

FR 8100886

CEA-R-5090

CEA-R-5090

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.23

**MICROSTRUCTURE ET CONDUCTIVITE  
DE LA ZIRCONNE STABILISEE FRITTEE**

*par*

*Hervé BERNARD*

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

**Rapport CEA-R-5090**

**1981**  
Ja<sup>n</sup>

**SERVICE DE DOCUMENTATION**

C.E.N. - SACLAY 91191 GIF-sur-YVETTE Cedex FRANCE

## PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et ciments		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-5090

Cote-matière de ce rapport : B.23

### DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

en français	en anglais
OXYDES DE ZIRCONIUM	ZIRCONIUM OXIDES
CONDUCTIVITE IONIQUE	IONIC CONDUCTIVITY
FRITTAGE	SINTERING
DENSITE	DENSITY
POROSITE	POROSITY
TAILLE DES GRAINS	GRAIN SIZE
JOINTS DE GRAINS	GRAIN BOUNDARY
TRACES DE SUBSTANCE	TRACE AMOUNTS

**- Rapport CEA-R-5090 -**

**Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Département de Métallurgie  
Laboratoire de Développement des Céramiques**

**MICROSTRUCTURE ET CONDUCTIVITE  
DE LA ZIRCONNE STABILISEE FRITTEE**

**par**

**Hervé BERNARD**

**Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble  
Institut National Polytechnique de Grenoble, pour obtenir le Titre de Docteur-Ingénieur  
Soutenue le 4 juillet 1980**

**-Avril 1981 -**

CEA-R-5090 - Hervé BERNARD

MICROSTRUCTURE ET CONDUCTIVITE DE LA ZIRCONNE STABILISEE FRITTEE

**Sommaire.** - L'élaboration d'une poudre de zirconne stabilisée apte au frittage à 1300 °C et l'influence de la microstructure du polycristal fritté sur sa conduction ionique ont été étudiées. Parmi les trois méthodes de préparation de poudre essayées, la coprécipitation en milieu ammoniacal a été retenue. La densité des comprimés, frittés à 1300 °C est supérieure à 95 % de la densité théorique ; elle atteint même 98 % TD, après addition à la poudre de moins de 0,5 mole % de  $Al_2O_3$ . La conductivité globale de la zirconne, ses composantes inter et intragranulaire ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe. La conductivité de la solution solide  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  n'est pratiquement pas améliorée par le remplacement de  $Y_2O_3$  par  $Yb_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ . Elle augmente fortement avec la taille des grains ; son augmentation avec la diminution de porosité qui a été mise en équation, est moins sensible. En outre, constatations originales, l'addition de faibles quantités de  $Al_2O_3$  et l'effet de trempe de la zirconne accroissent notablement la conductivité globale du matériau. Aux températures inférieures à 500 °C, les joints de grains n'assurent que le transfert partiel des ions de conduction. Le blocage résultant a été interprété selon un schéma électrique équivalent de type parallèle.

1981 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

117 p.

CEA-R-5090 - Hervé BERNARD

SINTERED STABILIZED ZIRCONIA MICROSTRUCTURE AND CONDUCTIVITY

**Summary.** - The elaboration of a stabilized zirconia powder which sinters at 1300 °C and the influence of the sintered polycrystal microstructure on its ionic conductivity have been studied. Among three investigated powder preparation processes, coprecipitation in an ammoniacal solution was chosen. After sintering at 1300 °C, the pellet density was higher than 95 % of the theoretical density. It even approached up to 98 % TD with addition of less than 0,5 mole %  $Al_2O_3$  to the initial powder. The overall electrolyte conductivity and the inter and intragranular contributions have been determined by complex impedance spectroscopy.  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid solution conductivity was scarcely improved by  $Y_2O_3$  exchange with  $Yb_2O_3$  or  $Gd_2O_3$ . This conductivity greatly increases with grain size, its improvement with decreasing porosity, which has been quantified, is less sensible. Moreover, two original properties were noticed : small amounts of  $Al_2O_3$  and quenching greatly enhanced the overall conductivity. At temperatures below 500 °C, grain boundaries only insured a partial migration of conductive ions. A parallel type electrical equivalent circuit suited well with this blocking effect.

1981 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

117 p.

## SOMMAIRE

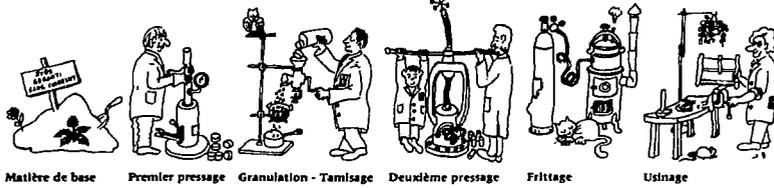
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE - CARACTERISTIQUES CERAMIQUES DE LA ZIRCONÉ STABILISÉE	
1.1 - POSITION DU PROBLEME	6
1.2 - PREPARATION DES POUDRES	7
1.2.1 - Techniques explorées	7
1.2.2 - Modes opératoires	8
1.2.2.1 - Préparation au chalumeau	8
1.2.2.2 - Préparation type "Calléfaction"	9
1.2.2.3 - Préparation type "Hydrolyse"	9
1.2.3 - Propriétés des poudres	10
1.2.3.1 - Morphologie	10
1.2.3.2 - Surface spécifique	10
1.2.3.3 - Particularités et aptitude à la mise en forme	11
1.2.4 - Conclusion	12
1.3 - ELABORATION DE LA CERAMIQUE	13
1.3.1 - Préparation des comprimés	13
1.3.1.1 - Préparation des granules	13
1.3.1.2 - Préparation des comprimés	13
1.3.2 - Frittage des comprimés	14
1.3.2.1 - Etude dilatométrique	14
1.3.2.2 - Fourns utilisés et cycles thermiques	14
1.4 - CARACTERISATION DES CERAMIQUES $ZrO_2-Y_2O_3$	15
1.4.1 - Caractérisation physico-chimique	15
1.4.1.1 - Structure cristalline	15
1.4.1.2 - Composition en dopant de la solution solide	16
1.4.1.3 - Teneur en impuretés	16

1.4.2 - Exploitation des mesures géométriques	17
1.4.2.1 - Influence de la pression de mise en forme	17
1.4.2.2 - Frittage - Résultats	18
1.4.2.3 - Définition d'une élaboration-type	20
1.4.2.4 - Traitement de réoxydation	21
1.4.3 - Examens microscopiques	21
1.4.3.1 - Microscopie optique	22
1.4.3.2 - Microscopie électronique	23
1.5 - ELABORATIONS PARTICULIERES	24
1.5.1 - Systèmes $ZrO_2-Gd_2O_3$ et $ZrO_2-Yb_2O_3$	25
1.5.2 - Amélioration des caractéristiques du système $ZrO_2-Y_2O_3$	26
1.5.2.1 - Les adjuvants de frittage	26
1.5.2.2 - Etude de $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$	27
1.5.2.3 - Etude de $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$	33
1.5.2.4 - Addition de LiF et $TiO_2$	34
1.5.3 - Influence de l'atmosphère de frittage et traitements thermiques	35
1.5.3.1 - Traitements sous vide	35
1.5.3.2 - Recuits sous hydrogène humidifié	37
1.6 - CONCLUSION	39
SECONDE PARTIE - CONDUCTIVITE ET BLOCAGE AUX JOINTS DE GRAINS	40
2.1 - GENERALITES	40
2.2 - METHODOLOGIE	41
2.2.1 - Choix de la cellule symétrique	41
2.2.2 - L'échantillon	41
2.2.2.1 - L'oxyde électrolyte solide	41
2.2.2.2 - Les électrodes	41
2.2.3 - Dispositif expérimental	43
2.2.3.1 - Description du montage expérimental	43
2.2.3.2 - L'instrumentation	45
2.2.3.3 - Problèmes inhérents à la mesure	46
2.2.4 - Mode opératoire	47

2.2.5 - Mesure par spectroscopie d'impédance	47
2.2.5.1 - Réponse globale d'une cellule à oxyde électrolyte solide à une sollicitation alternative	47
2.2.5.2 - Exploitation du diagramme d'impédance	48
2.2.5.3 - Paramètres caractéristiques des mécanismes haute fréquence	51
2.3 - DESCRIPTION DU BLOCAGE AUX JOINTS DE GRAINS	53
2.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	56
2.4.1 - Mode de présentation des résultats	56
2.4.2 - Reproductibilité	57
2.4.3 - Résultats expérimentaux	58
2.4.3.1 - Influence de la température	59
2.4.3.2 - Influence des conditions de préparation	62
2.4.3.3 - Trempe et état d'équilibre de l'électrolyte	74
2.5 - DISCUSSION DES RESULTATS	78
2.5.1 - Résultats d'intérêt technologique (conductivité globale)	78
2.5.2 - Conductivité intragranulaire	81
2.5.3 - Blocage de la conduction aux joints de grains	82
2.5.3.1 - Facteurs de blocage	83
2.5.3.2 - Effets capacitifs	84
CONCLUSION	89
ANNEXE 1 - BREF RAPPEL SUR LES MODELES DE FRITPAGE	92
ANNEXE 2 - CALCUL DE LA SURFACE DES GRAINS	95
BIBLIOGRAPHIE	



*L'art du céramiste ...*



Matière de base

Premier pressage

Granulation - Tamisage

Deuxième pressage

Frittage

Usinage

## MICROSTRUCTURE ET CONDUCTIVITE DE LA ZIRCONNE STABILISEE FRITTEE

### INTRODUCTION

L'étude entreprise est liée à la réalisation d'un électrolyseur<sup>2</sup> de la vapeur d'eau fonctionnant à 850°C et mettant en oeuvre les propriétés de conduction par ions O<sup>2-</sup> de la zirconne stabilisée.

Le projet prévoit un électrolyseur composé de cellules planes de grande surface ( ~ 50 cm<sup>2</sup> ) assemblées en batteries selon la structure "filtre presse" [1]. Le coeur actif de l'électrolyseur est un disque de zirconne stabilisée d'une épaisseur voisine de 200 microns et d'un diamètre de 90 mm. Ce disque solide joue le rôle de l'électrolyte.

Les performances de l'électrolyseur dépendent étroitement des qualités de conduction de cet électrolyte solide. Le matériau employé doit être un conducteur purement ionique et de conductivité élevée. La zirconne peut, dans des conditions appropriées, satisfaire à ces deux exigences.

Pour être un conducteur ionique, elle doit être stabilisée dans sa phase cubique. Un certain nombre de stabilisants ont été précédemment étudiés [2]. Rappelons que la stabilisation de la zirconne dans sa phase cubique est obtenue par substitution partielle aux cations Zr<sup>4+</sup> de cations di ou trivalents de taille adéquate. STRICKLER et coll [3] ont montré que la conductivité d'une telle zirconne stabilisée augmentait lorsque le rayon du cation de l'oxyde dopant diminuait. La comparaison des rayons ioniques des oxydes dopants les plus courants et des conductivités correspondantes de la zirconne stabilisée conduit aux progressions parallèles suivantes :

$$\begin{aligned} \text{conductivité} & : \sigma_{\text{Sc}^{3+}} > \sigma_{\text{Yb}^{3+}} > \sigma_{\text{Y}^{3+}} > \sigma_{\text{Gd}^{3+}} > \sigma_{\text{Ca}^{2+}} \\ \text{rayon d'Ahrens (\AA)} & : 0,81 < 0,86 < 0,92 < 0,97 < 0,99 \end{aligned}$$

Des conductivités maximales sont atteintes pour certaines concentrations en dopant. La figure 1 donne, à titre d'exemple, quelques courbes de variations typiques de la conductivité en fonction de la concentration en dopant.

<sup>2</sup> programme soutenu par La Commission des Communautés Européennes et La DGRST

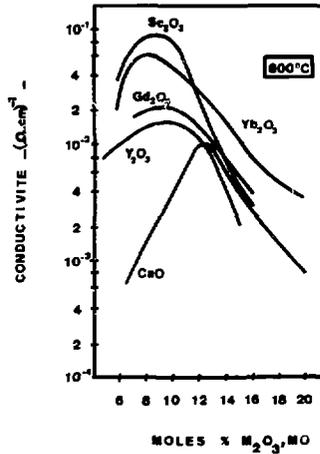


Fig. 1 : Conductivités de différentes zircones stabilisées en fonction du pourcentage de dopant [3] [4]

A ce premier critère de choix, il convient d'associer un second critère économique inhérent à tout développement industriel : le coût des matières premières dont l'abondance sur le globe en fixe en partie le prix. Le prix actuel moyen est de 0,1 F/g pour  $ZrO_2$  et pour les oxydes dopants :

en F/g  $0,04 \ll 8,00 < 10,00 < 15,00 \ll \dots 00$

$CaO \ll Y_2O_3 < Gd_2O_3 < Yb_2O_3 \ll Sc_2O_3$

Compte tenu de ces deux critères, nous avons limité nos essais aux zircones dopées par les oxydes d'yttrium, gadolinium et ytterbium de composition :

$ZrO_2(0,91) Y_2O_3(0,09)$  : ZY

$ZrO_2(0,90) Gd_2O_3(0,10)$  : ZGd

$ZrO_2(0,91) Yb_2O_3(0,09)$  : ZYb

Pour simplifier l'écriture nous noterons ces trois compositions comme indiqué dans la deuxième colonne du tableau ci-dessus.

