0,44 à 2,19 %).

III.4.2. Interprétation des résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux font apparaître clairement l'effet ralentisseur du silicium sur la chute de surface spécifique. Cet effet est net si l'on compare une poudre non dopée à une poudre dopée. Le mécanisme faisant intervenir l'effet catalytique de l'eau et tenant compte du silicium en solution solide d'insertion permet d'interpréter ce résultat qualitativement (se reporter au tableau 4.7. donnant les solutions issues de la résolution du mécanisme).

Nous avons par ailleurs supposé que la quantité de silicium présente en solution solide ne varie pas lorsqu'on introduit plus de silicium. On ne peut donc pas attribuer l'effet ralentisseur uniquement à la solubilisation du silicium.

Il semblerait par conséquent qu'il faille, pour expliquer le blocage du préfrittage, invoquer l'influence de la phase silice. A ce stade, nous ne pouvons proposer que des hypothèses pour expliquer pourquoi la présence de silice ralentit le préfrittage.

Il est possible par exemple que la silice ségrège aux joints de grains et empêche le passage de deux cristallites à un seul comme dans le cas du frittage entre un cristallite monoclinique et un cristallite quadratique pour une zircone non dopée.

Il est donc probable que le système présente un comportement complexe au cours d'une calcination. Nous avons fait le bilan des phénomènes qui peuvent intervenir :

- grossissement des cristallites de zircone que nous observons expérimentalement ; ce phénomène entraîne une diminution de l'étendue de la surface de zircone accessible aux gaz, ce qui contribue à la chute de surface spécifique ;

- frittage de la phase de silice à la surface de ces cristallites de zircon. Le phénomène peut intervenir par des mécanismes de diffusion en phase vapeur ou par migration de particules de silice à la surface des cristallites [4.3., 4.4]. Ce phénomène va modifier l'étendue de la surface de silice accessible aux gaz ainsi que celle de la zircon.

Nous avons représenté schématiquement un ensemble de deux cristallites sur la figure 4.20.

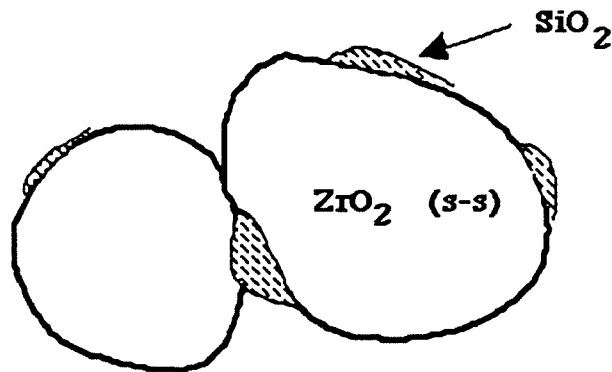


Figure 4.20. : Visualisation de deux cristallites de zircon et de la phase de silice en surface.

La mesure de la surface spécifique nous fournit donc une information globale prenant en compte l'interface ZrO_2 /gaz et l'interface SiO_2 /gaz. De même, la mesure de la taille des cristallites conduit à évaluer une surface qui correspond à l'interface ZrO_2 /gaz à l'interface ZrO_2/SiO_2 et éventuellement au joint de grain formé par la ségrégation de silice.

On se heurte ici à l'impossibilité de choisir une grandeur expérimentale comme avancement du système et on ne peut donc pas employer la méthode que nous avons utilisée pour traiter le cas des autres poudres.

Il faudrait pouvoir étudier la vitesse de réduction de la surface de l'interface ZrO_2 /gaz pour une valeur donnée de cette surface, ce qui ne nous paraît pas possible ici.

III.4.3. Conclusion sur le rôle du silicium

L'introduction de silicium dans la zircon présente un effet bénéfique sur la stabilisation de surface spécifique de la zircon. Cependant, nous nous pouvons pas interpréter ces résultats de manière quantitative.

Nous pensons que l'insertion de silicium dans le réseau de la zircon, superposée à la formation d'une phase de silice en surface des cristallites ou aux joints de grains sont la cause du ralentissement de la chute de surface spécifique.

Nous n'avons pas poursuivi nos recherches pour interpréter l'influence de ce cation pour la raison suivante : bien que l'ajout de silicium à la zircon présente un effet très bénéfique sur la chute de surface spécifique de la zircon, la formation en surface des cristallites d'une couche de silice risque de changer de manière radicale les propriétés chimiques de cette surface.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a notamment fait apparaître l'existence de liaisons Si-OH.

L'utilisation en catalyse de zircons dopés au silicium perd donc une partie de son intérêt puisque la surface est constituée d'une grande partie de silice (l'analyse par spectroscopie de photoélectrons ESCA a révélé une proportion importante de silicium en surface (20 %) qui est probablement beaucoup plus élevée dans les premières couches atomiques). L'introduction de silicium ne serait donc envisageable qu'en faible quantité, quantité moindre que la limite de solubilité du silicium dans la zirconite. Il faudrait encore s'assurer de l'effet stabilisant de ce dopant.

IV. Conclusion du chapitre

Ce dernier chapitre a permis de montrer que les résultats de l'étude cinétique expérimentale (influence des variables physico-chimiques sur les vitesses de préfrittage) pouvaient être interprétés par un transport de matière catalysé par la vapeur d'eau, qui est prépondérant dans le cas où la vapeur d'eau est présente dans le système.

Suivant les cas traités (différents produits calcinés à différentes températures) l'étape limitante du mécanisme ainsi que les défauts prédominants peuvent être modifiés. Nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau 4.12. : pour chaque produit et pour chaque température, les étapes limitantes trouvées ainsi que les défauts prédominants correspondants sont indiqués.

L'introduction de lanthane en solution solide de substitution dans la zirconite (phase quadratique) impose donc des défauts prédominants liés à la présence de ce cation en quantité importante et une étape limitante de diffusion du zirconium. En l'absence de ce cation, l'étape limitante du préfrittage de cette phase est soit une étape d'adsorption ou de désorption d'ions hydroxyles, soit une étape limitante de diffusion des ions hydroxyles.

Pour la phase monoclinique à 600°C, il semblerait que ce soit la diffusion du zirconium qui soit l'étape limitante.

En ce qui concerne l'influence du magnésium, nous pensons pouvoir interpréter les résultats de la même manière que pour le dopage par le lanthane bien que nous n'en ayons pas apporté la preuve formelle.

Dans le cas du dopage par le silicium, nous n'avons pas pu interpréter quantitativement les résultats en raison de la présence en surface d'une couche de silice amorphe qui pourrait être la cause du fort effet stabilisant observé.

En l'absence de vapeur d'eau, nous avons proposé un mécanisme qui est en fait un mécanisme parallèle à celui faisant intervenir la vapeur d'eau et peut donc intervenir même en présence de ce gaz. Nous avons confronté les solutions issues de la résolution de ce mécanisme aux résultats expérimentaux obtenus dans le cas des poudres dopées au lanthane, mais cette voie parallèle peut bien entendu exister pour tous les produits.

Echantillon	Phase	Température (°C)		
		600	650	750/770
(q + m)	monoclinique	diffusion du zirconium $ e' = OH_O^\circ $		
	quadratique	adsorption ou désorption d'eau $ e' = OH_O^\circ $ ou diffusion des ions hydroxyles $ e' = 2 V_O^\infty $		
(q)	quadratique			adsorption ou désorption d'eau $ e' = 2 V_O^{ad} $ ou diffusion des ions hydroxyles $ e' = 2 V_O^\infty $
(q)/la	quadratique		diffusion des ions zirconium $ La_{Zr}' = 2 V_O^\infty $ $D = (La_{Zr}, OH_O) $	diffusion des ions zirconium $ La_{Zr}' = 2 V_O^\infty $ $D = (La_{Zr}, OH_O) $

Tableau 4.12. : Récapitulatif des étapes limitantes et des défauts prédominants pour les différents échantillons

Nous avons schématisé le processus global de la manière suivante (Figure 4.19.).

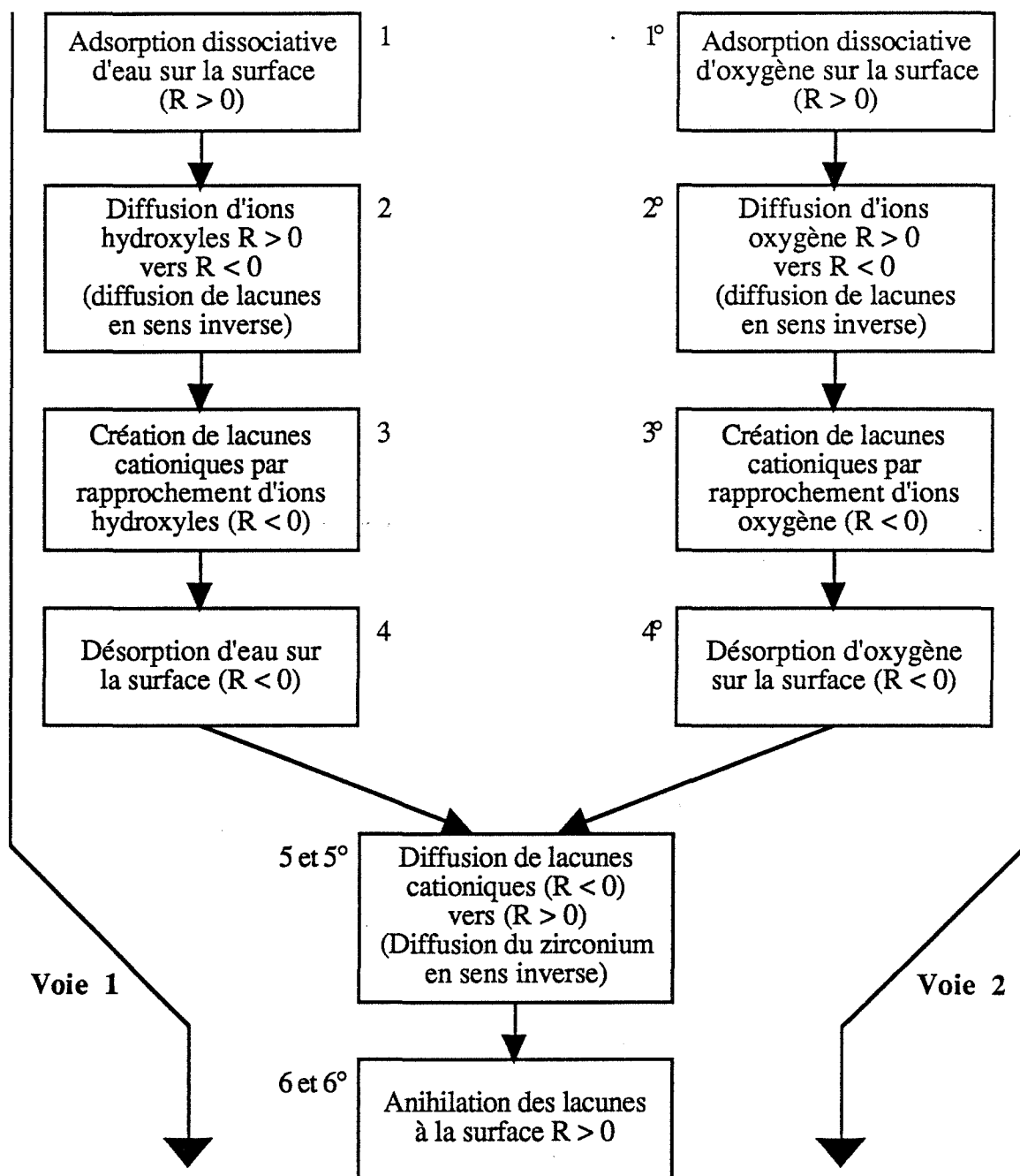


Figure 4.19. : Représentation schématique des deux voies de transport de matière

Nous avons constaté que la voie 2 était favorisée par rapport à la voie 1 dans le cas d'une élévation de température. En présence de vapeur d'eau et à faible température ($< 900^{\circ}\text{C}$) la voie 1 est prépondérante. Mais en l'absence de vapeur d'eau ou (et) à plus forte température, la voie 2 pourra devenir prépondérante (la vitesse de son étape limitante sera très supérieure à celle de l'étape limitante de la voie 1).

Bibliographie

- [4.1] J.L. Hébrard, P. Nortier, M. Pijolat, M. Soustelle
J. Am. Ceram. Soc., 73, 1, (1990), 3
- [4.2] M. Soustelle
Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, MASSON,
Paris, Milan, Barcelone, Mexico, 1990
- [4.3] E. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher
AICHE J., 19, (1973), 356
- [4.4] E. Ruckenstein, E. and B. Pulvermacher
J. Cat., 29, (1973), 224

Conclusion

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors du préfrittage de poudres de dioxyde de zirconium et du rôle joué par les impuretés nous a conduits à acquérir une connaissance très approfondie des propriétés de ce matériau.

L'intérêt et le soin portés à la préparation des échantillons de poudre a permis d'obtenir différents produits aux caractéristiques texturales satisfaisantes et similaires.

Nous avons ainsi fabriqué des poudres de zircone :

- non dopées,
- dopées au lanthane,
- dopées au magnésium,
- dopées au silicium.

Ces poudres sont cristallines, formées de particules de tailles variées, elles-mêmes constituées de cristallites agglomérés entre eux de taille moyenne comprise entre 10 et 13 nm suivant les produits.

La surface spécifique de ces poudres est équivalente à la surface géométrique des cristallites après préparation et élimination de la microporosité dans le cas des produits dopés.

La structure cristallographique des poudres diffère selon les cas. Ainsi, la poudre non dopée est constituée de deux phases, l'une monoclinique et l'autre quadratique, alors que les zircones dopées sont toutes monophasées quadratiques. L'existence de la phase quadratique à température ambiante peut être reliée dans le premier cas à la division du matériau (cristallites de 10 nm) et à la présence de contraintes au sein des agglomérats de cristallites. Pour les poudres dopées, il faut ajouter à ces effets, la stabilisation par solubilisation des cations étrangers.

La mise en place d'une modélisation physico-chimique, a nécessité de nous intéresser aux défauts ponctuels présents dans les poudres. Nous avons ainsi dosé et caractérisé la répartition des cations étrangers dans les poudres dopées. Il a été montré que le lanthane se répartissait de manière homogène au sein des cristallites en se substituant au zirconium. Nous avons également révélé que le silicium n'entrait en solution solide que partiellement et qu'une partie précipitait probablement sous forme de silice. Nous pensons que le silicium entré en solution solide occupe des sites interstitiels.

Les poudres présentent de plus des espèces anioniques fixées en surface des cristallites. Ces impuretés sont majoritairement des ions hydroxyles et des carbonates. La présence de ces impuretés est affectée par le dopage cationique. Ainsi, il est apparu que la présence de lanthane élargissait les bandes d'absorption infra-rouge correspondant aux hydroxyles, révélant ainsi des interactions entre ces espèces que l'on peut interpréter par la formation de défauts associés. La présence de lanthane induit de plus, une forte quantité de carbonates.

L'étude du préfrittage requiert le choix d'une fonction représentative de ce phénomène. Nous avons montré qu'au cours d'une calcination, avaient lieu simultanément, la décroissance de la surface spécifique, le grossissement des cristallites et la diminution de la proportion de phase quadratique dans le cas de la poudre biphasée. Bien que ces trois phénomènes soient liés de manière très étroite, il n'existe pas d'équivalence stricte entre eux (présence de joints de grains, présence de contraintes, ...).

La surface spécifique, adaptée pour caractériser le préfrittage dans le cas des poudres monophasées, ne l'est plus dans le cas de la zircone biphasée. En effet, cette grandeur est issue d'une mesure globale ne permettant pas de différencier les évolutions du phénomène sur les deux phases.

