

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE CHIMIE

OPTION PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX

PRESENTÉ PAR

Mme LAHDIRI Epouse MOKRANI Ouahiba

THEME

ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU A BASE DE ZIRCON

Devant le jury d'examen composé de MM. :

Omar LAMROUS	Professeur, UMMTO	Président
Saïd YEFSAH	Professeur, UMMTO	Rapporteur
Nouara AMAOUZ	Maître de conférence, UMMTO	Examinatrice

Année 2011-2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Physico-chimie des matériaux de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Monsieur le Professeur YEFSAH Saïd à qui je tiens à exprimer mes vifs remerciements et mes sincères reconnaissances pour sa direction et son suivi tout au long de ce travail.

Je suis honorée par la présence de Monsieur Omar Lamrous, professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O) et le remercier d'avoir pris le temps de consulter ce travail, de le juger et enfin d'en présider le jury de soutenance.

Je remercie également Madame Nouara AMAOUZ, maître de conférences à l'université de Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce mémoire et d'être membre du jury de soutenance.

Je tiens à remercier également Monsieur Amirouche SAIFI, qui a pris en charge du Microscopie Électronique à Balayage au laboratoire de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O).

J'adresse également mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire pour leur soutien et tous les bons moments qu'on a passé ensemble.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Généralités sur la zirconne.....	4
I.1 La zirconne	5
I. 1. 1 Polymorphisme de la zirconne pure (ZrO_2).....	6
I.1.2 Structures cristallines	8
I.2. Stabilisation de la Zirconne	9
I.3. Présentation des systèmes ZrO_2 - La_2O_3	9
I.3.1. Les oxydes à structure pyrochlore	10
I.4. Synthèse des zircons stabilisés.....	11
I.4.1. Procédés sol-gel.....	12
I.4.2. Réaction solide/solide	13
I.4.3. Synthèses hydrothermiques	13
I.5. Propriétés physiques de la zirconne.....	13
I.5.1. Conductivité thermique	13
I.5.2. Conductivité ionique	14
Chapitre II : Réactifs et techniques expérimentales.....	15
II.1 Matériels utilisés.....	16
II.1.1. Broyage par vibration.....	16
II.1.2 Mise en forme des pastilles	16
II.1.3 Frittage sous air	17
II.2 Technique de caractérisation	17
II.2.1 Diffraction de rayons X.....	17
II.2.1.1 Principe.....	17
II.2.1.2. Calcul de la taille apparente des cristallites	19
II.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	19
II.2.3. Mesure de la densité apparente	20

II.2.4. Détermination de la porosité des frittés	21
II.2.5. Dilatométrie	21
II.3 Réactifs	23
II.3.1. L'oxyde de zirconium ZrO_2	23
II.3.2 L'oxyde de lanthane La_2O_3	25
II.3.3. Oxyde d'Indium In_2O_3	28
Chapitre III : Synthèse et frittage d'un matériau avec 63% de ZrO_2, 37-X% La_2O_3, X% In_2O_3.	30
III.1. Procédé d'élaboration	31
III.2. Synthèse et frittage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 37% La_2O_3	32
III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues	32
III.2.1.1. Détermination de la densité apparente	32
III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X	33
III.2.3. Calcul de la taille des cristallites	34
III.2.4. Analyse au Microscopie Électronique à Balayage	36
III.2.4.1. Mesure de la porosité	36
III.2.5. Analyse dilatométrique	37
III.3. Synthèse d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3	39
III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues	39
III.3.1.1. Détermination de la densité apparente	39
III.3.2. Analyse par Diffraction des rayons X	40
III.3.2.1. Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du temps de broyage	42
III.3.2.2. Calcul de la taille des cristallites	42
III.3.3 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage	43
III.3.3.1 Mesure de la porosité	44
III.3.4 Analyses chimiques	44
III.3.5 Analyse dilatométrique	46

III.4. Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 34.5% de La_2O_3 et 2.5% d' In_2O_3	48
III.4.1 Détermination de la densité	48
III.4.2 Analyse par Diffraction des rayons X	49
III.4.2.1 Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du temps de broyage	50
III.4.2.2 Calcul de la taille des cristallites	50
III.4.3 Analyse par Microscopie Électronique a Balayage	51
III.4.4 Analyses chimiques	52
III.4.4.1 Mesure de la porosité	53
III.4.5 Analyses dilatométriques.....	53
III.5. Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 32% de La_2O_3 et 5% d' In_2O_3	55
III.5.1. Détermination de la densité apparente	55
III.5.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	56
III.5.2.1 Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction le temps de broyage	57
III.5.2.2 Détermination de la taille des cristallites	57
III.5.3 Analyse par microscope électronique a balayage.....	58
III.5.4 Analyse chimique.....	59
III.5.4.1 Mesure de la porosité	59
III.5.5 Analyse dilatométrique	60
III.6 Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 29.5% de La_2O_3 et 7.5% d' In_2O_3	61
III.6.1. Détermination de la densité apparente	61
III.6.2 Analyse par Diffraction des rayons X	62
III.6.2.1 Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du temps de broyage	63
III.6.2.2 Détermination de la taille des cristallites	63
III.6.3. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage	64
III.6.3.1 Mesure de la porosité	64

III.6.4 Analyse chimique.....	65
III.6.5 Analyse dilatométrique	66
III.7 Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 27% de La_2O_3 et 10% d' In_2O_3	67
III.7.1. Détermination de la densité apparente	67
III.7.2.1 Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction le temps de broyage	69
III.7.2.2 Détermination de la taille des cristallites	69
III.7.3 Analyse par Microscopie Électronique a Balayage	70
III.7.3.1 Mesure de la porosité	70
III.7.4 Analyse chimique.....	71
III.7.5 Analyse dilatométrique	72
Conclusion générale	74
Références bibliographiques.....	76

Introduction

générale

Les matériaux à base de Zircone ont été activement étudiés [1, 2] en raison de leurs énormes applications dans des dispositifs électrochimiques tels que les pompes à oxygène [3], électrolyte à semi-conducteur pour les piles à combustible [4]. Ses propriétés électrolytiques sont très significatives et elles peuvent être modifiées en enduisant des cations de valence appropriés [4].

La zircone peut exister principalement sous trois structures différentes. La phase monoclinique est stable jusqu'à 1170°C, puis se transforme en phase quadratique stable jusqu'à 2370°C, température à laquelle la phase cubique apparaît. La température de fusion de la zircone est d'environ 2680°C.

La zircone ZrO_2 ne possède pas significativement de conductivité ionique pour l'oxygène. Celle-ci est induite en créant des lacunes anioniques par substitution partielle des ions Zr^{4+} par des cations métalliques dit stabilisants tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} ou Sc^{3+} . Ceci permet également de conserver une zircone stabilisée, l'introduction des oxydes de métaux bivalents (CaO et MgO) et trivalents (In_2O_3 et Y_2O_3) servent donc à stabiliser la zircone. Cependant, pour que les charges soient équilibrées dans le cristal, la substitution de Zr^{4+} par M^{2+} ou M^{3+} doit être compensée par la présence soit d'interstitiels cationiques, soit de lacunes anioniques (O^{2-}). Le sous réseau anionique est ainsi décomprimé et une grande concentration en lacunes va permettre une bonne mobilité des ions oxygène résiduels.

Dans la littérature, les auteurs ont signalé que l'ion La^{3+} est trop grand pour former des solutions solides de structure cubique [5].

Le processus de la stabilisation avec des dopants de rayons ioniques grands est étudié par le modèle de cristalochimie [6], celui-ci décrit les cations comme stabilisateur typique quand ils ont une plus grande taille ionique, une basse charge et une plus haute iconicité que Zr^{4+} . Le rayon ionique de Zr^{4+} est 0,79 Å et pour La^{3+} est le 1,16 Å [7].

La substitution de l'oxyde de zirconium par l'oxyde d'Indium présente l'avantage d'avoir soit une forte conductivité ionique soit une forte conductivité électronique en

fonction de la teneur en oxyde d'Indium [8]. L'ion Indium (In^{3+}) avec un rayon ionique de 0,77 Å est plus proche de Zr^{4+} ($R_{\text{Zr}^{4+}} = 0,79$ Å) par rapport aux les autres dopants usuels à l'exception de Sc^{3+} ($R_{\text{Sc}^{3+}} = 0,81$ Å).

L'objet de ce travail est la synthèse d'un matériau à base de zircone en effectuant un mélange binaire de (63% ZrO_2 , 37% La_2O_3) et un mélange ternaire avec différents pourcentages d'oxyde d'Indium (63% ZrO_2 , 37-X % La_2O_3 , X % In_2O_3)avec X= 1, 2.5, 5, 7.5, 10%, par la méthode des mélanges en utilisant un broyeur à vibration verticales à des différents temps de broyage 1h, 3h, 5h, 10h suivi d'un frittage sous air. Le choix de ce matériau est justifié par les propriétés de la zircone : stabilité chimique, point de fusion élevé, faible conductivité thermique et bonne conductivité ionique. Le matériau ainsi obtenu conjugue des propriétés intéressantes ce qui constitue l'intérêt particulier de cette étude.

Ce travail comporte trois parties, une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur la Zircone constitue la première partie. La deuxième partie est consacrée aux différentes techniques expérimentales utilisées et la caractérisation des réactifs. Enfin la dernière partie regroupe les résultats expérimentaux et leurs interprétations. Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I :

Généralités sur la zircone

I.1 La zircone

La zircone est l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés, depuis plusieurs décennies. Ce matériau est caractérisé par des propriétés diélectriques et mécaniques particulières :

- Une bonne stabilité chimique
- Une faible conductivité thermique
- Un point de fusion élevé
- Un coefficient de dilatation relativement élevé.
- Une bonne conductivité ionique

Ces caractéristiques confèrent à la zircone un large champ d'application dans le domaine des réfractaires, des abrasifs, de l'industrie des semi-conducteurs comme candidat traditionnel pour les piles à combustibles, et plus particulièrement dans le domaine des barrières thermiques et la protection contre l'oxydation. À ce jour, les systèmes de barrières thermiques les plus aboutis sont presque entièrement basés sur la zircone yttrée.[8]

I. 1. 1 Polymorphisme de la zircone pure (ZrO_2)

À pression atmosphérique, la zircone existe sous trois variétés cristallines en fonction de la température:

- La phase monoclinique de groupe d'espace $P21/c$, stable de la température ambiante jusqu'à 1170°C ,
- La phase quadratique de groupe d'espace $P42/nmc$, stable dans $[1170^\circ\text{C} \text{ à } 2370^\circ\text{C}]$
- La phase cubique de groupe d'espace $Fm3m$ est stable au delà de 2370°C jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C .

Ces trois structures sont représentées schématiquement dans la figure 1.

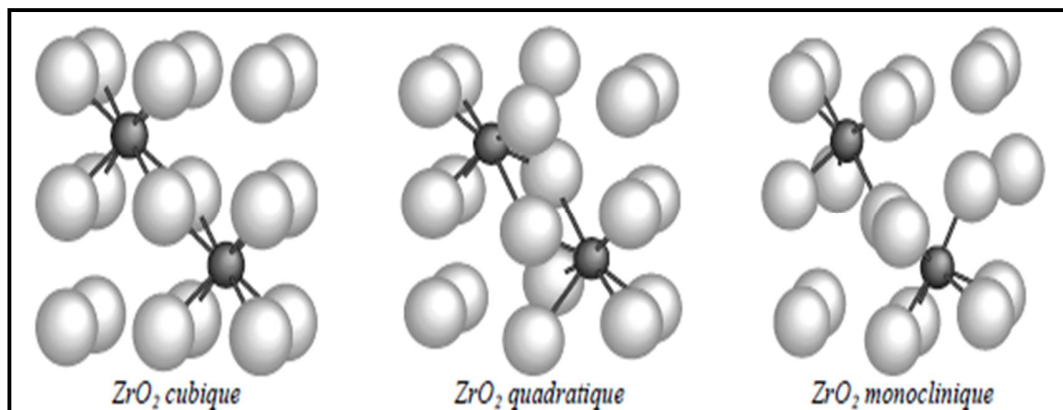


Figure.1: Représentation de l'environnement de l'ion zirconium en fonction des phases de la zircone.

[9.10.11]

Le diagramme température-pression est représenté dans la figure 2. Sur ce diagramme, on remarque l'existence d'une forme orthorhombique de paramètre de maille ($a=0,33280$ nm ; $b=0,5565$ nm, $c=0,6503$ nm et $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$) à de hautes pressions.

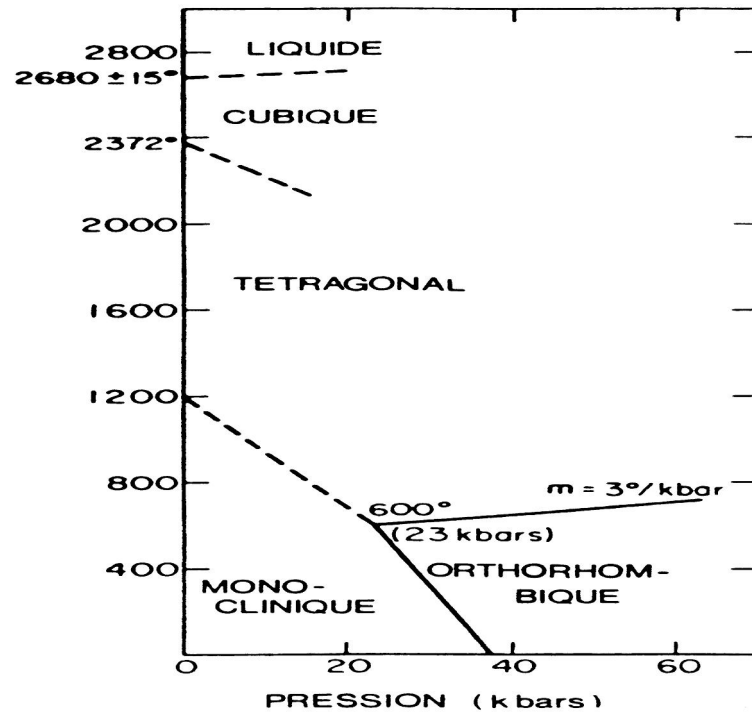


Figure.2: Diagramme pression - température pour la zircone [12]

I.1.2 Structures cristallines

La phase cubique est de structure fluorine et présente un ion Zr^{4+} en coordinence 8 (i.e. au centre d'un cube dont chaque sommet est un anion oxygène), dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = c = 0,509 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La densité est de 6090 kg.m^{-3} .

La phase quadratique dérive de la structure fluorine et est obtenue par une distorsion du réseau selon l'axe c . Le cation Zr^{4+} est toujours en coordinence 8, mais le cube anionique est déformé. Les paramètres de maille de cette structure sont les suivants $a = b = 0,512 \text{ nm}$, $c = 0,525 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La densité est de 6100 kg.m^{-3} .

La phase monoclinique dérive également de la structure fluorine, mais cette fois le cation Zr^{4+} est en coordinence 7 dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 0,51477 \text{ nm}$, $b = 0,52030 \text{ nm}$, $c = 0,53156 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 99^\circ 23'$, et la densité est de 5830 kg.m^{-3} .

Les changements de phases sont différents dans chacun des deux cas. La transition cubique $\rightarrow$ quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c . La transition quadratique $\rightarrow$ monoclinique est dite martensitique avec une augmentation importante du volume de la maille cristalline ($\sim 5\%$).

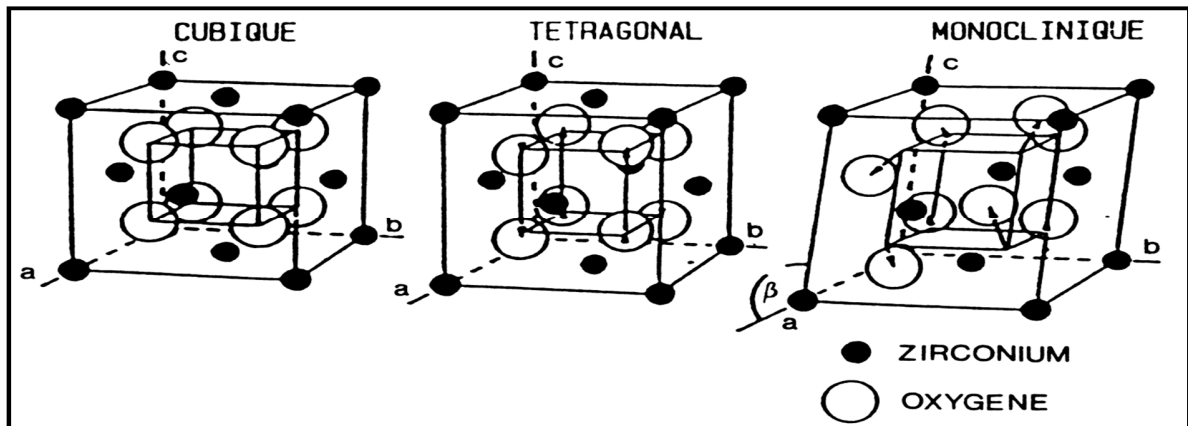


Figure .3: Représentation des différentes mailles élémentaires des phases de ZrO_2 [13]

I.2. Stabilisation de la Zircone

La zircone présente de nombreux avantages, mais elle possède un faible pouvoir de conduction des ions. Pour cette raison, et en vue de l'application visée, il est nécessaire de stabiliser l'oxyde de zirconium. Le principe de stabilisation de la zircone repose sur la mise en solution d'autres oxydes contenant des ions hétérovalents de valence plus faible que celle du zirconium tels que Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO ... et ce afin de créer des lacunes dans le sous-réseau anionique. Si l'oxyde dopant présente des cations de faibles tailles (Ca^{2+} , Mg^{2+}), ceux-ci forment une solution solide d'insertion dans le réseau de zircone. Pour les plus gros cations (Y^{3+} , Ce^{4+}), ces derniers forment des solutions solides de substitution.

La formation de ces solutions solides agit sur la stœchiométrie de l'oxyde. En augmentant le nombre de lacunes anioniques, le réseau cristallin est de moins en moins contraint, ce qui permet à la zircone monoclinique de se transformer en zircone quadratique.

Exemple : Une stabilisation par l'yttrine Y_2O_3 permet la substitution de Zr^{4+} par Y^{3+} ; l'équilibre des charges est rétabli par formation de lacunes anioniques et finalement le matériau obtenu peut être écrit comme suit $Zr_{2-x}Y_xO_{2-x/2}$.

La zircone dopée à l'oxyde d'Indium présente un gradient de composition permettant de passer progressivement d'une conductivité ionique à une conductivité électronique en augmentant la teneur en Indium. Ce matériau présente des propriétés de conduction mixte selon le taux de dopant incorporé.

I.3. Présentation des systèmes ZrO_2 - La_2O_3

Le diagramme le plus utilisé pour décrire le système ZrO_2 - La_2O_3 est celui de Roth[17] présenté sur la Figure.4. La zircone dopée au lanthane présente plusieurs structures : la structure quadratique (T), cubique (C) mais aussi la structure Pyrochlore (P) de type cubique. Cette phase est la plus stable de toutes et présente un large domaine de prédominance sur le diagramme de phase. Cette phase pyrochlore, de formule $La_2Zr_2O_7$, existe dans une large gamme de stabilité allant de 26% mole à 45% mole en La_2O_3 et ne présente pas de transformation de phase de 2300°C à la température

ambiante, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des applications de type barrière thermique [14,15]. Elle présente de nombreux avantages tel que une stabilité jusqu'à son haut point de fusion vers 2300°C et de ne présenter aucune transformation de phase entre la température de fonctionnement et la température ambiante. Elle présente également l'avantage d'avoir une bonne compatibilité chimique avec la zircone et surtout de posséder une faible conductivité thermique jusqu'à 1000°C (1,56 W.m⁻¹.K⁻¹) [16].

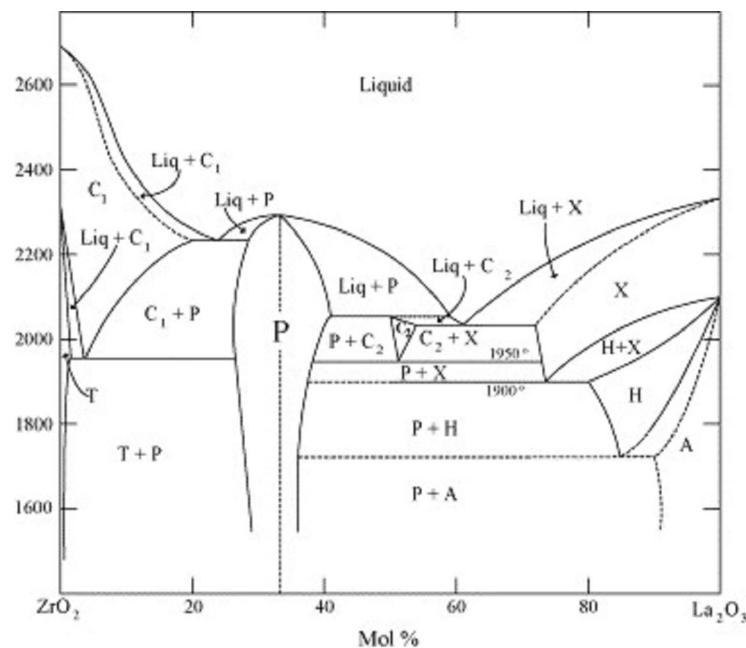


Figure .4 : Diagramme de phase pour le système $ZrO_2-La_2O_3$ [17].

I.3.1. Les oxydes à structure pyrochlore

La phase cristalline reconnue dans la littérature [14,15] pour abaisser la conductivité thermique de la zircone en utilisant des oxydes de terres rares est la phase pyrochlore de formule générique $A_2B_2O_7$. Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent, typiquement un lanthanide (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , etc.) et B un cation métallique tétravalent (dans notre cas Zr^{4+}). Ces matériaux cristallisent dans la structure cubique et appartiennent au groupe d'espace $Fd3m$. Ils ont une structure qui dérive de la structure fluorine, avec deux sites cationiques et 1/8 d'anions en moins. En fait, une maille unitaire

pyrochlore peut être vue comme 8 mailles unitaires fluorine qui contiennent chacune en moyenne une lacune d'oxygène. Comme le décrit Liu et al. [18] elle est ainsi formée d'octaèdres ZrO_6 connectés entre eux par un ion trivalent et les lacunes sont distribuées de manière homogène entre les ions A^{3+} , B^{4+} et O^{2-} . La structure pyrochlore est décrite par deux paramètres structuraux indépendants : le paramètre de maille a , et le paramètre atomique x qui fixe la position des ions oxygène localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. Les cations s'empilent selon un système cubique à faces centrées dans lequel les atomes A occupent les sites $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les ions Zr^{4+} occupent les sommets de la maille. Il existe deux sites pour les oxygènes : les sites O1 localisés en $(3/8, 3/8, 3/8)$, et O2 localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. En plus de cela, un site interstitiel est positionné en $(1/8, 1/8, 1/8)$. Les sites O2 adoptent des positions d'équilibre si le paramètre x a une valeur comprise entre 0,3125 Å et 0,375 Å, ce qui modifie localement la coordinence des atomes A et B. Dans une structure pyrochlore parfaite, c'est-à-dire quand x vaut 0,3125 Å, les atomes A et B sont en coordination 8. Enfin Subramanian et al. [19] reportent que la structure pyrochlore est stable lorsque le rapport entre les rayons des ions A et B est compris entre 1,46 Å et 1,78 Å.