La préparation de ces solutions solides fera l'objet de la première partie de ce travail.

Les mesures de conductivité des oxydes céramiques présentent un certain

nombre de difficultés. Les mesures effectuées en courant continu avec deux électrodes sont entachées d'erreur par suite de l'existence de phénomènes de polarisation aux électrodes. La mesure à quatre électrodes permet de s'affranchir de cette difficulté mais impose une réalisation expérimentale plus complexe et introduit dans bien des cas une incertitude importante sur la définition du facteur géométrique.

Plus fréquemment, les mesures sont aussi effectuées en courant alternatif avec deux électrodes. Cette méthode simple à mettre en oeuvre a l'avantage de réduire les résistances de contact et dans certaines conditions de permettre une séparation des polarisations des électrodes.

Une technique répandue consiste à mesurer la résistance d'une cellule de géométrie appropriée à l'aide d'un courant alternatif de fréquence fixe choisie entre 1 kHz et 10 kHz [5]. Une série de mesures est en principe réalisée au préalable pour vérifier que les contacts sont purement ohmiques dans les conditions choisies. Les expériences [6] [7] ont maintenant prouvé que le comportement ohmique des contacts n'est obtenu que dans un domaine restreint de fréquence qui, de plus, dépend de la température. Une extension, sous contrôle du domaine de fréquence ou de température, conduit très souvent à des erreurs non négligeables.

Dans ces conditions, la grande dispersion des données publiées n'est pas surprenante. KVIST [8] note des différences d'un ordre de grandeur entre les résultats des divers auteurs. Il estime que la source principale de cette dispersion tient aux conditions très différentes de préparation du matériau. Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, l'imprécision intrinsèque de la mesure constitue en fait une autre cause importante de variation.

En 1969 BAUERLE [6] a montré qu'une exploration en fréquence de l'impédance ou de l'admittance d'une cellule à oxyde électrolyte solide permettait :

- de séparer la contribution des électrodes, observable à basse fréquence
- de déterminer la valeur exacte de la conductivité de l'électrolyte

Cette technique, relativement simple s'est avérée constituer un outil particulièrement bien adapté à l'étude des cellules à électrolytes solides. De nombreux laboratoires l'utilisent [7] [9] [10]. Récemment, TULLER et coll [11] ont même développé plus avant cette technique et proposé une mesure sur une cellule à quatre électrodes.

Cette spectroscopie d'impédance étant maintenant une source précise et reproductible de données, il nous était possible d'envisager une étude détaillée des variations de la conductivité de la zircone stabilisée. L'objet de nos travaux a été plus précisément l'influence de la microstructure du matériau sur les propriétés de conduction.

Les mesures ont été effectuées sur une cellule symétrique du type :



mettant en oeuvre des échantillons frittés et des monocristaux. Nous avons cherché à déterminer la conductivité propre du matériau et la contribution de ses joints de grains. On supposera pour ce faire, comme il est habituellement admis dans la littérature, que la réponse globale de la cellule peut être décomposée en éléments simples, caractéristiques des réponses individuelles des grains constituant le fritté. Des joints de grains et de l'interface électrolyte/électrode. Deux modèles distincts ont été proposés par BAUERLE [6] et SCHÜLER et coll [12] pour traduire les phénomènes de blocage apparaissant aux joints de grains. L'un des thèmes de notre travail sera de chercher à lever l'ambiguïté entre ces deux modèles.

Les résultats de notre étude sont présentés en deux parties.

Comme indiqué précédemment, la première partie traite des caractéristiques céramiques de la zircone stabilisée. La préparation, la compression et le frittage naturel à basse température (1300°C) des poudres y sont décrits. Nous avons fait varier la microstructure des échantillons dans de larges gammes de tailles de grains, porosité, homogénéité de la phase, en jouant sur les conditions de préparation et en effectuant des recuits à différentes températures. La zircone dopée à l'oxyde d'yttrium a fait l'objet d'une étude plus approfondie qui comporte diverses caractérisations et des élaborations particulières mettant en oeuvre des adjuvants de frittage tels que  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ .

La seconde partie est consacrée aux résultats obtenus en spectroscopie d'impédance.

Le premier chapitre de cette partie présente la technique de mesure et le montage expérimental utilisé.

Comme nous le préciserons par la suite, la spectroscopie d'impédance conduit à la définition de deux conductivités :

- une conductivité caractérisant l'intérieur des grains élémentaires que nous appellerons : conductivité intragranulaire ( $\sigma_{in}$ )
- une conductivité macroscopique qui prend en compte la conduction dans les grains élémentaires et le blocage partiel de la conduction aux joints de grains. Elle sera appelée : conductivité globale ( $\sigma_g$ )

A propos de vocabulaire et pour éviter toute confusion qui pourrait résulter de la pluralité d'acception de certains mots, définissons :

dopant : l'addition principale telle que  $Y_2O_3$  à l'oxyde électrolyte solide  
adjuvant : l'addition secondaire telle que  $Al_2O_3$  ajoutée en principe pour améliorer  
la densification au frittage

Le chapitre suivant est consacré aux résultats d'une étude systématique de divers paramètres : taux d'impureté, porosité, taille des grains... sur les conductivités globale et intragranulaire. Le blocage de la conduction aux joints de grains y est décrit en termes de résistance de joints de grains et de facteur de blocage. Ces paramètres sont caractéristiques des deux modes de description - série et parallèle - qu'il est possible de proposer a priori et qui ont été introduits dans la littérature par BAUERLE [6] et SCHÜLER et coll [12]. Ces résultats seront commentés dans le dernier chapitre.

PREMIERE PARTIE

CARACTERISTIQUES CERAMIQUES DE LA ZIRCON STABILISEE

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, le projet auquel nous avons contribué, prévoit la mise en oeuvre de zircone stabilisée sous forme d'un dépôt mince.

Les matériaux céramiques sont habituellement obtenus sous forme de dépôt mince soit par évaporation sous vide, soit par projection au chalumeau à plasma. La préparation céramique conventionnelle par compression et frittage naturel d'une poudre peut également être envisagée. Cette technique céramique, spécialité du laboratoire de Développement des Céramiques du CEN/C, a été mise en oeuvre dans le cadre du présent travail. Elle comporte trois étapes successives :

- la préparation de la poudre
- sa compression
- le frittage du comprimé

Dans un premier temps, les problèmes relatifs à l'élaboration de la zircone stabilisée elle-même, seront abordés. Seront décrites ensuite, les méthodes de préparation des poudres, la réalisation des comprimés et leur frittage. Diverses caractérisations seront effectuées ainsi que quelques élaborations particulières.

1.1 - POSITION DU PROBLEME

Le choix du mode d'élaboration de l'électrolyte solide doit également prendre en compte ses conditions d'utilisation dans l'électrolyseur de la vapeur d'eau. Il est indispensable en particulier que le contact électrolyte solide-cathode présente en fonctionnement de bonnes caractéristiques d'adhésion. Nous avons pensé que la solution la plus fiable serait d'imprimer cette cathode lors de la préparation de l'ébauche de l'électrolyte [13].

Pour obtenir ce résultat, il convient de comprimer la poudre de nickel, qui constituera la future cathode, avec une poudre plus fine d'électrolyte, puis de densifier l'ensemble sans détruire le réseau de nickel ainsi déposé.

La présence de nickel limite la température maximale du frittage à une

valeur très inférieure à la température de fusion du métal ( $\theta_f = 1452^\circ\text{C}$ ). Nous avons choisi d'effectuer le traitement thermique de frittage vers  $1300^\circ\text{C}$ . Ce choix sera justifié, a posteriori, par les résultats obtenus.

La zircone de qualité commerciale est habituellement frittée à des températures comprises entre  $1800$  et  $2000^\circ\text{C}$ . Saule, une poudre particulièrement fine pouvait conduire à une bonne aptitude au frittage à  $1300^\circ\text{C}$ .

La pureté du matériau céramique doit également être suffisante pour permettre une évaluation correcte de l'effet d'ajouts volontaires d'impuretés.

La première étape de l'étude consiste à définir puis à modifier volontairement certaines caractéristiques de l'électrolyte solide telles par exemple que sa composition chimique, sa teneur en impuretés, la taille de ses grains. Pour maîtriser ces paramètres, il importe donc de choisir une méthode d'élaboration de la poudre suffisamment souple.

Le paragraphe suivant décrit les techniques envisageables et les raisons du choix de la préparation dite par "hydrolyse"

## 1.2 - PRÉPARATION DES POUDRES

### 1.2.1 - Techniques explorées

L'impératif sévère d'un frittage naturel très efficace à  $1300^\circ\text{C}$  exige l'utilisation de techniques de préparation de poudre ultra fine. Trois types de préparation ont été essayés :

- la pyrohydrolyse dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. Cette poudre de type "chalumeau" sera notée C
- la calcéfaction dans le kérosène chaud. Cette poudre de type "calcéfaction" sera notée K
- la coprécipitation en milieu ammoniacal. Cette poudre de type "hydrolyse" sera notée H

Ces essais comparatifs ont été effectués avec une zircone stabilisée de composition  $\text{ZrO}_2$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  notée ZY.  
(0,91)  $\text{Zr}_{0,91}\text{O}_{1,91}$   $\text{Y}_{0,09}\text{O}_{0,27}$  (0,09)

Parrallèlement, certaines caractérisations physiques et céramiques ont été également exécutées sur deux poudres commerciales qui présentaient a priori des propriétés intéressantes :

- ZIRCAR<sup>®</sup> stabilisée à 9 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , notée Z
- VIKING CHEMICALS<sup>\*\*\*</sup> stabilisée à 10 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , notée VC

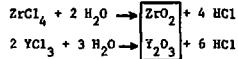
<sup>\*\*</sup> ZIRCAR products Inc. FLORIDA NEW YORK - USA - (préparation spéciale client)

<sup>\*\*\*</sup> VIKING CHEMICALS FOLLENSLEV - DANEMARK

### 1.2.2 - Modes opératoires

#### 1.2.2.1 - Préparation au chalumeau

Une solution aqueuse contenant du chlorure de zirconium et du chlorure d'yttrium est pulvérisée sous forme de brouillard dans la flamme d'un chalumeau oxydrique où se produit la pyrohydrolyse selon les équations générales :

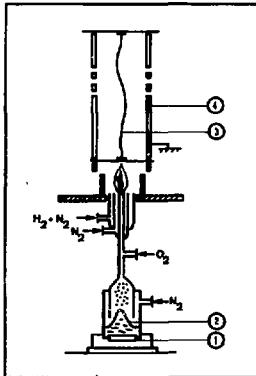


Dans les essais que nous avons effectués, la pulvérisation était réalisée par un faisceau d'ultrasons selon le procédé original PYROSOL [14]. La récupération de l'oxyde mixte se faisait sur les parois d'un tube en titane soumis à un champ électrique de 20 kV. La poudre était ensuite calcinée à 700°C durant 20 heures.

Dans cette méthode, les paramètres opératoires accessibles étaient la composition de la solution aqueuse et les débits gazeux du chalumeau qui réglaient la température de la flamme (au voisinage de 2000°C). Nous avons choisi comme conditions opératoires typiques :

- solution aqueuse :  $\text{ZrCl}_4$  : 1 M ;  $\text{YCl}_3$  : 0,2 M et HCl : 2 N
- débits gazeux en  $\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  :  $\text{H}_2$  : 5 ;  $\text{O}_2$  : 6 ;  $\text{N}_2$  : 3 et  $\text{N}_2$  (gaz porteur) : 7

La capacité de production dans ces conditions était de 25 g de poudre par heure. L'ensemble de préparation de poudre décrit sur la figure 2 a été mis au point et utilisé à l'Institut de Catalyse de Lyon sous le nom de "réacteur à flamme" [15].



- ① céramique piézo-électrique
- ② solution de sels Zr-Y
- ③ fil de platine sous 20 kV
- ④ tube de titane

Fig. 2 : Schéma de principe de la production de poudre de type "chalumeau" (C)

### 1.2.2.2 - Préparation type "Calcéfaction"

REYNIER [16] obtient par une technique d'émulsion-calcéfaction une poudre réactive et homogène. L'émulsion est réalisée par addition d'un volume de la solution aqueuse de sels appropriés dans un volume de kérosène contenant lui-même un émulsifiant. Cette émulsion est ensuite dispersée au goutte à goutte dans du kérosène chaud (170°C) et fortement agité. L'eau est dans ces conditions instantanément évaporée. Les sels secs restants sont séparés par filtration puis lavés, séchés et décomposés thermiquement pour obtenir l'oxyde mixte désiré.

Les paramètres de travail sont la nature et la concentration des sels de départ, la concentration en émulsifiant, la température de calcination.

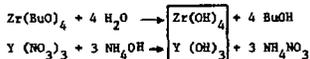
Après quelques essais préliminaires, les acétates de zirconium et d'yttrium aux concentrations respectives de 45 g/l et 12,2 g/l ont été retenus. Le choix de la concentration en émulsifiant a été assez délicat, la stabilité des émulsions en dépend étroitement; une teneur de  $2 \cdot 10^{-3}$  g/l s'est avérée donner les meilleurs résultats.