La diffraction des rayons X qui, par mesure des largeurs de raies, permet d'évaluer la taille des domaines cohérents de diffraction des deux phases, qui en l'occurrence correspond à celle des particules, constitue une technique de choix pour suivre le préfrittage.

Nous avons ainsi montré que l'on pouvait relier la vitesse d'évolution d'une grandeur expérimentale à valeur constante de cette grandeur, aux vitesses de transport de matière par les simples relations :

$$\frac{dS_{\text{BET}}}{dt} = A \frac{dN}{dt} \quad \text{dans le cas des poudre monophasées}$$

$$\frac{d\phi_m}{dt} = M \frac{dN_1}{dt} + Q \frac{dN_3}{dt} \quad \text{dans le cas des poudres biphasées}$$

avec : S_{BET} : surface spécifique mesurée par la méthode BET
 ϕ_m : diamètre moyen des cristallites de la phase monoclinique
 dN_1/dt : vitesse de transport de matière sur la phase monoclinique
 dN_3/dt : vitesse de transport de matière sur la phase quadratique
 A, M, Q : grandeurs qui ne dépendent que de l'avancement du système.

En accord avec les défauts ponctuels mis en évidence et avec l'observation des gaz se dégageant du solide au cours d'une calcination, nous avons choisi comme variables physico-chimiques :

- la pression partielle de vapeur d'eau,
- la pression partielle d'oxygène gazeux,
- la pression partielle de dioxyde de carbone,
- la nature du dopant,
- la proportion de dopant en solution solide.

Une étude expérimentale de l'influence de ces variables sur les vitesses de préfrittage a révélé dans tous les cas :

- une forte influence accélératrice de la pression de vapeur d'eau,
- une influence secondaire des pressions d'oxygène et de dioxyde de carbone,
- un effet ralentisseur du lanthane introduit,
- un fort effet ralentisseur du silicium introduit.

Nous avons proposé, pour rendre compte de ces résultats, un mécanisme mettant en oeuvre une catalyse par la vapeur d'eau. La résolution de ce mécanisme par la méthode des processus limitants a permis d'exprimer les vitesses spécifiques théoriques de transport de matière sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = K P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} D^{\gamma}$$

α, β, γ dépendant de l'étape limitante et des défauts prédominants considérés.

Dans tous les cas, une expression de ce type permet de décrire les résultats expérimentaux quantitativement. Soit sous la forme :

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_S = K P_{H_2O}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta} D^{\gamma} \quad \text{dans le cas des poudres monophasées dopées ou non,}$$

soit sous la forme :

$$\left(\frac{d\phi_m}{dt}\right)_{\phi_m} = K_1 P_{H_2O}^{\alpha_m} P_{O_2}^{\beta_m} + K_3 P_{H_2O}^{\alpha_q} P_{O_2}^{\beta_q} \quad \text{dans le cas des poudres biphasées non dopées.}$$

Dans chacun des cas, la confrontation des valeurs α, β, γ aux valeurs théoriques calculées permet de proposer une étape limitante du mécanisme et de révéler les défauts prédominants.

Nous avons ainsi montré que le préfrittage de la zircone monoclinique non dopée présentait une étape limitante de diffusion du zirconium alors que la phase quadratique présentait une étape limitante soit d'adsorption ou de désorption d'eau, soit de diffusion des ions hydroxyles. L'augmentation de la température aurait pour simple effet de favoriser les lacunes d'oxygène par rapport aux ions hydroxyles.

L'ajout de lanthane stabilise la phase quadratique et introduit deux défauts supplémentaires qui deviennent prépondérants au même titre que les lacunes d'oxygène :

- des ions lanthane substitués aux ions zirconium,
- des ions lanthane associés aux ions hydroxyles, qui constituent un défaut neutre.

Il en résulte un changement de l'étape limitante qui devient la diffusion du zirconium.

Les poudres dopées au magnésium sont également quadratiques et nous pensons que les défauts introduits sont du même type que dans le cas du dopage par le lanthane, c'est-à-dire :

- des ions magnésium substitués aux ions zirconium
- des ions magnésium associés à deux ions hydroxyles qui constituent des défauts neutres.

L'étape limitante serait, selon cette hypothèse, la diffusion du zirconium.

En ce qui concerne les poudres dopées au silicium, elles sont quadratiques. Nous n'avons pu identifier ni l'étape limitante du mécanisme, ni les défauts prédominants en raison de la présence en surface des cristallites d'une phase très divisée de silice. Toutefois un effet accélérateur de la vapeur d'eau laisse préjuger d'un mécanisme comparable à celui trouvé pour les autres zircons.

Les modifications physico-chimiques introduites par le dopage nous permettent d'interpréter le ralentissement du préfrittage par rapport à une zircone non dopée. La modélisation proposée a conduit à rendre compte de manière très détaillée de l'influence des ions lanthane sur le phénomène.

En effet, la vitesse spécifique de transfert de matière, dans le cas d'une étape limitante de diffusion du zirconium, s'écrit sous la forme :

$$v = k_5 \frac{K_3}{|V_O^\infty|^2}$$

avec :

$$2|V_O^\infty| = |La_Zr|$$

La substitution d'ions lanthane au zirconium ralentit la vitesse en créant des lacunes d'oxygène.

Ceci peut d'ailleurs être confirmé par l'augmentation de la conductivité électrique par rapport à une poudre non dopée.

Les associations des ions lanthane avec les lacunes d'oxygène, ou avec les ions hydroxyles, en consommant des ions lanthane, diminuent la quantité des lacunes d'oxygène. En fait, le lanthane s'associe préférentiellement avec les ions hydroxyles comme nous l'a montré l'examen de la loi de variation de la vitesse en fonction des variables physico-chimiques.

Le lanthane s'associe peu avec les lacunes d'oxygène (par rapport à d'autres cations Y^{3+} par exemple), comme nous le montre le tableau 1.7. Tout ceci est confirmé par le fait qu'en l'absence de vapeur d'eau, tout le lanthane est disponible sous forme non associé. La vitesse s'écrit alors :

$$v_5 = A D^{-2}$$

Ces résultats devraient ainsi permettre de prévoir l'action d'autres cations dopants substitués au zirconium avec un minimum d'expériences. Par exemple, le simple fait de savoir si le cation introduit accélère, ralentit ou n'a pas d'influence sur le phénomène nous permet d'isoler une série de cas (dans les tableaux 4.4. à 4.6.) parmi lesquels on peut trancher, en utilisant les quelques règles et résultats suivants :

- Le tableau 1.7. du chapitre 1 nous donne les énergies de liaisons de différents cations avec les lacunes d'oxygène.
- Ce tableau montre que pour un même cation, il faut privilégier les associations neutres par rapport aux associations chargées.

- La conductivité de la zircone est augmentée par la substitution d'un grand nombre de cations au zirconium [C - 1, C - 2, C - 3] (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+}). Ceci conduit à considérer que dans l'électroneutralité, le cas $|e'| = |M'_{Zr}|$ n'est pas plausible et par conséquent nous permet d'éliminer la colonne correspondant à ce cas dans le tableau 4.6.

Dans ces conditions, pour un cation de valence 3^+ substitué au zirconium (les exemples sont nombreux), un effet ralentisseur sur le préfrittage peut immédiatement être interprété par une étape limitante de diffusion du zirconium.

Les défauts prédominants sont imposés par l'aptitude plus ou moins grande du cation à s'associer. Dans tous les cas d'association (association avec les lacunes ou avec les ions hydroxyles), plus le cation s'associe et plus la vitesse est importante.

Ainsi, les données sur la conductivité devraient permettre de classer les différents cations par ordre d'efficacité pour stabiliser la surface spécifique. Mais seul l'examen de la loi :

$$v = f(P_{H_2O}, P_{O_2}, D)$$

peut nous permettre de déterminer sous quelle forme le cation est associé préférentiellement.

Quoi qu'il en soit, à haute température ($> 900^\circ C$), nous pensons que l'intervention des ions hydroxyles peut devenir minime et en première approximation, on peut classer les cations par leur capacité à s'associer aux lacunes d'oxygène qui dépend de leur taille (plus un cation est gros, moins il est associé).

Le lanthane apparaît ainsi comme étant probablement l'un des meilleurs cations pour stabiliser la surface spécifique à haute température. A plus basse température, sa capacité à s'associer aux ions hydroxyles diminue son efficacité.

Une étude approfondie des phénomènes d'association avec les ions hydroxyles pourrait compléter utilement celle-ci. Cette étude pourrait consister en une caractérisation expérimentale des interactions pour différents dopants (par spectroscopie IR par exemple). Une simulation du type de celle utilisé par Butler et Catlow [C.4] pour les associations avec les lacunes d'oxygène pourrait également présenter un intérêt.

Concernant les applications en catalyse de la zircone, il reste à envisager quelles sont les modifications de son activité catalytique lorsqu'on introduit un dopant. Ces modifications risquent d'être particulièrement importantes dans le cas du dopage par le silicium par exemple, qui entraîne la formation de silice à la surface des cristallites.

Bibliographie

- [C.1] J.A. Kilner, R.J. Brook
Solid State Ionics, 6, (1982), 237
- [C.2] J.F. Baumard, P. Abelard
Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and technologie of zirconia II, N. Claussen,
M. Rühle, D.H. Heuer, The America Ceramic Society, Colombus, OH, (1984)
- [C.3] R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbort,
Solid State Ionics, 37, (1989), 67
- [C.4] V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender
Solid State Ionics, 5, (1981), 539.

ANNEXE A.1.

Le polymorphisme de la zircon

I. Généralités

La zircon existe sous trois variétés cristallines : les formes monoclinique, quadratique et cubique. Les mailles primitives de ces trois formes ainsi que leurs domaines de stabilité sont représentés sur la figure A.1.1.

La forme cubique "haute température" est du type fluorine (CaF_2), c'est-à-dire que le réseau est constitué d'un empilement cubique à faces centrées pour les atomes de zirconium, les atomes d'hydrogène occupant les positions tétraédriques. Nous avons représenté figure A.1.2. le détail de la maille cubique. L'évolution vers les formes "basse température" quadratique et monoclinique apparaît comme une déformation de plus en plus importante de la structure cubique.

Le zirconium a une coordinance égale à huit dans les structures cubique et quadratique et une coordinance égale à sept dans la structure monoclinique. Les règles de Pauling peuvent permettre de prévoir la structure d'un composé de type AX_2 en fonction des rayons des deux ions A et X. Les règles sont les suivantes :

- le polyèdre de coordination des anions est formé de cations,
- la distance cation/anion est déterminée par la somme des deux rayons ioniques,
- la coordinance (nombre d'anions entourant le cation) est déterminée par le rapport des rayons du cation et de l'anion.

Si l'on examine le cas de la zircon, le rapport des rayons ioniques de Pauling [A.1.1] en coordinance huit est de 0,59. Cette valeur est bien inférieure à celle calculée pour d'autres oxydes de type fluorine (CeO_2 , VO_2 , ThO_2). De plus, le rapport des rayons ioniques évalué en coordinance six est de 0,51, ce qui signifie qu'il ne correspond pas non plus à celui des composés de type rutile (TiO_2 : 0,43). Donc, le rayon ionique du zirconium est trop important pour que la structure de la zircon soit du type rutile. A "basse température", la structure monoclinique (coordinance 7) est plus stable que la structure cubique (coordinance 8).

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la transformation monoclinique $\leftrightarrow$ quadratique, la transformation quadratique $\leftrightarrow$ cubique étant hors de notre propos.

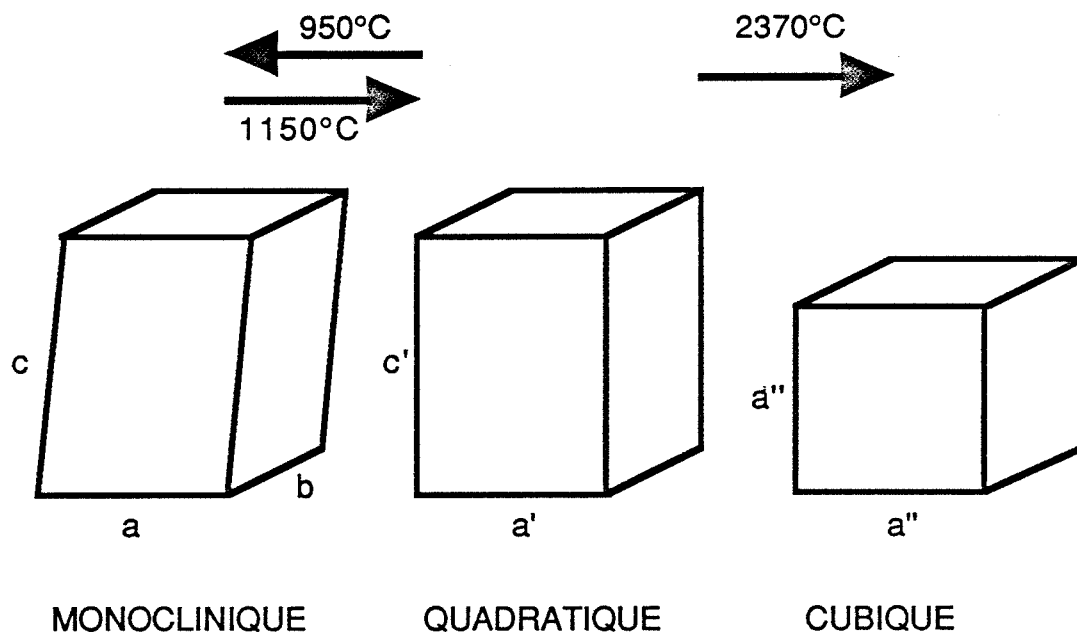


Figure AI-1: Les trois variétés cristallines de la zircon

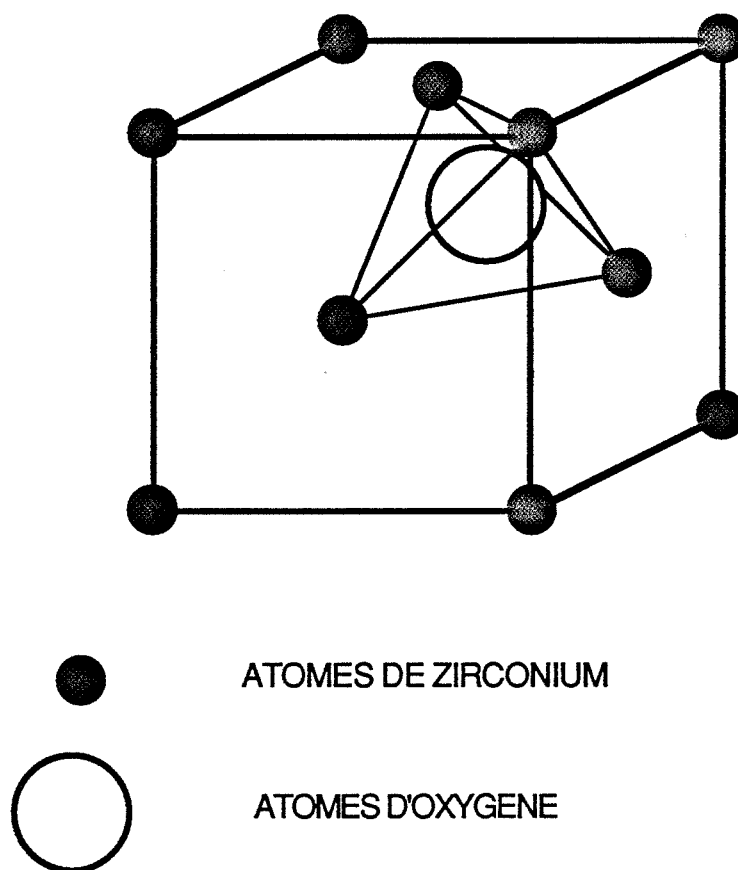


Figure AI-2 : Maille de type fluorine de la zircon cubique

II. La transformation monoclinique $\leftrightarrow$ quadratique

II.1. Introduction

La transformation monoclinique $\leftrightarrow$ quadratique dans la zircone, que nous conviendrons de noter $m \leftrightarrow q$, suscite de multiples intérêts. Pour des raisons d'ordre technologique, les céramistes ont d'abord cherché à éviter que cette transformation se produise dans le sens $q \rightarrow m$ au refroidissement car elle s'accompagne d'une forte dilatation (de l'ordre de 5 %) qui s'oppose à l'obtention de pièces frittées. Certaines céramiques, comme les zircons partiellement stabilisés ou "PSZ" mettent à profit les propriétés de cette transformation pour obtenir un renforcement des pièces comparable à l'effet de ductilité dans les alliages. Aussi, les différents auteurs ont-ils été amenés à étudier les aspects théoriques de cette transformation polymorphique.

La transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircone s'apparente, pour des raisons que nous énumérerons plus loin, à la transformation martensitique dans les aciers. La différence de comportement mécanique entre un acier ductile et une céramique fragile a cependant conduit Wolten [A.1.2] à qualifier cette transformation de : "brittle martensitic transformation".

Cette transformation martensitique est la transformation austénite (cubique) $\leftrightarrow$ martensite (quadratique) mais d'autres exemples d'une telle transformation sont connus, telle la transformation cubique $\leftrightarrow$ quadratique du titanate de baryum.

La transformation martensitique dans les aciers a fait l'objet de nombreuses études et nous allons examiner d'après la littérature les arguments qui permettent de lui comparer la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircone.

II.2. Définitions et généralités sur la transformation martensitique

II.2.1. Définitions

Olson et Cohen [A.1.3] ont proposé une définition des transformations dites martensitiques :

Ce sont des transformations qui se produisent sans diffusion, elles sont displacives, présentant une distorsion du réseau par cisaillement suffisamment importante pour que la cinétique de la transformation et la morphologie soient soumises à une énergie de déformation.

Ceci a pour corollaire, toujours d'après les mêmes auteurs, que ces transformations sont du premier ordre dans le sens thermodynamique du terme et se déroulent par un processus de nucléation et croissance.

Wasiliewski [A.1.4] donne une définition très proche et parle d'un changement structural à l'état solide, du premier ordre, ayant lieu sans diffusion et présentant une déformation du réseau telle qu'une déformation macroscopique des cristaux en résulte.

Pour James [A.1.6], les transformations qui mettent en jeu un changement spontané de la forme d'un cristal à une température donnée, peuvent être qualifiées de martensitiques si le cristal est métallique. Ce sont des transformations polymorphiques si le cristal est non métallique.

Les deux premières définitions ont trait aux caractéristiques physiques des transformations et présentent les transformations martensitiques comme un cas particulier de transformation polymorphique. Olson et Cohen proposent une distinction de type cinétique pas très explicite. Wasiliewski suggère une distinction fondée sur l'importance de la déformation des cristaux au cours de la transformation. La proposition de James quant à elle, revient à considérer comme martensitique, toute transformation polymorphique dans les métaux, c'est-à-dire que la classification est ici "chimique" puisqu'elle se rapporte à la nature des liaisons dans le solide.

De plus, certains auteurs [A.1.7] dénoncent un abus de langage et proposent de nommer le processus "transformation par cisaillement". Le terme de transformation martensitique serait alors réservé à l'obtention d'une structure cristalline métastable qui serait issue d'une trempe. Le matériau formé devrait être un alliage interstitiel et être formé grâce à une transformation par cisaillement. Précisons ici que la trempe n'est pas destinée à empêcher la transformation par cisaillement mais à empêcher la démixtion de la solution solide (formation de la perlite par décomposition eutectoïdique dans les aciers).

Il semblerait que la majorité des auteurs s'accorde pour utiliser le terme de transformation martensitique sans distinction d'ordre chimique. Les transformations martensitiques peuvent alors être considérées comme un cas particulier des transformations displacives de seconde coordination dans la classification de Buerger [A.1.8].

II.2.2. Thermodynamique de la transformation martensitique

Si l'on s'en tient aux définitions de Olson [A.1.3] et Wasiliewski [A.1.4], l'ordre de la transformation impose qu'il y ait coexistence, à un stade intermédiaire de la transformation, des phases mère et produit. Il existe donc une interface qui va se propager au cours de la transformation [A.1.9]. Comme la transformation est sans diffusion, la composition ne varie pas et, par conséquent, le système peut être considéré comme un seul constituant et deux phases solides d'énergie différente [A.1.10]. Si on envisage un système à deux variables (pression et température) et un monocristal, la variance est 1. Donc, pour une pression donnée, la température de la transformation est bien définie. C'est ce que nous avons illustré sur la figure A.1.3. en portant l'enthalpie libre en fonction de la température pour les deux phases. Il apparaît sur ce diagramme que, à la température T_0 , les deux phases ont la même enthalpie libre. En règle générale, la transformation à la montée en température nécessite une surtempérature A_S pour être observable, de même, au refroidissement, il faut atteindre M_S pour observer la transformation, ce qui crée une hystérésis thermique.

Cependant, pour un cristal "parfait" et pour des vitesses de chauffage ou de refroidissement infiniment lentes, on devrait avoir : $A_S \equiv M_S \equiv T_0$.

Cette vision des choses ne s'applique qu'à des cas particuliers. La transformation martensitique présente une déformation importante. Si l'on tient compte de l'énergie de déformation, la variance devient égale à deux. C'est-à-dire que le système bénéficie d'un degré de liberté supplémentaire. La transformation n'a plus alors lieu à une température donnée mais dans un intervalle de température. Ainsi, à chaque température correspond une proportion transformée à l'équilibre. Cet effet est très sensible dans le cas d'un ensemble de cristaux. Dans cette configuration, les cristaux interagissent par leur déformation. On observe alors un effet coopératif de l'ensemble. Nous avons représenté sur la figure A.1.4. l'évolution de la proportion d'une phase donnée au cours d'un cycle thermique.

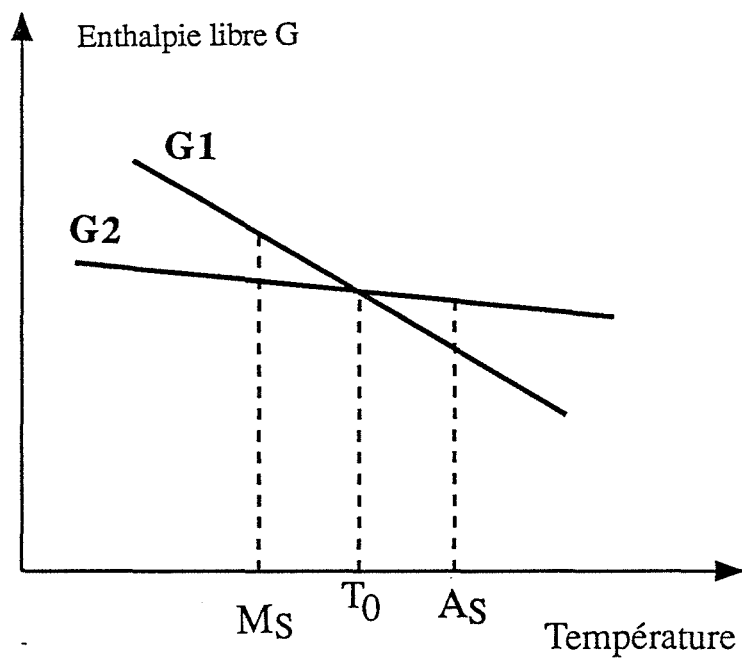


Figure A1-3 : Enthalpie libre des deux phases en fonction de la température

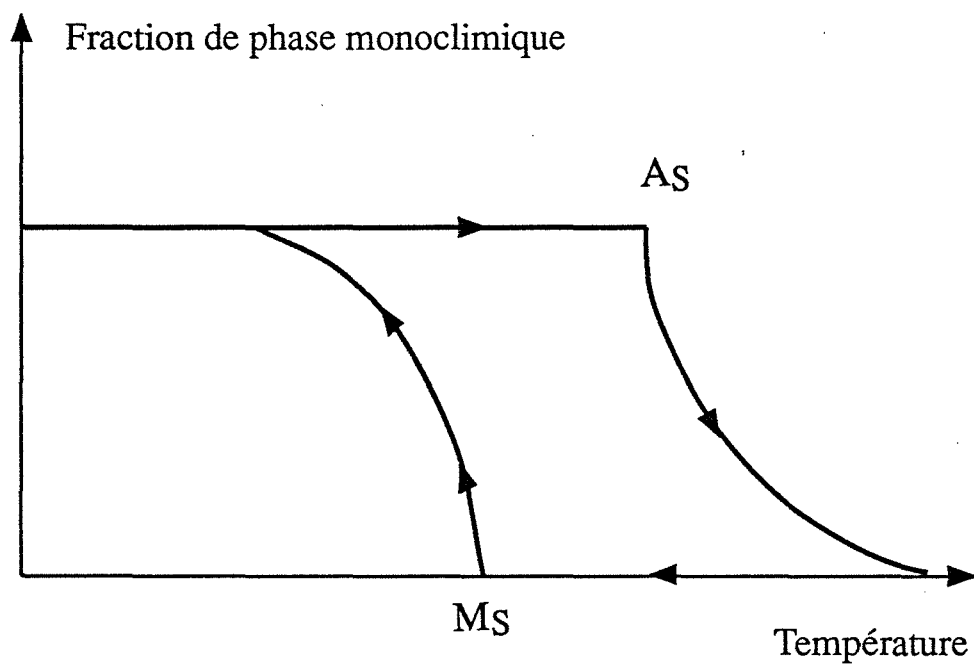


Figure A1-4 : Fraction de phase monoclinique en fonction de la température

II.2.3. Cinétique de la transformation martensitique

Nous allons considérer que la transformation s'effectue selon un mécanisme de germination-croissance comme le préconisent Olson et Cohen [A.1.3]. Cependant, il faut noter que certains auteurs [A.1.11] rejettent cette assertion du fait que certaines transformations martensitiques peuvent avoir lieu à des températures proches du zéro absolu.

Il est vrai que dans l'hypothèse d'un phénomène de germination-croissance, l'énergie nécessaire à déplacer l'interface est très faible et la vitesse de croissance de la nouvelle phase si importante qu'il est très difficile de l'étudier (la vitesse est proche de celle du son dans le cristal correspondant). Donc, la cinétique du phénomène est limitée par la germination de la nouvelle phase [A.1.9].

Olson et Cohen [A.1.3] ont proposé deux modèles de nucléation de la martensite, l'un basé sur la nucléation dite classique, c'est-à-dire sur la formation d'un germe de structure fixée, l'autre dite non classique, tenant compte d'un germe de structure variable.

Il semblerait que suivant les cas, l'un ou l'autre de ces deux modèles soit satisfaisant. Notamment, la nucléation non classique serait envisageable dans le cas d'une nucléation cohérente homogène près d'une instabilité mécanique (PSZ) alors que la nucléation classique est plus probable dans les matériaux massifs.

Il faut également noter des approches phénoménologiques pour rendre compte de l'effet coopératif. Ces approches sont basées sur la théorie de Landau [A.1.5].

II.3. Propriétés des transformations martensitiques

Nous allons énumérer ici un certain nombre de caractéristiques des transformations martensitiques d'après l'étude référencée [A.1.12]. Ces caractéristiques découlent de la classification de la transformation ainsi que des définitions. Nous n'aborderons pas ici le problème de la mise en évidence expérimentale de ces caractéristiques qui, pour certaines d'entre elles pose problème. En fait, ces propriétés sont les indices qui permettent généralement de qualifier une transformation de martensitique.

II.3.1. La transformation est displacive

La transformation martensitique se déroule sans diffusion et a lieu grâce au mouvement simultané d'un grand nombre d'atomes. Le déplacement des atomes a lieu collectivement par un cisaillement de la maille. Il n'y a pas de changement de composition au cours de la transformation et on ne peut donc pas conserver la forme haute température par trempe.

II.3.2. La transformation ne présente pas de "comportement isotherme"

L'état d'équilibre fixé par les variables thermodynamiques du système est atteint quasi instantanément, si bien que l'on n'observe pas d'évolution de la proportion transformée au cours du temps. Ce phénomène est généralement relié au caractère displacif de la transformation.

II.3.3. La transformation s'accompagne de changements morphologiques des cristaux

Au cours de la transformation, une surface initialement lisse se couvre d'irrégularités. L'aspect lenticulaire de la phase transformée est souvent utilisé pour vérifier expérimentalement qu'une transformation est bien martensitique.

II.3.4. La transformation est renversible

Il est théoriquement possible d'obtenir un monocristal de la phase transformée à partir d'un monocristal de la phase mère. De plus, il y a toujours une relation d'orientation entre les deux phases. La présence de plans cristallographiques qui demeurent intacts après la transformation constitue un fait utilisé comme preuve au comportement martensitique de la transformation.

II.3.5. La transformation présente un hystérésis thermique

Bien que pour chaque cristal, on ait une température de transformation bien définie, nous avons vu que la transformation pouvait présenter une hystérésis. Nous reviendrons plus loin sur les raisons de l'existence de cette hystérésis mais nous notons dès maintenant que son amplitude peu varier de quelques degrés à quelques centaines de degrés.

II.4. Etude des propriétés de la transformation monoclinique quadratique dans la zircone

II.4.1. Introduction

Les études de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircone ont mis en évidence un comportement identique à celui des transformations martensitiques. Il nous faut cependant mentionner quelques contradictions.

Tout d'abord, la transformation $m \leftrightarrow q$ s'accompagne d'un changement de coordinance du zirconium ($7 \leftrightarrow 8$) alors que selon Buerger [A.1.8], les transformations displacives conservent la sphère de première coordination. De plus, les transformations displacives s'accompagnent généralement d'une augmentation du volume spécifique à la montée en température. Or, le contraire est observé pour la zircone.

Ces deux contradictions nous indiquent qu'il est difficile de classer simplement la transformation que nous étudions.

II.4.2. Etude de la transformation de monocristaux de zircone

Dans le cas de l'étude de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircone, les expériences de diffraction des rayons X à haute température réalisées sur des monocristaux permettent d'obtenir des informations plus faciles à interpréter que dans le cas de polycristaux.

Wolten [A.1.13] a ainsi montré que la phase quadratique obtenue à 1200°C après chauffage d'un monocristal de structure monoclinique, présentait un axe b parallèle à l'axe b original de la phase monoclinique. De plus, il a observé que l'angle de 90° caractéristique de la

phase quadratique s'inscrivait de manière symétrique à l'intérieur de l'angle β de la phase monoclinique (se reporter à la figure A.1.1.). Il en a déduit que la transformation pouvait se produire par un processus de cisaillement de la maille, les atomes conservent leurs voisins dans les deux phases mais la coordinance du zirconium passe de 7 à 8 pour une transformation s'effectuant dans le sens $m \rightarrow q$.

Nous noterons qu'il est difficile ici d'obtenir des informations sûres concernant la manière dont s'est effectuée la transformation uniquement à partir des états final et initial.

Grain et Garvie [A.1.14] ont réussi à obtenir un cristal identique avant et après un cycle conduisant à la séquence : $m \rightarrow q \rightarrow m$. Ceci est en accord avec le caractère displacif de la transformation.