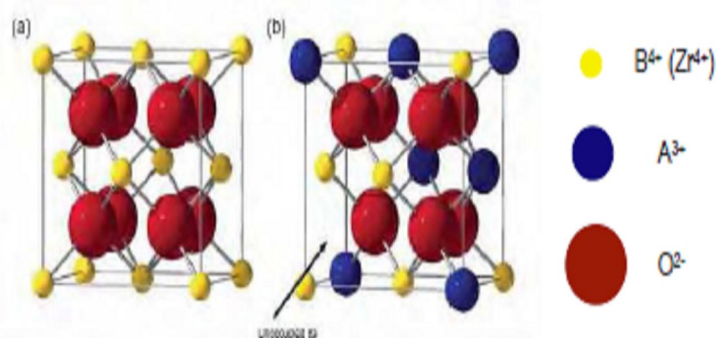


Figure. 5 : (a) Structure cristalline de la phase cubique de la zircone avec la maille fluorine. (b) Structure cristalline de la phase pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ de type cubique. (1/8 de maille).

I.4. Synthèse des zircons stabilisés

Il existe maintenant de nombreuses voies de synthèse qui permettent d'obtenir des zircons stabilisés. Ces méthodes d'obtention conduisent généralement à des poudres de granulométrie contrôlée. Les voies de synthèse passent généralement par un milieu

liquide, mais certaines méthodes font appel à des réactions entre solides. Nous présenterons quelques-unes de ces méthodes dans ce qui suit.

I.4.1. Procédés sol-gel

Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel [20-24] qui sont la déstabilisation d'une solution colloïdale ou la polymérisation d'espèces moléculaires. Dans le cas de la synthèse des zircons stabilisés par procédé sol-gel, c'est essentiellement la seconde voie qui est mise en œuvre. Elle consiste à préparer une solution, nommée « sol », qui contient en général un alkoxide de zirconium de type $Zr(O-R)_4$, où R est un groupement alkyl. Le cation servant à doper la zircone est également introduit dans le sol sous forme de sel soluble (essentiellement sous forme de nitrates). Les proportions de cations dopants et d'ions zirconyles ZrO^{2+} sont celles que l'on retrouvera dans la zircone dopée. Notons que l'utilisation des alkoxides de zirconium $Zr(O-R)_4$, comme précurseurs, permet également d'élaborer des zircons non dopés dont les tailles des grains peuvent être nanométriques, ce qui permet d'obtenir à température ambiante des zircons quadratiques [24-25]. À partir de ce « sol », il y a formation du gel grâce à des réactions d'hydrolyse et de polymérisation. À ce stade, il est important de contrôler la cinétique de ces réactions afin que le gel ne se forme pas trop rapidement. En effet, une gélification trop rapide conduirait à un gel inhomogène. Dans certains cas, il est donc nécessaire d'ajouter des modificateurs qui vont permettre de contrôler la cinétique des réactions. Parmi les plus utilisés, on peut citer l'acide acétique ou l'acétyl acétone. Le contrôle cinétique est également réalisé en contrôlant la température. En effet, une activation thermique variant entre 50°C-80°C est souvent utilisée.

Après la gélification, le gel est séché pour obtenir un xérogel. Cette étape est effectuée pour des températures comprises entre 80 et 200°C environ. La durée du séchage est généralement de quelques heures, voire de quelques dizaines d'heures. Ces temps de séchage dépendent fortement de la nature du gel formé. Le xérogel est finalement pyrolysé à haute température (entre 500 et 1 250°C) pendant quelques heures afin d'obtenir la poudre de zircone dopée. Les tailles des cristallites de cette poudre peuvent

être contrôlées à travers les différents paramètres de la synthèse. Ces tailles vont de quelques nanomètres à quelques micromètres.

I.4.2. Réaction solide/solide

Il est possible de préparer des zircons stabilisés par mécanosynthèse [26]. Cette technique consiste à disposer un mélange de poudres de zircon et d'oxyde du cation stabilisant (Y_2O_3 , ou $CaO...$) dans un broyeur planétaire à bille. Ce type de dispositif permet d'obtenir de très hautes énergies mécaniques transférées au mélange de poudres, ce qui entraîne la formation de la zircon stabilisée après une éventuelle étape de pyrolyse.

I.4.3. Synthèses hydrothermiques

Les synthèses hydrothermiques [27-30] se caractérisent par la formation directe des poudres de zircons stabilisés à partir des solutions sans qu'il y ait nécessité de procéder à une pyrolyse finale. Il existe plusieurs types de synthèses hydrothermiques parmi lesquelles on peut citer la synthèse hydrothermique homogène. Comme dans le cas des procédés sol-gel, les précurseurs sont ZrO^{2+} et le cation métallique dopant (Y^{3+} par exemple) en solution. L'ajout d'un agent chimique (hydroxyde d'ammonium, par exemple) permet la formation d'un gel qui subit ensuite le traitement hydrothermique à une température inférieure à $200^\circ C$, et éventuellement sous pression. La poudre cristallisée est ensuite récupérée, lavée et séchée à une température inférieure à $100^\circ C$. L'avantage de cette voie d'obtention des zircons dopées est de ne pas pyrolyser le produit, évitant ainsi l'agglomération des particules.

I.5. Propriétés physiques de la zircon

I.5.1. Conductivité thermique

La zircon possède un certain nombre de propriétés intéressantes. C'est un matériau qui possède une très faible conductivité thermique par rapport à la plupart des oxydes. Cette propriété est mise à profit dans le cas des barrières thermiques qui

protègent les surfaces métalliques des composants de turbomoteurs contre les gaz à haute température ; la zircone permet d'isoler thermiquement ces surfaces métalliques. Des études récentes montrent que les zircons cubiques sont généralement les meilleurs isolants thermiques, et que l'utilisation d'ions hétérovalents de tailles importantes comme, par exemple, La^{3+} permet d'abaisser au maximum la conductivité thermique [31].

En ce qui concerne la dilatation thermique, la zircone monoclinique pure présente un coefficient de dilatation linéaire d'environ $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [32-34]. Mais dès lors, que la zircone est stabilisée, ce coefficient de dilatation thermique augmente ; il est d'environ $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des zircons partiellement stabilisés [35], et peut atteindre $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour des zircons totalement stabilisés.

I.5.2. Conductivité ionique

Une autre propriété intéressante de la zircone stabilisée est sa forte conductivité ionique qui est d'autant plus élevée que la zircone est en phase cubique. Ceci s'explique par une quantité importante de lacunes d'oxygène. Cette contribution « ionique » permet d'augmenter la conductivité électrique globale pour les zircons stabilisés. Cette forte conductivité ionique des zircons cubiques s'illustre notamment par un changement de coloration de la zircone lorsqu'elle est soumise à un champ électrique à haute température, sous atmosphère neutre. Ceci conduit à une augmentation de la concentration en lacunes anioniques et en conséquence, à un changement de coloration puisque la zircone est blanche au départ, devient noire [36].

Chapitre II

Réactifs et techniques expérimentales

Ce chapitre présente dans un premier temps brièvement chacune des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de recherche, pour l'élaboration des matériaux et leurs caractérisations.

Puis, dans un second temps, les réactifs utilisés pour synthétiser les différentes compositions sont décrites et caractérisées.

II.1 Matériels utilisés

II.1.1. Broyage par vibration

Les broyeurs à vibrations verticales (Spex 8000) de capacité plus faible que 10 cm³ présentent l'avantage d'être relativement simple et limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Pouvant contenir environ 10-20 grammes de poudre, ce broyeur est couramment utilisé au laboratoire pour produire des alliages, poudres nanostructures, Le Spex 8000 possède une seule jarre qui contient des billes. Son principe est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales. Le Caër et al. [37] ont permis de modifier des modèles existants ou de créer des modèles de grande capacité permettant de mieux contrôler les paramètres comme la fréquence de chocs. Pour ces derniers, les performances du broyeur vibratoire vertical sont les suivantes : fréquence = 17 Hz, 30 mm d'amplitude, vitesse d'impact = 3.5 m/s, quantité de poudre maximale : 250g.

Les proportions poudre/billes utilisées dans notre travail sont : 0.80g de poudre et 2 billes dont le diamètre est de 5mm et 7mm. L'ensemble est disposé dans une jarre en agate. Le broyage est effectué avec une vitesse de 800 tours par minute pendant différentes heures.

II.1.2 Mise en forme des pastilles

La poudre ainsi obtenue est mise sous la forme d'une pastille de diamètre 13mm et de (1.50-2) mm d'épaisseur par pressage uniaxial, alimenté par un compresseur qui permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à 300 MPa.

L'application d'une pression unie axiale sur l'échantillon provoque la mise en compression de la matière sur les joints de grains perpendiculaire à l'axe de la force appliquée. Les pastilles ont été pressées dans un moule en acier.

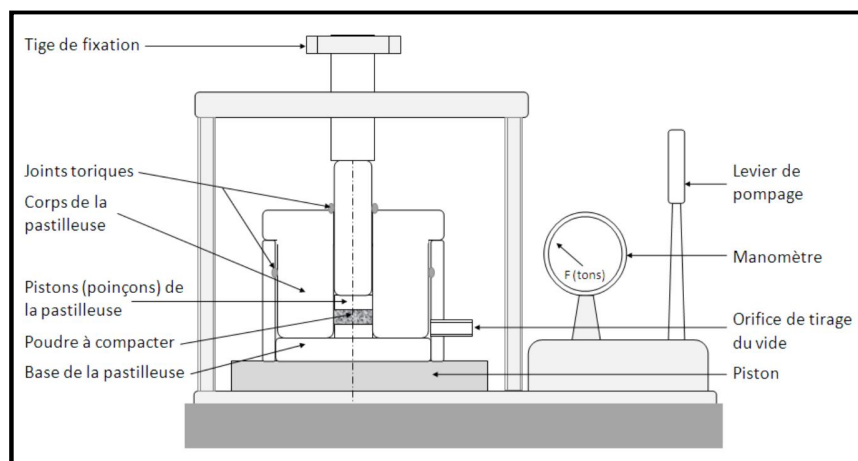


Figure .6 : Schéma du dispositif de compression unie axiale

II.1.3 Frittage sous air

Le frittage est la consolidation et la densification par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ces constituants.

Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains, ce qui modifie les propriétés mécaniques et physiques.

II.2 Technique de caractérisation

II.2.1 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

II.2.1.1 Principe

La diffraction de rayons X nous permet d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon

ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl) (Figure.7). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée

$$2d(hkl) \sin\theta = n\lambda$$

Avec : $d(hkl)$, distance interréticulaire

- n , ordre de la diffraction,
- λ , longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- θ , angle d'incidence des rayons X.

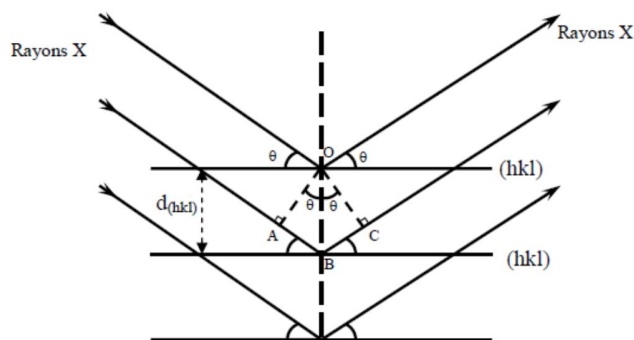


Figure 7. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.

Connaissant la longueur d'onde du faisceau de rayons X, et à partir de la mesure de l'angle θ , nous pouvons déterminer les distances interréticulaires $d(hkl)$ caractéristiques du matériau. Puis, nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon, en comparant avec des bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials).

Dans ce travail, on a effectué des analyses des différents échantillons qui se présentent sous forme de poudres ou bien des pastilles sur un diffractomètre de type Brucker D8, doté d'un tube à rayon X avec une anticathode en cuivre CuK α sur une tension de 40kV et une intensité du filament de 40mA.

II.2.1.2. Calcul de la taille apparente des cristallites

La taille apparente moyenne des cristallites dans les poudres de zircone yttrée a pu être estimée en appliquant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Avec :

D (nm) : Taille apparente des cristallites.

λ (nm): Longueur d'onde de la radiation.

β (rad) : Angle de diffraction correspondant au plan considère.

θ (rad) : Largeur intrinsèque $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$, déterminée avec β_m (rad) la largeur à mi-hauteur du pic principal de la phase analysée et β_s (rad) l'élargissement instrumental, c'est-à-dire la largeur instrumentale du pic de l'étalon interne.

K : Constante de Scherrer, considérée égale à 0,9.

II.2.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage nous permet d'observer essentiellement la morphologie des grains (poudre ou massif) mais aussi des contrastes de phase ainsi que l'estimation de la composition de la surface.

Les observations présentées dans notre travail ont été réalisées sur un microscope électronique environnemental de type ESEM Philips XL30 à filament de tungstène. Les échantillons sont placés dans la chambre d'analyse. Cette dernière est portée sous vide secondaire (10^{-6} mbar). Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 20 KV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde

électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétro diffusés et de photons X.

Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface.

➤ **Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique.

Les images présentent une bonne résolution avec une grande profondeur de champ et permettent de bien appréhender la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000).

➤ **Microanalyse X**

L'EDS-X permet d'enregistrer le rayonnement X produit lorsqu'une surface est bombardée par les électrons. La détection des rayonnements diffusés permet d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est distingué par une couleur.

➤ **Les électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important. En effet, les éléments chimiques les plus lourds rétrodiffusent d'avantage et apparaissent plus clairs.

II.2.3. Mesure de la densité apparente

Après avoir mesuré la masse du fritté, le diamètre et l'épaisseur, un calcul simple permet d'estimer la densité expérimentale du matériau d'après la relation

$$\rho_{\text{exp}} = m_{\text{exp}} / V_{\text{app}}$$

La connaissance de la densité apparente nous permet de calculer le taux de densification du matériau.

Dans le cas d'un mélange de poudres, la densité théorique d'un échantillon alliage est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{th} = 100 / [X/\rho_{thA} + Y/\rho_{thB} + Z/\rho_{thC}]$$

où X, Y et Z représentent les pourcentages massiques des éléments A, B et C et ρ_{thA} , ρ_{thB} et ρ_{thC} leurs densités théoriques respectives. Dans le cas où ce mélange est fritté (apparition de nouvelles phases), la densité prise en considération est la densité apparente

II.2.4. Détermination de la porosité des frittés

Pour déterminer la porosité d'un matériau, on pèse au préalable la pastille frittée, on la place dans un petit bécher, l'ensemble est placé dans un bain de dessiccateur, on effectue un vide pendant 15 minutes au moins, cette étape permet l'évacuation de l'air dans les pores. Une fois que le dégazage est réalisé on reconnecte le dessiccateur à la pompe à vide, on y introduit progressivement le liquide d'imbibition qui est l'eau de façon qu'il soit recouvert de 20 mm d'eau. On maintient cette pression réduite pendant 15 minutes puis on déconnecte la pompe et on ouvre le dessiccateur. On doit s'assurer que le liquide a bien pénétré dans tous les pores.

Le calcul de la porosité ouverte s'est fait selon l'expression : $p_0 = 100 \cdot \frac{m_i - m_s}{V_{app}}$

Où m_i représente la masse imbibée dans de l'eau, m_s la masse du matériau séché et V_{app} le volume apparent.

II.2.5. Dilatométrie

Le dilatomètre NETZHE DIL 402C mesure la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température maximale 1550°C avec une sensibilité en déplacement de l'ordre du centième de micron.

Ce dispositif est très utile pour suivre les retraits au frittage en fonction du temps et de la température, et permet d'accéder aux coefficients de dilatation thermique α des matériaux frittés selon l'expression mathématique ci-dessous :

$$\Delta L/L_0 = \alpha T \text{ ou } \Delta L = L_0 \alpha T$$

Le dilatomètre est piloté par ordinateur contenant les logiciels de commande et de traitement des résultats (Dil 402C et Netzshe Analysis) et permettant d'obtenir la courbe de l'évolution de la dilatation en fonction de la température ainsi que la dérivée de la dilatation par rapport à la température.

II.3 Réactifs

II.3.1. L'oxyde de zirconium ZrO_2

L'oxyde de zirconium ZrO_2 , fourni par Aldrich, de pureté 99.99%. Sa masse molaire est de 123.224g /mole et sa densité est de 5.89g/cm³.

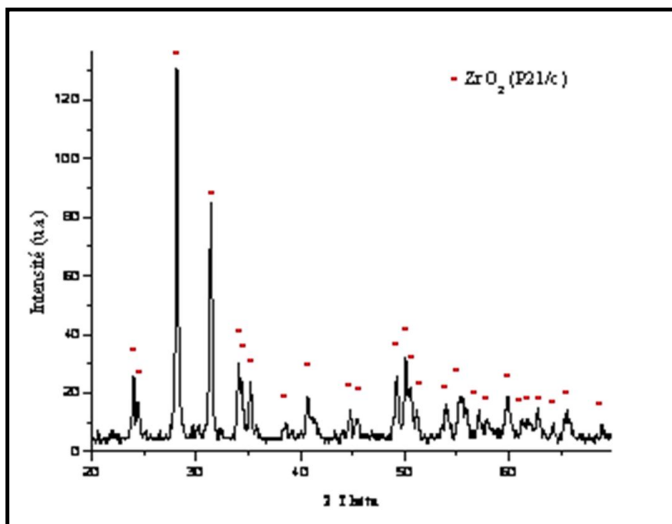


Figure .8 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de zirconium

Le diffractogramme de la poudre présenté sur la figure.8, révèle la présence très majoritaire de l'oxyde de zirconium de structure monoclinique P21/c (Fiche JCPDS, annexe).

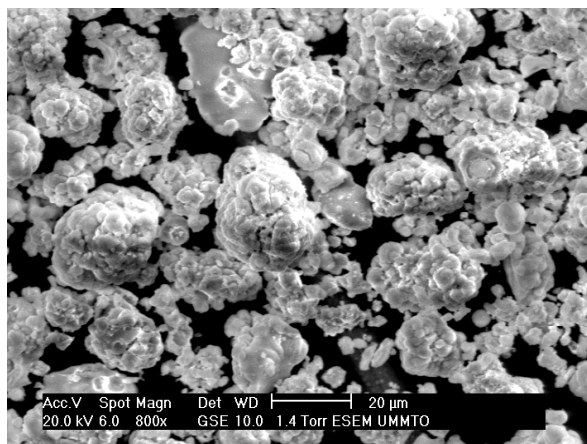


Figure.9 : Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de zirconium

La morphologie de la poudre de l'oxyde de Zirconium vue par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires, figure.9, est en forme d'agglomérats sphériques de grains à différentes tailles.

Des analyses dilatométriques ont été effectuées sur la pastille de la zircone jusqu'à la température de 1400°C avec une vitesse de chauffe à 7°/min. la courbe présentée sur la figure.10 .on constate que de

- Ambiante-700°C : Les grains de Zircone sont stables et ne présentent aucune dilatation sous l'effet thermique.
- 700°C-800°C : Le retrait débute vers 700°C. Ce domaine peut être attribué au réarrangement des particules de la Zircone.
- 800°C-900°C : La température de 800°C, on observe un retrait brusque presque vertical, il révèle apparemment à un frittage qui s'étale jusqu'à 900°C.
- 900°C-1050°C : Changement de la vitesse de retrait qui devient presque horizontale.

- Enfin de 1050°C-1400°C : On observe une reprise de la vitesse de densification du matériau. Ceci est du probablement à la densification de la phase de la Zircone (ZrO_2) qui se déroule en phase solide (frittage en phase solide).
- Au refroidissement le coefficient de dilatation $\alpha = -7,393 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ qui s'approche de celui donné par la littérature $\alpha = -7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [32] [33] [34] qui caractérise la phase monoclinique de la Zircone.

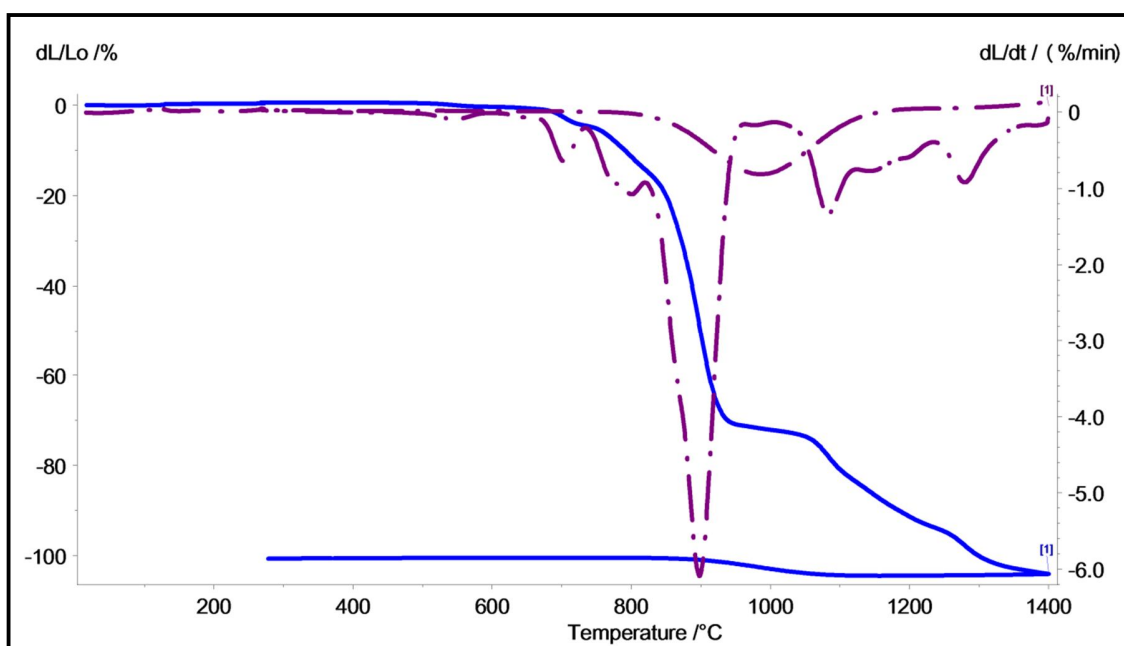


Figure .10 : Courbe dilatométrique sous air de la zircone ZrO_2 . Vitesse de montée est de 7°C par minute et la température finale est de 1400°C

II.3.2 L'oxyde de lanthane La_2O_3

L'oxyde de lanthane fourni par Merck de pureté 99.99%. Est un composé très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de $325,81 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa densité est de 6,51.

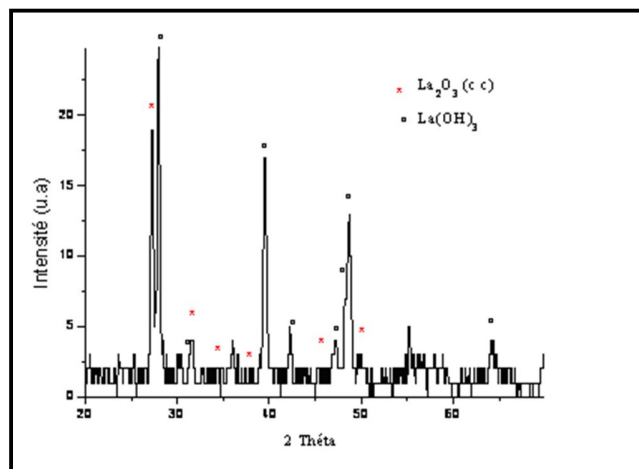


Figure.11 : diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de lanthane

Le diffractogramme de la poudre présenté sur la figure 10 montre la présence d'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ comme composé majoritaire ainsi que quelques traces de l'oxyde La_2O_3 . Ce qui est traduit par la sensibilité de l'oxyde de lanthane à l'eau. (Fiche JCPDS, annexe).