La décomposition thermique a été effectuée sous courant d'oxygène à 5.0°C.

### 1.2.2.3 - Préparation type "Hydrolyse"

La préparation que nous avons mise au point s'inspire d'un procédé de coprécipitation en milieu ammoniacal décrit par HOCH et NAIR [17].

Les essais ont porté sur une solution alcoolique anhydre de butylate de zirconium et de nitrate d'yttrium. Ils ont montré que l'état de division dépendait beaucoup de l'agitation du milieu ammoniacal où s'effectue la coprécipitation. Un mélangeur à turbine a été utilisé. Le bilan chimique des réactions mises en oeuvre s'écrit :



Les hydroxydes formés ont été filtrés, lavés à l'alcool isopropylique et soumis à une déshydratation poussée. Cette phase est essentielle à l'obtention d'une poudre réactive et a nécessité une étude particulière, détaillée. Ces hydroxydes ont été ensuite calcinés à l'air au-dessus de 550°C

La capacité de production de l'appareillage initial était de 50 g de poudre par jour pour un rendement matière d'environ 80 %. Cette capacité de préparation a ensuite été portée à 250 g par jour.

### 1.2.3 - Propriétés des poudres

#### 1.2.3.1 - Morphologie

— La poudre de type "Chalumeau" observée en microscopie électronique - fig. 3a et 3b - est constituée des éléments caractéristiques suivants :

- des sphères et des coquilles polycristallines de quelques microns de diamètre provenant de la fusion des chlorures contenus dans les gouttes d'aérosol. Les cristallites élémentaires ont des dimensions de l'ordre de quelques milliers d'Angström.
- de nombreux débris en forme de pelure d'oignons issus de l'évaporation partielle des gouttes
- de fines pelures, finement cristallisées (100 Å) produites par condensation de particules très fines d'oxyde mixte. Elles sont issues des régions les plus chaudes de la flamme.

— La poudre de type "Caléfaction" est constituée de cristallites élémentaires de quelques milliers d'Angström dispersés autour de nombreux agglomérats caverneux et de dimensions voisines du micron - fig. 3c -

— La poudre de type "Hydrolyse" décrite sur la figure 4 comporte :

- des volutes ou "coquillages" de plusieurs dizaines de microns de diamètre
- des corps caverneux ou "éponges" de même taille
- de nombreuses sphères de quelques microns de diamètre
- de très nombreux cristallites élémentaires d'une centaine d'Angström.

#### 1.2.3.2 - Surface spécifique

La surface spécifique est un élément d'appréciation de l'état de division de la poudre, donc de sa réactivité et de son aptitude au frittage. Elle est généralement mesurée selon la méthode BET par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide ; la précision est de l'ordre de  $\pm 10$  %. Si l'on admet, en première approximation, que les particules constitutives de la poudre peuvent être assimilées à des sphères homo-dimensionnelles, le calcul d'une taille moyenne de particule peut être aisément effectué à partir de cette surface spécifique selon la formule :

$$\phi = \frac{6}{dS}$$

où  $\phi$  est le diamètre moyen en  $\mu\text{m}$

- d la densité du matériau massif (d théorique § 6)
- S la surface spécifique BET mesurée en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$

Le tableau 1 donne des résultats typiques que nous avons obtenus sur les poudres préparées et les poudres commerciales. Les poudres de type "Hydrolyse" et ZIRCAR présentent, seules, un état de division important.

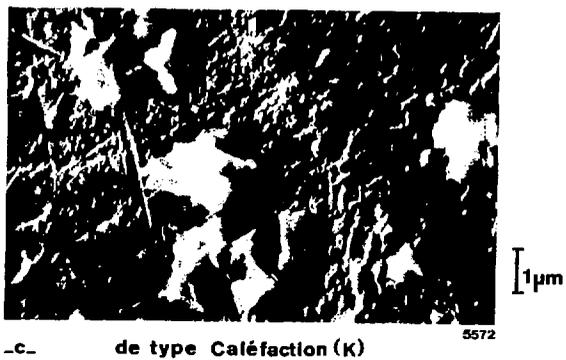
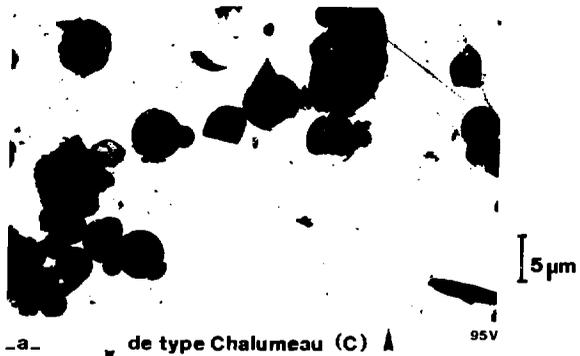
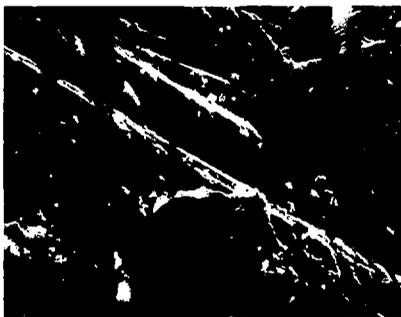


Fig 3 : Poudres de zirconne ytriée



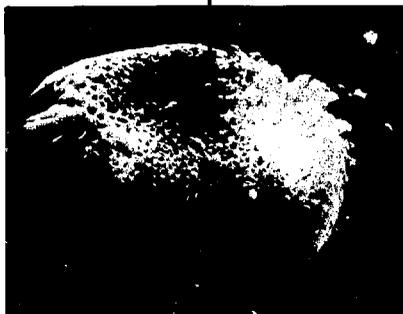
1  $\mu\text{m}$

5008



7  $\mu\text{m}$

5021



3  $\mu\text{m}$

5013

Fig 4 : Poudre de zircone yttrée de type Hydrolyse (H)

Type de poudre	S <sup>BET</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	φ <sub>particules</sub> (Å)
CHALUMEAU	10	1000
CALEFACTION	10	1000
HYDROLYSE	100	100
ZIRCAR	37	270

Tableau 1 : Surface spécifique et diamètre moyen des particules de diverses poudres en fonction de leur origine

1.2.3.3 - Particularités et aptitude à la mise en forme

— L'élimination du chlore, contenu en quantité importante dans la poudre de type "chalumeau" s'est avérée difficile et encore incomplète après une calcination de 20 heures à 700°C. La présence d'une grande quantité de chlore est un défaut important car elle peut être à l'origine du manque de cohésion des comprimés et de leurs nombreuses fissurations. De plus, d'après REED et coll [18], le chlore inhibe la densification.

— La reproductibilité des préparations par calcification a été médiocre et les essais de densification à 1300°C n'ont pas donné de résultats très prometteurs. Dans les quelques préparations effectuées, une stabilisation suffisante de l'émulsion de départ n'a pas été obtenue. Deux facteurs sont à incriminer : l'émulsifiant (nature et concentration mal adaptée) et l'agitation de l'émulsion (appareillage et temps d'agitation). L'efficacité du lavage du produit sec serait elle aussi à revoir. Les excellentes caractéristiques annoncées par REYMNEN [16] n'ont pas été reproduites aisément.

SU-11 PYUN [19] a récemment préparé des poudres dans les systèmes ZrO<sub>2</sub>-CaO et ZrO<sub>2</sub>-MgO par cette méthode. Il emploie deux types de précurseurs : les sulfates et les acétates. Les conclusions de l'étude préconisent une calcination à température élevée : 1200°C et un frittage à 1600°C. La poudre obtenue n'est donc pas réactive. Cette dernière constatation confirme notre impression négative et enlève de l'intérêt à cette méthode.

— Du fait de sa grande finesse, la poudre ex-hydrolyse adsorbe très facilement l'eau atmosphérique, ce qui modifie son comportement à la compression et au frittage. THOMPSON et coll [20] signalent que le séjour d'une telle poudre en atmosphère de CO<sub>2</sub> détériore également son aptitude à la densification.

Pour retarder l'altération à l'air de ce type de matériau lors des diverses manipulations de pesée et de pressage, un liant organique a été ajouté à la poudre. Il s'agit d'une résine acrylique : le méthacrylate de polyméthyl<sup>11</sup>. Il est ajouté en solution dans de l'éther à raison de 3 % en poids (20 % en volume). Cette solution mouille les grains et après séchage les protège de l'eau et du CO<sub>2</sub> atmosphériques. L'excellente aptitude à la mise en forme de la poudre initiale n'est nullement altérée

<sup>11</sup> Bédacryl de ICI

par ce traitement de protection. Des comprimés sains de diamètre 130 mm et d'épaisseur inférieure à 1 mm, dimensions requises pour la coque de l'électrolyseur [1], sont aisément réalisés avec ce matériau. Le détail des résultats obtenus est donné au § 1.4.

#### 1.2.4 - Conclusion

Compte tenu des différentes caractéristiques énumérées ci-dessus, la préparation dite par "Hydrolyse" a été choisie. Les résultats obtenus lors de l'étude systématique de l'aptitude au frittage (§ 1.4.2) confirmeront la validité de ce choix.

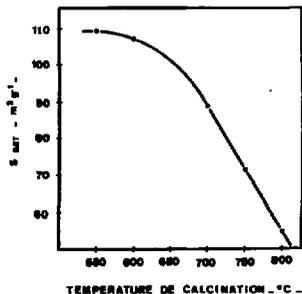
Cette préparation présente, par ailleurs, la souplesse requise.

— Les trois solutions solides de  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Gd_2O_3$  qu'il était prévu d'étudier ainsi que les additions de  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ , ont pu être préparées à l'aide de cette technique.

— Une excellente homogénéité du matériau pulvérulent, primordiale pour une étude correcte de tels oxydes mixtes, a également été obtenue. Cette homogénéité a été réalisée en phase liquide avant la coprécipitation, en mélangeant à la solution alcoolique de butylate de zirconium, un sel du corps choisi anhydre et soluble dans l'alcool. Ce sel était le nitrate d'yttrium, d'ytterbium ou de gadolinium obtenu par attaque nitrique de l'oxyde correspondant. Il était déshydraté par distillation azéotropique. Les acétylacétonates de fer et d'aluminium déshydratés ont été ajoutés de façon similaire.

— A partir d'un état de division initial très important, la réactivité de la poudre ex-hydrolyse peut être ajustée par calcination à plus ou moins haute température. - fig. 5 -

Fig. 5 : Influence de la température de calcination sur la surface spécifique BET de la poudre ex-hydrolyse



Seule la poudre commerciale ZIRCAR pourrait être une concurrente sérieuse de la poudre ex-hydrolyse. Elle présente cependant les inconvénients d'avoir une composition fixée et un taux élevé d'impuretés (cf § 1.4.1).

### 1.3 - ELABORATION DE LA CERAMIQUE

La poudre est mise en forme par compression à température ambiante. Les comprimés sont ensuite frittés sans application de pression, dans un four en présence d'une atmosphère réductrice d'hydrogène contenant quelques volumes % d'eau.

#### 1.3.1 - Préparation des comprimés

La compression des poudres très fines est souvent signalée comme difficile [21]. Une fissuration au démoulage du comprimé, attribuée intuitivement au blocage-détente de l'air ou des gaz occlus, intervient fréquemment. Pour remédier à cette difficulté, l'ébauche a été réalisée en deux étapes :

- une compression préalable facilite la "désaération" de la poudre. Le broyage de cette première ébauche conduit à des granulés
- la mise en forme est ensuite effectuée dans une presse alimentée par ces granulés.

L'agglomération avec désaération permet de plus, une meilleure distribution de la matière dans la matrice de la presse, d'autant plus que dans notre cas, la hauteur de remplissage est faible.

##### 1.3.1.1 - Préparation des granulés

Tout lot de poudre, après "enrobage" superficiel de ses grains par la résine de protection (cf § 1.2.3.3) est soumis à une homogénéisation grossière par passage au travers d'un tamis d'ouverture de maille 250 µm. La poudre obtenue est agglomérée par compression isostatique sous 60 MPa. Les cylindres ainsi produits sont ensuite désagregés par concassage à sec, en agglomérats de taille inférieure à 150 µm.

##### 1.3.1.2 - Préparation des comprimés

La cellule de mesure électrochimique (cf fig. 25) est conçue pour recevoir des disques céramiques d'environ 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

Un poids déterminé de granulé, 1 ou 2 g selon le type de poudre, est comprimé à la presse hydraulique, dans un outillage composé d'une matrice fixe et de deux poinçons mobiles qui transmettent la pression au granulé et assurent le démoulage des comprimés.

Avant introduction des granulés, la paroi cylindrique de la matrice est très légèrement lubrifiée au moyen d'une solution diluée d'acide stéarique dans l'éther pour permettre une transmission plus correcte de l'effort de compression appliqué sur le granulé et faciliter le démoulage du comprimé après pressage.

Les pressions initialement utilisées variaient de 100 à 600 MPa. Le domaine de pression a été ensuite réduit à l'intervalle 100-400 MPa, pour éviter le feuilletage fréquent des comprimés au-delà de 500 MPa. Les caractéristiques des comprimés ainsi obtenus seront décrits au § 1.4.2 et sur la figure 6.