L'étude référencée [A.1.15], réalisée sur des monocristaux "parfaits" sans contraintes a permis de montrer qu'il existait une température de transformation bien définie et une hystérésis thermique négligeable ($T_0 = A_S = M_S$).

Mitsubishi et Fujiki [A.1.16] ont, en étudiant la transformation d'un grand nombre de cristaux, mis en évidence une température de transformation bien définie ($T_0 = 1174^\circ\text{C}$) à la montée en température. La température de transformation observée à la descente était très variable et peu reproductible, le monocristal s'étant transformé au cours du cycle en un grand nombre de petits cristaux. Il faut noter que la valeur de 1174°C est la valeur couramment admise pour T_0 .

Ces différentes études montrent que la transformation $m \leftrightarrow q$ des monocristaux de zircon a probablement lieu à une température bien définie. Il semblerait de plus, que pour des cristaux "parfaits" et libres de contraintes, on puisse éliminer l'hystérésis thermique de la transformation et dans certains cas obtenir la séquence $m \rightarrow q \rightarrow m$ avec un cristal identique avant et après le cycle.

Cependant, dans la majorité des cas, un tel cycle appliqué à un monocristal a pour effet de le morceler en un grand nombre de cristaux plus petits.

II.4.3. Etude de la cinétique de transformation d'échantillons polycristallins

Il est généralement difficile de travailler sur des monocristaux et la plupart des études ont été réalisées sur des échantillons polycristallins.

Wolten [A.1.2] a établi par diffraction des rayons X à haute température qu'il n'y avait pas de changement dans l'intensité des raies de diffraction au cours d'une calcination isotherme.

Sous microscope chauffant, on peut observer la formation de la nouvelle phase mais on ne peut pas voir la croissance des cristaux de cette nouvelle phase [A.1.20]. Ce même auteur a montré par analyse thermique différentielle que pour une température de calcination comprise entre A_S et A_F , le taux de transformation des échantillons polycristallins ne dépendait que de la température et non du temps.

Tous ces résultats ont conduit certains auteurs à envisager la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircon comme un processus non activé, c'est-à-dire que l'état d'équilibre fixé par les variables thermodynamiques était atteint instantanément. D'autres, considèrent un mécanisme de germination croissance limité par la germination [A.1.9].

Ces résultats expérimentaux s'apparentent à ceux obtenus sur les transformations martensitiques dans les alliages métalliques. Mais il faut noter que d'autres études [A.1.18] et [A.1.14] ont mis en évidence un comportement isotherme de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans le cas d'expériences réalisées sur des poudres finement divisées. C'est-à-dire qu'ils ont pu observer l'évolution de la proportion de phase au cours du temps. Ce comportement peut généralement être obtenu si la taille des cristallites est inférieure à 1150 Å [A.1.14]. L'absence de comportement isotherme ne serait observé que pour des cristallites plus gros.

Ce phénomène semble remettre en cause le caractère martensitique de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircone mais nous verrons plus loin qu'il est possible d'en proposer une interprétation.

II.4.4. Changements morphologiques observés au cours de la transformation

La microscopie à haute température sur des échantillons polycristallins a permis de montrer l'apparition de la forme quadratique sous forme de cristaux aciculaires [A.1.20]. Ceci est une caractéristique de l'apparition de la martensité dans les aciers.

Bansal et Heuer [A.1.21] ont étudié les changements morphologiques d'un monocristal. Une première transformation de ce cristal dans le sens $m \rightarrow q$ n'a pas permis de déceler de changement dans la topographie bien que quelques lamelles soient apparues. Le refroidissement conduisant à la transformation $q \rightarrow m$, fait apparaître un certain nombre de cristaux dont le nombre ne s'accroît pas avec le temps. Le réchauffage du cristal au-dessus de A_s reforme une surface lisse. Donc, après la première transformation, le système est devenu tout à fait renversable.

Les changements dans la morphologie des cristaux qui interviennent au cours des transformations martensitiques se retrouvent ici sur la zircone avec dans certains cas, la possibilité d'obtenir successivement des surfaces lisses et recouvertes d'aspérités par cyclage thermique.

II.4.5. Origine de l'hystérésis thermique

L'amplitude de l'hystérésis thermique de la transformation varie largement selon les auteurs ($\approx 0^\circ\text{C}$ pour Ono [A.1.15], 150°C pour Morinaga et coll. [A.1.17], 320°C pour Maïti et coll. [A.1.18]).

Nous devons envisager deux contributions à cette hystérésis.

La première de ces contributions est due à des influences cinétiques diverses telles que vitesse de chauffage ou de refroidissement. Orlans [A.1.19] a montré quelle pouvait être l'importance de ces vitesses.

La deuxième contribution est inhérente au solide lui-même. Nous avons montré dans un paragraphe précédent que l'hystérésis pouvait être liée à la "perfection" des cristaux.

Grain et Garvie [A.1.14] estiment que la contrainte mise en jeu dans le cas d'un domaine monoclinique dans une matrice quadratique est différente de celle mise en jeu dans le cas d'un domaine quadratique dans une matrice monoclinique car les propriétés mécaniques des deux phases sont différentes.

L'étude [A.1.18] a permis d'établir une corrélation entre le changement de volume au cours de la transformation et l'hystérésis.

Pour conclure, on peut observer que dans tous les cas, la température de transformation observée à la montée en température varie peu selon les auteurs alors qu'au refroidissement, il existe une grande disparité entre les différentes mesures.

II.4.6. Sur le mécanisme de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircon

Nous allons mentionner ici une théorie utilisée pour décrire le mécanisme de la transformation $m \leftrightarrow q$ dans la zircon. Grain et Garvie [A.1.14] ont modélisé le mécanisme de la transformation en utilisant la théorie du changement de phase continu de Ubbelohde [A.1.22].

Lorsqu'un cristal est chauffé à une température rendant possible la transformation, les domaines de la phase quadratique se forment dans la matrice monoclinique, créant ainsi des interfaces. L'orientation des domaines est fixée par les relations d'orientation entre les deux phases. Un cristal "hybride" est ainsi formé, caractérisant la région de transition. Si le cristal est suffisamment chauffé, seuls les domaines de la phase haute température subsistent. En fait, c'est l'énergie de déformation créée par la formation des domaines quadratiques dans la matrice monoclinique ainsi que l'énergie d'interface qui induit la coexistence des deux phases à l'intérieur d'un cristal initialement monocristallin. D'après Garvie, c'est l'orientation privilégiée des domaines qui permet de restaurer le cristal après refroidissement.

Nous avons par ailleurs vu que si le monocristal initial était "parfait" et libre de contraintes, il pouvait se transformer en un monocristal au chauffage et se restaurer par refroidissement. Dans ce cas là, il n'y avait plus de région de coexistence des deux phases et plus d'hystérésis. Par conséquent, ce cristal hybride mentionné ne serait que le résultat d'un morcellement en un grand nombre de cristaux d'un monocristal "non parfait".

Wolten mentionne qu'il doit y avoir une taille critique des cristaux en deçà de laquelle la coexistence n'est plus possible, c'est-à-dire que le cristal hybride ne peut plus exister. Ceci est à relier à l'effet isotherme mentionné plus avant et nous pensons que cette taille critique correspond à une énergie de surface telle que le domaine de stabilité est changé. Nous clarifierons cette situation plus loin.

D'un point de vue plus expérimental, Patil et Subbarao [A.1.23] ont observé l'apparition à 1100°C de la raie (101) quadratique, sans pouvoir cependant affirmer que la transformation avait débuté. Ils ont interprété ce phénomène par la formation du cristal hybride de Grain et Garvie. Ils séparent ainsi la zone de transformation en deux régions. L'une de prétransformation (930°C - 1100°C), l'autre de coexistence (1100°C - 1220°C). Dans la région de prétransformation, ils observent un accroissement de l'intensité des raies de la phase monoclinique qu'ils attribuent aux vibrations des atomes de zirconium qui se font de plus en plus en phase. Cette vibration pourrait entraîner, à une température donnée, la transformation, par déplacement simultané d'un grand nombre d'atomes.

Une approche plausible concernant la nucléation d'une transformation par cisaillement a été suggérée par Crussard [A.1.24]. Il a estimé la probabilité pour que les déplacements atomiques dus aux vibrations thermiques forment un cisaillement local qui peut agir comme un germe pour la transformation. Selon Debye [A.1.25], les vibrations thermiques peuvent être représentées comme une superposition d'ondes acoustiques (phonons). Il existe une probabilité pour qu'à un instant donné dans un certain volume, ces ondes sonores soient en phase de telle manière qu'elles produisent un cisaillement local interprété comme germe de la transformation.

Grain et Garvie [A.1.14] ont montré quant à eux, que l'amplitude maximale de vibration des ions oxygène dans le plan (100) était de 0,4 Å à 1066°C. En tenant compte d'une distribution de Boltzmann de l'énergie thermique, ils ont établi qu'une fraction significative de la population de ces ions avait toujours une amplitude de vibration suffisante pour former spontanément les domaines quadratiques.

II.4.7. "Métastabilité" de la zircone quadratique à des températures inférieures à 1150°C

II.4.7.1. Influence de la taille des cristallites

La présence de la phase quadratique est généralement observée à température ambiante pour les poudres de zircone finement divisées [A.1.26, A.1.7]. Il est probable qu'on puisse relier ce phénomène aux cinétiques isothermes de la transformation mises en évidence pour des poudres constituées de cristallites de taille inférieure à 100 nm.

Selon Garvie, on peut donner une interprétation thermodynamique de ce phénomène. En effet, les conditions de stabilité des cristaux peuvent être modifiées par l'apport d'un terme énergétique de surface non négligeable dans le cas où ces cristaux sont très fins (< 100 nm).

En utilisant le formalisme de Filipovitch et Kalimina [A.1.29], on peut écrire la condition de stabilité d'un cristallite quadratique de petite taille ϕ (diamètre) au moyen de la variation d'enthalpie libre au cours de la transformation ΔG , dans l'hypothèse de grains sphériques :

$$\Delta G = \frac{1}{6} \pi \phi^3 \Delta_{g_v} + \pi \phi^2 \gamma_{qm}$$

ΔG : enthalpie libre de transformation d'un cristallite quadratique sphérique

Δ_{g_v} : enthalpie libre de transformation d'un cristallite quadratique de grande dimension

γ_{qm} : tension superficielle de l'interface quadratique/monoclinique ($\gamma_{qm} = \gamma_m - \gamma_q$)

La condition de stabilité d'un cristallite quadratique est $\Delta G > 0$, ce qui est équivalent à $\phi < \phi_c$, ϕ_c étant défini comme le diamètre critique qui annule ΔG .

$$\phi_c = - 6 \gamma_{qm} / \Delta_{g_v}$$

Un monocristal quadratique de grande dimension est instable aux températures envisagées (< 1150°C) donc :

$$\Delta_{g_v} < 0$$

Ainsi, l'existence de ϕ_c , diamètre critique en deçà duquel un cristallite quadratique est stable, est soumise à la condition :

$$\gamma_{qm} > 0$$

Or, il a été montré par des mesures de chaleur d'immersion, qu'effectivement, l'énergie de surface de la phase quadratique était inférieure à celle de la phase monoclinique [A.1.29].

Le terme Δ_{g_v} étant l'enthalpie libre volumique de transformation d'un cristal de grandes dimensions, on peut écrire :

$$\Delta_{g_v} = \Delta h - T\Delta s$$

$$\Delta_{g_v} = \Delta h \left(1 - T \frac{\Delta s}{\Delta h} \right)$$

avec : Δh : enthalpie volumique de la transformation
 Δs : entropie volumique de la transformation.

Pour la transformation d'un monocristal (à la température T_0) :

$$\Delta_{g_v} = 0$$

donc :

$$\Delta h \left(1 - T_0 \frac{\Delta s}{\Delta h} \right) = 0$$

et :

$$\frac{\Delta s}{\Delta h} = T_0$$

Donc, à une température T , l'enthalpie libre volumique Δ_{g_v} s'écrit :

$$\Delta_{g_v} = \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)$$

On obtient ainsi une expression du diamètre critique en fonction de la température :

$$\phi_c = - \frac{6 \gamma_{qm}}{\Delta h \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)}$$

A ce stade, pour simplifier, on peut faire l'hypothèse selon laquelle γ_{qm} ne dépend pas de la température.

Nous avons tracé figure A.1.5. l'évolution de ϕ_c en fonction de la température à l'aide des valeurs numériques extraites des références [A.1.27] et [A.1.29]. C'est-à-dire :

$$\begin{aligned} \Delta h &= 2,71 \times 10^8 \text{ J/m}^3 \\ T_0 &= 1448 \text{ K} \\ \gamma_{qm} &= 0,36 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

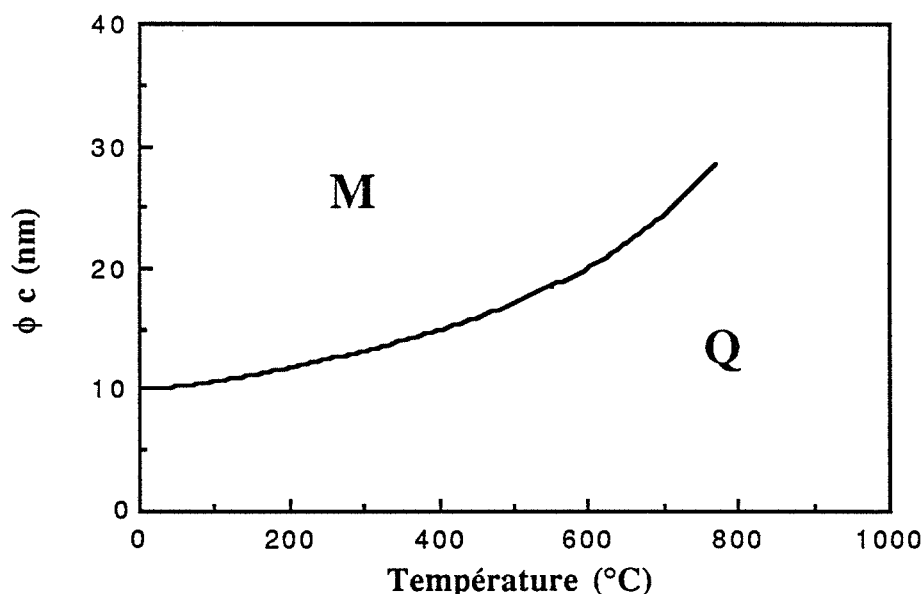


Figure A1-5 : Diamètre critique en fonction de la température

II.4.7.2. Influence des contraintes

En fait, ces résultats ne sont valables que pour des cristallites qui ne seraient soumis à aucune contrainte, c'est-à-dire, pour des cristallites qui auraient une température de transformation discrète. En effet, nous avons vu dans le paragraphe consacré à la thermodynamique des transformations martensitiques, que la température de transformation était sensible aux contraintes. Garvie [A.1.27] a classé ces contraintes en deux catégories :

- les contraintes engendrées par une pression hydrostatique
- les contraintes engendrées par une pression non hydrostatique.

Le premier cas serait celui de contraintes engendrées par la pression d'un fluide sur un cristallite. Ce type de contrainte peut intervenir dans le cas d'un cristallite contraint par une matrice (cristallites quadratiques dans une matrice d'alumine par exemple). Ceci a pour effet d'augmenter la valeur du diamètre critique. Whitney [A.1.30, A.1.31] a montré que la dépendance de la température de transformation avec la pression exercée suivait une loi linéaire. Nous avons représenté sur la figure A.1.6. obtenue d'après Whitney [A.1.30, A.1.31] cette variation dans le cas d'un macrocristal et dans le cas d'un cristallite de faible taille.