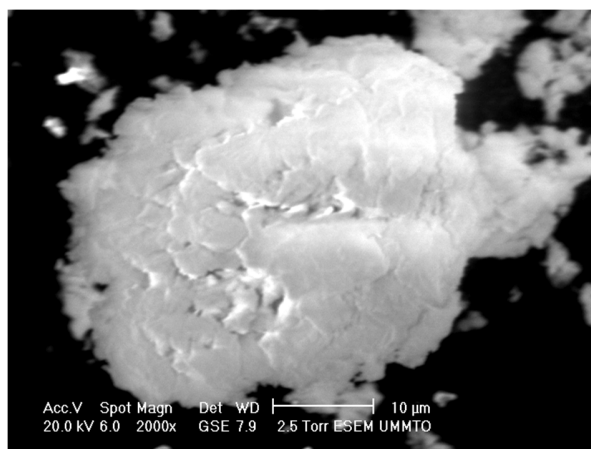


Figure .12 : Micrographie MEB de la poudre de l'oxyde de Lanthane

La morphologie de la poudre vue par microscope électronique à balayage (figure.12) de la poudre de l'oxyde de Lanthane révèle qu'elle est en forme d'agglomérat de grains de tailles différentes.

La courbe de retrait anisotherme de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3) de l'ambiante jusqu'à 1400°C est illustrée sur la figure.13.

- Ambiante-250°C : Les grains de lanthane ne présentent aucune dilatation sous l'effet thermique.
- 250°C-350°C : le début de retrait débute vers T=250°C qui ralentit vers T=350°C. mais il semblerait que le retrait globale débute de T=250°C et qui s'achève vers 1400°C avec une vitesse disons presque monotone et qui est attribué à un frittage surement en phase solide.

Les différents changements de pente que l'on constate sur la courbe de densification du l'oxyde de Lanthane du début à la fin sembleraient beaucoup plus à un problème électronique du dilatomètre.

- Au refroidissement de 1400°C jusqu'à l'ambiante le coefficient de dilatation calculé est de $\alpha = 5.41 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

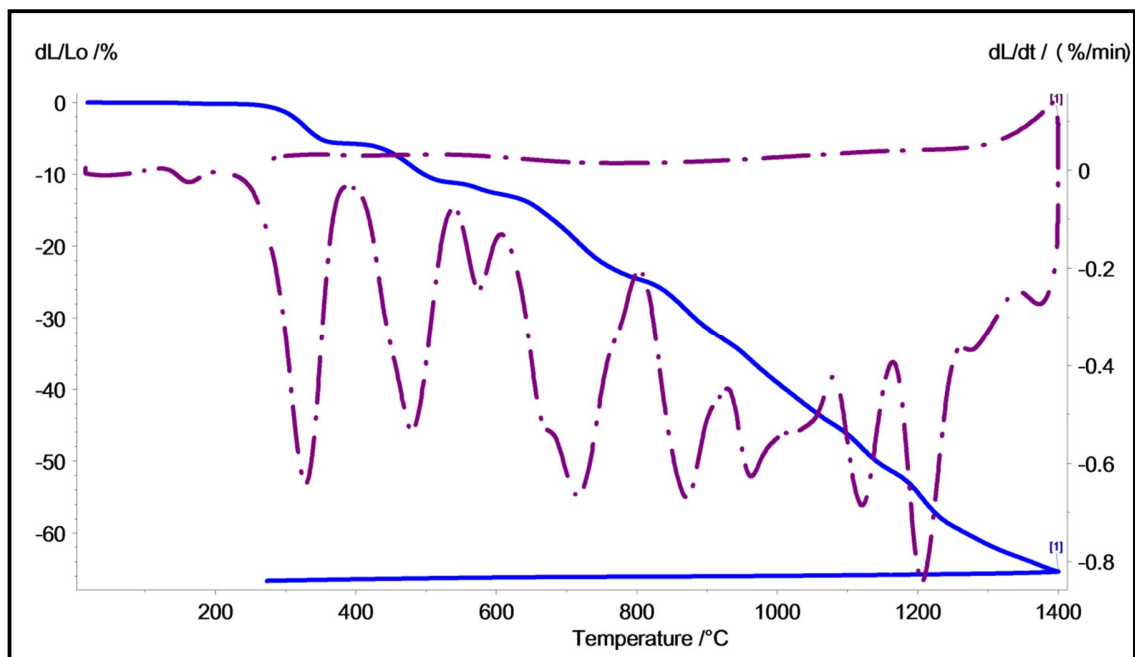


Figure .13 : Courbe dilatométrique sous air de l'oxyde de Lanthane La_2O_3 . Vitesse de montée est de 7°C par minute et la température finale est de 1400°C

II.3.3. Oxyde d'Indium In_2O_3

L'oxyde d'Indium massif (solide cristallin) de couleur jaune, fourni par Aldrich de pureté 99.99%. Son point de fusion est de 1913°C. Sa densité est de 7.12 g/cm^3 . Sa masse molaire est de $277,64 \text{ g.mole}^{-1}$.

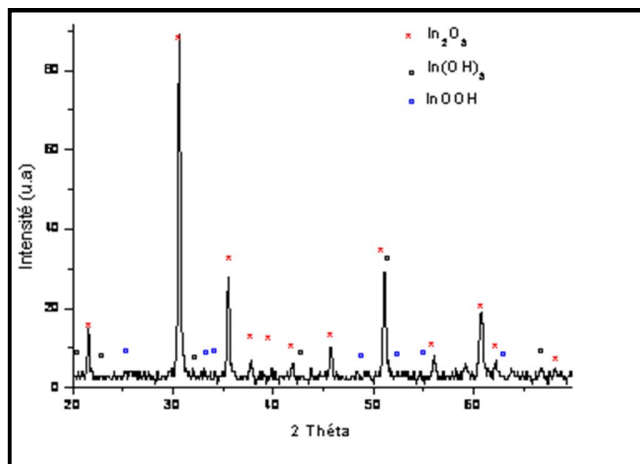


Figure .14 : Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde d'Indium

Les analyses par diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde d'Indium nous révèlent la présence majoritaire de l'oxyde Indium In_2O_3 , accompagné de quelques traces de l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$ et InOOH .

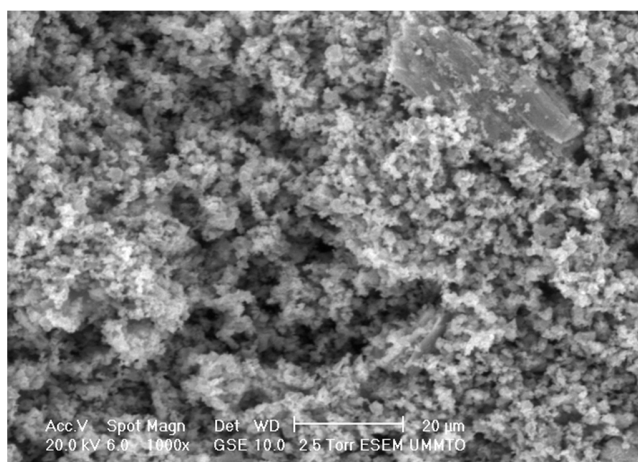


Figure .15: Micrographie MEB de la poudre d'oxyde d'Indium

La morphologie de la poudre observée au Microscopie Électronique à Balayage (figure. 15) montre une structure spongieuse.

Chapitre III

**Synthèse et frittage d'un matériau
avec 63% de ZrO_2 , 37-X% La_2O_3 ,
X% In_2O_3 .**

III.1. Procédé d'élaboration :

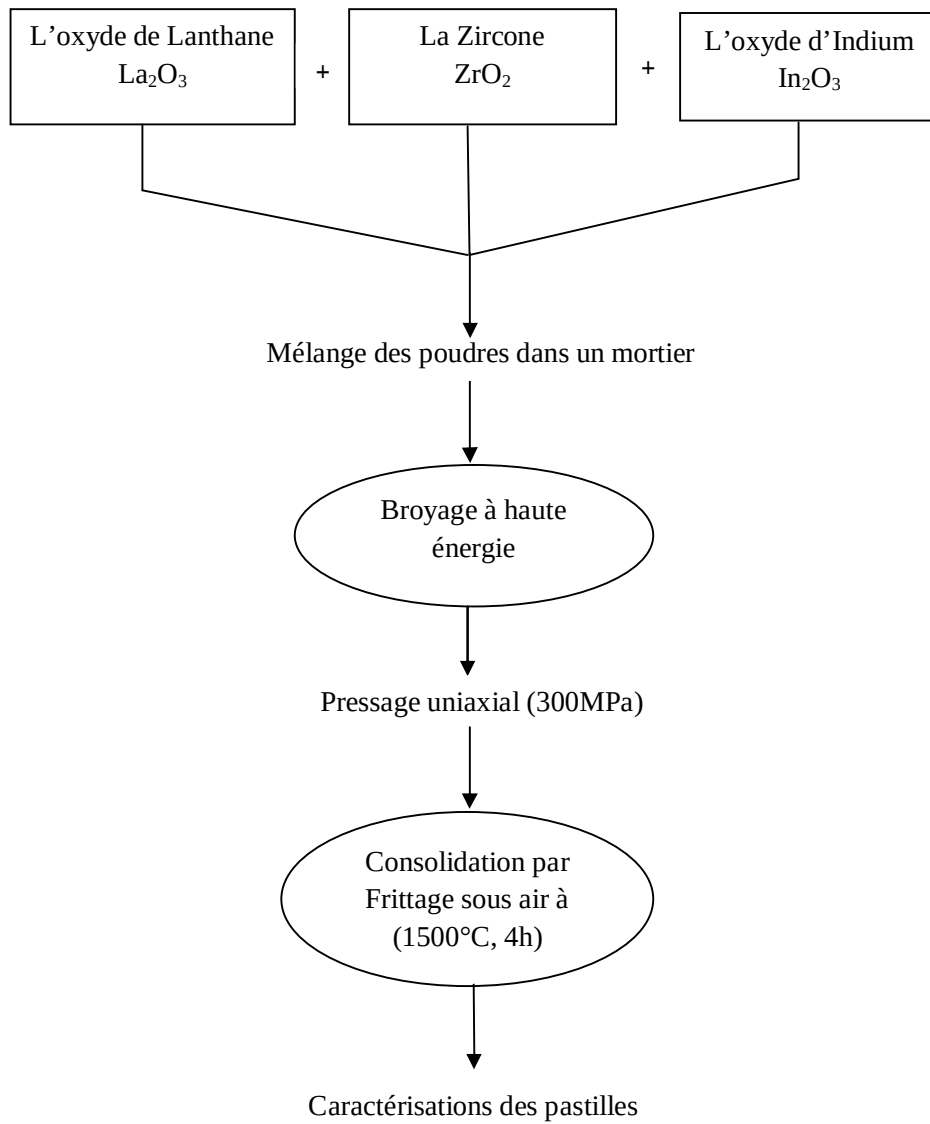


Figure. 16 : Principales étapes du mode de synthèse par réaction à l'état solide.

La première étape intervenant au cours du procédé d'élaboration est la préparation des mélanges de poudres d'oxydes dans des proportions correspondant aux compositions des matériaux souhaités. La pesée de ces poudres a été effectuée à l'aide d'une balance dont la précision est de 10^{-3}g . Le mélange de poudre est homogénéisé dans un mortier en agate suivi d'un broyage à haute énergie à des différents temps. Ensuite, les mélanges de poudres ont été pressés, afin d'obtenir des pastilles cylindriques crues de diamètre 13mm. Le pressage uniaxial a été effectué sous une pression de 300MPa. Ceux-ci ont été frittés sous air avec une vitesse de chauffe de $8.66^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à une température 1500°C , maintenue pendant 4 heures. Le refroidissement a été également effectué à $8.66^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.2. Synthèse et frittage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 37% La_2O_3

Les précurseurs sont mélangés dans un mortier en agate puis broyés dans un broyeur à vibration à différents temps (5h, 10h) afin d'homogénéiser la poudre et augmenter sa surface spécifique. Ceux-ci sont pressés uniaxialement à pression 300MPa ensuite frittés à température 1500°C avec un maintien de 4 heures.

III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

III.2.1.1. Détermination de la densité apparente

Échantillons	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		Masse (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Zr La B.5h	13	10,61	1,59	1,32	0,714	0,625	3,3385	5,3583
Zr La B.10h	13	10,75	1,315	1,12	0,5705	0,495	3,2702	4,8720

Tableau.1 : densités des pastilles obtenues avant et après le frittage à 1500°C pendant 4h

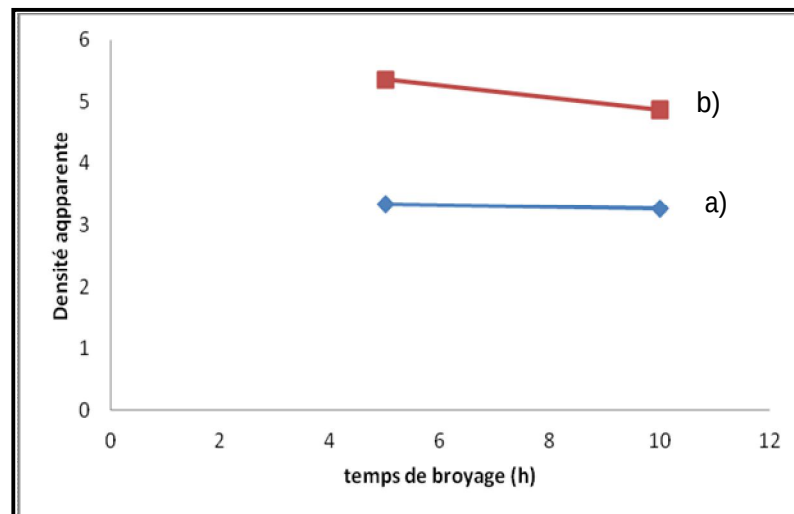


Figure .17 : Évolution de la densité apparente en fonction du temps de broyage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 37% La_2O_3 -a) avant frittage-b) après frittage
La densité apparente augmente avec le traitement thermique. Le taux de densification est de 82,11%.

III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

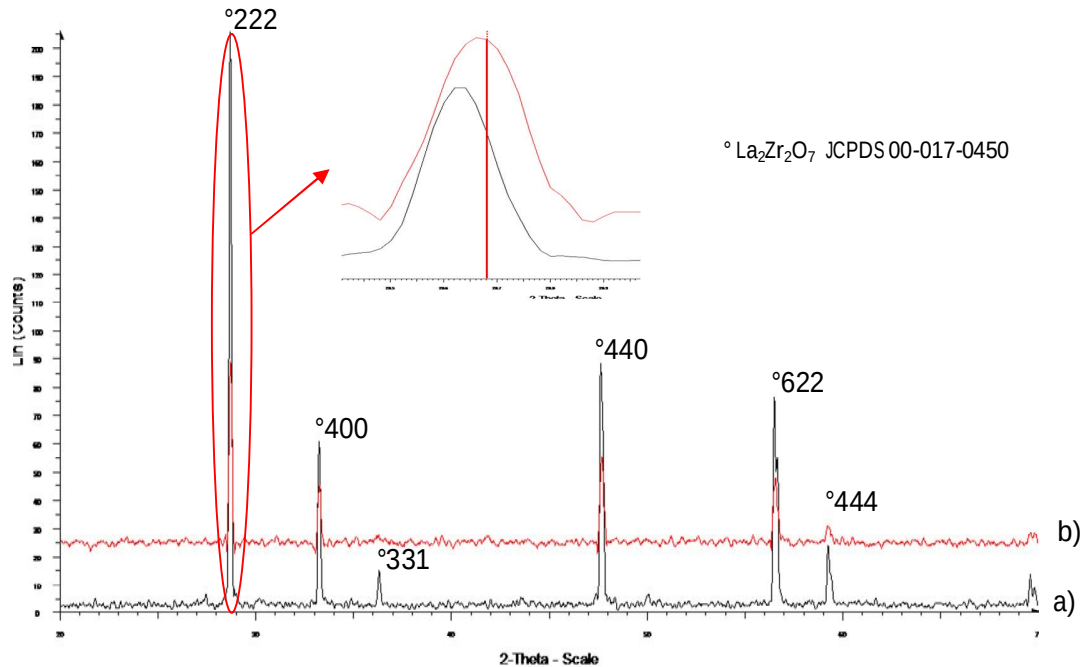


Figure .18 : Les diffractions des rayons X des échantillons de 63% de ZrO_2 , 37% La_2O_3 , a) broyé 5h, b) broyé 10h

Les pastilles broyées 5 heures ont une bonne densification. En effet, une vérification par diffraction des rayons X (Figure.18) de la nature des phases sur chacune des pastilles montre que le spectre de diffraction de la pastille broyée 5 heures est parfaitement comparable à celui de la pastille broyée 10 heures, ce qui explique qu'il y a formation totale d'une seule phase qui présente une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a=10.793 \text{ \AA}$ qui est $La_2Zr_2O_7$ qui correspond au diagramme de phase. Trombe *et al.* [38] ont observé la formation de $La_2Zr_2O_7$ quand la fraction massique de La_2O_3 est entre 15%-30% mole. Cependant, l'intensité des pics pour la pastille broyée 5 heures est plus grande que celle broyée 10 heures.

III.2.3. Calcul de la taille des cristallites

Les tailles des cristallites ont été calculées à l'aide la loi de Scherrer. Les valeurs obtenues sont consignées au tableau (2) et représentées par la figure.19. On note que les tailles augmentent avec augmentation du temps de broyage.

Temps de broyage (h)	Taille des cristallites (nm)
5h	12,157
10h	12,631

Tableau .2 : Variation de la taille cristalline d'un système 63% de ZrO_2 , 37% La_2O_3

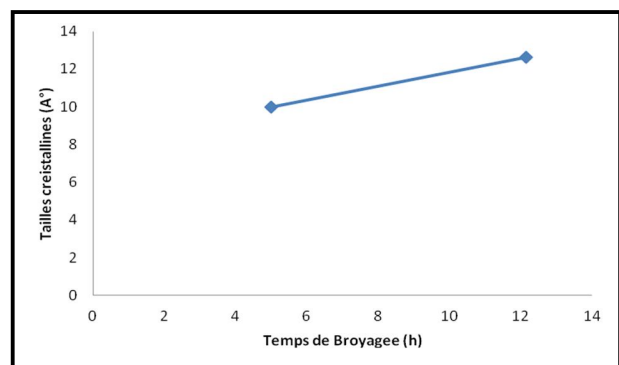


Figure .19: Évolution de taille des cristallites en fonction du temps de broyage

Chandra Bose *et al.* [39] observent qu'une augmentation de la concentration en dopant favorise le grossissement des grains. Dans le cas de la phase pyrochlore, la teneur en dopant ne semble pas faire varier la taille des cristallites. Notons que les corrélations entre taille des cristallites et teneur en dopant ne sont pas toujours très faciles à établir comme en atteste les résultats obtenus par certains auteurs. En effet, pour Thangadurai *et*

al. [40, 41] les cristallites des poudres calcinées à 900°C après coprecipitation, pour des teneurs en dopant entre 3% et 30% molaire La_2O_3 ont une taille moyenne apparente comprise entre 10 et 13 nm (pour la phase quadratique). Aussi, par combustion puis calcination à 900°C, Tong et al. [42] trouvent des tailles de cristallites similaires égales à 10,9 nm pour la phase pyrochlore, et pour Zhang et al. [43] ces cristallites sont égales 28,6 nm pour des poudres issues de la voie sol-gel puis calcinées à 600°C. Néanmoins, les valeurs expérimentales obtenues semblent en bon accord avec ces ordres de grandeur.

III.2.4. Analyse au Microscopie Électronique à Balayage

La figure.20, présente les micrographies d'une surface de coupe des pastilles de 63%- ZrO_2 -37% La_2O_3 , a) broyé 5 heures, b) broyé 10 heures et frittées à 1500°C pendant 4 heures observées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage en mode électrons secondaires.

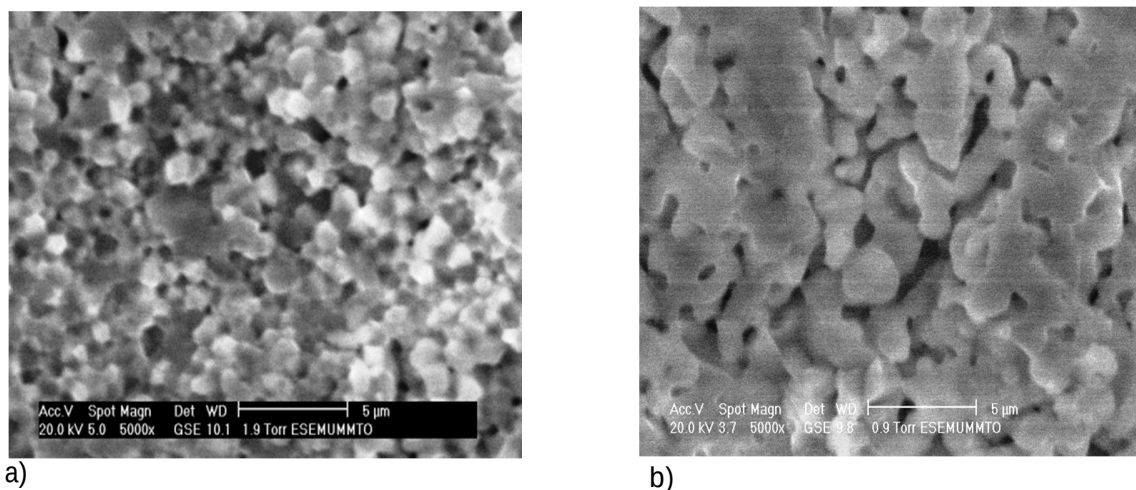


Figure .20 : Micrographies MEB des pastilles de 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 broyées a) 5h, b) 10h et frittées à 1500°C pendant 4h

Les micrographies observées apparaissent avec un aspect très poreux accompagné des grains soudés entre eux semblables à une géométrie d'un cube.

III.2.4.1. Mesure de la porosité

Temps de broyage (h)	Porosité %
5h	2,017
10h	1,995

Tableau .3 : Variation de la porosité d'un système 63% de ZrO_2 -37% La_2O_3

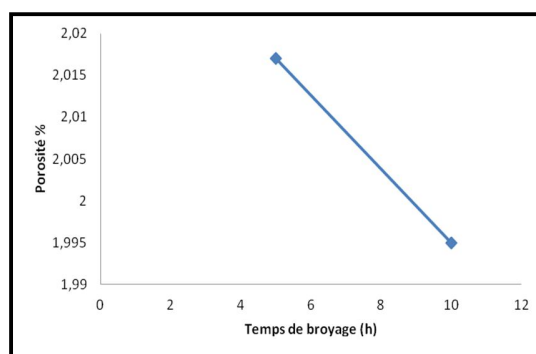


Figure .21 : Évolution de la porosité en fonction du temps de broyage

III.2.5. Analyse dilatométrique

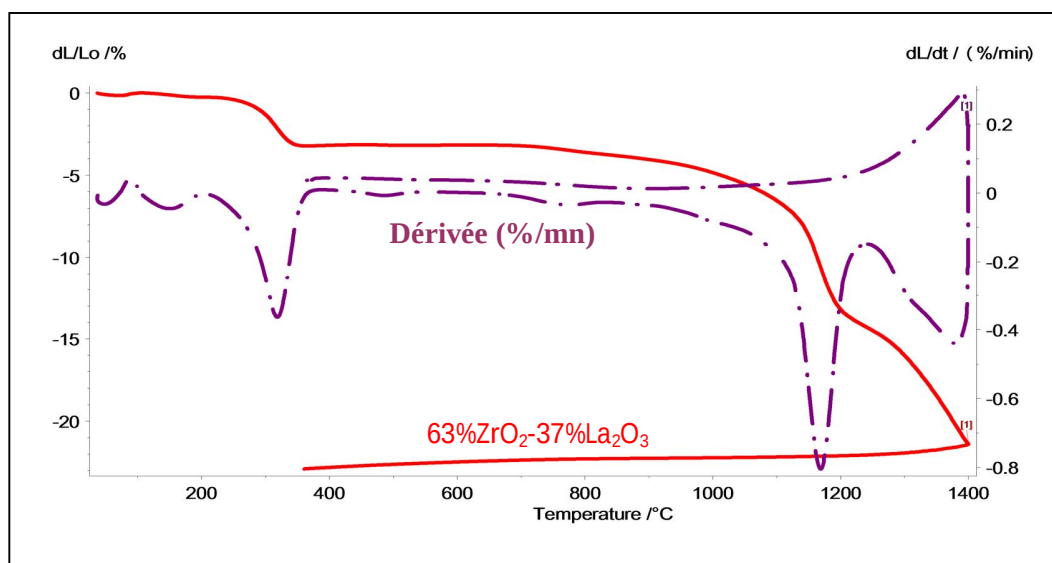


Figure .22 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 broyé 5h traité à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de 7°C/min.