### 1.3.2 - Frittage des comprimés

La cinétique de densification, au cours du frittage a été suivie par rétractométrie en présence d'hydrogène sec et aussi par une série d'essais conventionnels à une température maximale variant entre 1300 et 1850°C, dans un four de traitement thermique fonctionnant sous vide ou sous hydrogène humide.

#### 1.3.2.1 - Etude dilatométrique

Les paramètres de frittage sont déterminés séparément à l'aide d'un dilatomètre différentiel (ou mieux rétractomètre) à éléments de transmission en molybdène, conçu et réalisé au laboratoire.

Le rétractomètre fonctionnant en mode isotherme ou non permet de caractériser la cinétique de densification et d'en analyser les différents stades. Dans certaines conditions, les informations fournies sont suffisamment fines pour permettre un choix entre divers mécanismes possibles de densification. En France, CIZERON [22] et BACMANN [23] de notre équipe, ont développé l'utilisation de cette technique.

#### 1.3.2.2 - Fours utilisés et cycles thermiques

— Les frittages à température relativement basse (1300°C) ont été réalisés dans un four chauffé par un résistor en molybdène et entouré de calorifuge en briques d'alumine. Un chemisage métallique à circulation d'eau assure le refroidissement extérieur. La large zone homogène de chauffe autorise le traitement simultané de nombreux échantillons. La protection du résistor exige l'emploi d'une atmosphère réductrice : l'hydrogène a été employé.

La présence du calorifuge introduit en général 3 volumes  $\bar{x}$  d'eau dans l'hydrogène. Ce four a été utilisé dans la gamme de température : 1300-1700°C.

Le cycle thermique employé pour les frittages à 1300°C est le suivant :

- de l'ambiante à 400°C, la température des comprimés est élevée à raison de 100°C/h.  
Un palier isotherme à 400°C est maintenu durant 2h30. Durant cette première étape,

l'enrobage organique est distillé. Son élimination complète est réalisée avant le début de la densification proprement dit ; il n'affecte donc pas le comportement de l'échantillon au frittage

- de 400 à 1300°C, la vitesse de montée en température est également de 100°C/h. Un palier isotherme à 1300°C est maintenu durant 5 heures.
- le refroidissement naturel intervient après arrêt de l'alimentation électrique en 10 heures environ.

Le choix de ce cycle de température sera justifié par les résultats de l'étude du frittage (§ 1.4.2).

— Les frittages sous vide dans le domaine de température 1300-1900°C et les recuits en atmosphère réductrice d'hydrogène à des températures comprises entre 1600 et 1750°C sont effectués dans un four entièrement métallique, constitué d'un chemisage extérieur à circulation d'eau, d'écrans métalliques et d'un élément chauffant en tungstène. La zone homogène de chauffe, de volume réduit, limite le nombre d'échantillons traités.

La montée en température est effectuée à 200°C/h.

— Quelques traitements thermiques sous vide à 1850°C ont également été réalisés, dans un four de même type, dans le cadre d'une collaboration gracieuse avec Monsieur R. ACCORSI de la Société CITROEN.

#### 1.4 - CARACTERISATION DES CERAMIQUES $ZrO_2-Y_2O_3$

Les disques frittés ont été soumis à une série de caractérisations physico-chimiques, géométriques et microscopiques.

##### 1.4.1 - Caractérisation physico-chimique

Après frittage, quelques disques céramiques issus de chaque variété de zirconium ont été pulvérisés dans une jarre en carbure de tungstène. La poudre recueillie a servi à déterminer la structure cristalline, la composition et la teneur en impuretés de la solution solide.

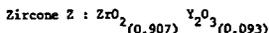
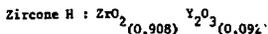
##### 1.4.1.1 - Structure cristalline

Pour toutes les poudres utilisées, l'analyse aux rayons X a décelé une structure cubique pure. Le paramètre de maille de la zirconite ZY ex-hydrolyse est :  $5,1369 \pm 0,006$  Å. Cette valeur est en accord avec les résultats de STRICKLER et coll [3]. La densité théorique calculée à partir de cette valeur est de : 6,00.

1.4.1.2 - Composition en dopant de la solution solide

Elle a été déterminée par fluorescence X. La précision est de 0,5 %.

Trois mesures ont été effectuées sur la zircone ex-hydrolysée(H) et une sur la zircone ZIRCAR(Z). Les résultats obtenus sur la zircone H sont reproductibles à mieux que 0,5 %. Ces analyses ont donné :



1.4.1.3 - Teneurs en impuretés

La présence d'impuretés a été examinée par analyse panoramique semi-qualitative des éléments par spectrométrie d'émission. Les teneurs ont ensuite été précisées au moyen d'une analyse par spectrométrie de masse à étincelles et par activation pour les éléments détectables par cette méthode.

Les teneurs en impuretés des zircones H et Z avant et après frittage à 1300°C sont comparées dans le tableau 2.

TABIEAU 2a

Poudre	Analyse	Li	Ba	B	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb
HYDROLYSER	1			H		H	E	EF	F	H			EE	EF	F			EE	E	FE	E	V				F
ZIRCAR	1			H		F	FF	F	FF	FF			H	FF	F			H	FF	H	P	FF				F
	2	1	0,04	5		245	25	370	1000	1250	370	2.10 <sup>3</sup>	120	3200	370	0,8	10	6	105	0,8	H	365	20	70	1,8	1700

TABIEAU 2b

HYDROLYSER	2	10	1	9,5	1,5	2	30	550	110	2,5	475		15	370	5700	1,2	25	34,5	230	7	6,5	65	4,4		1000
	3							140						1300				0,8	160		34	12	12		1400

Analyse 1 : spectrométrie d'émission : EE = E = H = P = FF  
 2 : spectrométrie de masse à étincelles (ppm)  
 3 : analyse par activation (ppm)

Tableau 2a : Impuretés relevées dans la poudre brute de zircone yttrile

Tableau 2b : Impuretés relevées dans la zircone yttrile après frittage à 1300°C

De manière générale, la zircone ZIRCAR est beaucoup moins pure que la zircone ex-hydrolysée. Avant frittage, cette dernière a pour impuretés principales : Si, Ti, Zn et Hf. La poudre ZIRCAR contient de fortes quantités de Cl (20 000 ppm), Ca (5200 ppm), Hf, P, Si... Durant le frittage sous hydrogène à 1300°C, certaines impuretés forment des composés volatils qui sont éliminés, c'est le cas du phosphore, du potassium, du zinc. Après frittage, la zircone ex-hydrolysée conserve une quantité significative de Ti (~ 4500 ppm) et de Hf. Ces deux impuretés sont déjà présentes dans le butyrate de zirconium duquel il est difficile de les séparer.

#### 1.4.2 - Exploitation des mesures géométriques

Les densités des disques comprimés et frittés ont été évaluées par pesée des échantillons et mesure de leurs dimensions. La porosité résiduelle, la porosité interconnectée avec la surface (porosité ouverte) et la densité apparente ont été déterminées conjointement par une mesure basée sur la pesée hydrostatique après imbibition du corps fritté par de l'éthanol.

L'erreur relative, sur la détermination de la porosité ouverte dépend de l'ordre de grandeur de celle-ci. L'incertitude est voisine de :

- 1 % pour une porosité ouverte de 10 % en volume du corps
- 10 % pour une porosité ouverte de 1 % en volume du corps
- 100 % pour une porosité ouverte de 0,5 % en volume du corps.

En dessous de 0,5 %, la porosité ouverte mesurée n'est plus considérée comme significative [21].

##### 1.4.2.1 - Influence de la pression de mise en forme

La pression de mise en forme doit être suffisante pour conduire à un comprimé solide et manipulable, et être inférieure au seuil d'apparition de divers défauts allant de la fissuration légère (feuilletage) à l'éclatement complet du comprimé. Ce domaine utilisable de pression est spécifique de chaque poudre. Avec les matériaux étudiés ici il s'étend de 50 à 500 MPa. Pour la zirconne H, il est même plus large et va de 5 à 600 MPa.

Des résultats typiques de mise en forme sont présentés sur la figure 6.

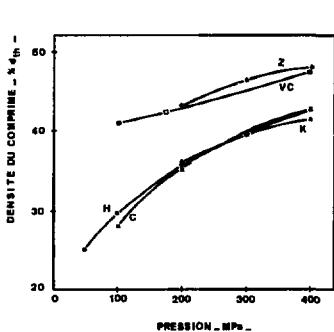


Fig. 6 : Influence de la pression de mise en forme sur les densités en cru des comprimés des poudres étudiées

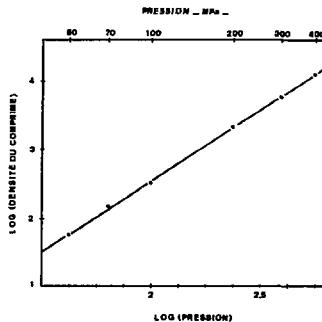


Fig. 7 : Variation de la densité en cru de la poudre H en fonction de la pression de mise en forme

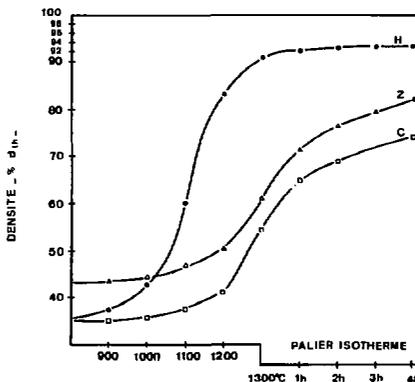
Signalons que la progression des densités des comprimés (densité en cru) obtenue avec les différentes poudres ne correspond pas aux prévisions que l'on ferait au vu des tailles de particules décrites sur le tableau 1. Contrairement aux résultats habituels, les poudres les plus grossières (C et K) donnent en effet les plus faibles densités.

Signalons également que la densité des comprimés issus de la poudre H varie linéairement en coordonnées logarithmiques en fonction de la pression appliquée, comme le montre la figure 7. La loi de variation est de la forme  $d_{\text{cru}} = kP^{1/4}$ . Aucune explication n'a été recherchée à cette loi.

#### 1.4.2.2 - Frittage - Résultats

— La figure 8 montre un exemple de résultats déduits des mesures de rétractométrie et la figure 9 des mesures conventionnelles de densité après frittage.

Fig. 8 : Cinétiques de densification sous  $H_2$  sec de diverses poudres initialement comprimées à 200 MPa



Les résultats traduits sur la figure 8, ont été obtenus sous hydrogène sec ; ils montrent l'influence de la température et de la durée du palier isotherme pour une compression initiale sous 200 MPa. Ce type de courbe nous a permis de conclure que seule la poudre ex-hydrolyse atteignait une densité satisfaisante après 4 heures de frittage à 1300°C.

Les résultats exposés à la figure 9, ont été acquis sous hydrogène humide ; ils précisent l'influence de la pression de mise en forme. La hiérarchie des densités atteintes est conforme aux prévisions qui peuvent être faites à partir de la

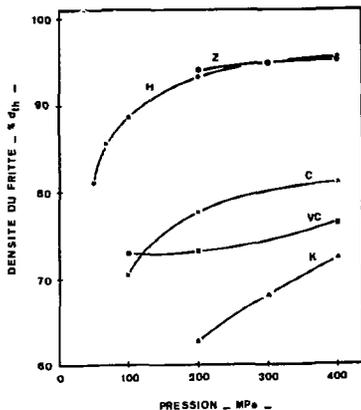


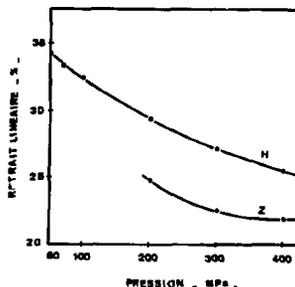
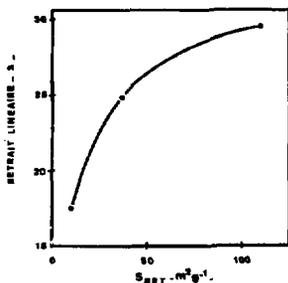
Fig. 9 : Densités après frittage de 5 heures à 1300°C sous hydrogène humide

taille des particules - tableau 1 -. Les poudres fines donnent en effet, les densités les plus élevées.

— La densification de la poudre ZIRCAR est fortement améliorée par la présence d'une atmosphère de frittage contenant de la vapeur d'eau : les densités atteintes dans ces conditions - fig. 9 - sont beaucoup plus élevées que celles obtenues sous hydrogène sec - fig. 8 -. La présence d'eau pourrait favoriser une élimination plus complète des impuretés dont la poudre est très chargée - cf tableau 2 -.

La cinétique de densification de la poudre ZIRCAR (comparaison des courbes H et Z de la figure 8) est ralentie par la présence de chlore contenu en quantité importante dans la poudre initiale (2 poids %), constatation faite également par REED et coll [18].

— La figure 10 montre l'influence de la réactivité de la poudre - fig. 10a - et de la pression de mise en forme - fig. 10b - sur le retrait linéaire de l'échantillon.