Le deuxième cas envisagé est celui de contraintes non hydrostatiques. Typiquement, ce type de contraintes est généré par les déformations des cristallites quadratiques et monocliniques lorsque ceux-ci coexistent et se transforment l'un en l'autre. Ces contraintes ont pour effet de créer pour une même valeur de la taille des cristallites, une zone de coexistence des deux phases sur le diagramme (P, T) figure A.1.6.

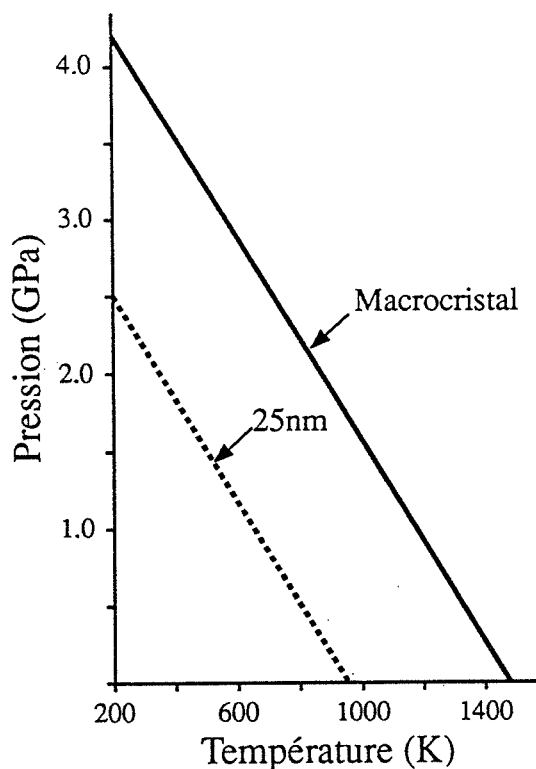


Figure A1-6 : Diagramme d'équilibre pression/température pour un macrocristal et pour un cristal de taille 25 nm

II.4.7.3. Conclusion concernant la "métastabilité" de la zircone quadratique

Il apparaît donc que l'existence de la phase quadratique à des températures "faibles" puisse être reliée à un effet de taille des cristallites mais il faut également tenir compte de contraintes hydrostatiques ou non dans le cas de matériaux frittés.

Pour les poudres, il semblerait que cet effet soit moins important. Cependant, on peut penser qu'il existe des contraintes non hydrostatiques dans le cas de poudres constituées d'agglomérats "durs".

Il faut également évoquer d'autres hypothèses concernant la stabilisation de la phase quadratique par des espèces étrangères en surface (hydroxyles) [A.1.33]. Ce type d'interprétation semble être ici non recevable ou du moins concerner un effet négligeable.

L'influence de la taille des cristallites sur le domaine de stabilité d'une phase ne constitue pas une particularité de la zircone mais devrait concerner toute transformation de phase à l'état solide associée à un effet endothermique à la montée en température [A.1.27]. Le terme de métastabilité utilisé traditionnellement dans la littérature est impropre en regard de l'interprétation proposée puisqu'un cristallite de taille $\phi < \phi_c$ est thermodynamiquement stable. On n'a pas à invoquer un effet cinétique pour justifier son existence.

Pour terminer, il est possible de proposer une explication à la croissance d'une nouvelle phase, observée lors d'un palier isotherme pour de très petits cristaux. Dans le cas de l'exemple fourni par Whitney [A.1.34], nous pensons qu'étant donné la surface spécifique de la zircone étudiée et les températures considérées, il faut tenir compte du grossissement des cristallites qui entraîne une évolution de la température de transformation. L'effet de cinétique isotherme ne concerne plus alors la transformation mais le grossissement des cristallites jusqu'à la valeur du diamètre critique.

III. Conclusion

L'étude de l'abondante bibliographie concernant la transformation monoclinique $\leftrightarrow$ quadratique dans la zircone nous a permis de dégager quelques idées simples concernant son comportement.

Tout d'abord, il existe de nombreuses similitudes entre la transformation étudiée et les transformations martensitiques dans les aciers. Ces principales similitudes concernent les relations d'orientation entre les deux phases, l'étalement de la température de transition, l'hystérésis thermique ainsi que l'absence de comportement isotherme.

Il ressort de notre étude que dans certains cas (monocristal libre de contraintes), la transformation $m \leftrightarrow q$ paraît avoir lieu à une température bien définie, avec une hystérésis thermique de faible amplitude. Dans ce cas, la transformation $m \leftrightarrow q$ s'apparente à n'importe quelle transformation polymorphique.

Cependant, en règle générale, l'importante déformation qui intervient au cours de la transformation engendre une contribution non négligeable à l'enthalpie libre. Il en résulte un degré de liberté supplémentaire et donc, la transformation n'a plus lieu à une température donnée mais dans un intervalle de température.

D'autres contributions doivent être prises en compte. Notamment un bilan favorable des énergies de surface des deux phases permet un déplacement de la température de transition vers les basses températures dans le cas de cristaux de taille inférieure à 1000 Å. Cet effet peut être important dans le cas de poudres de forte surface spécifique. De plus, dans le cas d'un ensemble de cristaux (agglomérats durs non frittés), les contraintes exercées par les cristaux les uns sur les autres induisent un effet coopératif de l'ensemble qui crée également une zone de coexistence des deux phases.

D'un point de vue cinétique, la transformation ne présente pas de comportement isotherme, c'est-à-dire qu'il semblerait que pour chaque condition, l'état d'équilibre soit atteint instantanément. Cette rapidité de croissance de la nouvelle phase suscite des controverses quant au mécanisme de la transformation. Ce phénomène est généralement relié au caractère displacif de la transformation.

Bibliographie

- [A.1.1] L. Pauling
The nature of chemical bond, 3ème édition, (1960), Cornell University Press
New-York
- [A.1.2] G.M. Wolten
J. Am. Ceram. Soc., 9, (1963), 418
- [A.1.3] G.B. Olson, M. Cohen
J. de Physique, Colloque C4 Supplément au n° 12, 43, (1982), 75
- [A.1.4] R.J. Wasiliewski (cité dans [1.5])
Met. Trans., A67, (1975), 1405
- [A.1.5] F. Falk
J. de Physique, Colloque C4 supplément au n° 12, 43, (1982), 3
- [A.1.6] R.D. James
J. Mech. Phys. Solids, 34, 4, (1986), 359
- [A.1.7] R. Smoluchowski
P. 149 "Aspects of phase transformations", R. Smoluckowski, J. Wiley and Sons
Inc, New-York, (1951)
- [A.1.8] M.J. Buerger
P. 183 "Aspects of phase transformations", R. Smoluckowski, J. Wiley and Sons
Inc, New-York, (1951)
- [A.1.9] M. Ruhle, A.H. Heuer
P. 14 "Advances in Ceramics", vol. 12, Science and Technologie of Zirconia II,
Copyright 1984 by the American Ceramic Society
- [A.1.10] P.F. Gobin, G. Guénin
P. 432 "Solid/Solid Phase Transformations in Metals and Alloys", D. de Fontaine,
Les éditions de Physique, Paris, 1981
- [A.1.11] C.N.R. Rao, K.J. Rao
Prog. Sol. Stat. Chem., 4, (1967), 131
- [A.1.12] E.C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava
Phys. Stat. Sol., a, 21, (1974), 9
- [A.1.13] G.M. Wolten
Acta Crystal, 17, (1964), 763
- [A.1.14] C.F. Grain, R.C. Garvie
U.S. Bur. Mines Rep. Invest n° 6619, (1965), 19
- [A.1.15] A. Ono
Miner J., 6, (1972), 442
- [A.1.16] K. Mitsuhashi, Y. Fujiki
J. Am. Ceram. Soc., 56, (1973), 493

- [A.1.17] M. Morinaga, H. Adachi, M. Tsukuda
J. Phys. Chem. Solids, 44, (1983), 301
- [A.1.18] H.S. Maiti, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao
J. Am. Ceram. Soc., 55, 6, (1972), 317
- [A.1.19] P. Orlans
Thèse, Saint-Etienne, 1987
- [A.1.20] L.L. Fehrenbacher, L.A. Jacobson
J. Am. Ceram. Soc., 48, 3, (1965), 157
- [A.1.21] G.K. Bansal, A.H. Heuer
Acta Metall., 20, (1972), 1281
- [A.1.22] A.R. Ubbelohde
Quart. Rev. Chem. Soc. London, 11, (1957), 246
- [A.1.23] R.N. Patil, E.C. Subbarao
Acta. Cryst., 26A, (1970), 535
- [A.1.24] C. Crussard
"International Conference on the Physics of Metals", Amsterdam, (1948), Cité dans [1.7]
- [A.1.25] D. Debye
Cité dans [1.7]
- [A.1.26] R.C. Garvie
J. of Phys. Chem., 69, 4, (1965), 1238
- [A.1.27.] R.C. Garvie
J. of Phys. Chem., 82, 2, (1978), 218
- [A.1.28] V. Filipovitch, A. Kalimina
Struct. Glass, 5, (1965), 34
- [A.1.29] H.F. Holmes, E.L. Fuller, Jr and R.B. Gammage
J. of Phys. Chem., 76, 10, (1972), 1497
- [A.1.30] E.D. Whitney
J. of Am. Ceram. Soc., 45, (1962), 612
- [A.1.31] E.D. Whitney
J. Electrochem. Soc., 112, (1965), 91
- [A.1.32] I. Müller, W. Müller
"Advances in Ceramics", vol. 12, Science and Technologie of Zirconia II, Nils Claussen, Manfred Rühle, Arthur H. Heuer, Copyright, 1984, by the American Ceramic Society
- [A.1.33] Murray, Allison
Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, (1954), 335

[A.1.34] E.D. Whitney
Trans. Faraday. Soc., 61, (1965), 1991.

ANNEXE A.2.

Techniques expérimentales

I. La calcination sous atmosphère contrôlée

Nous avons choisi d'utiliser un dispositif de calcination sous circulation de gaz. La pression partielle de chaque gaz est fixée par son débit ou par la méthode du point froid pour la vapeur d'eau.

Le dispositif est schématisé sur la figure A.2.1. Il comprend :

- Un four tubulaire "Pyrox B 80" équipé d'un système de régulation "WEST 2050".
- Un système de distribution de gaz composé de trois débitmètres "BROOKS SHORATE 150" dont le débit maximal peut varier entre 2,6 et 15,8 litres/heure suivant la bille utilisée.
Nous fixons à l'aide de ces débitmètres les débits d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'argon (l'argon étant le gaz porteur).
- Un bain thermostaté "LAUDA RC6" à recirculation permet de réguler la température d'un ballon contenant de l'eau entre -30°C et 150°C . Le mélange de gaz qui circule permet de fixer la pression de vapeur d'eau en sortie.
- Deux points de mesure de l'humidité relative dans lesquels se trouve un capteur d'humidité et de température relié à un hygromètre "CORECI HUMICOR HRT" permettent de déterminer la pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange de gaz.
Il est possible de mesurer la pression de vapeur d'eau de manière absolue en faisant circuler le gaz de sortie dans un ballon très froid. La vapeur d'eau se condense alors et par pesée, on peut déterminer sa quantité et remonter à la pression.
Nous avons ainsi pu vérifier que la température du bain thermostaté d'entrée fixait de manière sûre la pression de vapeur d'eau à la valeur de saturation fixée par la température de ce bain.
- Une pompe à palette permet de faire un vide primaire dans le four.

Conditions expérimentales :

Nous avons choisi un débit total de 15 l.h^{-1} . Au moyen des débitmètres, il est possible de mélanger les gaz réactifs O_2 et CO_2 avec le gaz vecteur (argon). Connaissant le débit total et les débits de chacun des gaz, on détermine leur pression partielle.

Nous avons préféré l'argon à l'hélium bien que sa conductivité thermique soit inférieure. En effet, la conductivité thermique de l'hélium est de beaucoup supérieure à celle des autres gaz utilisés (O_2 et CO_2) et nous avons remarqué que lorsque nous faisons varier les débits respectifs des différents gaz (pour un même débit total), la conductivité du mélange variait, entraînant ainsi une variation de la température du four pouvant aller jusqu'à 20°C .

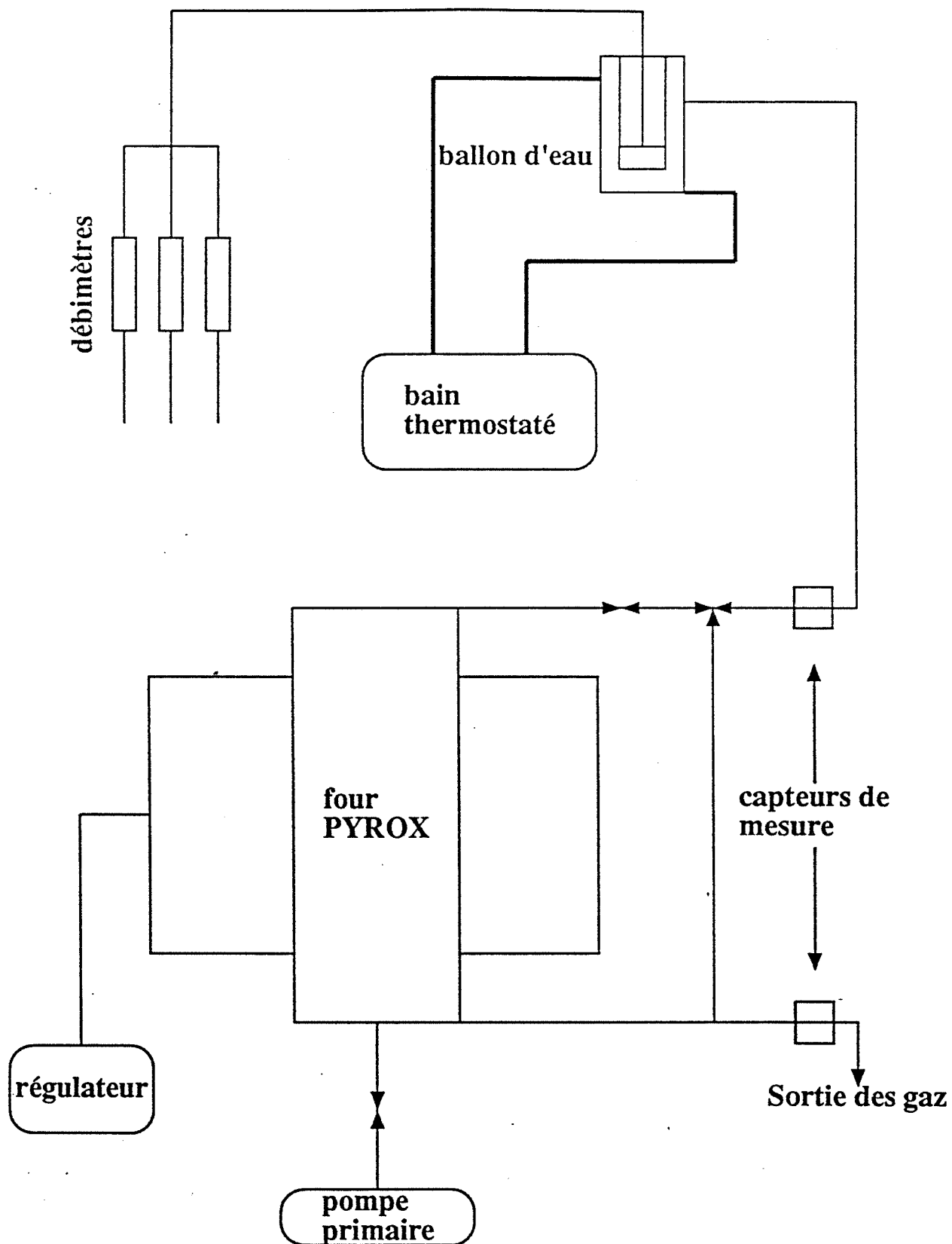


Figure A.2.1. : Dispositif de calcination sous circulation de gaz.