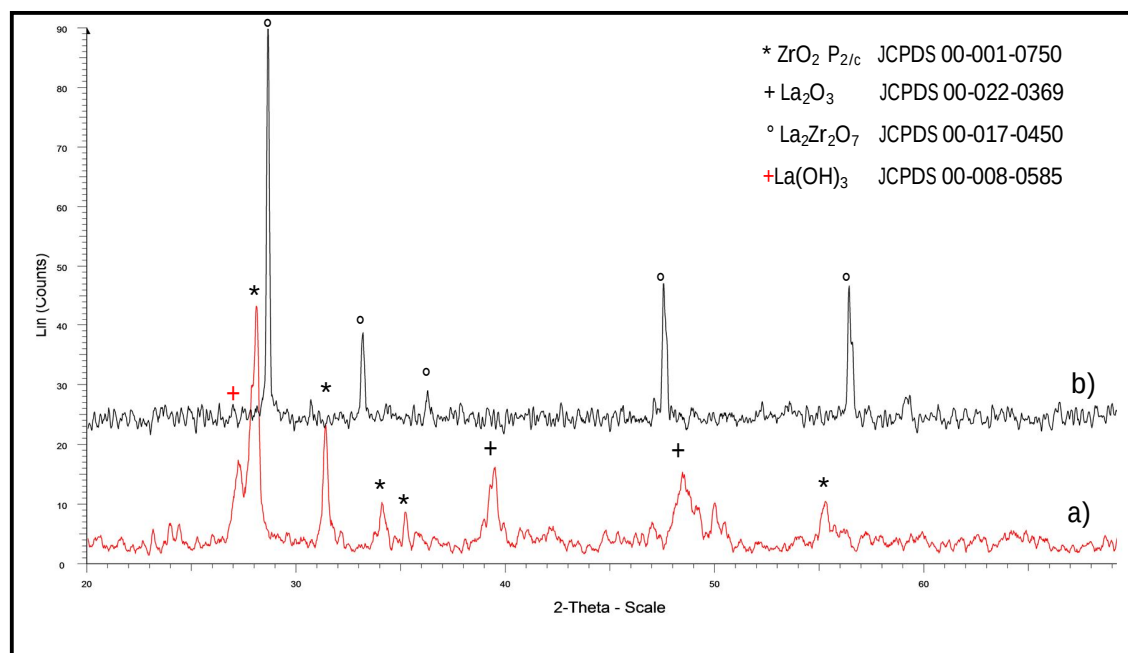


Figure.23 : Diffractogramme des échantillons 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 broyé 5h, a) traitement au dilatomètre à 1400°C, b) traitement au four à 1500°C.

La courbe dilatométrique de l'échantillon 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 broyé 5 heures et traité à température de 1400°C et sa dérivée sont répertoriées sur la figure.22. Cette dernière permet de suivre la vitesse de densification (retrait de matériau) en fonction de la température.

- Le retrait débute à $T=250^\circ\text{C}$ et s'étale jusqu'à $T=350^\circ\text{C}$. Ce domaine de retrait est attribué à celui de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3) pur (voir la figure.13).cela est justifié par le diffractogramme représenté sur la figure.23.
- 350°C - 1000°C : On remarque un ralentissement de la vitesse de retrait. Dans ce domaine on assiste probablement à une compétition entre les grains de La_2O_3 et ZrO_2 .
- 1000°C - 1150°C : Ce domaine de la température est affecté au mécanisme de réarrangement du binaire à savoir la formation des ponts entre les grains.
- 1150°C - 1200°C : Changement brusque de la vitesse de retrait probablement un mécanisme de frittage ou à la fermeture de la porosité ouverte.
- 1200°C - 1300°C : Ralentissement de la courbe de densification qui n'est rien d'autre que la fermeture de la porosité fermée.
- 1400°C - 300°C : le refroidissement est de l'ordre 24%.

D'après la figure.23, on remarque que le traitement dilatométrique n'est pas suffisant pour former la phase pyrochlor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par rapport au four à 1500°C .

III.3. Synthèse d'un matériau avec 63 % de ZrO_2 , 36 % La_2O_3 , 1 % In_2O_3

Les précurseurs sont mélangés dans un mortier en agate puis broyés dans un broyeur à vibration à différents temps (1h, 3h, 5h, 10h, 20h), afin d'homogénéiser la poudre. Ceux-ci sont pressés uni axialement à pression 300MPa ensuite frittées à température 1500°C avec un maintient de 4 heures.

III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques des pastilles obtenues

III.3.1.1. Détermination de la densité apparente

Les dimensions des pastilles obtenues avant et après frittage à 1500°C avec 4 heures de maintient et leurs densités apparentes calculées sont données dans le tableau suivant :

Échantillons	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		Masse (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
ZrLa1%In B.1h	13	10,75	1,39	1,195	0,631	0,557	3,429	5,138
ZrLa1%In B.3h	13	10,58	1,31	1,125	0,615	0,524	3,538	5,307
ZrLa1%In B.5h	13	10,25	1,45	1,275	0,649	0,5701	3,37	5,44
ZrLa1%In B.10h	13	10,10	1,43	1,24	0,643	0,562	3,395	5,659
ZrLa1%In B.20h	13	10,05	1,435	1,20	0,650	0,566	3,413	5,95

Tableau. 4 : densités de pastilles obtenues avant et après frittage à 1500°C pendant 4h

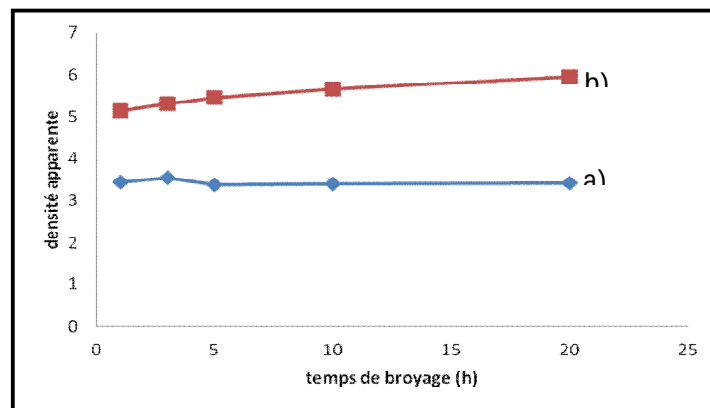


Figure .24 : Évolution de la densité apparente en fonction le temps de broyage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 –a) avant le frittage-b) après frittage

La densité apparente augmente avec augmentation du temps de broyage, et on a une bonne densification pour celle qui est broyée 20h. Le taux de densification moyen après le frittage de ce matériau est de 87,786%.

III.3.2. Analyse par Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisés sur des pastilles avant et après frittage à 1500°C avec un maintien de 4 heures en utilisant la raie $\text{K}\alpha_1$ du Cuivre.

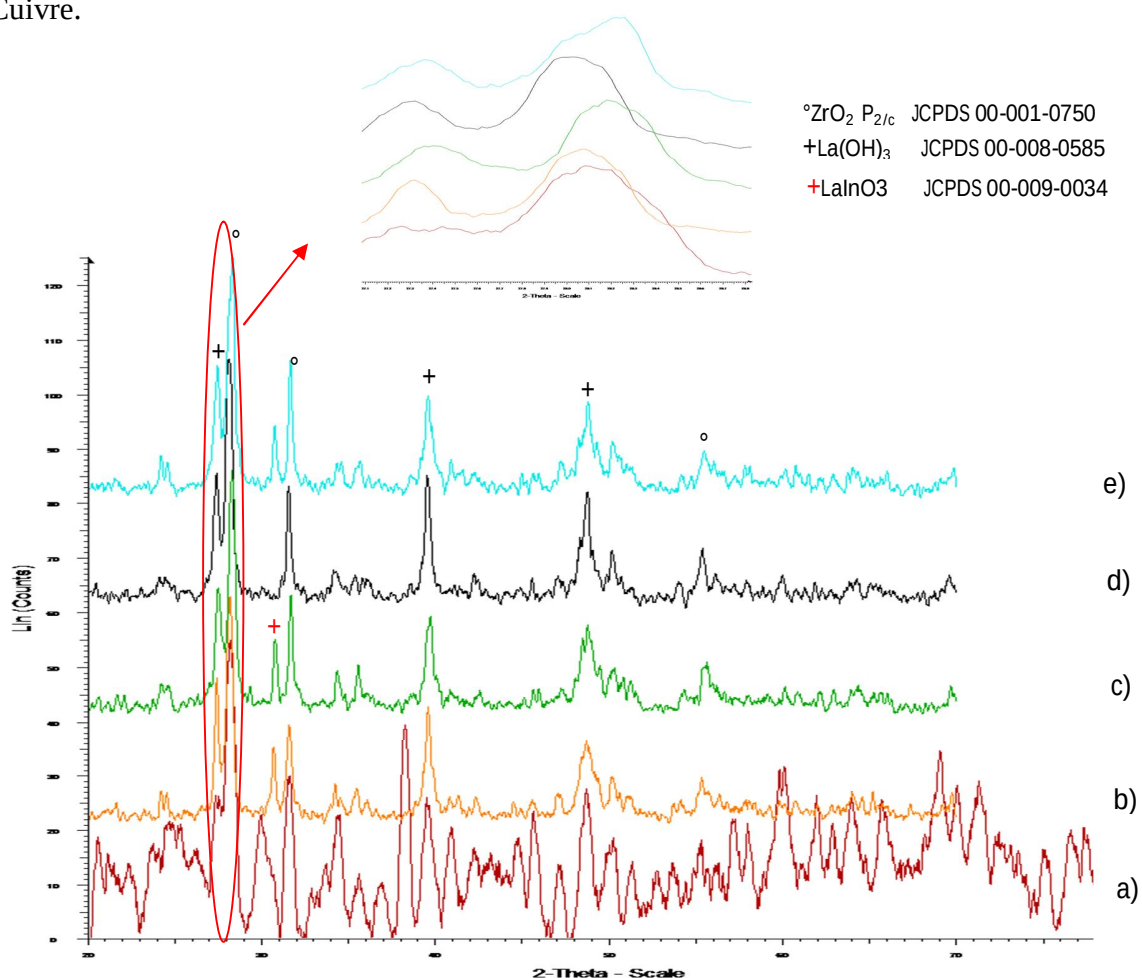


Figure .25 : Diffractogrammes des échantillons de a) 63% de ZrO_2 , 67% La_2O_3 , 1% d' In_2O_3 , a) broyé 1h, b) 3h, c) 5h, d) 10h.

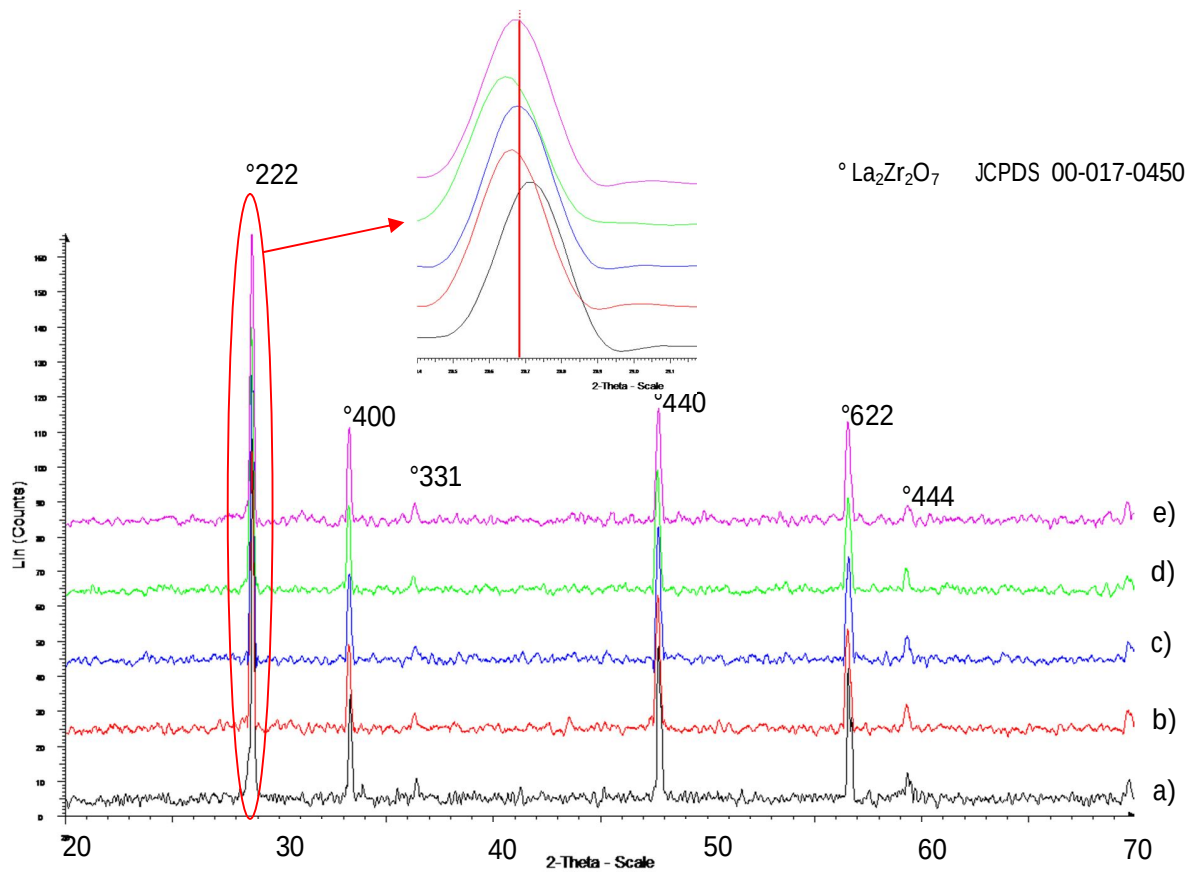


Figure .26 : Les diffractions des rayons X des échantillons de 63% de ZrO_2 , 67% La_2O_3 , 1% d' In_2O_3 .a) broyé 1h, b) 3h, c) 5h, d) 10h, et traité à 1500°C

Les poudres obtenues après différents temps de broyage (0h, 1h, 3h, 5h, 10h) ont été caractérisées par diffraction de rayons X. Ces diffractogrammes, présentés sur la Figure 25, mettent clairement en évidence l'élargissement des pics, qui sont néanmoins centrés sur les positions correspondantes aux distances inter réticulaires de la phase monoclinique de la zircone. Ainsi que quelques pics d'oxyde de Lanthane. Après un frittage à 1500°C et avec un maintien de 4 heures (figure 26), les pics s'affinent, ce qui indique une meilleure cristallisation des grains. En effet, tous les pics sont identifiés à la phase de $La_2Zr_2O_7$ de structure cubique à faces centrées.

Plus le temps de broyage augmente plus on aura un décalage des pics vers les grands angles ce qui nous permet de supposer une substitution de l'ion La^{3+} .

III.3.2.1. Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

Temps de broyage (h)	a (Å)
0h	10,766
1h	10,784
3h	10,785
5h	10,793
10h	10,784

Tableau .5 : Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ d'un système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3

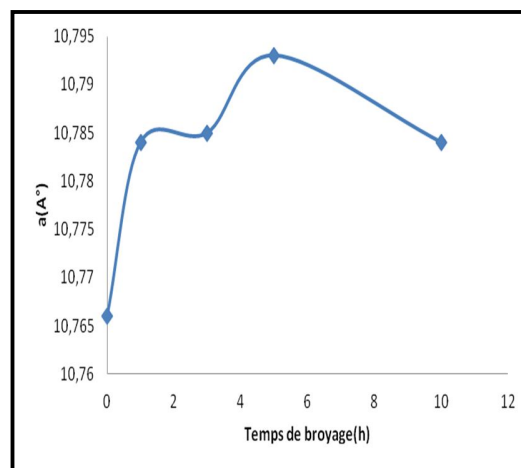


Figure .27 : Évolution de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

III.3.2.2. Calcul de la taille des cristallites

Les tailles des cristallites ont été calculées à l'aide la loi de Scherrer. Les valeurs obtenues sont consignées au tableau .6 et représentées sur la figure .28.

On remarque que le taille augmente pour un temps de broyage de 1h à 5h puis elle diminue pour un temps de broyage de 10h ; contrairement au système 63% de ZrO_2 - 36% La_2O_3

Temps de broyage (h)	Tailles des cristallites (nm)
1h	14,043
3h	15,801
5h	15,801
10h	12,637

Tableau .6 : Variation de la taille des cristallites d'un système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3

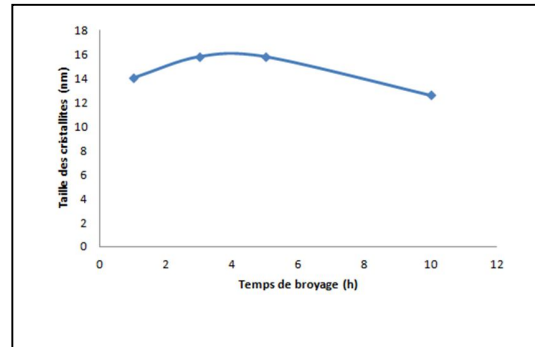
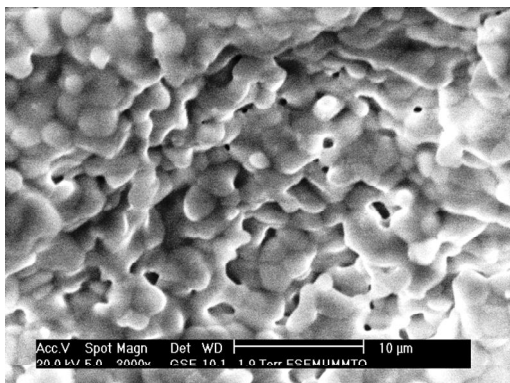
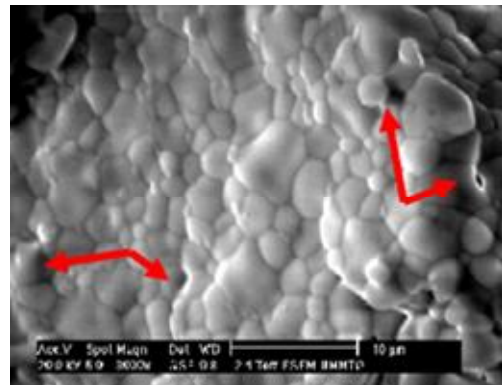


Figure .28 : Évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage

III.3.3 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage



a)



b)

Figure .29 : Observations par MEB des pastilles de 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 broyées a) 5h, b) 10h et frittées à 1500°C

Les figures présentent les micrographies MEB réalisées sur les échantillons frittés à 1500°C et broyés respectivement pendant 5 heures (a) et 10 heures (b). la micrographie (b) montre que le matériau est plus dense. Une faible porosité est observée sur la surface et les petits grains sont insérés entre les gros grains ce qui signifie une élimination de la porosité. Par contre la micrographie (a) montre une texture poreuse; la taille des grains au voisinage de 2µm à peu près.

III.3.3.1 Mesure de la porosité

Les valeurs de la porosité ouverte des matériaux frittés à $1500^{\circ}C$ et broyés à des différents temps de broyage 1h, 3h, 5h, 10h sont portés au tableau .7.

L'évolution de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage est représentée dans la figure.29.

Temps de broyage (h)	Porosité%
1h	3,685
3h	2,012
5h	2.009
10h	2,094

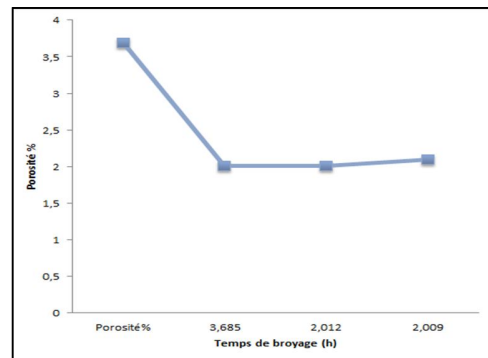


Figure.7 : Porosité ouverte des pastilles du système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 à des différents temps de broyage

Figure .30 : Variation de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage

La porosité ouverte des pastilles du système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 matériaux diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

III.3.4 Analyses chimiques

Les analyses EDS-X nous révèlent la quantité des particules ou on les retrouve avec un pourcentage massique 55,23% et le Zirconium de 29,31%. En outre, une quantité de l'oxygène de l'ordre de 15,46% en masse est retrouvée. L'absence de l'Indium s'explique par la sensibilité d'un détecteur à cause de sa faible quantité.

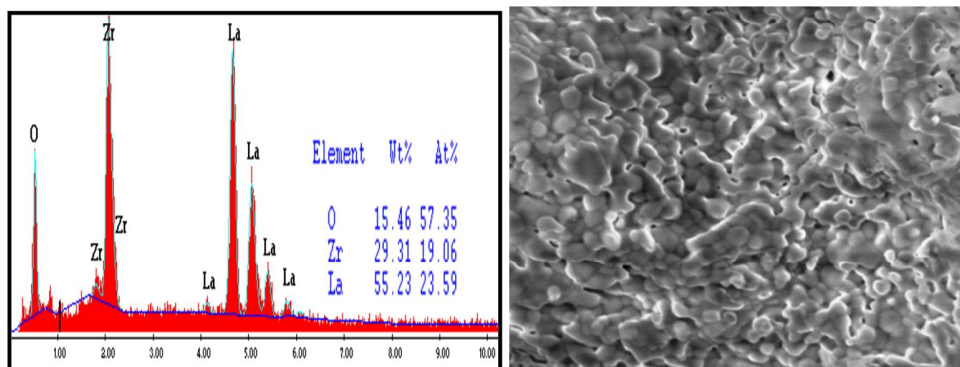


Figure .31 : spectre EDS-X entre 0 et 10Kev du système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 broyé 10h et fritté à 1500°C.

Les cartographies EDS-X des éléments Zirconium, Lanthane et Oxygène réalisées sur la tranche d'une pastille de 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 broyée 10 heures et frittée à température 1500°C sous air avec un maintien de 4 heures représentées dans la figure.32, permettent d'apprécier la répartition dans la région analysée. Ces cartographies montrent une répartition homogène de ces trois éléments.