-a-

-b-

Fig. 10 : Influence de la surface spécifique (a) et de la pression de mise en forme (b) sur le retrait linéaire des échantillons

1.4.2.3 - Définition d'une élaboration-type

L'élaboration-type comporte :

- une compression du granulé à 200 MPa
- un frittage de 5 heures à 1300°C en atmosphère :  $H_2 + 3 \text{ vol } \% H_2O$  selon le cycle de température décrit précédemment (§ 1.3.2.2)

Les résultats que nous avons obtenus par cette élaboration avec les différentes variétés de poudre sont rassemblés dans le tableau 3. Les poudres les moins grossières se densifient correctement, au prix d'un retrait linéaire très important : près de 30 % pour la poudre la plus fine.

Origine poudre	Caractéristiques des échantillons				
	Comprimé (200 MPa)	Fritté 5 h à 1300°C sous $H_2 + 3 \text{ vol } \% H_2O$			
$ZrO_2 - Y_2O_3$	densité (% $d_{th}$ )	perte de poids (%)	retrait linéaire $\frac{\Delta L}{L}$ (%)	densité (% $d_{th}$ )	porosité ouverte (vol. %)
ex CHALUMEAU	35,2	4,0	23,0	77,7	16,3
ex CALEFACTION	36,0	4,2	17,5	62,8	36,5
ex HYDROLYSE	35,7	7,2 <sup>II</sup>	29,4	93,3	0
ZIRCAR	43,1	4,9 <sup>II</sup>	28,8	96,1	0
VIKING CHEM.	42,4	7,5 <sup>II</sup>	19,0	73,3	24,3

<sup>II</sup> dont 3 poids % de liant organique

Tableau 3 : Caractéristiques comparées des échantillons frittés IV selon la méthode de préparation de la poudre

#### 1.4.2.4 - Traitement de réoxydation

Les disques frittés sont de couleur gris clair à la sortie du four : la zircone traitée sous hydrogène humide est légèrement sous-stœchiométrique. Un traitement préalable de réoxydation est donc nécessaire avant toute étude de conductivité (cf § 2.2.7).

#### 1.4.3 - Examens microscopiques

Nos interprétations du comportement électrique des échantillons frittés se sont appuyées sur un examen approfondi de leur microstructure, par microscopie optique et électronique.

Les investigations ont été menées en trois étapes d'égale importance :

— Un examen global de l'échantillon permet d'apprécier l'état de densification atteint et l'homogénéité de la microstructure.

L'évaluation grossière de la répartition des pores et des zones denses renseigne sur d'éventuels accidents survenus lors de l'étape de compression ou au cours du frittage.

Une mauvaise répartition de la poudre dans la matrice de la presse peut créer une hétérogénéité de distribution de la densité dans le comprimé, que l'on retrouve partiellement après frittage. De même, un démoulage trop rapide de l'échantillon comprimé peut engendrer des microfissures qui s'élargiraient au cours du traitement thermique. L'utilisation d'une presse automatique\* qui assure une compression reproductible, réduit ce risque.

Les poudres utilisées contiennent une quantité non négligeable de carbone. Le traitement thermique doit permettre l'élimination des composés organiques avant la fermeture de la porosité résiduelle (fin du deuxième stade du frittage). Dans le cas contraire, les pores emprisonnent des gaz sous pression qui stoppent la densification [21]. Ce phénomène sera commenté plus loin.

— La mise en évidence des grains permet d'évaluer l'homogénéité de la répartition en dimension des grains et de mesurer leur taille.

— L'examen des joints de grains permet de confirmer ou non la présence d'une seconde phase ségréguée.

\* SIECMI LYON

#### 1.4.3.1 - Microscopie optique

##### *Préparation des échantillons*

Les disques frittés préalablement enrobés dans de la bakélite sont polis sur papier abrasifs de finesse croissante, puis sur toile de satin garnie de pâte diamantée.

Les contours des grains sont ensuite révélés par bombardement sous vide primaire: ( $10^{-2}$  mm Hg) avec des ions argon. Ni la taille, ni la forme des pores ne sont sensiblement modifiées par ce bombardement, comme le montre la figure 11. Il est fort probable qu'il en soit de même pour les grains.

##### *Remarque :*

Les élaborations à 1300°C conduisent à des grains de taille très petite, voisins du micron ; dans ce cas, l'attaque chimique (par HF ou  $H_3PO_4$ ) déchausse des plages entières de grains et se révèle inutilisable.

##### *Mesure de la taille des grains*

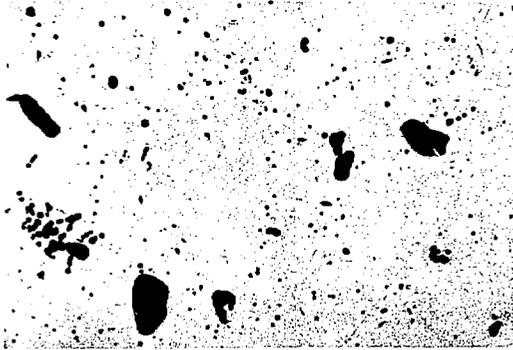
La valeur de la taille des grains a été déduite d'un comptage linéaire portant systématiquement sur plus de 300 grains dans la partie centrale de chaque échantillon examiné ; une approximation de la dimension moyenne des grains peut également être fournie par comparaison de plages micrographiques à des grilles normalisées (norme française NF A 04 102). Cette méthode est utilisée lorsque la finesse des grains rend le comptage linéaire difficile ; l'expérience nous a montré qu'elle conduit alors à des dimensions moyennes de grains systématiquement trop élevées.

##### *Grossissement des grains*

Nous rappellerons simplement ici les principaux paramètres exerçant une influence notable sur la taille des grains des céramiques frittées. Le détail des mécanismes de frittage qui conduisent à leur grossissement est donné en annexe 1.

Un état de division important de la poudre initiale, repéré par une mesure de surface spécifique, contribue à un frittage rapide. A cycle thermique identique et sauf perturbation, une telle poudre atteindra le fin du second stade de frittage plus rapidement. Le grossissement des grains qui suivra sera donc plus important.

La taille des grains est une fonction croissante de la température maximale du traitement thermique et de la durée de maintien isotherme à cette température. Rappelons qu'un de nos objectifs était en fait de réaliser des échantillons différant par leur microstructure pour étudier ensuite leur comportement électrique. Cette étude s'est donc limitée à observer l'évolution de la taille des grains, lors de recuits d'une durée fixe de 4 heures, dans le domaine de températures 1400-1750°C.



Attaque par bombardement ionique



F 3257

Fig 11 : Révélation des joints de grains

Pendant le traitement thermique, une allure de chauffage trop rapide peut entraîner un arrêt de densification. La formation d'une zone corticale en avance de frittage par rapport au cœur, bloque en effet, l'élimination des pores contenant des gaz occlus [21]. Un exemple sera donné au paragraphe 1.5.2.2.

Dans ce travail, un cycle thermique à allure lente d'élévation de la température des comprimés, a été adopté (cf § 1.4.2.2). Il réduit les risques de formation précoce d'une zone corticale étanche et donc d'une hétérogénéité de microstructure.

. La présence d'impuretés est un facteur important pour le grossissement des grains. L'influence de quelques impuretés sera précisée au paragraphe 1.5.2.1. Indiquons seulement ici, que de très faibles ajouts - 0,5 mole % - d'alumine ou d'oxyde de fer font passer les grains d'une dimension submicronique à une taille voisine de 4 microns.

. L'atmosphère de frittage influence le grossissement des grains. TIEN et coll [24] montrent que la vitesse de grossissement est plus lente sous hydrogène que sous oxygène.

#### 1.4.3.2 - Microscopie électronique

##### *Observation des grains*

Les échantillons élaborés à 1300°C ont une taille de grains submicronique. L'observation des grains, impossible par microscopie optique, s'est avérée également difficile en microscopie électronique.

. La microscopie électronique à balayage permet d'observer des échantillons polis ou fracturés. Cette technique très performante lorsqu'il s'agit de matériaux conducteurs électriques, est inopérante pour nos matériaux isolants. Le film d'or, déposé par évaporation sous vide, a une microstructure propre qui se superpose à celle de l'échantillon qu'il recouvre. De plus les grains d'or sont plus gros que ceux à observer. Cette méthode testée sur un microscope électronique à balayage<sup>\*\*\*</sup> et sur un microscopie<sup>\*\*\*\*</sup> a été abandonnée.

. La microscopie électronique par transmission<sup>\*\*\*\*\*</sup> permet de s'affranchir des difficultés issues du caractère isolant des céramiques. Par contre, elle exige la préparation de lames minces. Cette préparation est réalisée par abrasion jusqu'à une centaine de microns puis par amincissement ionique jusqu'à obtention d'un trou autour duquel les observations sont effectuées.

La figure 12 est un exemple de clichés obtenus sur une lame mince de

\*\* CAMECA MB2 0?

\*\*\* Microscopie électronique à photoémission XE3 BALZERS

\*\*\*\* Microscopie électronique à transmission JEOL JEM 200 CX

zircone yttrifiée H élaborée à 1300°C, de densité 92,6 %  $d_{th}$ . La microstructure est constituée :

- par des zones où les grains sont d'une taille voisine de 0,7 micron et où les pores sont localisés dans les joints de grains - fig. 12a -
- par des zones moins nombreuses où les grains atteignent parfois une taille de 3 microns et où la porosité est répartie aussi bien dans les joints que dans les grains. - fig. 12b -

La figure 12c montre un joint triple fortement grossi ( $\times 400.000$ ) au sommet duquel est ancré un pore. L'épaisseur des joints a été grossièrement estimée à 25-100 Å. Il est important de souligner que nous n'avons pas décelé la présence d'une seconde phase ségréguée dans ces joints. La microstructure d'échantillons de zircone yttrifiée comportant des ajouts d'alumine a également été étudiée par cette technique. Les résultats seront présentés et discutés au § 1.5.2.2.

#### *Homogénéité microscopique*

Les images X réalisées au moyen d'une microsonde électronique\* ont montré une répartition homogène des éléments Zr et Y et des principales impuretés Ti et Al dans la matrice de la zircone yttrifiée H, qu'elle soit frittée à 1300°C ou recuite à 1700°C. Il s'agit donc bien d'une solution solide homogène polycristalline.

#### 1.5 - ELABORATIONS PARTICULIERES

L'amélioration des propriétés de conduction du système de base  $ZrO_2-Y_2O_3$  peut être envisagée de deux façons :

- d'une part, en utilisant un système supposé meilleur conducteur tel que :  $ZrO_2-Gd_2O_3$  ou  $ZrO_2-Yb_2O_3$  (cf figure 1)
- d'autre part, en modifiant certaines caractéristiques céramiques du système considéré telles que la densité et/ou la taille des grains dont l'augmentation entraîne une amélioration de la conduction (cf chapitre 2). De faibles additions d'oxydes ainsi que des traitements thermiques appropriés peuvent entraîner ces modifications.

L'amélioration de l'aptitude au frittage basse température, utile à un développement industriel du procédé, peut également être obtenue grâce à des adjuvants appropriés (cf § 1.5.2.1).

De nombreux auteurs [25] [26] [27] [28] [29] et récemment BURGGRAAF [30] ont étudié les effets d'addition de divers oxydes sur la densification et les propriétés électriques de la zircone yttrifiée. Les adjuvants les plus couramment cités sont :

- les oxydes divalents : NiO, MgO et CoO
- les oxydes trivalents :  $Al_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et  $Nb_2O_5$
- les oxydes tétravalents :  $TiO_2$  et  $SiO_2$

\* microsonde de CASTAING CAMBAY

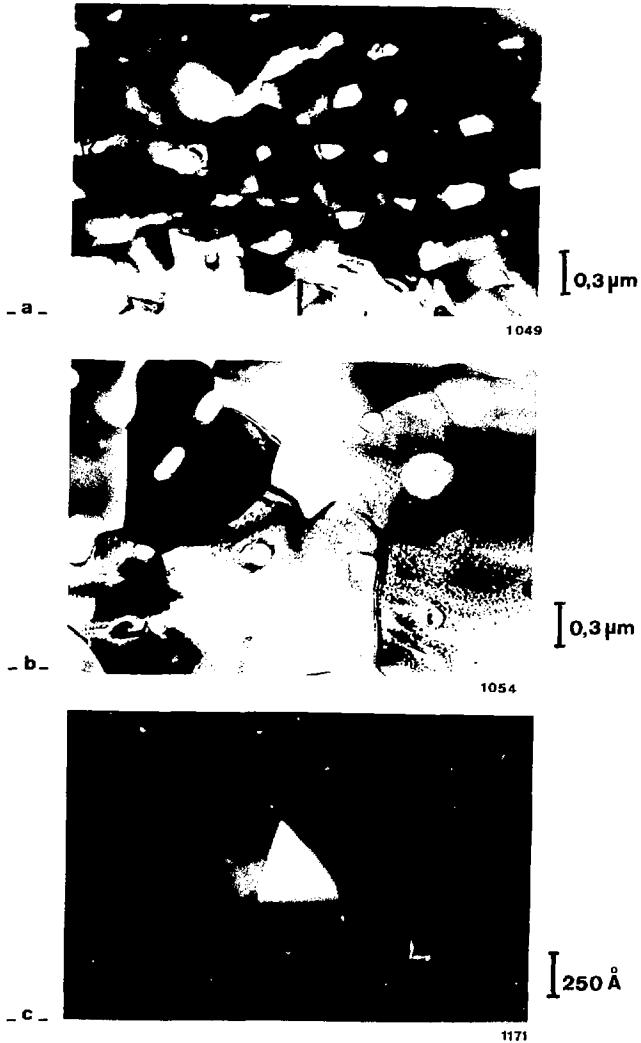


Fig 12: Microstructure d'un échantillon  $ZrO_2 - Y_2O_3$   
de type H élaboré à 1300°C

LiF est aussi cité, il introduit une phase liquide temporaire à partir d'une température supérieure à 870°C.