Les étapes de la mise en route d'une calcination sont les suivantes :

- mise en route et stabilisation du four,
- introduction des échantillons,
- mise sous vide primaire durant une minute,
- remplissage du four avec le mélange de gaz,
- contrôle périodique des débits et de la pression de vapeur d'eau.

II. Spectrométrie de diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un appareil "Siemens D 501" équipé d'un tube à anticathode de cuivre (λ (Cu K α) = 0,15418 nm) et d'un compteur linéaire. Les spectres ont été enregistrés à la vitesse angulaire de 0,1 degré par seconde.

Ce diffractomètre peut être équipé d'une chambre haute température "Anton Paar". L'élément chauffant est un barreau de platine. La température au niveau de l'échantillon est évaluée à l'aide d'un thermocouple platine/platine rhodié à 10 % situé juste en-dessous du barreau.

La spectrométrie de diffraction des rayons X permet outre l'identification des phases, l'évaluation de la taille des cristallites et de la proportion de phase.

II.1. Evaluation de la taille moyenne des cristallites

L'étude des profils des raies de diffraction des rayons X nous permet d'évaluer la taille des domaines cohérents de diffraction, domaines que nous appelons cristallites.

Pour un cristal "infini" et un appareillage parfait, la fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds du réseau de ce cristal est un pic de Dirac.

Dans la réalité, ces pics sont élargis par divers effets :

- un effet d'appareillage,
- un effet de taille des cristallites,
- un effet de microdistorsions réticulaires.

L'effet de taille des cristallites qui nous intéresse est sensible pour des tailles de cristallites comprises entre 2 et 200 nm. L'effet des microdistorsions réticulaires difficiles à observer peut être négligé lorsque l'effet de taille est important [A.2.1]. Considérons que pour des tailles de cristallites inférieures à 50,0 nm cet effet sera faible devant l'effet d'élargissement dû à la taille.

L'effet d'appareillage quant à lui, est aisé à évaluer. En effet, il suffit d'obtenir à partir d'un cliché réalisé sur un cristal ne présentant ni effet de taille, ni effet de microdistorsion réticulaire, l'élargissement des raies (cristal de taille supérieure à 2000 Å). Ce cristal est appelé cristal de référence.

La déconvolution des deux effets s'effectue simplement dans le cas où les profils des deux raies sont des gaussiennes (ce que nous avons vérifié) en utilisant la relation suivante [A.2.2] :

$$E = \sqrt{L_c^{-2} - L_R^{-2}}$$

où L_e et L_R sont les largeurs à mi-hauteur du pic considéré de l'échantillon et de la référence.

La taille des cristallites est donnée par la relation de Scherrer :

$$\phi = \frac{\lambda}{E \cos \theta}$$

avec : λ : longueur d'onde de la source de rayons X

θ : angle de diffraction du pic considéré

ϕ : taille moyenne des cristallites.

Nous avons obtenu un cristal de référence en portant un échantillon de poudre de zircon à 1300°C durant 10 h. Cet échantillon a été refroidi lentement pour obtenir un cristal ne présentant pas de microdistorsions réticulaires.

Nous avons travaillé sur les raies 111 et $11\bar{1}$ monoclinique et sur la raie 111 quadratique, ce qui nous a permis de montrer que les cristaux ne présentaient pas d'anisotropie. Nous avons également pu vérifier ces résultats par microscopie électronique en transmission à haute résolution.

II.2. Evaluation de la proportion de phases

Les études que nous avons réalisées ont nécessité l'évaluation de la proportion des phases monoclinique et quadratique. La formule d'Adam et Cox [A.2.3] nous a paru être satisfaisante pour suivre les évolutions de la proportion de phase.

La proportion volumique de phase quadratique dans un échantillon de zircon est donnée par la relation :

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

où : $I_q(111)$ = intensité de la raie quadratique 111

$I_m(111)$ = intensité de la raie monoclinique 111

$I_m(11\bar{1})$ = intensité de la raie monoclinique $11\bar{1}$.

Par suite, du fait de la faible différence des masses volumiques des deux phases et de la faible précision de la méthode, nous confondrons cette proportion volumique q avec la proportion massique.

III. Mesures d'adsorption et de désorption d'azote

III.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

Le principe de la mesure de la surface spécifique d'un échantillon est basé sur la détermination du volume gazeux qui serait nécessaire pour former une monocouche de gaz adsorbé à sa surface. On utilise l'adsorption successive en multicouche d'un gaz à très basse température. D'après la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption s'écrit :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} (P/P_0)$$

- V : volume adsorbé à la pression P
P₀ : pression de vapeur saturante du gaz à la température d'adsorption qui est 77 K
V_m : volume de la monocouche
C : constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

La représentation de cette fonction de (P/P₀) est linéaire pour des valeurs de (P/P₀) comprises entre 0,05 et 0,35 (domaine de validité du modèle). Ceci nous permet de déterminer V_m et donc, de calculer la surface spécifique de l'échantillon par la relation :

$$S = \frac{\sigma V_m N}{V_M}$$

- σ : surface du maître couple d'une molécule de gaz adsorbé
N : nombre d'Avogadro
V_M : volume molaire.

L'appareil utilisé est un "Micromeritics 2100E". Le dégazage des échantillons est effectué au moyen d'une pompe primaire avec un piège à azote liquide placé entre la pompe et les échantillons de façon à limiter l'adsorption d'huile au cours du dégazage.

La température de dégazage est fixée à 150°C.

III.2. Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote représentent le volume V adsorbé ramené aux conditions TNP et à l'unité de masse d'échantillon en fonction de P/P₀ (0 < P/P₀ < 1).

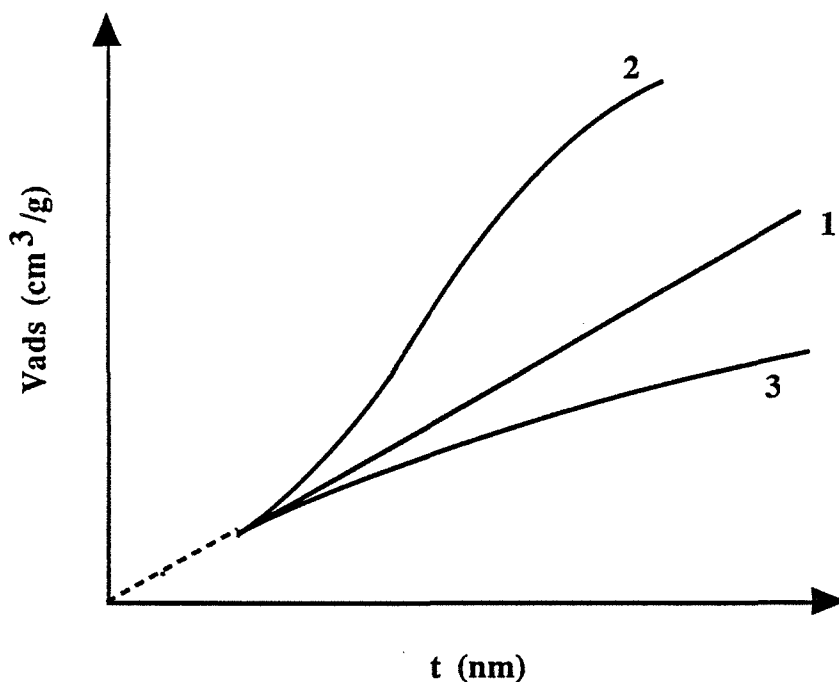
On peut en déduire la répartition de pores de l'échantillon représentée par la dérivée de la fonction V(R) où R est le rayon d'un pore, obtenue par la méthode BJH [A.2.4]. Cette méthode permet de mesurer les pores dont le rayon est compris entre 1,5 et 30 nm.

Pour des pores plus fins, les isothermes doivent être exploitées par une autre méthode.

Parmi ces méthodes, nous avons choisi la méthode "t" qui permet de mettre en évidence les pores fins appelés micropores.

Cette méthode consiste à comparer les volumes adsorbés sur un échantillon et sur une surface quasi plane de même surface au moyen d'un "diagramme t" construit à partir d'une relation de transformation $t = f(P/P_0)$. Les "diagrammes t" représentent le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t .

La forme de ces diagrammes donne des informations sur la porosité du produit. La figure A.2.2 donne des exemples de courbes représentant trois situations extrêmes.



- La courbe n°1 correspond à un solide non poreux
- La courbe n°2 correspond à un solide poreux donnant lieu à condensation capillaire
- La courbe n°3 correspond à un solide poreux ne donnant pas lieu à condensation capillaire (microporosité)

Figure A.2.2. : Volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t de la couche.

Nous avons utilisé une relation de transformation établie par De Boer [A.2.5] pour calculer l'épaisseur t :

$$F(t) = \log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{A}{t^n} + B \exp(-Ct)$$

avec : $A = -16,11$
 $n = 2$
 $B = 0,1682$
 $C = 0,1137$

IV. Mesures de porosimétrie au mercure

Le mercure, liquide non mouillant pour la plupart des solides, doit être comprimé pour pénétrer dans les pores d'un échantillon. La taille minimale des pores remplis dépend de la pression exercée. On obtient ainsi la distribution volumique des pores $V(R)$.

Un calcul basé sur un modèle cylindrique de pores peut ainsi conduire à la répartition poreuse. Cette méthode permet de révéler la présence de pores dont la taille est comprise entre 3,7 et 7500 nm pour une pression de mercure variant de 2000 à 0,1 bar.

L'appareil utilisé est un porosimètre 2000 series de marque "Carlo Erba".

V. La thermodésorption programmée

Lors d'une montée en température sous vide, les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon sont désorbées successivement, dans l'ordre des énergies d'activation de désorption croissantes. Ces espèces sont analysées en continu par spectrométrie de masse.

L'appareillage utilisé comprend :

- un spectromètre de masse,
- un four Setaram 1000 dont la vitesse de montée en température, ainsi que le temps de palier sont programmables,
- deux unités de pompage pour la mise sous vide secondaire, séparément du réacteur et de l'enceinte logeant le spectromètre de masse,
- un microordinateur "IBM PC XT" qui, relié au bloc de commande du spectromètre de masse, permet l'acquisition et le traitement des données.

L'échantillon est placé dans le four à la température ambiante puis dégazé jusqu'à ce que la pression partielle soit de l'ordre de 10^{-4} Pa. Les masses m/e correspondant aux fragments que l'on désire suivre au cours de la montée en température sont sélectionnées.

L'échantillon est chauffé à la vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 900°C . Les spectres correspondants aux quantités des différents fragments m/e en fonction de la température sont enregistrés et stockés.

Il est nécessaire de faire un "blanc" avant chaque expérience afin de comparer les spectres obtenus pour l'échantillon à ceux obtenus en l'absence d'échantillon.

De plus, le dégazage sous vide primaire peut dans certains cas, entraîner une fixation d'huiles sur le produit à analyser. Au cours du chauffage, le craquage de ces huiles est susceptible de libérer du gaz carbonique. Il est donc nécessaire de suivre le départ "des huiles" ($m/e = 29$ et 43).

Nous avons remarqué que le départ de "ces huiles" était peu important sur nos produits. Le dioxyde de carbone détecté ne provient donc pas de leur craquage.

VI. La spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus sur un spectromètre à transformée de fourier du type "DIGILAB FTS 40". L'échantillon, de masse 100 mg est pressé sous 500 MPa pour constituer une pastille d'environ 0,2 mm d'épaisseur.

Cet échantillon est ensuite placé dans une cellule permettant le dégazage ou le traitement sous balayage de gaz et l'acquisition des spectres. Le faisceau infra-rouge traverse la cellule qui est équipée de deux fenêtres en fluorure de calcium.

Le dispositif permet de dégazer les échantillons à haute température (jusqu'à 600°C) ou d'effectuer des traitements thermiques sous balayage de gaz.

L'acquisition des spectres se fait toujours après un dégazage sous vide et un refroidissement de la cellule à température ambiante.

VII. L'analyse thermique différentielle

L'appareillage utilisé est un ensemble programmable "PERKIN ELMER" comprenant :

- un contrôleur d'analyse thermique programmable "système 7/4",
- un four haute température "DTA 1700",
- un enregistreur "SEFRAM TGM 164".

L'échantillon de masse 60 mg est chauffé jusqu'à la température de 1200°C à la vitesse de 20°C/min puis refroidi.

L'enceinte du four est balayé par un courant gazeux d'air.

VIII. La spectroscopie de photoélectrons (ESCA)

L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X. On utilise couramment les raies K_{α} de l'aluminium ou du magnésium. En ce qui nous concerne, il s'agit de l'émission K_{α} de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV).

Sous l'effet de l'irradiation des photons X, des électrons des niveaux d'énergies atomiques des différents éléments sont émis. Ces électrons sont analysés en nombre et en énergie par un analyseur approprié (magnétique ou électrostatique).

L'énergie cinétique de ces électrons peut directement être reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les différentes orbitales concernées, ce qui permet de remonter à la nature même des éléments.

L'ESCA permet donc de faire une analyse chimique de tous les éléments (sauf hydrogène) sur une profondeur de quelques dizaines d'angströms (10 à 20 premières couches atomiques). De plus, le déplacement chimique permet la caractérisation de l'état d'oxydation des éléments. Cette analyse peut être semi-quantitative en utilisant les intensités relatives des différents pics de photoélectrons.

Dans notre cas, cette technique va permettre de détecter d'éventuelles surconcentrations de dopant en surface par comparaison à la concentration en volume.

La mesure des déplacements chimiques peut également permettre de mettre en évidence de nouvelles phases très divisées et donc invisibles aux rayons X.

Les expériences ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole. L'appareil utilisé est un modèle "KRATOS" XSAM 800 qui analyse une surface de 1 cm². Le vide nécessaire pour l'expérience est de 10⁻⁷ Pa.

IX. La résonnance magnétique nucléaire du solide (RMN)

Le principe de la RMN du solide est identique à celui de la RMN du liquide. Cependant, contrairement au cas des liquides pour lesquels les interactions physiques sont moyennées, on observe pour les solides un élargissement des raies et un chevauchement de celles-ci dû à l'anisotropie.

Un certain nombre de moyens permettent tout de même de s'affranchir de ces interactions :

- la rotation à l'angle magique permet de supprimer les interactions dipolaires,
- le découplage des spins rares et des spins abondants permet d'égaliser les populations des spins abondants parallèles et anti-parallèles,
- la polarisation croisée permet d'augmenter la sensibilité par transfert de la "température de spin" des espèces abondantes aux espèces rares.

Cela permet d'affiner les raies de résonnance et de déterminer les déplacements chimiques caractéristiques de certains environnements de l'atome étudié.

Les expériences ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole sur un appareil "Brücker MSL 400" produisant un champ magnétique de 94 Tesla. Nos expériences ont concerné la caractérisation de l'environnement du silicium dans les poudres de zircons dopées au silicium.

X. La microscopie électronique en transmission

X.1. La microscopie électronique en transmission conventionnelle

Le principe du microscope électronique en transmission est identique à celui d'un microscope photonique. Les électrons sont ici accélérés sur une tension de 100 à 120 kV et on obtient ainsi une source étendue de 2 µm. L'ensemble du microscope fonctionne sous vide secondaire.

Le contraste observé sur l'écran est dû, après traversée de l'échantillon, à des diffusions élastiques ou inélastiques des électrons qui dépendent de la quantité de matière rencontrée et de sa nature (numéro atomique). Le contraste peut provenir également de la diffraction des électrons par l'échantillon et donc, de l'orientation cristalline de celui-ci.