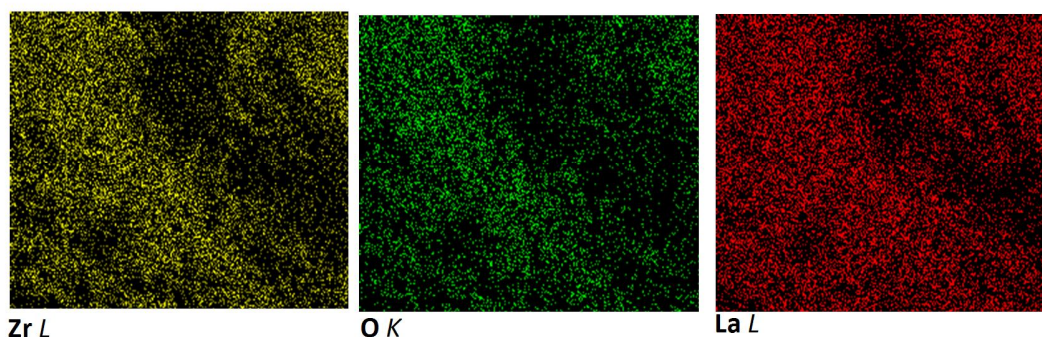


Figure .32 : Cartographies de l'échantillon 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 broyée 10h et frittée à température 1500°C sous air avec un maintien de 4h

III.3.5 Analyse dilatométrique

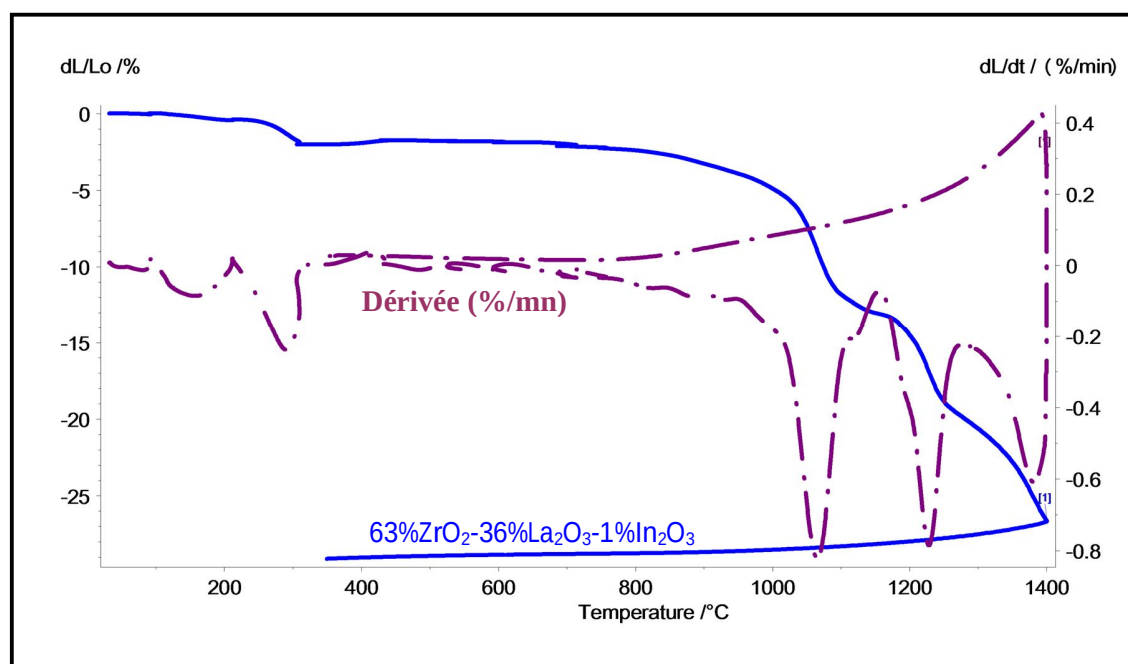


Figure .33 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de 63% ZrO_2 -36% La_2O_3 -1% In_2O_3 et sa dérivée(%), broyé 5h traité à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de 7°C/min.

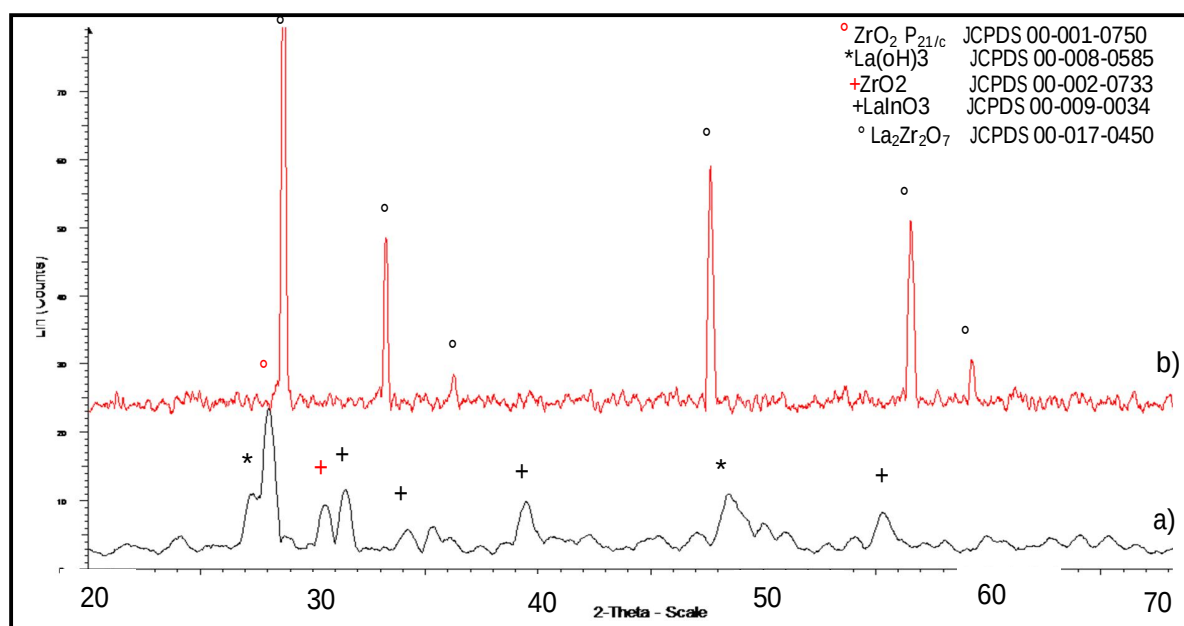


Figure.34 : Diffractogramme des échantillons 63% ZrO_2 -36% La_2O_3 -1% In_2O_3 broyé 5h, a) traitement au dilatromètre à 1400°C, b) traitement au four à 1500°C.

L'ajout de 1% en masse de l'oxyde d'Indium, engendre des modifications sur la courbe dilatométrique par rapport au 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 . Ceci est vérifié par la courbe de dérivée.

Pour mieux les comparer et inventorier les modifications apportées par l'ajout de l'oxyde d'Indium, nous avons comparé les courbes dilatométriques (données par la figure.22 et la figure .33) à température variable des deux échantillons. Et ce en tenant compte du diffractogramme approprié à la composition de « 63% ZrO_2 -36% La_2O_3 -1% In_2O_3 » (figure.34)

- Le retrait débute à $T=250^\circ\text{C}$ et s'étale jusqu'à $T=350^\circ\text{C}$. Ce domaine de retrait est attribué à celui de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3) pur (voir la figure.13).cela est justifié par le diffractogramme représenté sur la figure.34.
- 350°C - 1000°C : On remarque un ralentissement de la vitesse de retrait. Dans ce domaine on assiste probablement à une compétition entre les grains de La_2O_3 et ZrO_2 .
- Dans le domaine [1052 - 1226°C] pour l'échantillon 63% ZrO_2 -36% La_2O_3 -1% In_2O_3 on observe deux retraits de l'ordre 12% qui correspond probablement à la Zircone en phase tétraédrique. cela est bien justifié par l'analyse par diffraction des rayons X, et l'autre retrait de l'ordre 20%.
- Enfin, au refroidissement les courbes sont pratiquement linéaires 23% pour l'échantillon 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 et de 29% pour l'échantillon 63% ZrO_2 -36% La_2O_3 -1% In_2O_3

Pour identifier le nouveau composé formé, l'échantillon a été analysé par diffraction des rayons X (DRX). Après obtention du spectre de diffraction et identification (figure.34), l'analyse révèle la formation de deux composés LaInO_3 et ZrO_2 tétraédrique et la présence du ZrO_2 en phase monoclinique et $\text{La}(\text{oH})_3$.ce qui traduit le traitement dilatométrique n'est pas suffisant pour former la phase pyrochlor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par rapport au à celui qui est traité au four à 1500°C .

III.4. Synthèses d'un matériau avec 63 % de ZrO_2 , 34.5% de La_2O_3 et 2.5% d' In_2O_3 :

On synthétise ce mélange, suivant les mêmes procédures utilisées avec le mélange 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 1% In_2O_3 .

III.4.1 Détermination de la densité

Échantillons	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		Masse (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
ZrLa2.5%In B.1h	13	10,47	1,36	1,22	0,592	0,520	3,288	5,002
ZrLa2.5%In B.3h	13	10,28	1,36	1,18	0,591	0,530	3,28	5,471
ZrLa2.5%In B.5h	13	10,27	1,42	1,15	0,611	0,540	3,304	5,69
ZrLa2.5%In B.10h	13	10,35	1,38	1,11	0,601	0,5526	3,286	5,66
ZrLa2.5%In B.20h	13	10,50	1,30	1,095	0,598	0,537	3,465	5,663

Tableau .8: densités des pastilles de 63% de ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 obtenues avant et après frittage à 1500°C pendant 4h

La densité apparente augmente avec l'augmentation du temps de broyage, ce qui explique une bonne densification du matériau. Le taux de densification moyen est de 87,8%

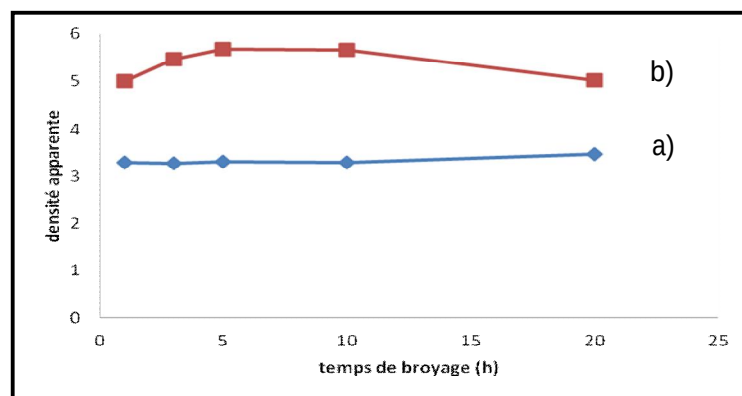


Figure .35 : évolution de la densité apparente en fonction du temps de broyage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 34.5 La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 –a) avant frittage, b) après frittage

III.4.2 Analyse par Diffraction des rayons X

Les pics de diffractions des rayons X (figure.36) nous révèlent la formation d'une solution solide $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui a une structure cubique à faces centrées. En effet, on remarque apparition des pics pas très intenses qui caractérisent la phase LaInO_3 de symétrie orthorhombique dont les paramètres de maille $a=11,40 \text{ \AA}$, $b=8,19800 \text{ \AA}$, $c=11,796 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. D'après l'agrandissement de la première raie de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, on remarque y a décalage des pics vers les grands angles. Ce qui explique l'insertion d' In^{3+} .

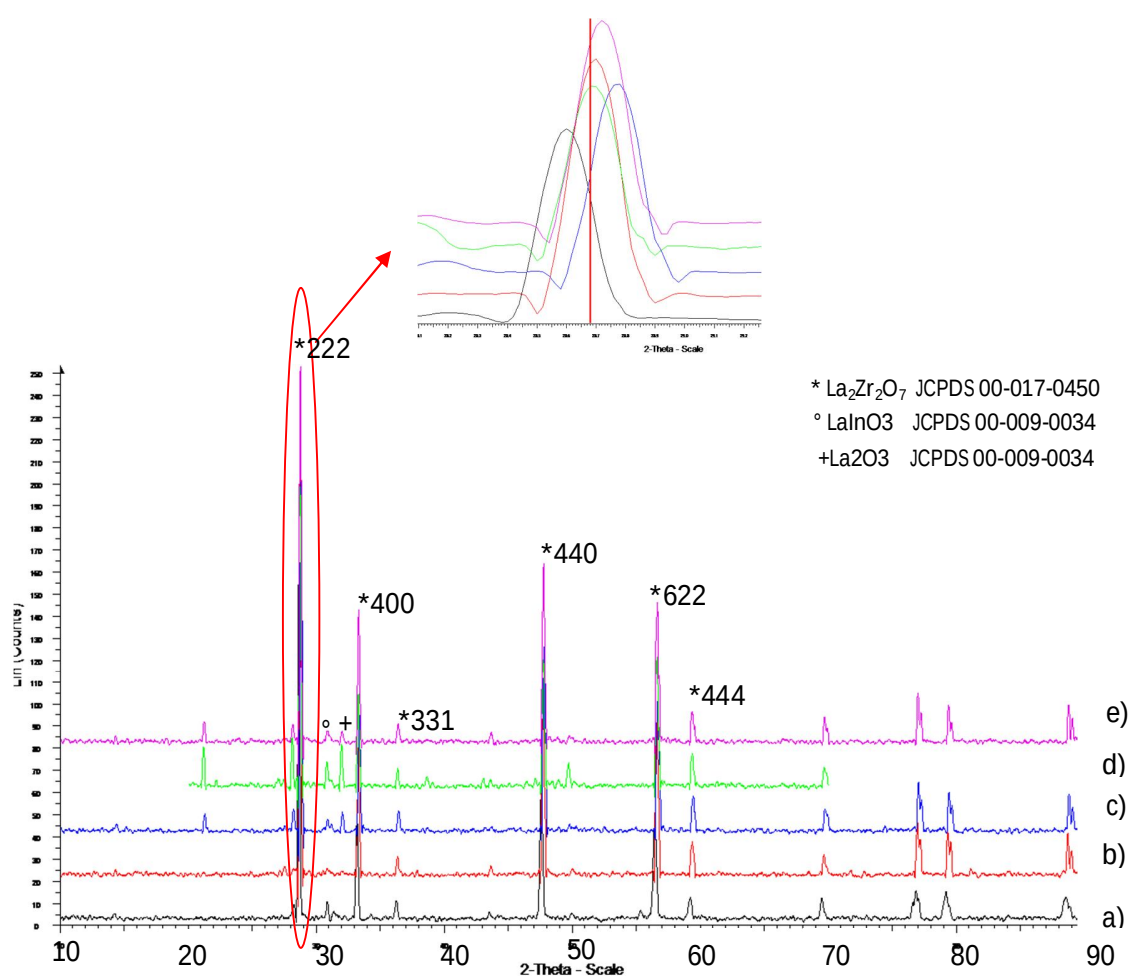


Figure .36: Diagramme de diffraction des rayons X de la pastille 63% ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% d' In_2O_3 fritté à 1500°C pendant 4h broyé a) 0h, b) 1h, c) 3h, d) 5h, e) 10h.

III.4.2.1 Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du temps de broyage

Temps de broyage (h)	a (Å)
0h	10,802
1h	10,766
3h	10,739
5h	10,7705
10h	10,767

Tableau .9 : Variation de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ d'un système 63% de ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3

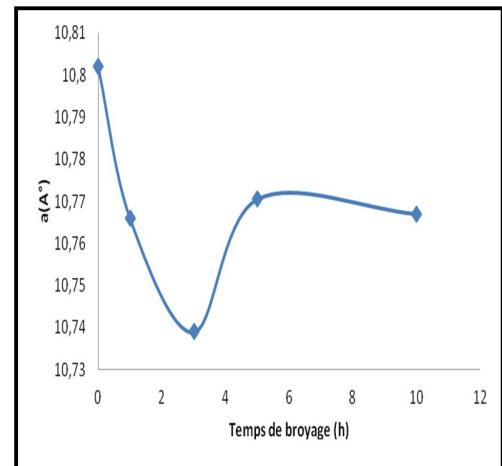


Figure .37 : Évolution de paramètre de maille de $La_2Zr_2O_7$ en fonction du temps de broyage

Le paramètre de maille diminue en fonction du temps de broyage ce qui justifie le décalage des pics vers les grands angles.

III.4.2.2 Calcul de la taille des cristallites

Les valeurs obtenues avec la loi de Scherrer sont consignées au tableau.10, et représentées par la figure .38.

On remarque que la taille des cristallites est maximale avec un temps de broyage 1 heures et 5 heures.

Temps de broyage (h)	Tailles des cristallites (nm)
1h	15,801
3h	12,145
5h	15,801
10h	14,053

Tableau .10 : Variation de la taille des cristallites d un système 63% de ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 50

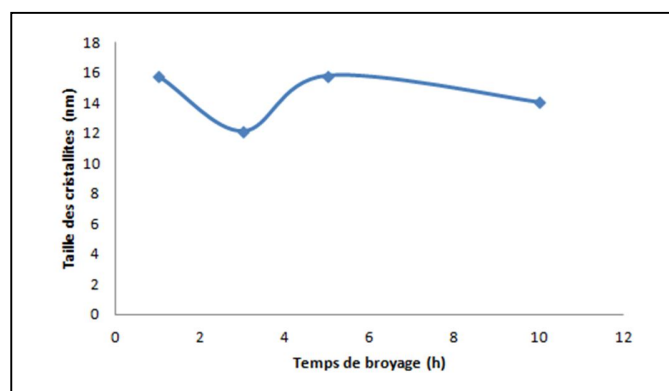


Figure .38 : Évolution de taille cristalline en fonction du temps de broyage

III.4.3 Analyse par Microscopie Électronique a Balayage

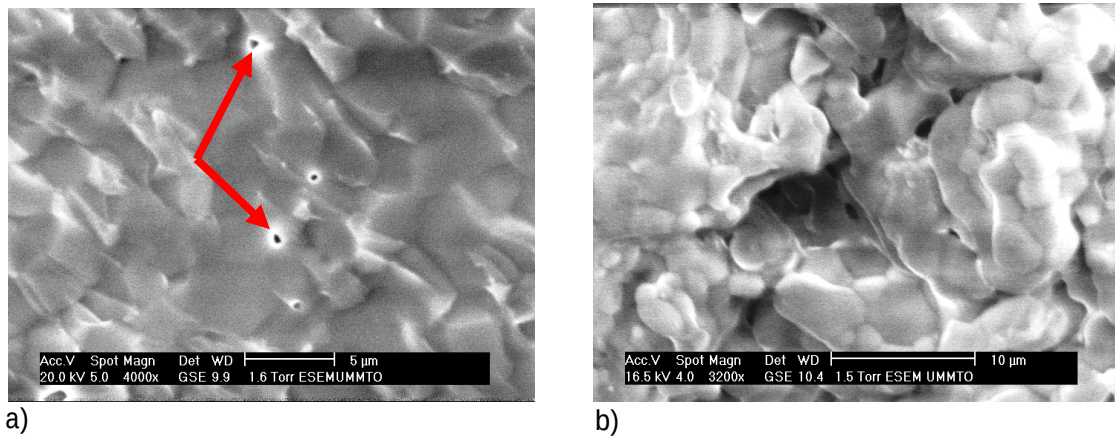


Figure. 39 : observation par MEB des pastilles 63% ZrO_2 -34.5% La_2O_3 -2.5% d' In_2O_3 frittées a 1500°C pendant 4h. a) surface de coupe de la pastille broyée 5h, b) surface de coupe de la pastille broyée 10h.

Après le polissage, les pastilles de composition 63% ZrO_2 - 34.5% La_2O_3 -2.5% d' In_2O_3 frittées à température 1500°C avec 4 heures de maintien ont été examinées au Microscopie Électronique à Balayage figure.39. L'observation en mode électrons secondaires, permettant de mettre en évidence la morphologie de surface de coupe de la pastille. En examinant les deux micrographies obtenues, nous constatons une différence sur le plan microstructural des deux pastilles. En effet, la pastille qui est broyée 5 heures est bien densifiée avec la présence de quelques porosités non régulières suivant la surface de coupe de la pastille; Par contre, la pastille broyée 10 heures présente des vides à priori attribuables à des arrachements de grains, très probablement survenus lors du polissage des échantillons avant observation au Microscopie Électronique à Balayage.

III.4.4 Analyses chimiques

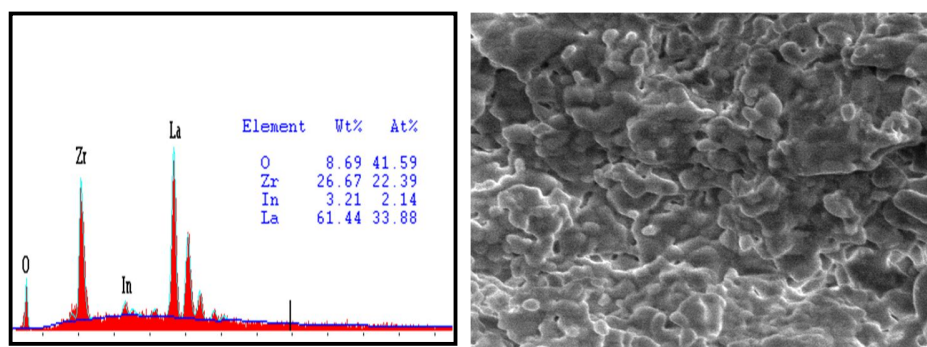


Figure .40 : spectre EDS entre 0 et 10Kev du système 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3

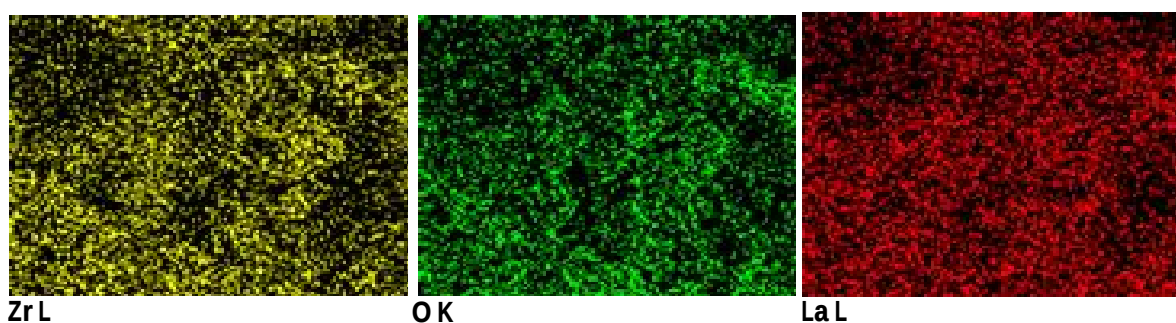


Figure .41 : les cartographies de l'échantillon 63% de ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 sur la coupe de tranche (une coloration plus intense indique la présence d'une quantité plus important d'éléments).

Les cartographies EDS-X des éléments Zirconium, Lanthane et l'Oxygène réalisées sur la tranche d'une pastille de 63% de ZrO_2 , 36% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 broyée 10 heures et frittée à température 1500°C sous air avec un maintien de 4 heures représentées dans la figure.41, permettent d'estimer la répartition de ces éléments au sein la région analysée. Cependant, ces analyses donnent les pourcentages massiques de ces éléments ;tels que 61,44% de Lanthane et 26,67% Zirconium de. En outre, une quantité d'Oxygène de l'ordre de 8,69% et d'Indium de 3,21%.