Le choix des adjuvants obéit aux critères suivants :

- l'adjuvant doit favoriser notablement la densification. Très généralement, il conduit à une augmentation de la taille des grains. Cette évolution est fréquemment préjudiciable aux propriétés mécaniques mais a, comme nous le verrons dans ce qui suit (§ 2), un effet positif sur les propriétés de conduction.
- il doit être de faible importance (inférieur à 5 moles %) pour ne pas conduire à la formation d'une seconde phase aux joints de grains qui bloquerait notablement la conduction électrique.

Ce dernier impératif élimine des adjuvants de frittage excellents, tel que SiO<sub>2</sub>, qui abaissent sensiblement la conductivité [31].

Compte tenu des données publiées, nous avons retenu deux oxydes : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quelques essais de frittage ont été également entrepris avec TiO<sub>2</sub> et LiF.

Il convient de souligner l'étude toute récente de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui indique que cet adjuvant a des effets très prometteurs [30].

#### 1.5.1 - Systèmes ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Au nitrate d'yttrium utilisé dans la préparation de type Hydrolyse a été substitué le nitrate d'ytterbium ou de gadolinium. Les caractéristiques des trois électrolytes élaborés, de structure cubique, sont portées dans le tableau 4.

Composition de l'électrolyte solide	Paramètre de maille : a (Å)	Densité théorique calculée d'après a
ZrO <sub>2</sub> (0,89) Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,11)	5,162	6,5
ZrO <sub>2</sub> (0,907) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,093)	5,131	6,6
ZrO <sub>2</sub> (0,906) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,048) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,046)	5,134	6,3

Tableau 4 : Caractéristiques du réseau des systèmes ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'élaboration-type de ces électrolytes a révélé un comportement identique à celui de la solution solide ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf tableau 5). Seule la densité finale des zircons dopés à l'ytterbium est légèrement plus élevée. L'observation micrographique ne les distingue pas de la zircone yttrée.

Nature de l'électrolyte solide	Caractéristiques des échantillons				
	Comprimé (200 MPa)	Fritté 5 h à 1300°C sous H <sub>2</sub> * 3 vol % H <sub>2</sub> O			
	densité (% d <sub>th</sub> )	perte de poids (%)	retrait linéaire $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%)	densité (% d <sub>th</sub> )	porosité ouverte (vol. %)
ZrO <sub>2</sub> (0,89) Cd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,11)	35,1	7,2 <sup>**</sup>	29,8	93,7	0
ZrO <sub>2</sub> (0,907) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,093)	37,0	6,8 <sup>**</sup>	29,7	94,5	0
ZrO <sub>2</sub> (0,906) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,046)	36,5	7,3 <sup>**</sup>	29,5	94,4	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,046)					
ZrO <sub>2</sub> (0,908) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,092)	35,7	7,2 <sup>**</sup>	29,4	93,3	0

<sup>\*\*</sup> dont 3 poids % de liant organique

Tableau 5 : Caractéristiques comparées d'échantillons de composition différente

Les résultats des traitements thermiques effectués sur ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZVb) sont exposés au § 1.5.3.

### 1.5.2 - Amélioration des caractéristiques céramiques du système ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1.5.2.1 - Les adjuvants de frittage

L'introduction des adjuvants selon la méthode décrite au paragraphe 1.2.4. présente un avantage certain, face aux mélanges conventionnels par cobroyage en milieu liquide. En effet, pendant le séchage qui suit l'opération de broyage en milieu alcoolique [28] une ségrégation des adjuvants peut se produire [32]. Ce phénomène est bien connu. La coprécipitation permet d'éviter cet inconvénient majeur.

La quantité d'adjuvant souhaitable dépend évidemment de son efficacité sur la densification mais aussi de sa solubilité dans la matrice.

La solubilité limite de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la solution solide ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été trouvée voisine de 15 moles % par NEUMIN et coll [25]. Postérieurement, WILHEM et coll [28] ont situé cette limite à 4,4 %. Cette dernière détermination qui provient d'un examen plus fin, effectué à la microsonde électronique, a été retenue ici.

Nous n'avons pas pu trouver d'indications sur la solubilité de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le système ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous avons supposé, au début de ce travail que la dissolu-

tion était effective jusqu'à 2 moles %, ce qui paraît raisonnable compte tenu de la taille voisine des ions  $Fe^{3+}$  : 0,64 Å et  $Al^{3+}$  : 0,50 Å.

RADFORD et coll [26] signalent un effet maximum sur la densification pour une teneur en  $Al_2O_3$  égale à 1 mole %, dans le cas d'un frittage à 1480°C. Avec  $Fe_2O_3$ , un résultat similaire est atteint avec 2 moles %.

Dans cette étude, nous nous sommes limités à une teneur maximum en adjuvant de 2 moles %.

Plusieurs auteurs [25] [27] [28] suggèrent que, sous réserve de solubilité dans le réseau,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  joueraient le rôle de dopant au même titre que  $Y_2O_3$ . Dans le cadre de cette hypothèse, nous avons choisi d'étudier les divers systèmes recensés à concentration ( $Y_2O_3 + Al_2O_3$ ) ou ( $Y_2O_3 + Fe_2O_3$ ) constante et égale au taux de dopant du témoin : 9,2 moles % de  $Y_2O_3$ .

Nous indiquerons la composition de ces échantillons, sous forme  $ZYAl_x$ , x représentant la concentration en mole % de  $Al_2O_3$ .

#### 1.5.2.2 - Etude de $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$

Trois préparations ont été effectuées à concentration ( $Y_2O_3 + Al_2O_3$ ) voisine de 9,2 moles % (cf tableau 6).

Echantillon	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Témoin H	90,8	9,2		
A <sub>1</sub>	90,46	9,10	0,44	
A <sub>2</sub>	90,57	8,50	0,93	
A <sub>3</sub>	91,00	7,30	1,70	
F <sub>1</sub>	91,0	8,50		~ 0,5
F <sub>2</sub>	91,0	8,00		~ 1,0
F <sub>3</sub>	91,0	7,00		~ 2,0

Tableau 6 : Compositions en moles % des systèmes ternaires

#### Limite de solubilité et observation des joints de grains

L'analyse des images X révèle une distribution homogène des éléments Zr, Y et de l'impureté Ti, en présence d'adjuvant  $Al_2O_3$ , par contre la répartition de l'aluminium dépend de la température d'élaboration du matériau.

Les micrographies et les images X correspondantes de l'élément aluminium présentées sur les figures 13a et 13b caractérisent deux échantillons A<sub>1</sub> contenant 0,44 mole % de  $Al_2O_3$ , et élaborés à 1300°C ou à 1700°C. Cette figure met en évidence la présence de zones blanches à forte concentration en aluminium dans l'échantillon fritté à

1300°C. La superposition de la micrographie et de l'image X correspondante montre que cette concentration en aluminium intéresse aussi bien l'intérieur des grains que les joints de grains. Cette conclusion est confirmée par l'observation en microscopie par transmission - cf figure 14a -. Cette figure typique montre une plaquette incluse dans deux grains distincts et traversant le joint. L'examen général de l'échantillon met en évidence la présence dispersée de telles plaquettes dont la longueur est de l'ordre de 1 micron et la largeur moyenne de 0,2 micron. Par ailleurs, l'observation des joints de grains ne montre aucune phase intermédiaire ségréguée d'épaisseur supérieure à 50 Å - fig. 14b -.

La présence des plaquettes n'est pas décelée dans l'échantillon fritté à 1700°C - fig. 13b - ce qui prouve que l'alumine est dissoute dans le réseau à 1700°C et qu'après retour à la température ambiante, elle ne précipite pas aisément. L'échantillon observé serait donc dans un état métastable. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé un recuit assez long (48 heures) à 1300°C de cet échantillon. L'échantillon recuit présente alors de nombreux précipités analogues à ceux observés dans l'échantillon simplement fritté à 1300°C - fig. 13c -. La solubilité de l'alumine dans la zircone yttrée en équilibre thermodynamique serait donc inférieure à 0,44 mole %.

Nos échantillons  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  sont donc caractérisés par une teneur décroissante en  $Y_2O_3$  et la dissolution d'une petite quantité d'alumine.

Nous avons cherché de même à déterminer la solubilité de l'alumine dans les échantillons élaborés à 1700°C (et refroidis assez rapidement). Les images X de l'aluminium présentées sur la figure 15 montrent que des précipités apparaissent dès la teneur de 0,93 mole %. La limite de la solubilité serait donc à 1700°C entre 0,44 et 0,93 mole % si l'on admet un effet de trempe suffisant.

#### Variation du paramètre cristallin : a

Les mesures aux rayons X ont montré que les zircons  $ZrAl_x$  possèdent toutes, la structure cubique pure. Les valeurs des paramètres de maille des trois échantillons  $A_1$  ( $ZrAl_{0,44}$ ),  $A_2$  ( $ZrAl_{0,93}$ ),  $A_3$  ( $ZrAl_{1,70}$ ) sont comparées à celles de la zircone témoin ZY sur la figure 16.

Les résultats mettent en évidence une diminution du paramètre de maille avec la diminution de la teneur en  $Y_2O_3$ , des échantillons  $ZrAl_x$  élaborés à 1300°C.

La majorité des résultats publiés [3] [33] [34] [35] indiquent que le paramètre cristallin a de la solution solide  $ZrO_2-Y_2O_3$  reste constant en fonction de la teneur en  $Y_2O_3$  dans l'intervalle de concentration allant de 8,2 à 5 moles %. La constance du paramètre cristallin pour des concentrations inférieures à 8,2 moles % est expliquée par le fait que cette concentration se situe à la limite de stabilité de la