Les expériences ont été réalisées au sein du Département de Physico-Chimie Appliquée et Analyse de l'Institut Français du Pétrole par monsieur Philippe Dascotte. L'appareil utilisé est un "JEOL 120 X". La résolution est de deux angströms en ce qui concerne la séparation des plans de diffraction.

Dans le cas de l'étude des poudres, celles-ci sont dispersées par ultrasons dans l'alcool. Puis une goutte est déposée sur une grille de carbone.

X.2. La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

Le STEM combine le principe de la microscopie en transmission et le balayage de la surface de l'échantillon. L'échantillon est analysé par la sonde électronique qui émet des informations de diverses formes, transformées en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope. Il y a correspondance à un instant donné entre un point de l'objet et un point de l'image. L'image est ainsi transmise point par point. On obtient en chaque point frappé par la sonde une image en transmission. Il est également possible d'analyser le rayonnement X caractéristique des éléments excités par la sonde dans la zone de balayage. C'est ce qui constitue un des avantages de cette technique par rapport à la microscopie conventionnelle.

XI. Mesures de conductance électrique

La conductance d'un échantillon est obtenue en mesurant l'intensité d'un courant I le traversant pour une tension donnée u (se reporter à la figure A.2.3.). La conductance C est alors :

$$C = \frac{1}{R} = \frac{I}{u}$$

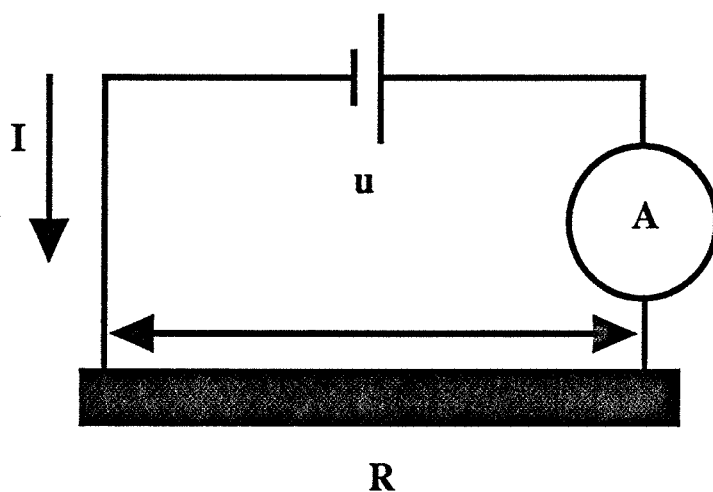


Figure A2-3 : Schéma du principe des mesures de conductance électrique

Les mesures sont réalisées en courant alternatif (1500 Hz) pour éviter une polarisation des échantillons. La conductivité est proportionnelle à la conductance par un facteur géométrique homogène à l'inverse d'une longueur.

Les échantillons sont des pastilles obtenues par compactage des poudres de zircone. Les contacts sont établis par deux couches d'or adjacentes déposées à la surface de ces pastilles.

L'appareillage utilisé a été mis au point au laboratoire par C. Pijolat et permet de mesurer la conductance d'un échantillon de 20°C à 600°C sous circulation d'un gaz (air sec dans notre cas).

Remarques :

- La conductance des échantillons varie au cours de l'expérience. Celle-ci part d'une valeur élevée et se stabilise à une valeur 5 à 10 fois plus faible après quelques heures. Le balayage d'air sec et l'élévation de température ont pour effet d'évacuer les espèces adsorbées en surface qui ont une forte influence sur la conductivité.
- Pour les mesures de conductance se pose le problème des contributions respectives du volume et des "joints de grains" (seule la contribution volumique nous intéresse). En première approximation, nous avons supposé que, étant donné que les poudres présentent des tailles de cristallites identiques, les contributions à la conductivité des contacts entre grains sont identiques. On peut donc comparer entre elles les conductances obtenues pour différents échantillons de poudre.

XII. Chromatographie ionique en phase liquide

Une analyse de poudre par chromatographie ionique consiste dans un premier temps à échanger les anions présents à la surface d'une poudre avec des ions hydroxyles par dispersion de la poudre dans de l'eau distillée.

La suspension ainsi obtenue est filtrée et injectée dans une colonne échangeuse d'ions qui permet la séparation et le dosage des formiates, des acétates, des chlorures et des nitrates.

Le chromatographe est un appareil DIONEX QIC ANALYSER muni d'une colonne ION PAC COLUMN A54A (37041).

Les échantillons à étudier sont dispersés dans de l'eau et la suspension obtenue est agitée durant deux heures. Cette suspension est injectée dans la colonne du chromatographe au moyen d'une seringue munie d'un filtre pour éviter toute introduction de solide. L'éluant est un mélange tampon de carbonate et de bicarbonate de sodium, le contre-éluant étant de l'acide sulfurique.

La détection s'effectue par conductimétrie. A l'aide d'une courbe d'étalonnage par anions réalisée à partir de solutions étalons, d'acides formique, acétique, chlorhydrique et nitrique, on peut déterminer la concentration en anions de la solution injectée. Connaissant précisément la masse de solide et le volume d'eau mis en contact, on en déduit la teneur en anions.

Bibliographie

- [A.2.1] B. Moraweck
Techniques Physiques Appliquées à la Catalyse Homogène et Hétérogène. Tome IV
SETAR, (1980), 11
- [A.2.2] A. Guinier
Théorie et Technique de la radiocristallographie, A. Guinier, Troisième Edition
Dunod Paris, (1964), page 461
- [A.2.3] J. Adam, B. Cox
J. Nucl. Energy, Part A, 11, (1959), 31
- [A.2.4] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halenda
J. Am. Ceram. Soc., 73, (1951), 373
- [A.2.5] B.C. Lippens, J.H. De Boer, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. Van Den
Heuvel, Th.J. Onsinga
J. Colloid and Interf. Science, 21, (1966), 405

ANNEXE A.3.

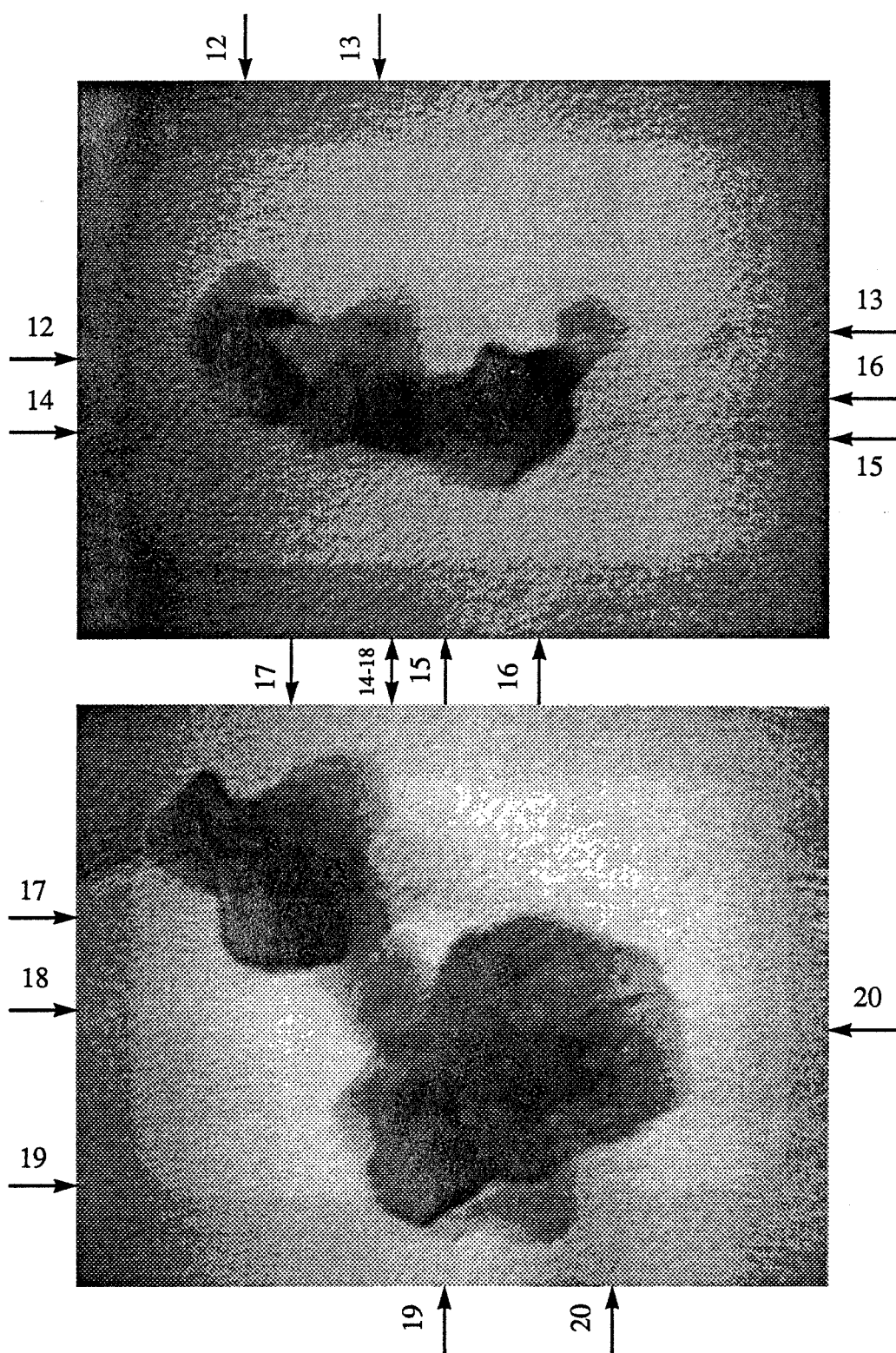
Analyse par microscopie STEM d'un échantillon dopé au lanthane

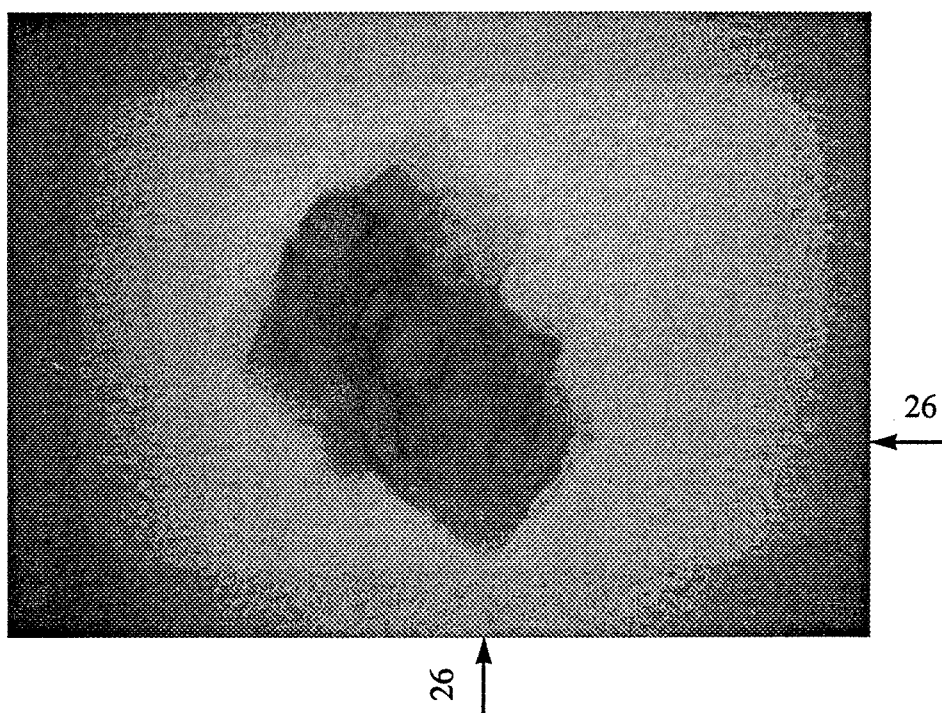
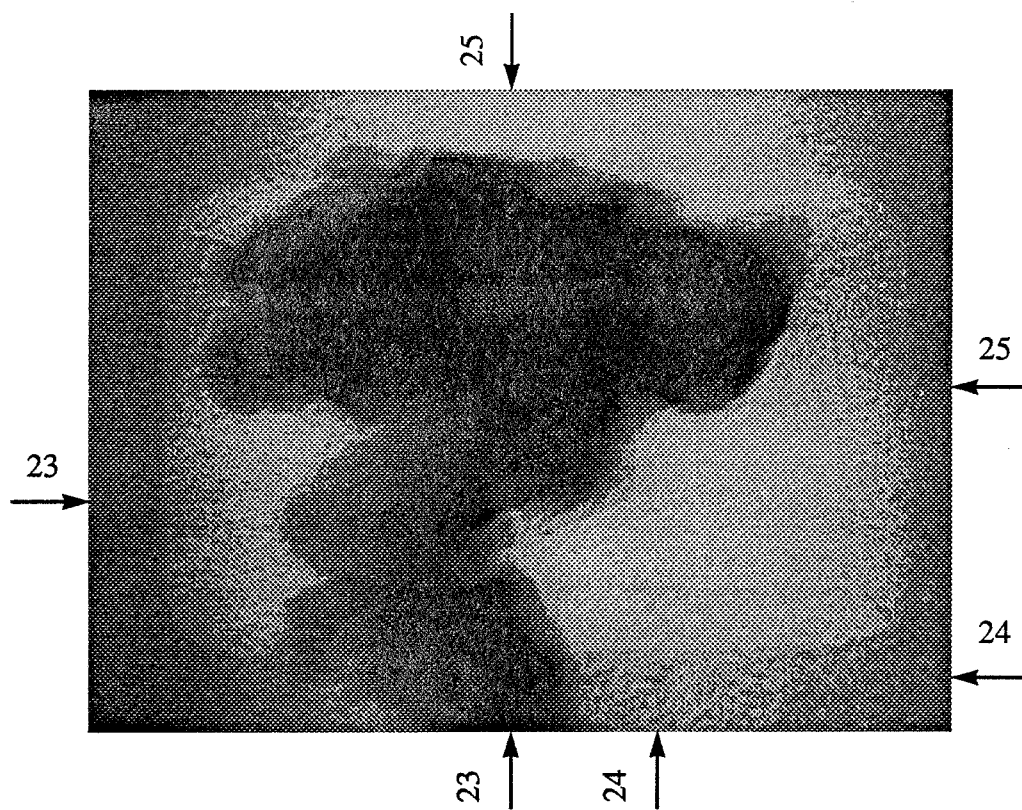
Il a été réalisé un important travail d'analyse par microscopie STEM. Nous avons ainsi pu montrer que le lanthane était réparti de manière homogène au sein des cristallites.

Nous allons ici montrer un certain nombre de résultats obtenus au cours de ce travail en fournissant des clichés, des points de repérage et les concentrations en lanthane en ces points. Il s'agit ici d'un échantillon dopé au lanthane à 8 % et en contenant effectivement 6,3 %.

Cet échantillon a par ailleurs été calciné à 750°C. Les clichés A.3.1. à A.3.5. représentent différentes zones d'un même échantillon. Nous avons regroupé dans le tableau, les concentrations correspondant aux repères sur les clichés.

Il apparaît que les concentrations sont inférieures à celles obtenues par spectrométrie d'émission atomique. Ceci peut s'expliquer par la difficulté d'étalonnage. Cependant, nous constatons que les valeurs obtenues ne varient pas de manière importante d'une zone à l'autre de l'échantillon, ce qui nous permet de considérer que le lanthane est correctement réparti.