III.4.4.1 Mesure de la porosité

Temps de broyage (h)	Porosité %
1h	0,961
3h	0,555
5h	0,540
10h	0,546

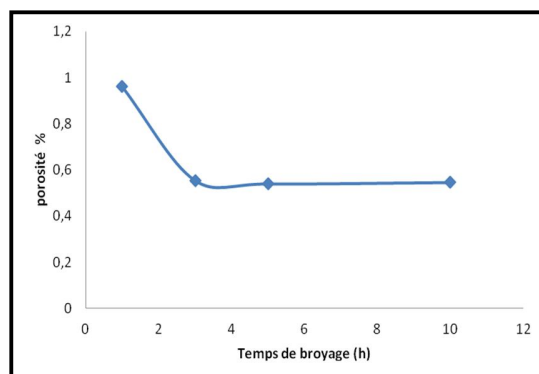


Figure .11 : Porosité ouverte des pastilles du système 63% de ZrO_2 , 34.5% La_2O_3 , 2.5% In_2O_3 à différents temps de broyage

Figure.42 : Variation de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage

La porosité ouverte diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

III.4.5 Analyses dilatométriques

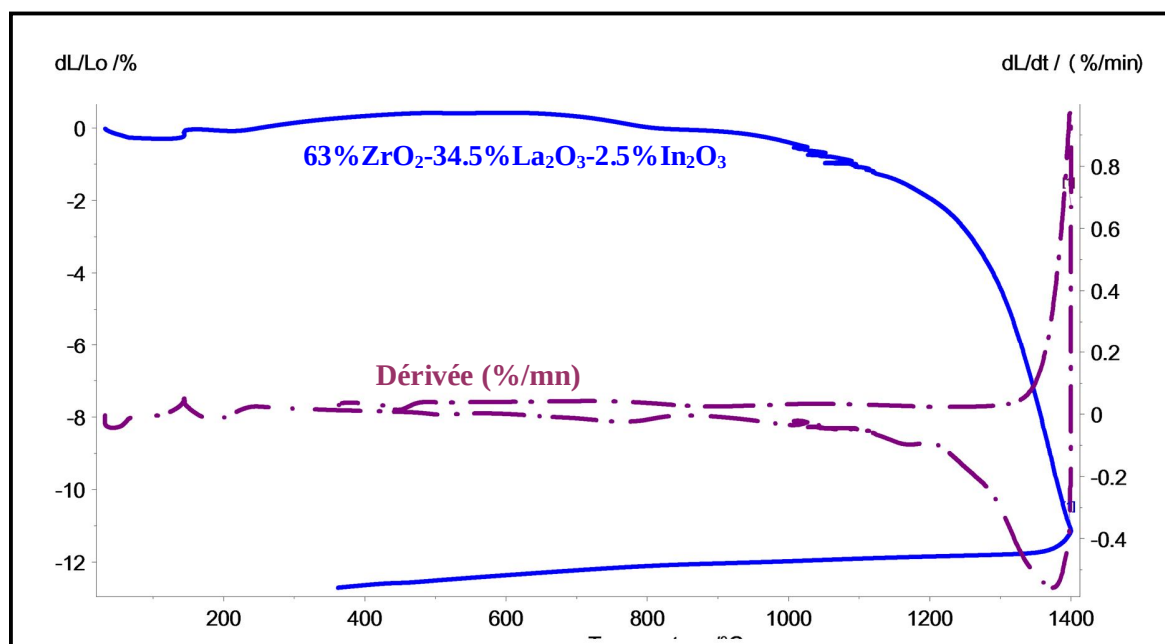


Figure .44 : Courbes dilatométrique de échantillon de 63% ZrO_2 -34.5% La_2O_3 -2.5% In_2O_3 broyé 5h traités à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de 7°C/min et sa dérivée.

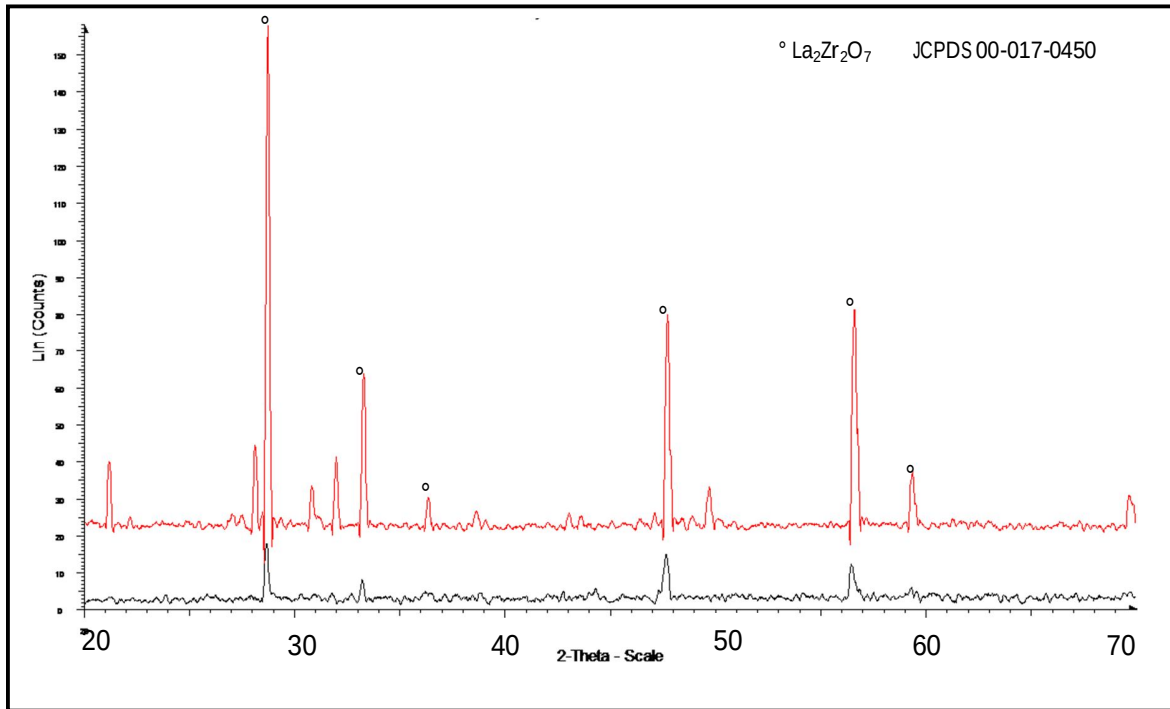


Figure.45 : Diffractogramme des échantillons 63% ZrO_2 -34.5% La_2O_3 -2.5% In_2O_3 broyé 5h
a) traitement au dilatomètre à 1400°C, b) traitement au four à 1500°C.

D'après la figure.44, on remarque que l'ajout de 2.5% en masse de l'oxyde d'Indium fait disparaître d'une façon notable les retraits observés auparavant. Ceci est traduit par formation de nouvelles phases ce qui est bien justifié par analyse de diffraction des rayons X.

- 180 à 772°C, on observe une petite expansion qui est de l'ordre de 1%.
- À $T = 772^\circ\text{C}$, on constate une dilatation légère de 1%, et une deuxième dilatation à la température de 1179°C qui est de l'ordre 2%.
- 1300°C-1400°C : Changement brusque de la vitesse de retrait probablement peut être la densification du mélange ternaire en formant une nouvelle phase qui est $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Cela, est justifié par analyse de diffraction des rayons X (figure.45), qui révèle la formation uniquement la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

- La courbe de refroidissement de l'ordre de 13%, est une courbe linéaire qui est pratiquement la même avec celle de l'échantillon 63% ZrO_2 -37% La_2O_3 , celle-ci est de l'ordre 24%.

III.5. Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 32% de La_2O_3 et 5% d' In_2O_3

III.5.1. Détermination de la densité apparente

Échantillon	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		Masse (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
ZrLa5%In B.1h	13	10,85	1,365	1,14	0,602	0,5425	3,338	5,408
ZrLa5%In B.3h	13	10,50	1,34	1,12	0,605	0,5435	3,40	5,608
ZrLa5%In B.5h	13	10,48	1,32	1,10	0,607	0,5391	3,46	5,686
ZrLa5%In B.10h	13	10,47	1,35	1,056	0,606	0,540	3,513	5,705
ZrLa5%In B.20h	13	10,41	1,32	1,12	0,586	0,508	3,344	5,329

Tableau .12 : densité des pastilles de 63% de ZrO_2 -32% La_2O_3 -5% In_2O_3 obtenus avant et après le frittage à 1500°C pendant 4h.

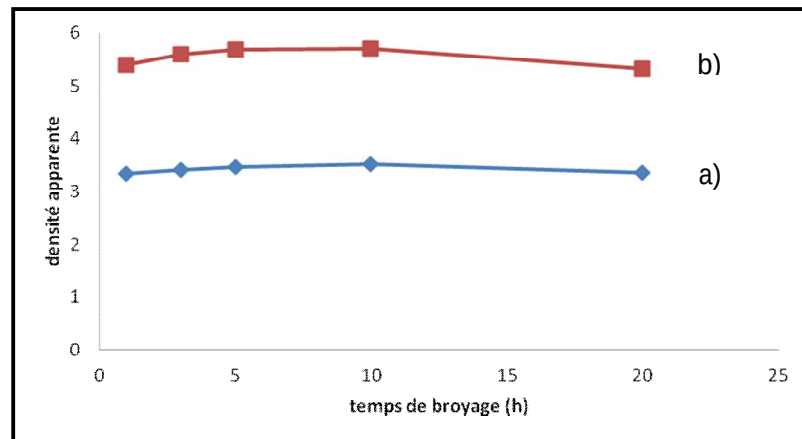


Figure .46 : Évolution de la densité apparente du matériau en fonction le temps de broyage. a)-avant frittage, b)-après frittage

Les pastilles sont bien densifiées et vitreuses dont le taux de densification 88.398%. Et d'après la figure.46 on remarque qu'elle est maximale pour celle qui est broyée 10 heures.

III.5.2 Analyse par diffraction des rayons X

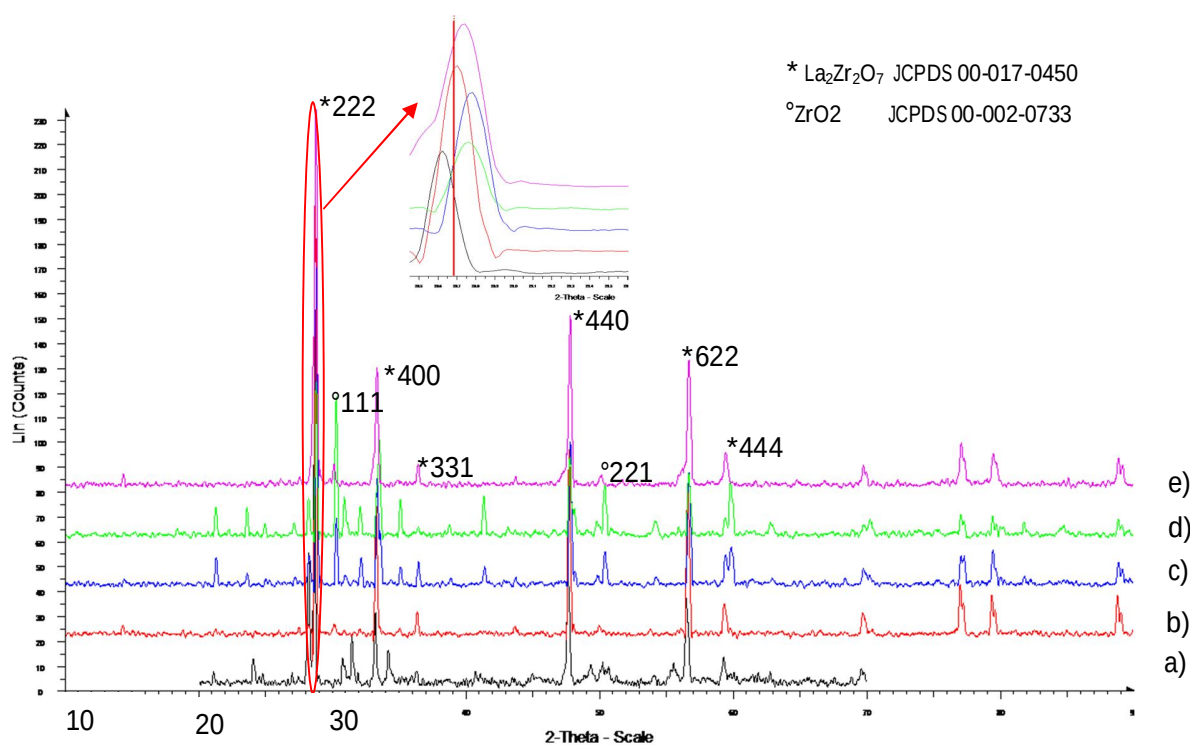


Figure .47: Diagramme de diffraction des rayons X des pastilles de 63% ZrO_2 -32% La_2O_3 -5% d' In_2O_3 broyées, a) 0h, b) 1h, c) 3h, d) 5h, e) 10h, frittées à 1500°C pendant 4h.

La figure.47, on observe un décalage des raies de l'échantillon 63% ZrO_2 -32% La_2O_3 - 5% d' In_2O_3 vers les grands angles. Par un agrandissement de la première raie de diffraction. Il traduit par diminution de paramètre de maille, ce qui fait, on peut supposer l'insertion de l'Indium de taille moindre que le Lanthane. Le diffractogramme révèle la présence de la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et la fiche JCPDS est donnée en annexe.

En effet, on remarque qu'il y a apparition de nouveaux pics qui caractérisent la phase d'une solution solide ZrO_2 de structure cubique à faces centrées.

III.5.2.1 Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction le temps de broyage

Temps de broyage (h)	a (Å)
0h	10,775
1h	10,766
3h	10,743
5h	10,752
10h	10,7525

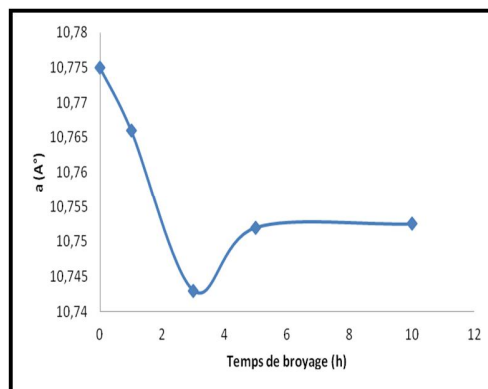


Tableau.13 : Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ d'un système 63% de ZrO_2 , 32% La_2O_3 , 5% In_2O_3

Figure .48 : Évolution de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

On remarque qu'il y a diminution du paramètre de maille pour les pastilles dont les poudre est broyée 1h et 3h; ceci est dû probablement à l'insertion d'un ion moins volumineux que l'ion Zr^{4+} .

III.5.2.2 Détermination de la taille des cristallites

Les valeurs obtenues avec la loi de Scherrer sont consignées au tableau.14 et représentées par la figure .49.

Temps de broyage (h)	Tailles des cristallites (nm)
1h	12,157
3h	12,145
5h	11,217
10h	12,157

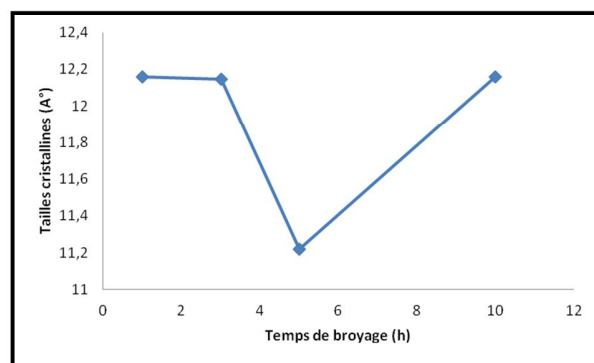


Tableau .14 : Variation de la taille cristalline en fonction du temps de broyage du système 63% -32% La_2O_3 - 5% d' In_2O_3

Figure .49 : Évolution de taille cristalline en fonction le temps de broyage

On remarque que la taille des cristallites est minimale avec le temps de broyage 5 heures.

III.5.3 Analyse par microscope électronique a balayage

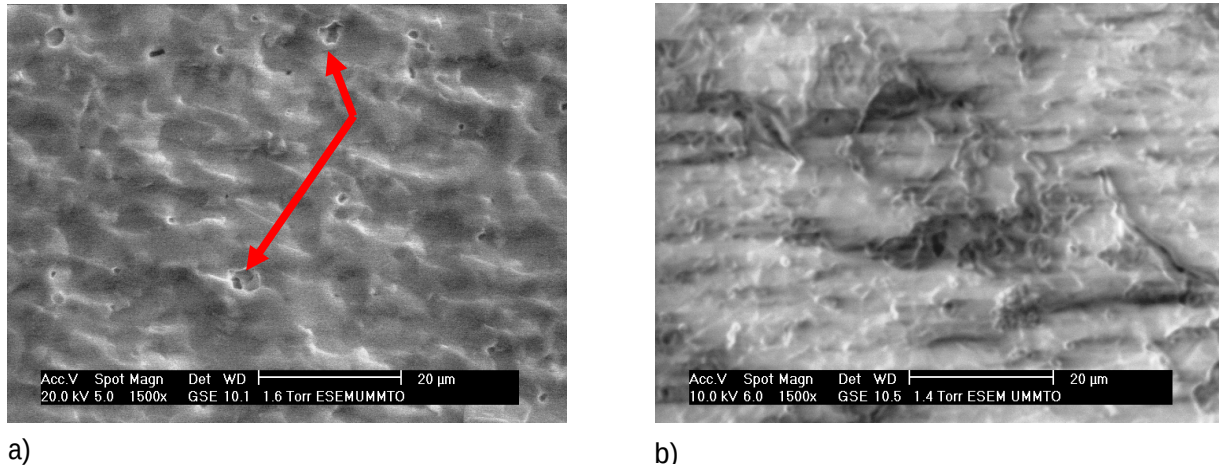


Figure. 50: Observation par MEB des pastilles 63% ZrO_2 -32% La_2O_3 -5% d' In_2O_3 frittées a 1500°C pendant 4h. a) surface de coupe de la pastille broyé 5h, b) surface de coupe de la pastille broyé 10h.

Une analyse par microscopie électronique à balayage sur les pastilles 63% ZrO_2 - 32% La_2O_3 -5% d' In_2O_3 frittées a 1500°C pendant 4 heures, a) broyé 5 heures, b) 10 heures présentées sur la figure.50. Ces analyses confirment la présence quelques porosités non régulières suivant la surface de coupe de la pastille. En effet, la surface de coupe broyée 10 heures présente des vides à priori attribuables à des arrachements des grains, très probablement survenues lors du polissage des échantillons avant l'observation au MEB.

III.5.4 Analyse chimique

Le spectre EDS-X, révèle les pourcentages massiques des éléments présents dans la région analysée tels que le Zirconium qui est de 28,40%, le Lanthane qui est de 55,91% , l'Indium de 2,33% et enfin l'Oxygène de 13,37%.

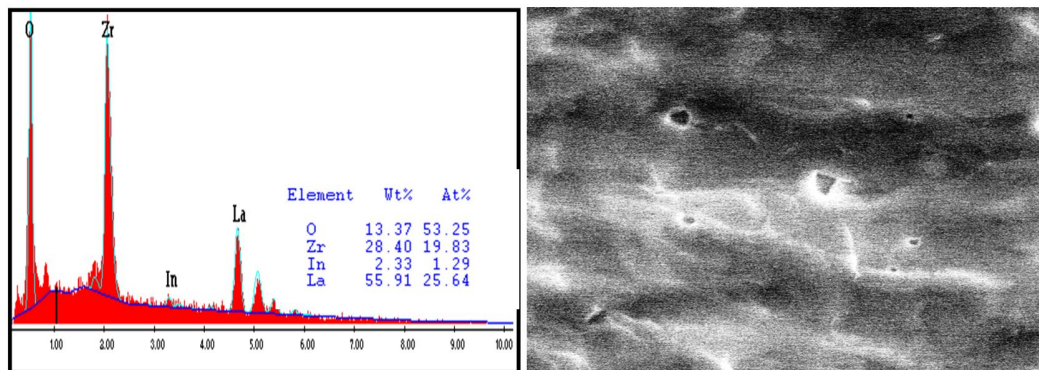


Figure. 51 : Spectre EDS-X entre 0 et 10Kev du système 63% de ZrO_2 , 32% La_2O_3 , 5% In_2O_3

III.5.4.1 Mesure de la porosité

Temps de broyage (h)	Porosité%
1h	1,395
3h	1,031
5h	0,6485
10h	0,422

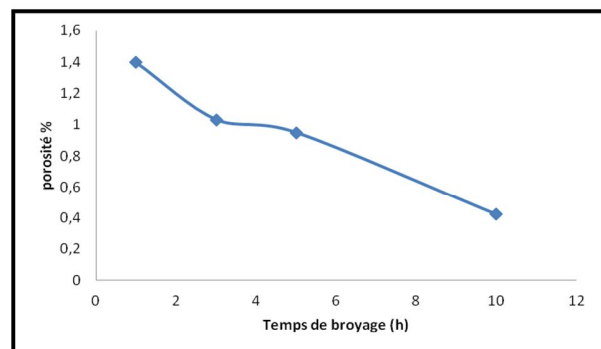


Figure .15: Porosité ouverte des pastilles du système 63% de ZrO_2 , 32% La_2O_3 , 5% In_2O_3 à des différents temps de broyage

La porosité ouverte diminue avec augmentation du temps de broyage.

Figure .52 : Variation de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage

III.5.5 Analyse dilatométrique

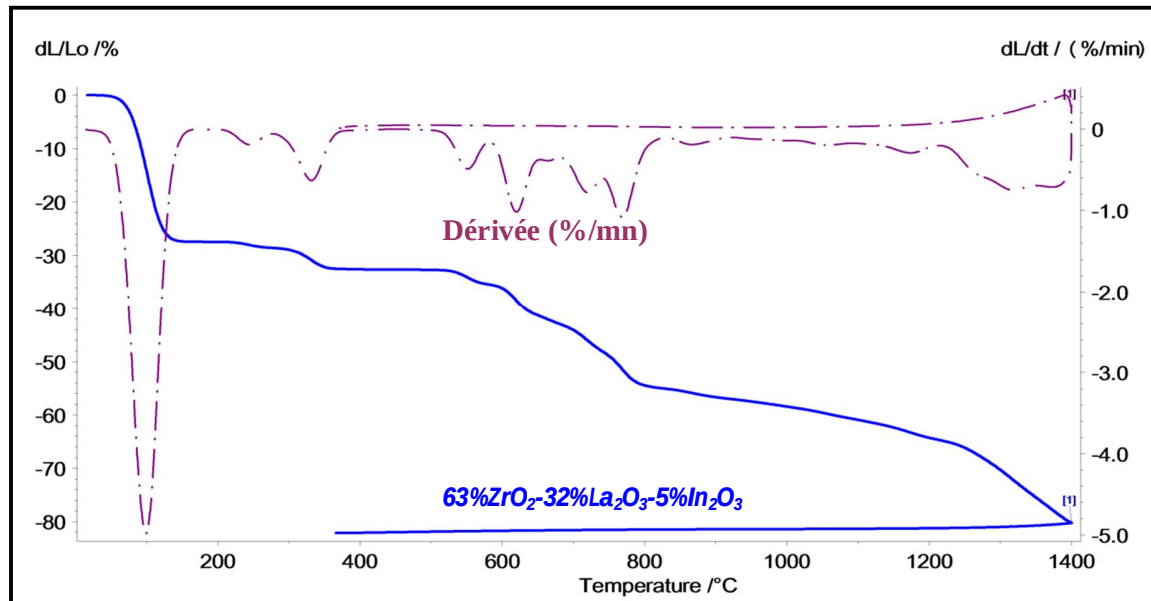


Figure .53 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de $63\%\text{ZrO}_2\text{-}32\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{In}_2\text{O}_3$ broyé 5h traité à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de $7^\circ\text{C}/\text{min}$ et sa courbe de dérivée

D'après la figure .53, on remarque que :

- $0-100^\circ\text{C}$: On observe un retrait brusque traduit par l'évaporation d'eau.
- $250^\circ\text{C}-350^\circ\text{C}$: Ce domaine de retrait est attribué à celui de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3) pur.
- $350^\circ\text{C}-800^\circ\text{C}$: Les différents changements de pentes que l'on constate sur la courbe de densification du ternaire sembleraient beaucoup plus à un problème électronique du dilatomètre.
- $810^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$: Ce domaine de température est propre au domaine de réarrangement du ternaire aussi la formation des ponts entre les grains.
- $1200^\circ\text{C}-1210^\circ\text{C}$: On constate une légère expansion qui est dû à la diffusion mutuelle.