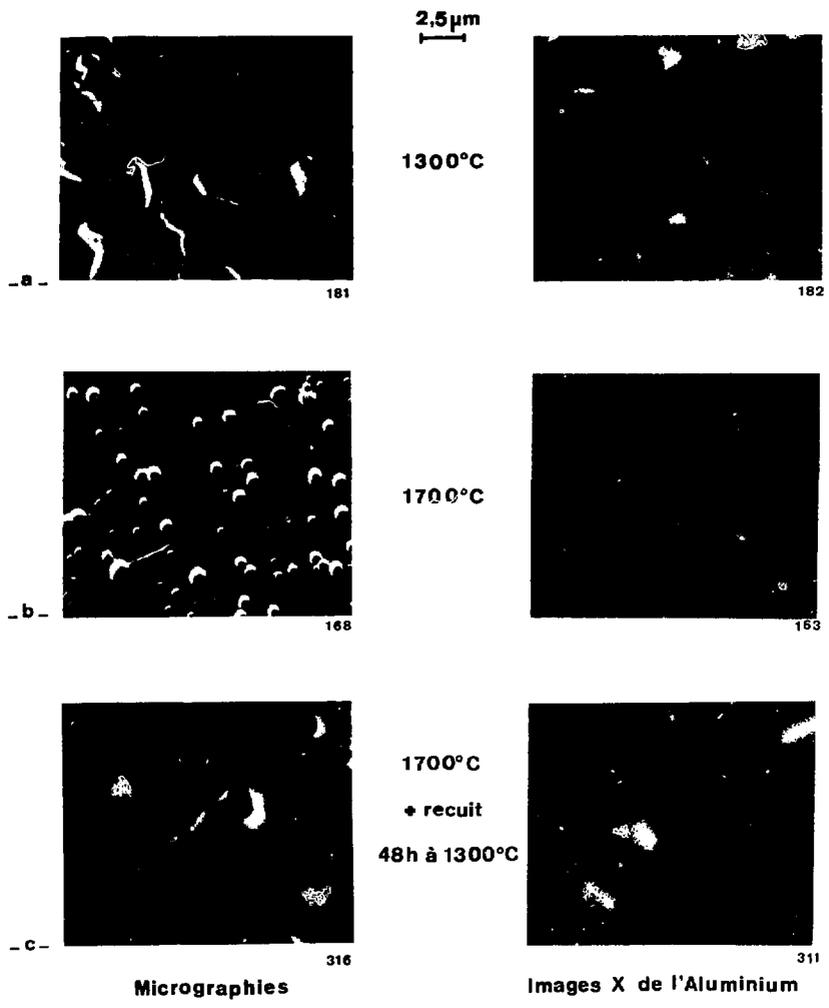


Fig 13: Echantillons  $ZYAl_{0,44}$  élaborés à diverses températures



Fig 14: Echantillon ZYA<sub>1,0,44</sub> élaboré à 1300°C



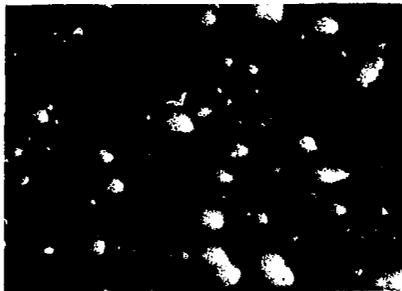
ZYAl<sub>0,44</sub>

169



ZYAl<sub>0,93</sub>

173

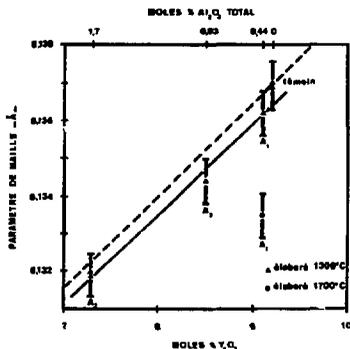


ZYAl<sub>1,70</sub>

179

Fig 15: Images X de l'Aluminium  
Echantillons ZYAl<sub>x</sub> recuits à 1700°C

Fig. 16 : Paramètres de maille des systèmes  $Zr$  et  $ZrAl_x$

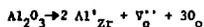


phase fluoritique. Nos analyses ont montré que l'échantillon  $A_3$  contenant 7,3 moles %  $Y_2O_3$  (et 1,7 moles %  $Al_2O_3$ ) a une structure cubique pure. Ce résultat laisse à penser que dans nos conditions de préparation, la limite de la phase fluoritique se situe bien en dessous de 8,2 moles %. KARPACHEV et coll [36] ont fait la même observation et situent cette limite à 4,5 moles %. Leurs échantillons étaient préparés par hydrolyse des alcoxydes. Sur la figure 16 est tracée par le point représentatif de notre échantillon témoin une droite parallèle à la loi de variation de  $a$  en fonction de la teneur en  $Y_2O_3$  décrite dans la littérature [33] et en particulier dans le domaine de concentration qui nous intéresse [36]. Il y a un décalage de 0,004 Å entre les valeurs de  $a$  rapportées par KARPACHEV et coll pour la composition 9,2 et celle de notre échantillon témoin. Les paramètres de maille des échantillons  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  élaborés à 1300°C sont alignés sur une droite de même pente et décalée vers les valeurs inférieures de  $a$ . Ce décalage semble correspondre à la dissolution de la petite quantité d'alumine soluble. Ce point à été vérifié en "forçant" la dissolution d'alumine: un échantillon  $A_1$  a été recuit à 1700°C et rapidement refroidi. Dans ces conditions, les analyses X ont montré que toute l'alumine ajoutée (0,44 %) est dissoute. Cette augmentation de la quantité d'alumine dissoute conduit à une diminution nette du paramètre cristallin - fig. 16 - La dissolution d'alumine s'accompagne donc bien d'une décroissance du paramètre cristallin. Le fait que la saturation soit atteinte dès 0,44 % avec l'élaboration-type, impose que les quantités dissoutes soient les mêmes dans les échantillons  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ . Cette conclusion est cohérente avec un décalage constant entre la droite de la littérature et nos résultats.

#### Discussion des résultats

La comparaison des résultats obtenus sur l'échantillon témoin et les deux échantillons  $A_1$  - fig. 16 - montre que la dissolution de l'alumine s'accompagne

d'une diminution du paramètre de maille. Cette décroissance est due à la substitution des cations  $Al^{3+}$  aux cations  $Zr^{4+}$ . La substitution du cation  $Al^{3+}$  ( $\phi = 0,50 \text{ \AA}$ ) à un cation plus gros  $Zr^{4+}$  ( $\phi = 0,80 \text{ \AA}$ ) doit en effet, entraîner une diminution de  $a$  en accord avec la loi de VEGARD.  $Al_2O_3$  jouerait donc le rôle de dopant selon la réaction :



La fraction dissoute  $y$  peut être calculée à partir de la décroissance de  $a$  observée quand 0,44 mole % de  $Al_2O_3$  est entièrement dissoute. En admettant une règle de proportionnalité on écrira :

$$\frac{a_{\text{témoin}} - a_{Al} - 1700^\circ C}{0,44} = \frac{a_{\text{témoin}} - a_{Al} - 1300^\circ C}{y}$$

La fraction dissoute calculée est de 0,07 mole %. Compte tenu du taux d'alumine initial (cf tableau 2), la solubilité limite est voisine de 0,1 mole % pour des échantillons élaborés à  $1300^\circ C$ .

#### Densification

a) - Les courbes de cinétique de densification déduites des mesures rétractométriques et présentées sur la figure 17 illustrent l'efficacité d'une présence, même très faible, d'alumine sur le frittage.

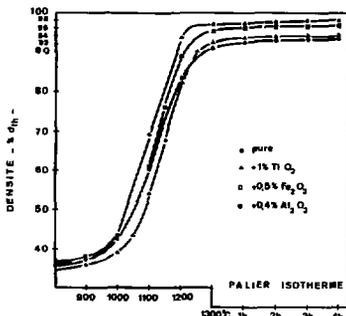


Fig. 17 : Cinétiques de densification sous  $H_2$  sec des poudres zircones et sans adjuvant

L'alumine agit très efficacement sur la densification de la zircone entre  $1000$  et  $1200^\circ C$ . au-delà, son action est moins favorable mais un gain notable subsiste cependant : on atteint 96 % de la densité théorique au lieu de 91 % pour le témoin, au passage à la température de  $1300^\circ C$ .

Les résultats concernant l'effet d'un ajout de 0,44 mole % de  $Al_2O_3$  sont les suivants :

- la température de début de frittage, non modifiée est très proche de  $850^\circ C$ .
- le frittage est nettement accéléré au-delà de  $1000^\circ C$  lorsque les coefficients de diffusion des cations de base seraient devenus suffisamment importants. La figure 18 présente le supplément de densité atteint par le produit contenant l'alumine par rapport au produit pur, en fonction de la température.

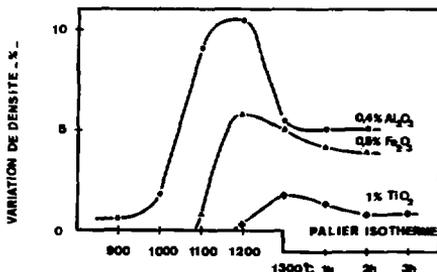


Fig. 18 : Variations de densité des systèmes avec adjuvant par rapport au système témoin sans adjuvant

La densité finale après 5 heures de maintien à 1300°C est très élevée : 98 % (93 %  $d_{th}$  pour le matériau de référence ZY) - tableau 7 -.

- l'ajout d'alumine peut donc permettre de diminuer, de façon appréciable, la température de frittage et/ou de réduire la pression de mise en forme. La température maximale de frittage pourrait être abaissée de 100°C au moins, tout en conservant une densité de l'échantillon fritté, voisine de 94 %  $d_{th}$ . De la même manière, il permet de choisir la taille des grains.

b) - Le système  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  (ZYAl) se comporte lors d'une élaboration type de la même manière que le système ZY avec en plus, une augmentation de la densité du fritté - tableau 7 -

Référence échantillon	Caractéristiques des échantillons				
	Comprimé (200 MPa)	Fritté 5 h à 1300°C sous $H_2 + 3 \text{ vol } \% H_2O$			
		densité (% $d_{th}$ )	perte de poids (%)	retrait linéaire $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%)	densité (% $d_{th}$ )
Témoin H	35,7	7,2 <sup>**</sup>	29,4	93,3	0
A <sub>1</sub>	37,0	4,6	29,3	98,0	0
A <sub>2</sub>	36,8	4,4	29,3	98,4	0
A <sub>3</sub>	35,1	4,5	29,3	98,2	0
F <sub>1</sub>	36,6	4,4	28,8	96,6	0
F <sub>2</sub>	37,8	4,7	28,2	96,5	0
F <sub>3</sub>	38,2	4,6	28,6	98,2	0

\*\* dont 1 % liant organique

Tableau 7 : Caractéristiques comparées d'échantillons frittés des systèmes ternaires  $ZrAl_x$  et  $ZrFe_x$

Une efficacité maximale de l'adjuvant est atteinte, dès la teneur de 0,44 mole % et est conservée jusqu'à 1,7 mole %, comme le montre la figure 19.

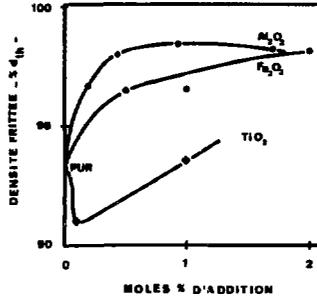


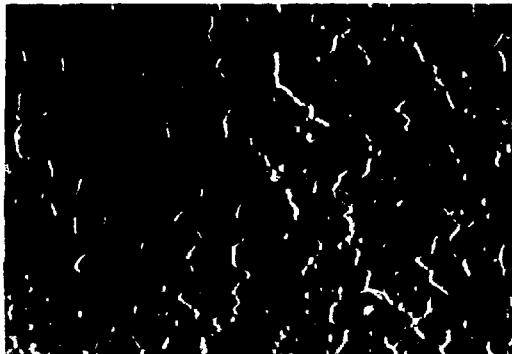
Fig. 19 : Efficacité des adjuvants selon leur concentration dans le système ZY

- c) - L'addition d'une faible quantité d'alumine provoque un fort grossissement des grains dans des conditions par ailleurs identiques : la taille des grains passe d'une dimension submicronique pour la céramique ZY pure à 3,5 microns pour une céramique contenant 0,44 mole % d'alumine - fig. 20a -.

Comme pour l'augmentation de densité, la taille des grains atteinte pour un ajout de 0,44 mole % n'évolue pratiquement plus jusqu'à 1,7 moles %.

- d) - Les mécanismes qui rendent l'influence de l'alumine favorable à la densification n'ont pas fait l'objet à ce jour d'une étude détaillée et satisfaisante. Les travaux de SHACKELFORD et coll [37] portant sur les systèmes de base  $ZrO_2$ -CaO et  $ZrO_2$ -MgO concluent à un frittage activé par apparition d'une phase liquide : la température de frittage de 1800°C est suffisamment élevée dans ce cas pour qu'une eutectique localisée aux joints de grains apparaisse [38]. Plus récemment, RADFORD [26] envisage une explication analogue des caractéristiques du frittage à 1480°C du système ZY avec divers adjuvants. Il souligne, cependant que les systèmes binaires  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$ - $TiO_2$  ne présentent d'eutectique qu'au-delà de 1710 et 1650°C respectivement. Pour justifier la présence d'une phase liquide à une température si basse, il fait appel à des réactions mettant en oeuvre d'autres impuretés présentes (Si et Mg).

Dans notre cas, l'examen micrographique des échantillons H élaborés, à 1300°C, effectué par microscopie optique - fig. 20a - et confirmé par microscopie à balayage - fig. 13a - ne révèle pas de grains à contours arrondis, caractéristiques de l'apparition durant le frittage, d'une phase liquide. Ces grains présentent au contraire une géométrie polyédrique à arêtes vides, ce qui constitue la preuve d'une densification en phase solide.

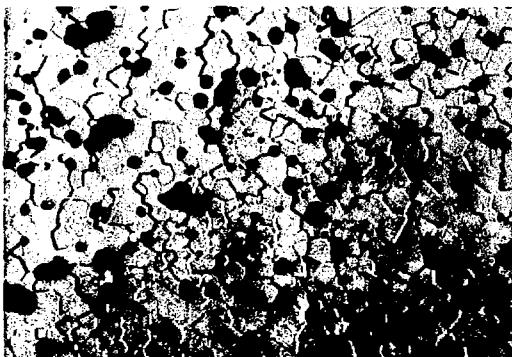


$\varnothing_g \sim 3,5\mu\text{m}$

6  $\mu\text{m}$

F 4315

- a -  $\text{ZYAl}_{1,7}$



$\varnothing_g \sim 6\mu\text{m}$

15  $\mu\text{m}$

F 3160

- b -  $\text{ZYT}_{1,1}$

Fig 20 : Microstructure des échantillons contenant les adjuvants  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) et  $\text{TiO}_2$  (b) élaborés à 1300°C

Il est par ailleurs, important de souligner que ces mêmes observations sont restées valables pour le frittage à 1700°C - fig. 13b -

L'apparition d'une phase liquide durant le frittage du système ZY contenant jusqu'à 1,7 mole % de  $Al_2O_3$  est donc à exclure.

#### *Conclusion*

L'alumine est un adjuvant de frittage efficace dès les faibles teneurs : il augmenterait la densité finale du matériau (98 %  $d_{th}$ ) et corrélativement fait grossir la taille de ses grains ( $\sim 3,5$  microns).

La limite de solubilité, lors d'une élaboration-type ( cf § 1.4.2.2) des échantillons est très faible ( $\sim 0,1$  mole %). Elle se situe entre 0,44 et 0,93 mole % pour les échantillons élaborés à 1700°C et refroidis suffisamment rapidement.

L'alumine jouerait aussi le rôle de dopant.

L'ajout d'alumine s'avère donc être très intéressant, il fera l'objet dans ce qui suit d'une étude plus détaillée.

#### 1.5.2.3 - Étude de $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$

Comme pour le système précédent, trois préparations dont les compositions approximatives sont portées dans le tableau 6 ont été effectuées.

#### *Solubilité*

Les images X révèlent une répartition homogène de Zr, Y et de l'impureté Ti et aussi du fer dans les échantillons contenant 1 mole % de  $Fe_2O_3$  recuits à 1700°C comme dans ceux simplement frittés à 1300°C. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés [25] que nous avons rappelés précédemment.