1nm/mm

Numéro du repère	Concentration en lanthane
12	3 %
13	3,1 %
14	2,9 %
15	3,4 %
16	3,6 %
17	3,5 %
18	4 %
19	3,9 %
20	4,4 %
23	3,8 %
24	4,2 %
25	4,6 %
26	3,9 %

ANNEXE A.4.

Sur les incertitudes de calcul des vitesses

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur des incertitudes sur le calcul des vitesses, nous avons étudié le grossissement des cristallites monocliniques de la poudre (q + m) à 600°C. Nous avons tracé sur la figure A.4.1. des courbes $\phi_m = f(t)$ obtenues pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau. Cette même expérience a été répétée une seconde fois et les résultats ont été reportés sur la figure A.4.2.

I. Incertitudes sur l'exposant u utilisé pour le lissage

Les courbes ont été lissées à l'aide de l'expression :

$$\phi = \phi_i (1 + at)^u \quad (\text{A.4.1.})$$

Nous avons choisi pour chacune d'entre elles, les valeurs de u optimales obtenues par une régression linéaire.

Les résultats ont été reportés dans le tableau A.4.1.

P_{H_2O}	u_1	u_2	$\bar{u}$	$\frac{\Delta u}{u} (\%)$
133	0,14	0,095	0,1175	38
533	0,13	0,3	0,115	26
1333	0,1	0,095	0,0975	5
2133	0,13	0,095	0,1125	31

Tableau A.4.1. Valeurs de u optimales obtenues pour les différentes courbes

L'écart maximal est de 38 % et nous considérons que c'est l'erreur maximale sur u.

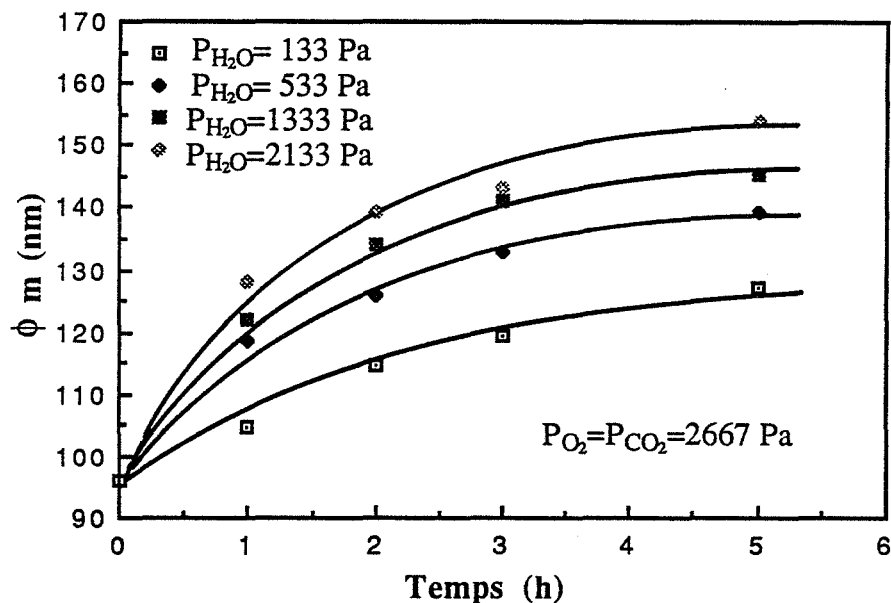


Figure A4-1 : Taille des cristallites monocliniques en fonction du temps de calcination pour une poudre de zircone biphasée et pour différentes valeurs de la pressions de vapeur d'eau (n°1)

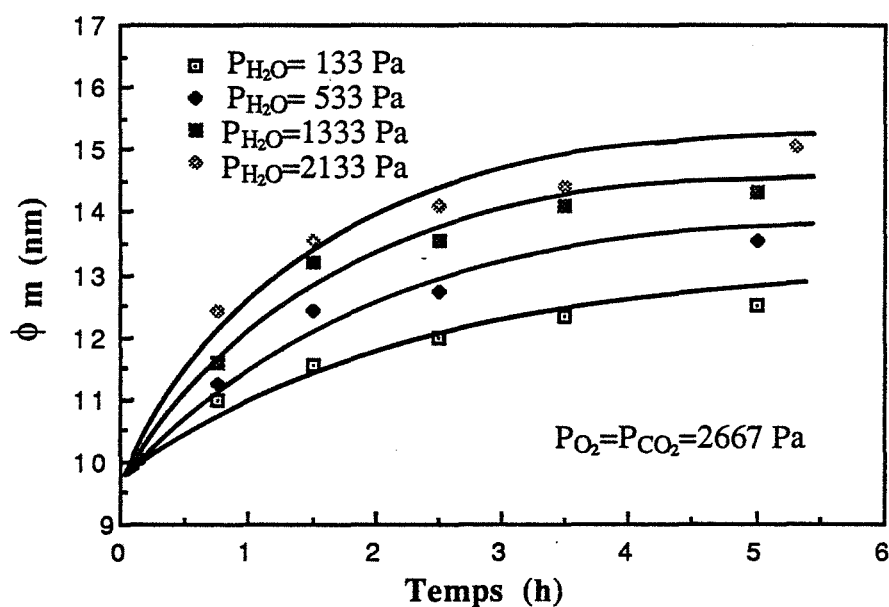


Figure A4-2 : Taille des cristallites monocliniques en fonction du temps de calcination pour une poudre de zircone biphasée et pour différentes valeurs de la pressions de vapeur d'eau (n°2)

II. Incertitudes sur les vitesses

Nous avons à partir des valeurs de u , calculé les vitesses à l'avancement 11,0 nm et reporté les résultats dans le tableau A.4.2.

P_{H_2O}	v_1	v_2	$\bar{v}$	$\frac{\Delta v}{\bar{v}} (\%)$
133	0,69	0,83	0,76	18,4
533	1,76	1,74	0,75	1,1
1333	3,62	3,67	3,64	1,4
2133	3,70	5,43	4,56	38

Tableau A.4.2. Vitesses obtenues à l'avancement 11,0 nm pour chaque courbe

Il apparaît donc une incertitude sur les valeurs des vitesses qui provient d'une part de l'incertitude sur u et d'autre part de la non reproductibilité de l'expérience.

III. Minimisation de l'erreur sur les vitesses

Nous allons tenter de minimiser l'erreur sur les vitesses due à l'erreur sur u .

Si on reprend l'expression de la vitesse obtenue à partir de l'expression A.4.1., on a :

$$\frac{d\phi}{dt} = u a \phi_i \left[\frac{\phi}{\phi_i} \right]^{(u-1)/u} \quad (A.4.2.)$$

La différenciation de cette expression en utilisant u comme variable conduit à :

$$d \left(\frac{d\phi}{dt} \right) = a \phi_i \left[\frac{\phi}{\phi_i} \right]^{(u-1)/u} du + \frac{a \phi_i}{u} \left[\frac{\phi}{\phi_i} \right]^{(u-1)/u} \ln \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right) du \quad (A.4.3.)$$

$$d \left(\frac{d\phi}{dt} \right) = a \phi_i \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right)^{u-1/u} \left(1 + \frac{1}{u} \ln \left(\frac{\phi}{\phi_i} \right) \right) du \quad (A.4.4.)$$

$$\frac{d\left(\frac{d\phi}{dt}\right)}{\left(\frac{d\phi}{dt}\right)} = \left(1 + \frac{1}{u} \ln\left(\frac{\phi}{\phi_i}\right)\right) \frac{du}{u} \quad (\text{A.4.5.})$$

$$\frac{\Delta\left(\frac{d\phi}{dt}\right)}{\left(\frac{d\phi}{dt}\right)} \text{ représente l'erreur relative sur la vitesse.} \quad (\text{A.4.6.})$$

$\Delta u/u$ représente l'erreur relative sur la valeur de u .

Nous allons imposer la condition suivante sur l'erreur relative sur la vitesse :

$$-\varepsilon < \frac{\Delta\left(\frac{d\phi}{dt}\right)}{\left(\frac{d\phi}{dt}\right)} < +\varepsilon \quad (\text{A.4.7.})$$

C'est-à-dire :

$$-\varepsilon < \left[1 + \frac{1}{u} \ln\left(\frac{\phi}{\phi_i}\right)\right] < +\varepsilon \quad (\text{A.4.8.})$$

Ce qui conduit à encadrer ϕ par :

$$\phi_i \exp\left[\left[\frac{-\varepsilon}{\frac{\Delta u}{u}} + 1\right] u\right] < \phi < \phi_i \exp\left[\left[\frac{+\varepsilon}{\frac{\Delta u}{u}} + 1\right] u\right] \quad (\text{A.4.9.})$$

que nous écrivons :

$$\phi^- < \phi < \phi^+ \quad (\text{A.4.10.})$$

La condition sur l'avancement est une condition qui dépend de la valeur de u . Nous avons choisi d'imposer une incertitude sur la vitesse inférieure à 12 % (± 12 %). Nous avons par ailleurs évalué l'incertitude sur la valeur de u à 38 % (± 19 %).

Les évolutions de ϕ^+ et de ϕ^- ont été tracées sur la figure A.4.3 en fonction de u . Nous avons fait figurer les verticales correspondant aux valeurs de u possibles pour le système étudié. Le meilleur avancement est celui qui permet d'être entre les deux courbes $\phi = f(u)$ quelle que soit la valeur de u comprise entre les deux verticales. La valeur de $\phi = 11,0$ nm nous a paru

être correcte. Elle nous permet ainsi de calculer les vitesses avec une erreur due à l'incertitude sur u inférieure à 12 %.

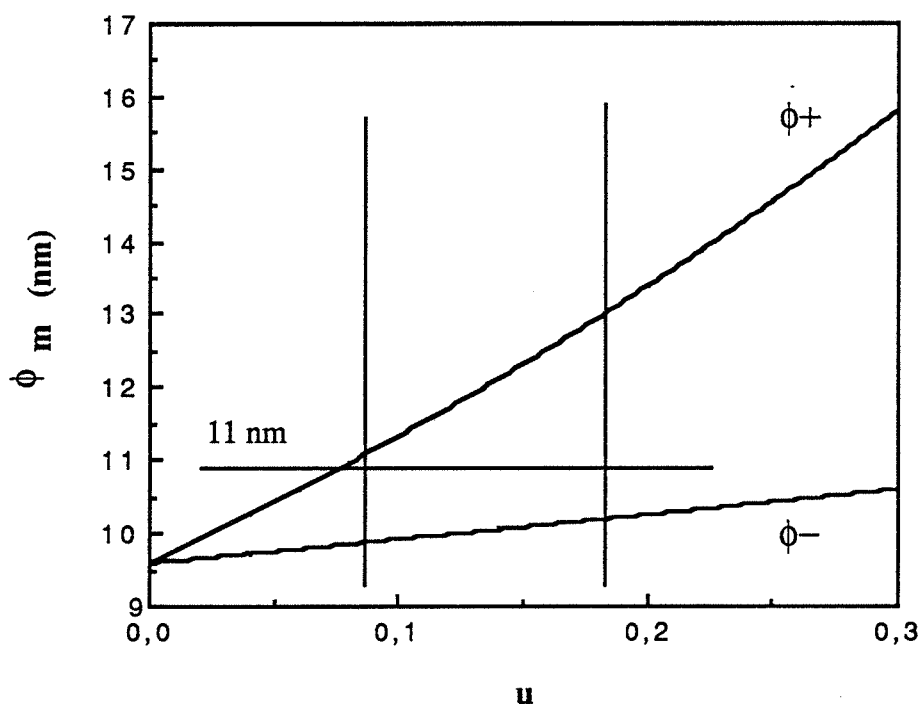


Figure A4-3. : Evolutions de ϕ^+ et ϕ^- en fonction de u .

En fait, l'erreur réelle sur les vitesses est supérieure à (± 12 %) puisque cette valeur ne tient pas compte de la non reproductibilité de l'expérience mais nous savons que cette erreur est minimale pour $\phi = 11,0$ nm.

IV. Incertitude sur les vitesses due à la non reproductibilité de l'expérience

Nous avons recalculé les vitesses en fixant pour chaque courbe, une valeur de u égale à la valeur moyenne de u : $(\bar{u})$.

Les résultats ont été reportés dans le tableau A.4.3.

P_{H_2O}	$\bar{u}$	$(v_1)'$	$(v_2)'$	$(\bar{v})'$	$\left(\frac{\Delta v}{\bar{v}}\right)' \%$
133	0,1175	0,71	0,80	0,75	12
533	0,115	1,94	1,57	1,75	21
1333	0,0975	3,76	3,53	3,64	6,3
2133	0,1125	4,57	4,1	4,33	10

Tableau A.4.3. Vitesses obtenues avec une valeur constante de u pour chaque courbe

Nous obtenons ici l'incertitude sur les vitesses due uniquement à la non reproductibilité des expériences (calcination et mesure de la taille des cristallites). L'erreur maximale observée pour cet effet est de 20 %.

V. Lissages à u constant ou lissages à u variable ?

Le lissage des courbes cinétiques $\phi = f(t)$ peut être effectué en gardant u constant dans le cas où les variables avancement et pression sont séparées. Dans le cas contraire, u dépend des pressions.

Le cas u constant s'applique à une poudre monophasée pour laquelle il n'y a qu'un terme dans l'expression de la vitesse. Dans ce cas, la vitesse s'exprime sous la forme :

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_\phi = u a(P_i) \phi_i \left(\frac{\phi}{\phi_i}\right)^{(u-1)/u}$$

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_\phi = K(u, \phi) a(P_i)$$

Donc, une erreur, même importante sur la valeur de u ne va pas entraîner d'erreurs d'interprétation de la loi de vitesse en fonction des variables physico-chimiques. En effet, K étant indépendant de ces variables, l'erreur sur la vitesse l'est également et le rapport de deux vitesses ne dépend pas de u.

Pour les poudres biphasées, l'erreur sur u influence l'interprétation des vitesses en fonction des pressions. Nous avons montré qu'à l'avancement 11,0 nm, cette erreur est minimale.

Nom : Alain METHIVIER

**Titre : ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE L'EVOLUTION
TEXTURALE ET STRUCTURALE DE POUDRES DE ZIRCON
PURES ET DOPEES.**

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : Zircon
Evolutions texturales et structurales
Préfrittage
Modélisation
Cinétique et catalyse
Dopage
Lanthane

Résumé :

Ce travail consacré à l'étude des évolutions thermiques de poudres de zircon pures et dopées a montré l'importance de l'examen approfondi des propriétés de ces matériaux. Ceci nous a conduit à étudier les méthodes de préparation, à caractériser les surfaces et recenser les défauts ponctuels et à corréler les évolutions structurales aux évolutions texturales. Nous avons ainsi obtenu et caractérisé des zircons non dopés constitués des phases quadratique et monoclinique, des zircons dopés au lanthane, au magnésium et au silicium de phase quadratique.

Une étude cinétique expérimentale de l'influence de la composition de la phase gazeuse et du dopage sur le préfrittage a révélé :

- un effet accélérateur de la vapeur d'eau,
- un effet stabilisant important de l'ajout de lanthane ou de silicium,
- peu d'effet de l'ajout de magnésium.

Cette étude cinétique a permis de proposer une modélisation rendant compte des résultats expérimentaux pour les poudres non dopées, dopées au lanthane ou au magnésium.

Le modèle fait apparaître deux voies parallèles de transport de matière, l'une faisant intervenir un effet catalytique de la vapeur d'eau, l'autre une diffusion d'oxygène et donne pour chaque poudre étudiée l'étape limitante et les défauts prédominants.

Cette contribution à l'étude des évolutions texturales et structurales des poudres de zircon permet d'envisager l'amélioration et la stabilisation des supports de catalyseurs.