- 1210°C-1376°C : Changement brusque de la vitesse de retrait probablement peut être la densification du mélange ternaire en formant une nouvelle phase qui est $La_2Zr_2O_7$
- La courbe de refroidissement de l'ordre de 100% est une courbe linéaire.

III.6 Synthèses d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 29.5% de La_2O_3 et 7.5% d' In_2O_3

III.6.1. Détermination de la densité apparente

Échantillons	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		mass (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
ZrLa7.5%In B.1h	13	10,65	1,37	1,13	0,633	0,572	3,497	5,685
ZrLa7.5%In B.3h	13	10,57	1,32	1,135	0,5943	0,534	3,395	5,366
ZrLa7.5%In B.5h	13	10,50	1,30	1,095	0,598	0,537	3,466	5,664
ZrLa7.5%In B.10h	13	10,49	1,35	1,12	0,618	0,549	3,450	5,677
ZrLa7.5%In B.20h	13	10,47	1,35	1,14	0,625	0,547	3,489	5,575

Tableau .15 : Densité des pastilles obtenues d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 29.5% de La_2O_3 et 7.5% d' In_2O_3

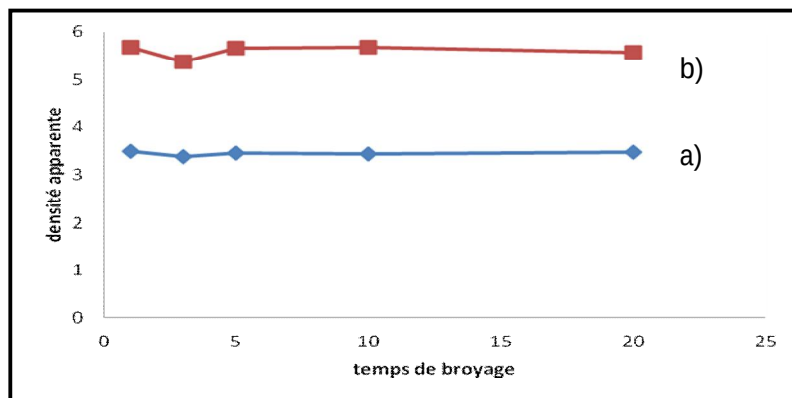


Figure .54 : Évolution de la densité apparente en fonction le temps de broyage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 29.5% de La_2O_3 et 7.5% d' In_2O_3 , a)-avant frittage b)-après frittage

On remarque que la densité apparente est minimale avec le temps de broyage de 3 heures. Le taux de densification moyen est de 88,922%.

III.6.2 Analyse par Diffraction des rayons X

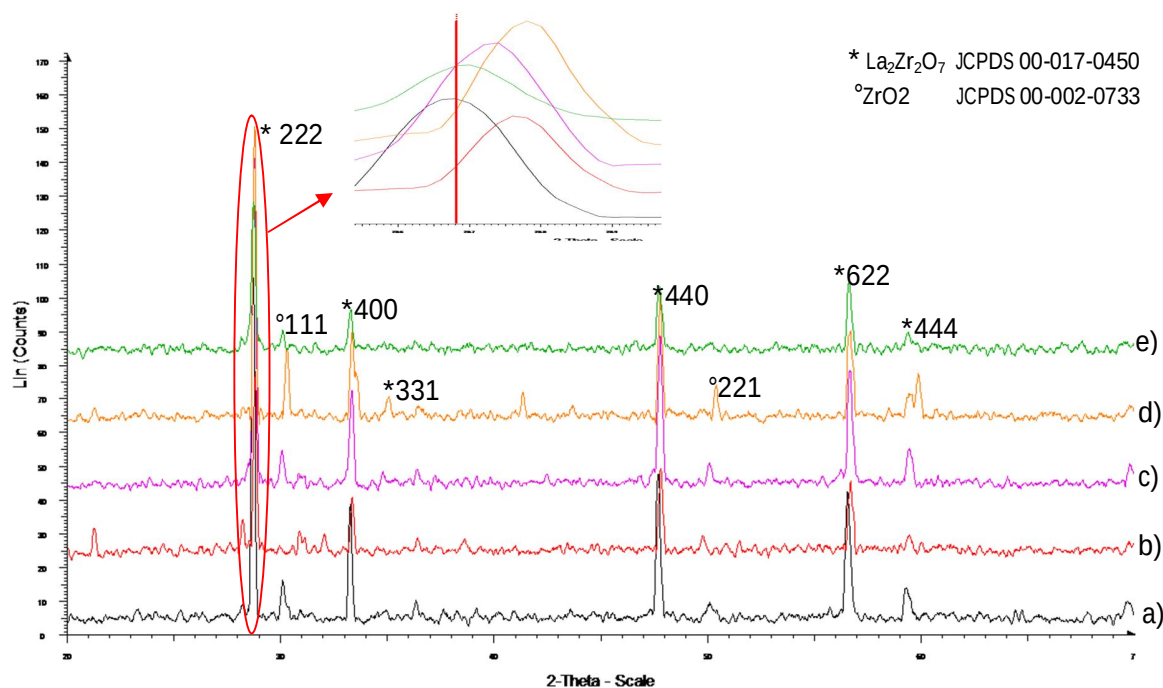


Figure .55 : Diagramme de diffraction des rayons X des pastilles 63% ZrO_2 , et 29.5% La_2O_3 , 7.5% In_2O_3 broyées a) 0h, b) 1h, c) 3h, d) 5h, e) 10h, frittées à 1500°C pendant 4h.

La diffraction aux rayons X montre la formation progressive de la phase pyrochlor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de structure cubique à faces centrées par un frittage de 1500°C avec un maintien de 4 heures pour des temps de broyage allant de 0 à 10 heures, figure.55. Pendant le broyage on observe un déplacement vers les grands angles, déplacement plus accentué pour l'échantillon broyé 3 heures, comme l'illustre le pic (222) de pyrochlor. Ce déplacement est accompagné de l'élargissement de raies de diffraction. Ainsi, on remarque l'apparition d'une nouvelle phase qui est ZrO_2 en phase cubique à faces centrées de paramètre de maille 5.103 Å (fiche JCPDS est donnée en annexe).

III.6.2.1 Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

Temps de broyage (h)	a (Å)
0h	10,775
1h	10,739
3h	10,757
5h	10,766
10h	10,775

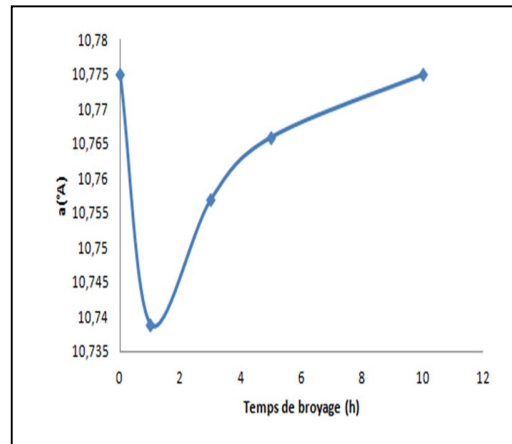


Tableau.16 : Variation des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ d'un système 63% de ZrO_2 , 29.5% La_2O_3 , 7.5% In_2O_3

Figure .56 : Évolution des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

III.6.2.2 Détermination de la taille des cristallites

Les valeurs obtenues avec la loi de Scherrer sont consignées au tableau.17, et représentées par la figure.57.

On remarque, que la taille des cristallites est maximale pour le temps de broyage de 1h et 10 h.

Temps de broyage (h)	Tailles des cristallites (nm)
1h	12,055
3h	12,80
5h	14,64
10h	15,15

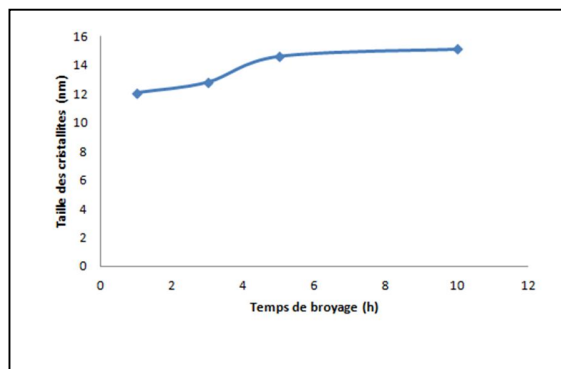


Tableau .17 : variation de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage du système 63%-29.5% La_2O_3 -7.5% d' In_2O_3

Figure .57 : Évolution de taille des cristallites en fonction du temps de broyage

III.6.3. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage

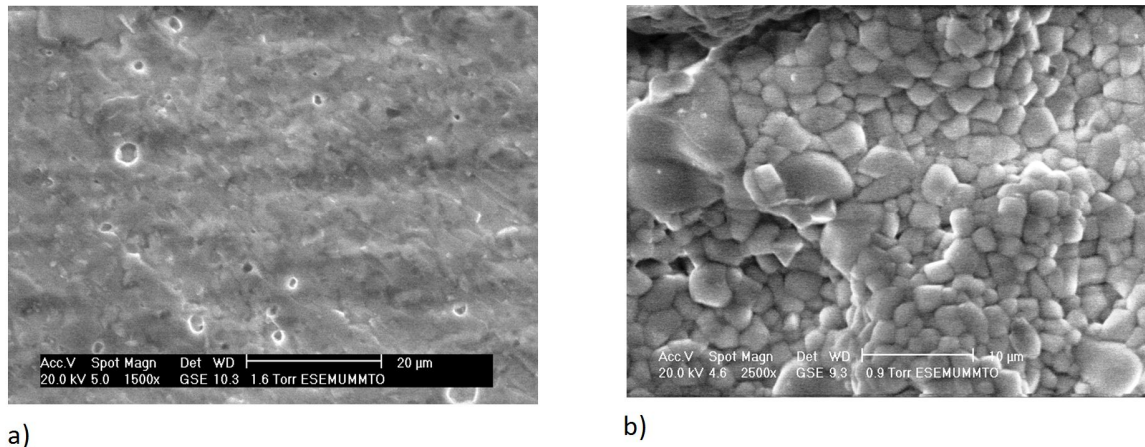


Figure .58 : Observation par MEB de la pastille 63% ZrO_2 -29.5% La_2O_3 -7.5% d' In_2O_3 frittée à 1500°C pendant 4h broyée a) 5h, b) 10h.

La figure.58, présente les micrographies MEB réalisées sur les pastilles 63% ZrO_2 -29.5% La_2O_3 -7.5% d' In_2O_3 frittées à 1500°C broyées a) 5 heures, b) 10 heures. Ces micrographies confirment que les pastilles ont moins de porosité en comparant avec celle de 5% In_2O_3 , ce qui traduit par une bonne densification.

III.6.3.1 Mesure de la porosité

Temps de broyage (h)	Porosité%
1h	0,755
3h	0,753
5h	0,6329
10h	0,413

Figure .18 : Porosité ouverte des pastilles du système 63% de ZrO_2 , 29.5% La_2O_3 , 7.5% In_2O_3 à différents temps de broyage

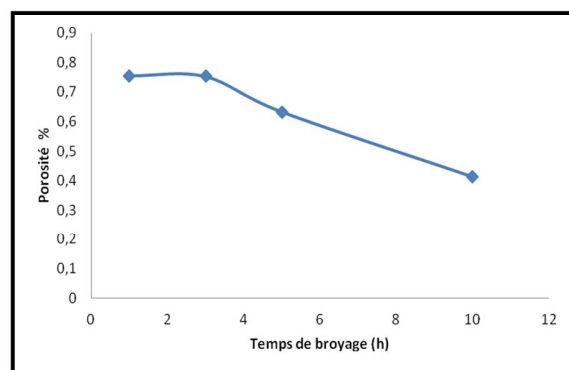


Figure .59 : Variation de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage

D'après la figure .59, qui présente la variation de la porosité ouverte en fonction du temps de broyage. On remarque, qu'elle est minimale pour le temps de broyage de 10 heures ce qui est traduit par une bonne densification.

III.6.4 Analyse chimique

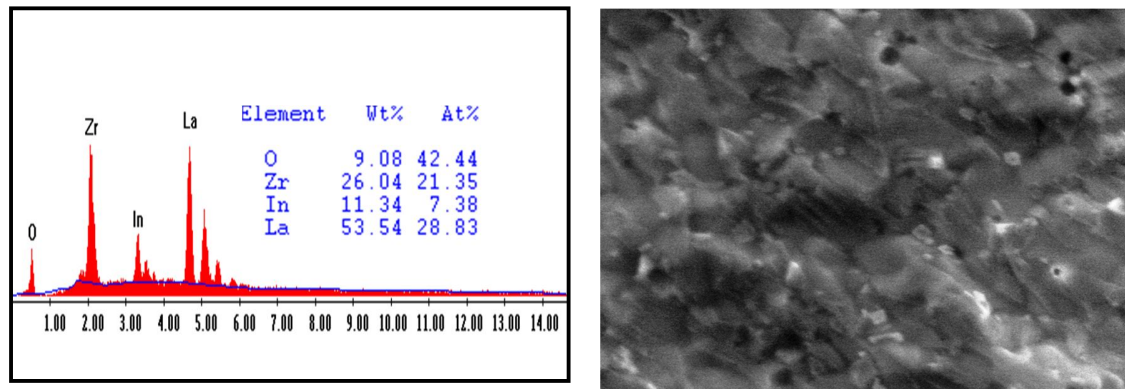


Figure .60 : Spectre EDS entre 0 et 10Kev du système 63% de ZrO_2 , 29.5% La_2O_3 , 7.5% In_2O_3

Les microanalyses par dispersion d'énergie EDS de cet échantillon permet de cibler la zone en donnant les teneurs massiques et atomiques de chaque élément, tels que le Zirconium qui est de 26,04%, le Lanthane qui est de 53,54%, l'Indium de 11,34% et enfin l'Oxygène de 09,08%.

III.6.5 Analyse dilatométrique

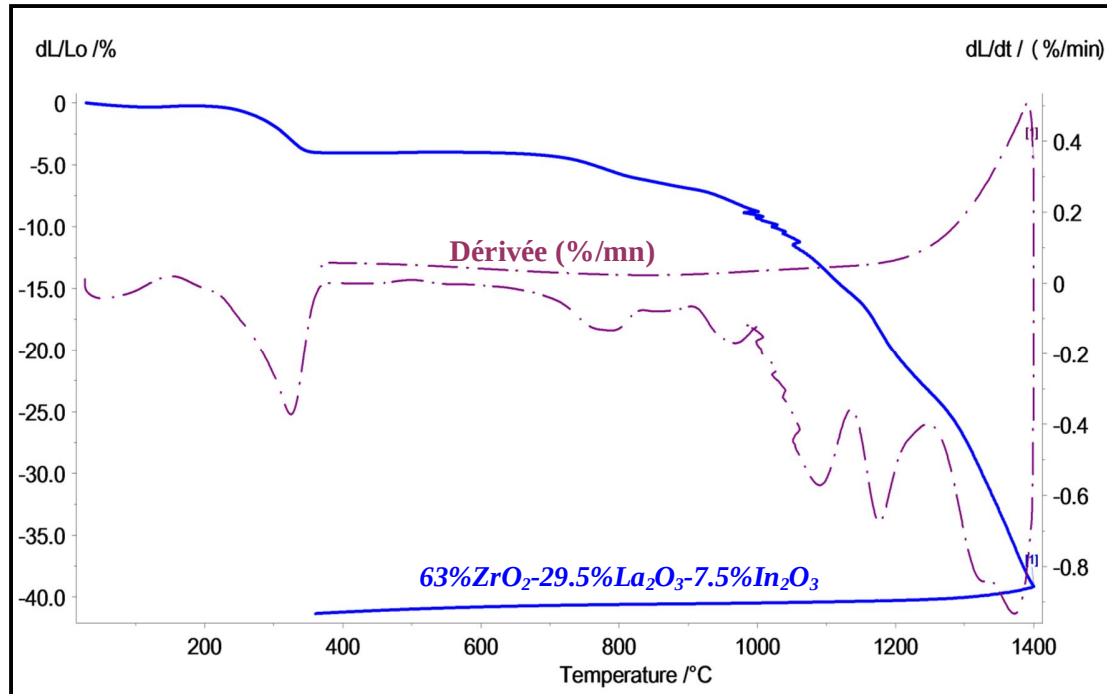


Figure .61 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de $63\%\text{ZrO}_2\text{-}29.5\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}7.5\%\text{In}_2\text{O}_3$ et sa dérivée broyé 5h traité à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

La variation dimensionnelle du ternaire $63\%\text{ZrO}_2\text{-}29.5\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}7.5\%\text{In}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 1400°C sont représentées sur la figure.61. On constate que :

- Ambiante- 1200°C : On remarque que la variation dimensionnelle de $63\%\text{ZrO}_2\text{-}29.5\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}7.5\%\text{In}_2\text{O}_3$ est la même que celle de ternaire $63\%\text{ZrO}_2\text{-}36\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\%\text{In}_2\text{O}_3$.
- $1200^\circ\text{C}\text{-}1373^\circ\text{C}$: On remarque un changement de vitesse de densification qui représente un retrait brusque. Ceci est traduit à la formation probablement de la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.
- $1400^\circ\text{C}\text{-}400^\circ\text{C}$: représente une courbe de refroidissement linéaire de l'ordre 42%.

III.7 Synthèses d'un matériau avec 63 % de ZrO_2 , 27% de La_2O_3 et 10% d' In_2O_3

III.7.1. Détermination de la densité apparente

Échantillons	Diamètre (mm)		Épaisseur (mm)		Poids (g)		Densité Apparente	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
ZrLa10%In B.5h	13	10,63	1,45	1,255	0,686	0,615	3,572	5,525
ZrLa10%In B.10h	13	10,52	1,24	1,09	0,572	0,509	3,477	5,374

Tableau .19 : Densité des pastilles obtenues d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 27% de La_2O_3 et 10% d' In_2O_3

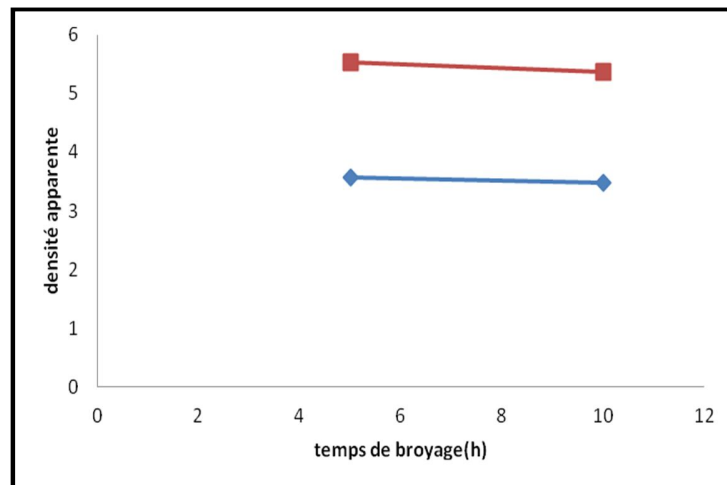


Figure .62: Évolution de la densité apparente en fonction du temps de broyage d'un matériau avec 63% de ZrO_2 , 27% de La_2O_3 et 10% d' In_2O_3 , a)-avant frittage b)-après frittage

D'après les résultats on remarque que la densité apparente est maximale pour celle qui est broyée 10 heures. Le taux de densification moyen est de 86,47%.

III.7.2 Analyse par diffraction des rayons X

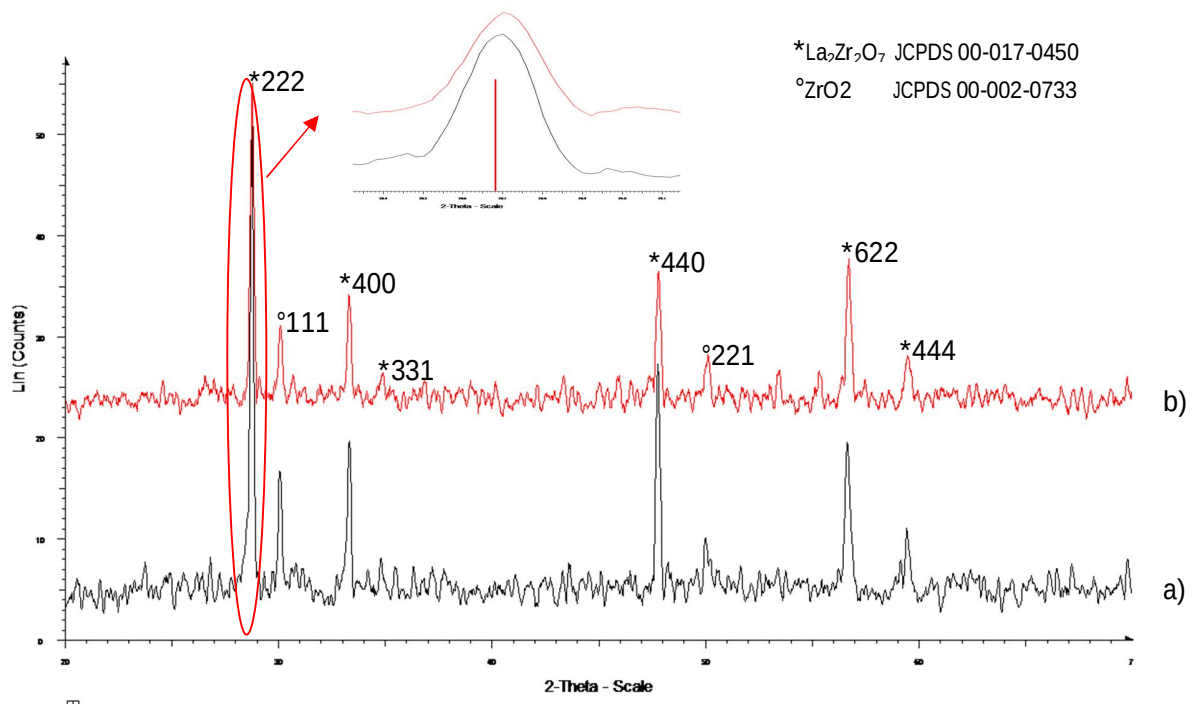


Figure .63 : Diagramme de diffraction des rayons X des pastilles ZrO_2 (63%) et La_2O_3 (27%), (10%) d' In_2O_3 broyées a) 5h, b) 10h frittées à 1500°C pendant 4h

L'analyse par DRX des pastilles de composition 63% ZrO_2 - 27% La_2O_3 -10% d' In_2O_3 broyées a) 5h, b) 10h frittées à 1500°C pendant 4h (figure. 63) révèle la formation des phases $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et ZrO_2 en phase cubique à faces centrées .

III.7.2.1 Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction le temps de broyage

Temps de broyage (h)	a (Å)
5h	10,7705
10h	10,766

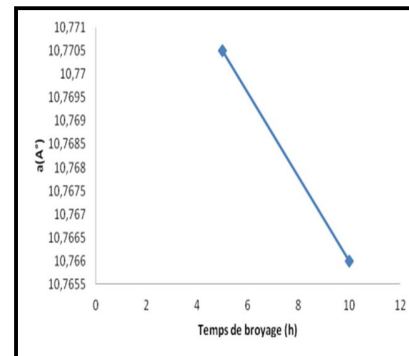


Tableau .20 : Variation de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ d'un système 63% de ZrO_2 , 27% La_2O_3 , 10% In_2O_3

Figure .64 : Évolution de paramètre de maille de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction du temps de broyage

On remarque ya pas un changement important de paramètre de maille.

III.7.2.2 Détermination de la taille des cristallites

Les valeurs obtenues avec la loi de Scherrer sont consignées au tableau.21 et représentées par la figure.65.

On remarque que la taille des cristallites est maximale avec le temps de broyage de 10 heures.

Temps de broyage (h)	Tailles des cristallites (nm)
5h	15,08
10h	15,912

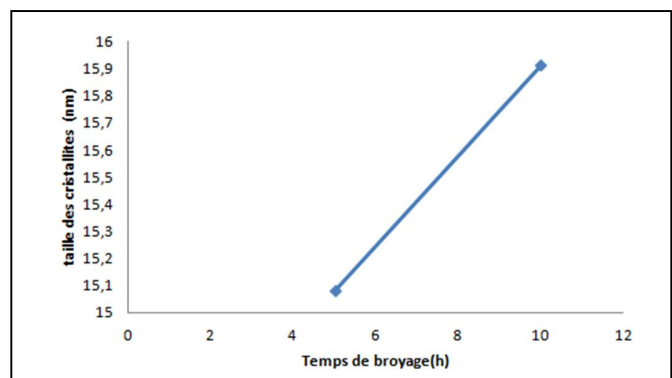


Tableau .21 : Variation de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage du système 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% d' In_2O_3

Figure .65 : Évolution de taille des cristallites en fonction du temps de broyage

III.7.3 Analyse par Microscopie Électronique a Balayage

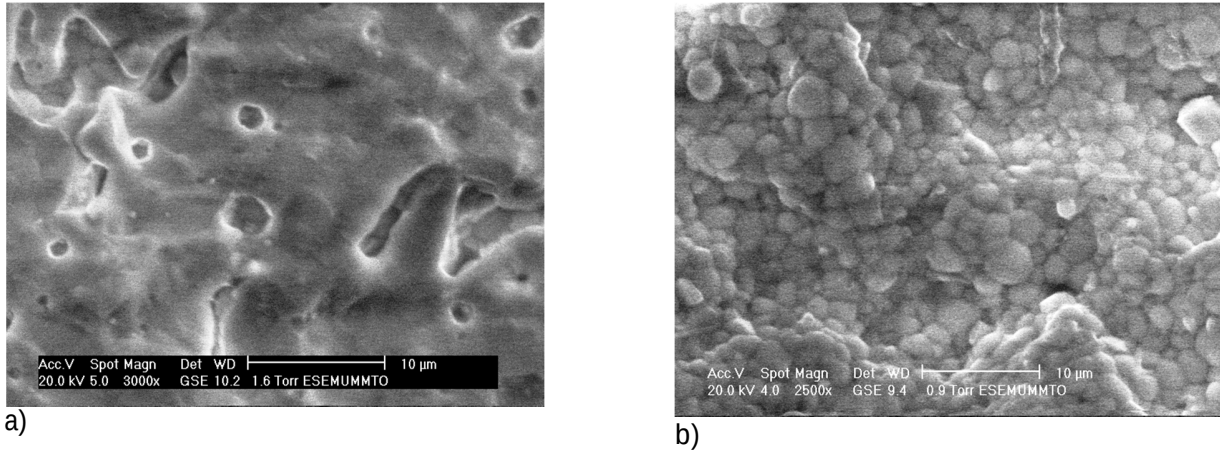


Figure.66 : Observation par MEB des la pastilles 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% d' In_2O_3 frittées a 1500°C pendant 4he broyées a)5h, b) 10h

Observation par MEB des pastilles 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% d' In_2O_3 frittées a 1500°C pendant 4heures broyées, a)5 heures , b) 10 heures, révèlent une microstructure poreuse pour celle qui est broyée 5heures.

III.7.3.1 Mesure de la porosité

Temps de broyage (h)	Porosité %
5h	0,631
10h	0,429

Tableau .21 : Variation de la porosité en fonction du temps de broyage du système 63%- La_2O_3 -27%-10% d' In_2O_3

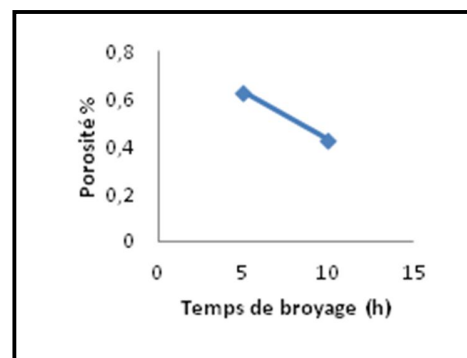


Figure.67 : Évolution de la porosité en fonction du temps de broyage

III.7.4 Analyse chimique

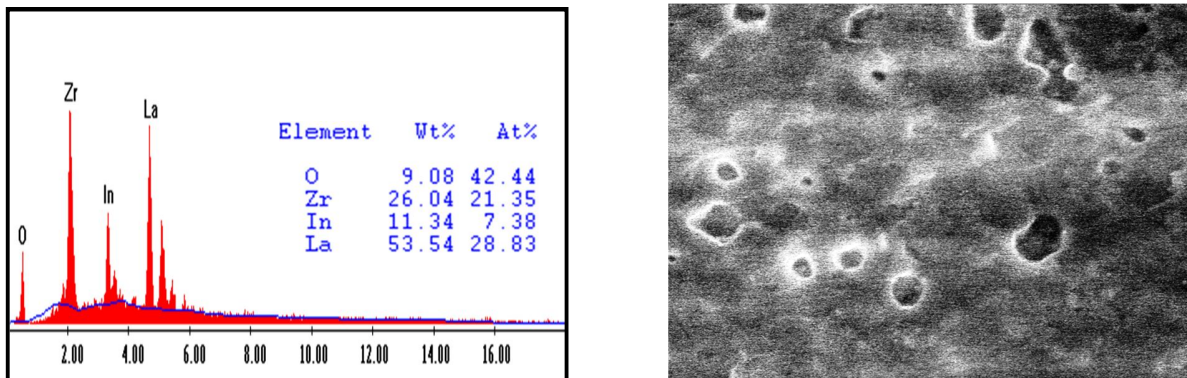


Figure.68 : spectre EDS entre 0 et 10Kev du système 63% de ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% In_2O_3

Afin de déterminer la composition de la pastille avec 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% In_2O_3 , des mesures par EDS (Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie) ont été effectuées. Un exemple de spectre obtenu pour cette pastille est présenté sur la Figure.68. D'après le spectre ci-dessus, la teneur en Indium en pourcentage massique est de 11.34% et celui de l'Oxygène est de 9.08%, le Lanthanum est de 53.54%, le Zirconium est de 26.04%.

III.7.5 Analyse dilatométrique

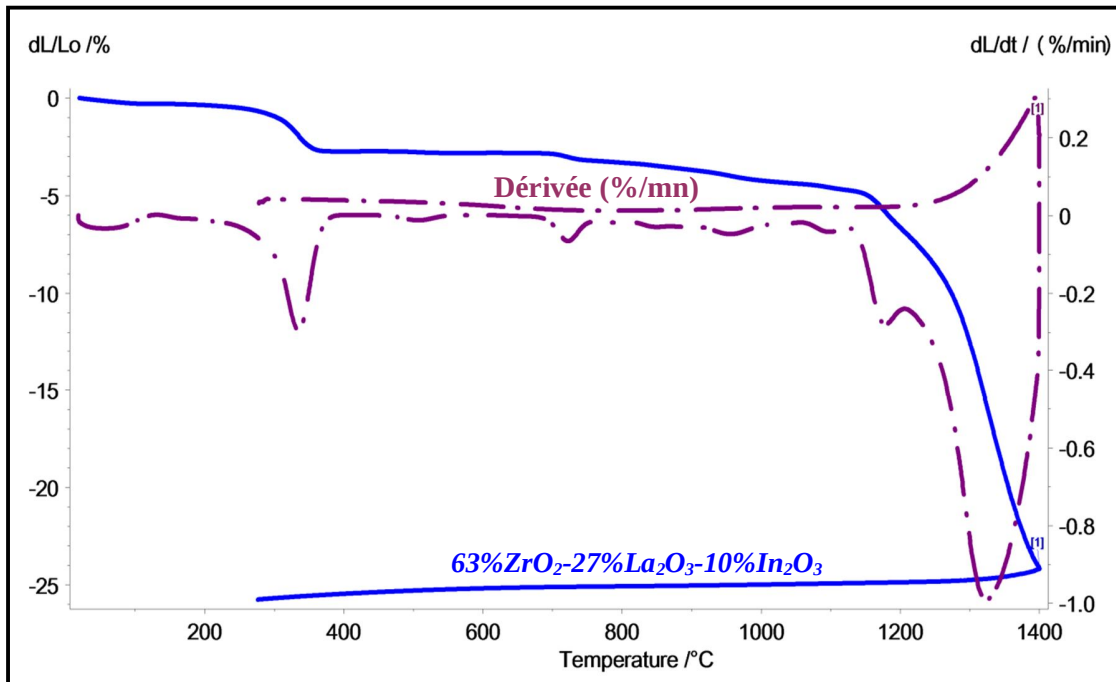


Figure .69 : Courbe dilatométrique d'un échantillon de 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% In_2O_3 et sa dérivée broyé 5h traité à température 1400°C avec une vitesse de chauffe de 7°C/min.

La variation dimensionnelle du ternaire 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% In_2O_3 en fonction de la température de l'ambiante jusqu'à 1400°C sont représentées sur la figure.69. On constate que :

- 250°C-350°C : Ce domaine de retrait est attribué à celui de l'oxyde de Lanthane (La_2O_3) pur.
- Le retrait débute vers 700°C. Ce domaine peut être attribué au réarrangement des particules du ternaire 63% ZrO_2 -27% La_2O_3 -10% In_2O_3 .
- 700°C-1150°C : Ralentissement de la vitesse de retrait. Dans ce domaine on constate très probablement à une compétition entre les grains du ternaire.
- 1150°C-1200°C : La surface des contacts augmente entre les grains ce qui est expliqué par le début du frittage. Cependant, le retrait l'emporte sur la dilatation avec la disparition de la porosité ouverte:

- 1200°C-1323°C : On remarque un changement de vitesse de densification qui représente un retrait brusque. Ceci est traduit à la formation probablement de la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.
- 1400°C-400°C : représente une courbe de refroidissement linéaire de l'ordre 26%.

Conclusion générale

L'étude de la synthèse d'un matériau à base de zircone avec un mélange binaire de (63% ZrO_2 , 37% La_2O_3) et un mélange ternaire avec différents pourcentages d'oxyde d'Indium tel que (63% ZrO_2 , 37-X % La_2O_3 , X % In_2O_3) avec X= 1, 2.5, 5, 7.5, 10%, par la méthode des mélanges broyés (1h, 3h, 5h, 10h, 20h) a permis de voir l'intérêt de l'ajout d'oxyde d'indium au mélange binaire, qui cependant confère une bonne densification.

Les échantillons de composition 63% ZrO_2 , 37% La_2O_3 broyés 5h et 10h, et traités à 1500°C avec un maintien de 4h ont une texture très poreuses accompagnée des grains soudés entre eux semblables à une géométrie d'un cube pour celui qui est broyé 5h, cela est justifié par Microscopie Électronique à Balayage. Des analyses par diffraction des rayons X révèlent formation qu'une seule phase qui est de structure Pyrochlore (P) de type cubique. Cette phase est la plus stable et ne présente pas de transformation de phase de 2300°C à l'ambiante, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des applications de type barrière thermique [14,15], ceci est justifié par l'analyse dilatométrique pour l'échantillon broyé 5h par apparition qu'un seul retrait pour une température de 1170°C de coefficient de dilatation $\alpha = -14,06.116 \cdot 10^{-6} \text{1/K}$.

L'ajout de X% d'oxyde d'Indium avec X= 1, 2.5, 5, 7.5, 10%, à la composition 63% ZrO_2 , 37-X % La_2O_3 confère au fritté une densité meilleure et translucide. Cependant, l'examen microscopique révèle une porosité moins élevée en augmentant la teneur d'oxyde d'Indium et le temps de broyage en tenant compte des microanalyses EDS-X, des cartographies X du zirconium, lanthanum et d'oxygène. L'analyse par diffraction des rayons X révèle apparition d'autres phases telles que ZrO_2 de structure cubique à face centrée et la phase LaInO_3 de structure orthorhombique. En outre, cet ajout engendre des modifications sur les courbes dilatométriques en comparant avec la courbe dilatométrique du binaire.

Ces résultats suggèrent d'étudier les propriétés électriques du matériau en fonction de la teneur d'oxyde d'indium.

Références bibliographiques

- [1] **T. H. ETSELL and S. N. FLENGAS**, Chem. Rev. **70** (1970) 339.
- [2] **S. P. S. BADWAL, J. Mater. Sci.** **19** (1984) 1767.
- [3] **D. YUAN et F. A. KR "OGER**, J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. **116** (1969) 594.
- [4] **M. T. COLOMER et J. R. JURADO**, Solid State Ionics **165** (2002) 79.
- [5] **R. S . ROTH**, J. Res. Nat. Bur. Stand **56** (1956) 17.
- [6] **S. -M. HO**, Mater. Sci. Eng. **54** (1982) 23.
- [7] **R. C. WEAST et M. J. ASTLE** (eds.), in CRC Handbook of Chemistry and Physics, (CRC Press, Florida, 1981) p. F-175.
- [8] **P. Deydier**. Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique, Thèse de doctorat, UCBL,**1988**.
- [9] **R. Guinebretière**, Habilitation à Diriger des Recherches, Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X. 2002: Limoges, France.
- [10] **O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi**. New high pressure and temperature phase of ZrO₂ above 1000°C at 20 GPa, Phys. Rev. B **49** (1994) 9295.

- [11]. **G. Fadda, L. Truskinovsky, G. Zanzotto.** Nonhydrostatic stabilization of an orthorhombic phase of zirconia, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 134.106.
- [12]. **P. Deydier.** Etude de l'oxydation en milieu aqueux à 360°C d'un alliage de zirconium (Zircaloy-4) traité par implantation ionique, Thèse de doctorat, UCBL, **1988**.
- [13] **C. Donnet .** Caractérisation physico-chimique de céramiques thermomécaniques traitées par implantation ionique ; Thèse UCBL ; **1990**.
- [14] **X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever.** Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of European Ceramic Society*, 24 (2004) 1-10.
- [15] **D.R. Clarke, S.R. Phillpot.** Thermal Barrier Coating Materials, *Materialstoday*, 8 (2005) 22-29.
- [16] **G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, and P.S. Murti.** Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium, *Journal of Alloys and Compounds*, 269 (1998) 9-12.
- [17] **H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao.** Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 438 (2007) 217–221.
- [18] **B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, F.Z. Li.** Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇ pyrochlore, *Acta Materialia*, 55 (2007), 2949-2957.
- [19] **M. A. Subramanian, G. Aravamundan, G. V. S. Rao.** *Solid State Chemistry*, 15 (1983) 55.

- [20] **C.VIAZZI, A. DEBONI, J. ZOPPAS FERREIRA, J.P.BONINO et F.ANSART.** Synthesis of Ytria Stabilized Zirconia by sol-gel route : Influence of experimental parameters and large scale production. Solid State Science.
- [21] **M. ZHOU, A. AHMAD.** Synthesis, processing and characterization of calcia-stabilized zirconia solid electrolytes for oxygen sensing applications. Materials Research Bulletin, 41, (2006). 690-696
- [22] **C.LABERTY- ROBERT , F. ANSART , S.CASTILLO et G. RICHARD .** Synthesis of YSZ powders by the sol-gel method : surfactant effects on the morphology. Solid State Sciences, 4, (2002). 1053-1059
- [23] **A.P.OLIVEIRA et M.L.TOREM.** The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis. Powder Technology, 119, (2001). 181-193
- [24] **T.OKUBO, T.TAKAHASHI, M. SADAKATA et H. NAGAMOTO.** Crack-free porous YSZ membrane via controlled synthesis of zirconia sol. Journal of Membrane Science, 118, (1996). 151-157
- [25] **J.LIVAGE, F.BABONNEAU, M. CHATRY et L. COURY.** Sol-gel synthesis and NMR characterization of ceramics. Ceramics International, 23, (1997). 13-18
- [26] **S.K.DURRANI, J.AKHTAR, M.AHMAD et M.A. HUSSAIN.** Synthesis and characterization of low density calcia stabilized zirconia ceramic for high temperature furnace application. Materials Chemistry and Physics.

- [27] **X.XIN, Z.LU, X. HUANG, X. SHA, Y. ZHANG et W.SU.** Influence of synthesis routes on the performance from weakly agglomerated yttria-stabilized zirconia nanomaterials. *Materials Research Bulletin*, 41, (2006). 1319-1329
- [28] **S.SOMIYAA et T.AKIBA.** Hydrothermal Zirconia Powders : A Bibliography. *Journal of the European Ceramic Society*, 19, (1999). 81- 87
- [29] **R.R.PITICESCU, C.MONTY, D. TALOI, A.MOTOC et S.AXINTE.** Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001).2057-2060
- [30] **G.DELL'AGLI et G. MASCOLO.** Hydrothermal synthesis of ZrO_2 - Y_2O_3 solid solutions at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, (2000). 139-145
- [31] **U.SCHULZ, C. LEYENS, K. FRITSCHER , M. PETERS , B.SARUHAN BRINGS , O.LAVIGNE ,J.M. DORVAUX , M. POULAIN, R.MEVREL et M.CALIEZ.** Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*, 7, (2003). 73-80
- [32] **R.RUH, G.W.HOLLENBERG, S.R.SKAGGS, S.D.STODDARD, F.D. GAC et E.G. CHARLES.** Axial and linear thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 . *American Ceramic Society Bulletin*, 60 (4), (1981). 504-506

- [33] **R.N.PATIL** et **E.C.SUBBARAO**. Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to 1 400°C. *Acta Crystallographica*, 2 (6), (1969). 281-288
- [34] **J.W ADAMS**, **H.H NAKAMURA**, **R.P INGEL** et **R.W. RICE**. Thermal expansion behaviour of single-crystal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 68 (9), (1985). C-228-C231
- [35] **E.MEDVEDOVSKI**. Wear-resistant engineering ceramics. *Wear* 249 (2001). 821-828
- [36] **G.BERANGER** et **P.LACOMBE**. Phénomènes de germination et de croissance au cours de l'oxydation superficielle du zirconium. *Actes du 9ème Colloque de Métallurgie*, Presses Universitaires de France, (1966). pp. 181-191
- [37] **Le Caër**, pour la science, **6**(3), 22-23 (1992).
- [38] **F.TROMBE** and **FOEX**, C. R. Acad.sci. Paris 233 (1951) 254.

Annexes

Pattern : 00-003-0640			Radiation = 1.540600			Quality : Deleted		
ZrO ₂ Zirconium Oxide			d (Å)	i	h	k	l	
			2.96000	100	1	1	1	
			2.56000	24	2	0	0	
			1.81000	80	2	2	0	
			1.54000	60	3	1	1	
			1.48000	10	2	2	2	
			1.28000	12	4	0	0	
			1.17000	20	3	3	1	
			1.14000	12	4	2	0	
			1.04000	16	4	2	2	
			0.98400	14	5	1	1	
			0.90400	5	4	4	0	
			0.86400	8	5	3	1	
			0.85300	5	6	0	0	
			0.80900	4	6	2	0	
Lattice : Cubic		Mol. weight = 123.22						
S.G. : (0)		Volume [CD] = 132.89						
a = 5.10300		Dx = 1.540						
Deleted and rejected by: Delete: see Brindley comments May-June, 1955. General comments: Sample contains some Mg and Ca. Data collection flag: Ambient.								
Dow Chemical Co., Midland, MI, USA., Private Communication								
Radiation : MoK α 1 Lambda : 0.70926 SS/FOM : F14= 5(0.0830,33)		Filter : Beta d-sp : Not given						

Pattern : 00-017-0450		Radiation = 1.540600		Quality : Blank															
La₂Zr₂O₇ /La₂O₃·2ZrO₂ Lanthanum Zirconium Oxide		d (Å) 6.21000 3.11000 2.69000 2.47000 2.07500 1.90700 1.62600 1.55700 1.34900 1.31900 1.24500 1.23800 1.20700 1.10200 1.03900 0.95400 0.91200 0.90000 0.85300 0.82300 0.81400 0.77900		i 6 100 60 12 6 100 90 20 14 4 4 40 30 18 20 8 25 14 12 12 12 6		h 1 2 4 3 5 4 6 4 8 7 7 6 8 8 10 8 12 12 10 12 12		k 1 2 0 3 1 4 2 4 0 3 5 6 4 4 2 8 6 0 4 6 4 8		l 1 2 0 1 1 0 2 4 0 3 1 2 4 2 0 0 2 0 6 4 4 8									
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fd-3m (227) a = 10.79300		Mol. weight = 572.25 Volume [CD] = 1257.26 Dx = 6.046																	
Z = 8																			
General comments: Synthetic. Data collection flag: Ambient.																			
Roth., J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.), volume 56, page 17 (1956)																			
CuKα1 Radiation : Lambda : 1.54050 SS/FOM: F22= 7(0.0550,60)		Filter : Beta d-sp : Not given																	

Pattern : 00-022-0369			Radiation = 1.540600			Quality : Indexed								
La ₂ O ₃ Lanthanum Oxide			d (Å)	i	h	k	l							
			4.62000	10	2	1	1							
			3.27000	100	2	2	2							
			2.83200	35	4	0	0							
			2.66800	10	4	1	1							
			2.41300	5	3	3	2							
			2.22000	10	4	3	1							
			2.00300	40	4	4	0							
			1.83600	10	6	1	1							
			1.74700	5	5	4	1							
			1.70200	25	6	2	2							
			1.66900	10	6	3	1							
			1.29800	10	6	6	2							
			1.26600	10	8	4	0							
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 325.81												
S.G. : Ia3 (206)		Volume [CD] = 1453.26												
a = 11.32700		Dx = 5.956												
Z = 16														
Data collection flag: Ambient.														
Felsche., Naturwissenschaften, volume 56, page 212 (1969)														
CuKα		Filter : Not specified												
Radiation :		d-sp : Guinier												
Lambda : 1.54180														
SS/FOM: F13= 9(0.0410,35)														

Pattern : 00-009-0034		Radiation = 1.540600		Quality : Indexed																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
LaInO ₃		d (Å)		i	h	k	l																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				</

Mots- clés :

- *Zircone dopée,*
- *broyage a haute énergie,*
- *diffraction des rayons X,*
- *microscopie électronique a balayage*

RESUME

Notre étude a mis en évidence de deux mécanismes d'action différents des dopants par la méthode des mélanges. Un mélange binaire de 63% ZrO_2 , 37% La_2O_3 et un mélange ternaire avec différents pourcentages de l'oxyde d'Indium tel que 63% ZrO_2 , 37-X % La_2O_3 , X % In_2O_3 avec X= 1, 2.5, 5, 7.5, 10%. Cette méthode consiste à un broyage à haute énergie pendant 5h. Les poudres broyées ont été pressées unie axialement avec une pression de 4 Mpa. Ceux-ci ont été également frittés sous air à une température 1500°C pendant 4heures. Caractérisation par diffraction des rayons X révèlent formation d'une phase $La_2Zr_2O_7$ de structure cubique à face centré dont le paramètre de maille diminue avec augmentation de X% In_2O_3 . Apparition d'une nouvelle phase ZrO_2 cubique a face centré à partir 2.5% d' In_2O_3 broyé 5h. L'observation en section de la pastille par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaire révèle que c'est une microstructure très poreuse et les grains sont soudés entre eux avec une géométrie d'un cube pour le binaire broyé 5h. Plus on introduit de l'oxyde d'indium plus on aura une microstructure dense et uniforme avec quelques porosités. Contrairement au delà 5% d' In_2O_3 . Une analyse dilatométrique montre formation de la phase $La_2Zr_2O_7$ à partir de 2.5% In_2O_3 .