#### *Variation du paramètre de maille*

Les données de la littérature et en particulier les travaux de WILHEM et coll [28] montre une forte décroissance linéaire du paramètre cristallin avec la teneur en  $Fe_2O_3$  - fig. 21 -. Comme pour l'insertion des cations  $Al^{3+}$ , cette décroissance constitue une preuve de la dissolution du cation  $Fe^{3+}$  en position substitutionnelle. Cette conclusion est proposée par un certain nombre d'auteurs [25] [28] [39].

L'oxyde de fer joue donc également le rôle de dopant de la zircone.

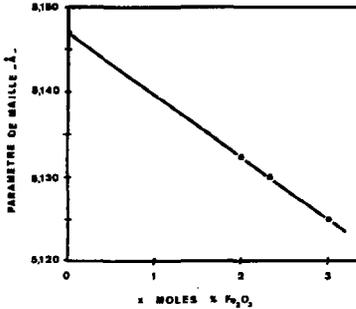


Fig. 21 : Variation du paramètre de maille en fonction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissous dans le système :  

$$\left[ \begin{array}{l} 2\text{Nd}_2\text{O}_3(10,92) \\ \text{Y}_2\text{O}_3(0,08) \end{array} \right]_{1-x} \text{Fe}_2\text{O}_3$$
 d'après [28]

#### Densification

La présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble introduire une fragilisation du réseau des échantillons frittés en atmosphère réductrice : les céramiques les plus riches en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont assez fréquemment fissurées.

La courbe dilatométrique présentée sur la figure 17 montre une accélération du frittage au-delà de 1000°C. L'effet favorable d'une addition de 0,5 mole % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est cependant plus modéré et intervient à température plus élevée que dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - fig. 18 - . Le gain après un frittage de 4 heures à 1300°C, quoiqu'inférieur à celui obtenu avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est appréciable - tableau 7 -. Pour atteindre un même niveau de densité fritté : 98 % d<sub>th</sub> ; une addition plus importante de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est nécessaire : 2 moles % au lieu de 0,44 mole % dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - fig. 19 -.

La dimension des grains est nettement augmentée : elle est voisine de 3 microns pour une addition de 0,5 mole % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Conclusion

Nous avons pensé que les problèmes de fragilisation des échantillons condamnaient partiellement l'utilisation de l'adjuvant Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'autant plus que pour être efficace sa teneur doit être importante. Les résultats de conductivité exposés dans la seconde partie abonderont dans le même sens.

#### 1.5.2.4 - Addition de LiF et TiO<sub>2</sub>

— L'addition de 1 mole % de LiF a un effet inhibiteur sur la densification : la densité du matériau fritté après 4 heures à 1300°C est de 71 % d<sub>th</sub>. Cet adjuvant a donc été abandonné.

-- L'efficacité de  $TiO_2$  est réputée maximale entre 1200°C et 1400°C [40]. Notre température de frittage de 1300°C est donc en principe, insuffisante pour atteindre une amélioration notable de la densification. Le gain en densité après le maintien isotherme de 4 heures à 1300°C est effectivement minime - fig. 17 et 18 -.

L'examen micrographique montre une fort grossissement des grains résultant de l'addition de 1 mole % de  $TiO_2$  - fig. 20b -. La dimension moyenne est de 6 microns. Signalons que les grains atteignent la densité théorique ; la porosité est située le long des joints de grains.

Ainsi, dans le domaine de température de frittage que nous avons été amenés à adopter - 0 ~ 1300°C - l'addition de  $TiO_2$  augmente la taille des grains sans modifier la densité de l'électrolyte.

### 1.5.3 - Influence de l'atmosphère de frittage et traitements thermiques

Quelques essais comparatifs concernant l'influence de la nature de l'atmosphère de frittage ont été réalisés sous vide secondaire dynamique de  $\sim 10^{-6}$  atm.

Des échantillons frittés suivant l'élaboration-type (5 heures à 1300°C) ont subi des recuits de 4 heures à des températures maximales variant entre 1445 et 1730°C sous hydrogène humidifié.

#### 1.5.3.1 - Traitements sous vide

##### *Frittage à 1300°C*

Les résultats expérimentaux obtenus sur une dizaine d'échantillons ont montré que la poudre ex-hydrolyse se densifiait beaucoup plus mal sous vide que sous hydrogène - tableau 8 -. La densité finale n'est que de 86,3 %  $d_{th}$ . La porosité ouverte est très importante : 10,4 vol %. La microstructure est hétérogène avec une taille de grains moyenne, voisine du micron.

Avec la poudre ZIRCAR la densité atteinte n'est même pas de 60 %  $d_{th}$  après un tel traitement.

Il semble donc que la présence d'oxygène et/ou d'eau change les conditions de diffusion du système. Rappelons qu'elle joue également un rôle actif dans l'élimination des impuretés (cas notamment de la poudre ZIRCAR).

Traitement thermique Température maximale Electrolyte solide	sous vide				sous H <sub>2</sub> + 3 vol % H <sub>2</sub> O									
	1300°C		1850°C		1300°C		1445°C		1600°C		1700°C		1730°C	
	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>	d <sub>f</sub>	φ <sub>g</sub>
<chem>ZrO2-Y2O3</chem>														
H	86,2	~ 1	91,2	~ 35	93,3	~ 0,8	94,7	5,0	95,6	10,0	96,8	13,7	97,1	16,0
Z	98,4				94,1	~ 1	90,0	~ 3	85,5	~ 3				
<chem>ZrO2-Tb2O3</chem>														
H	90,7	~ 1			94,5	~ 1	98,6	4,8	99,5	~ 7			99,6	~ 18
CITROHM			91,2	5815										
<chem>ZrO2-Y2O3-Tb2O3</chem>														
H					94,4	~ 1	98,1	5,1	95,6	~ 7				
<chem>ZrO2-Y2O3-Al2O3</chem>														
A <sub>1</sub>							98,0	4,5			98,5	24,1		
A <sub>2</sub>							98,4	4,5			98,3	15,7		
A <sub>3</sub>							98,2	3,5			98,4	9,7		
<chem>ZrO2-Y2O3-Fe2O3</chem>														
F <sub>1</sub>							96,6	~ 3			98,3	11,9		
F <sub>2</sub>							96,5	~ 3			98,4	9,5		
F <sub>3</sub>							99,7	~ 2			99,0	~ 3		

Tableau 8 : Résultats d'élaborations particulières (densité : d<sub>f</sub> en % d<sub>th</sub>,  
taille de grains : φ<sub>g</sub> en microns)

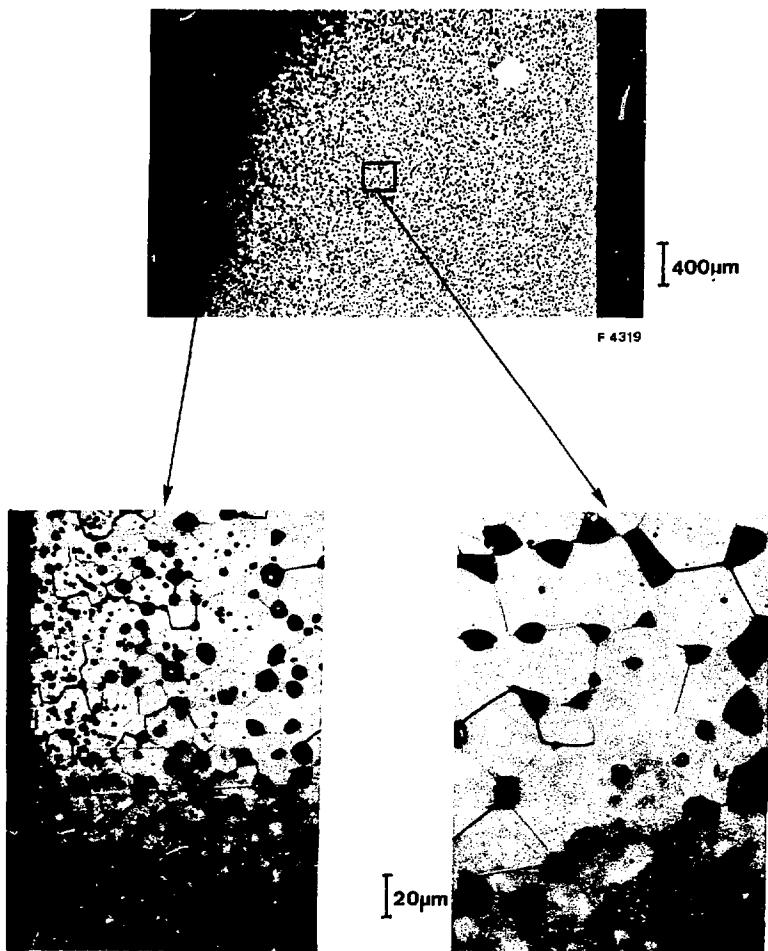
Frittage à 1850°C

La densification de la poudre ex-hydrolyse, au cours d'un frittage sous vide à 1850°C reste faible (91,2 % d<sub>th</sub>).

La porosité ouverte est pratiquement nulle. Une zone périphérique, dense, étanche aux gaz et d'une épaisseur moyenne de 50 microns entoure un coeur moins dense où toute la porosité est localisée le long des joints de grains et où les grains ont pratiquement la densité théorique - fig. 22 -. Ces grains ont une dimension moyenne beaucoup plus importante (~ 35 microns) que ceux situés en périphérie.

L'origine de l'hétérogénéité de microstructure révélée sur la figure 22 est à rechercher dans la présence d'une phase gazeuse emprisonnée dans les pores situés dans la partie centrale de l'échantillon [21]. La forme particulière de ces pores (côtés plus ou moins curvilignes), traduit l'existence d'une pression gazeuse qui stoppe la densification. Au vu d'observation similaire, FRANCOIS [21] évalue la pression gazeuse des gaz occlus à quelques 10 atmosphères dans le cas d'échantillons de bioxyde d'uranium et de tungstène.

L'apparition de ce phénomène est due à une élimination incomplète des impuretés, et principalement des résidus carbonés, avant la fermeture de la porosité de l'échantillon.



**Fig 22: Aspect de la microstructure d'un échantillon H fritté  
sous vide à 1850°C**

De par sa préparation la poudre H peut effectivement retenir des quantités appréciables de produits organiques (cf § 1.2.2.3). Après calcination à 550°C, les résidus de décomposition imparfaitement éliminés ne retrouveraient à l'état de traces dans l'échantillon. Le frittage sous hydrogène permet sans doute, le départ de ses traces sous forme d'hydrocarbures volatils à un stade où le comprimé possède encore suffisamment de porosité interconnectée avec la surface. La densification n'est alors pas perturbée. Par contre, en atmosphère neutre ou sous vide, l'élimination des traces de carbone serait plus lente. La périphérie de l'échantillon devient étanche avant leur élimination sous forme de CO<sub>2</sub> ou de CO. La densification est alors stoppée, la densité se stabilise à un niveau anormalement faible.

L'emploi de poudres très fines, l'augmentation de la densité initiale des comprimés et l'élévation de la vitesse de chauffage jugentent la vitesse de densification et favorisent encore la fermeture précoce de la porosité donc l'apparition de ce phénomène d'arrêt de la densification. Ce comportement a été mis en évidence et étudié en détails par FRANCOIS [4] .

#### 1.5.3.2 - Recuits sous hydrogène humidifié

Les résultats obtenus avec les divers électrolytes sont rassemblés dans le tableau 8.

Les figures 23a et 23b illustrent l'évolution de la densification avec la température et l'augmentation de la dimension des grains pour les poudres H.

— La densité de la zircone yttrifiée de ce type croît linéairement avec la température maximale du recuit, celle de la zircone dopée à l'oxyde d'ytterbium atteint la valeur très élevée de 98,6 %  $d_{ch}$  dès le recuit à 1445°C et n'évolue pratiquement plus au-delà.

— La dimension des grains de la zircone yttrifiée varie dans une gamme assez large, entre une taille inférieure à 1 micron pour un frittage à 1300°C et 16 microns pour un recuit à 1730°C.

— Remarquons que, conformément aux résultats habituellement obtenus dans des conditions de frittage bien contrôlées, le comportement de ces échantillons est indépendant de leur "histoire" thermique. En effet, le frittage classique à 1300°C suivi d'un recuit à 1700°C et le frittage direct à 1700°C ont donné des densités et des tailles de grains identiques. Le niveau de densité n'est en première approximation, fonction que de la température maximale et du temps de maintien à cette température.

— Les systèmes comportant des adjuvants de frittage (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) voient leurs densités se stabiliser vers 98,4 %  $d_{ch}$ , valeur très proche de la densité

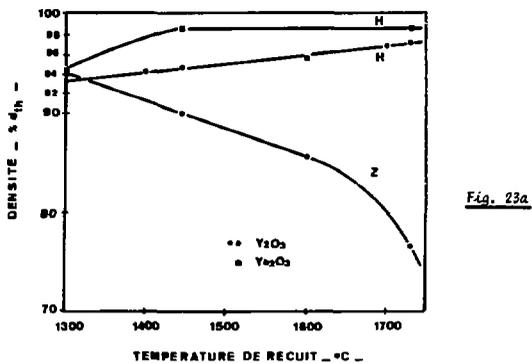


Fig. 23b

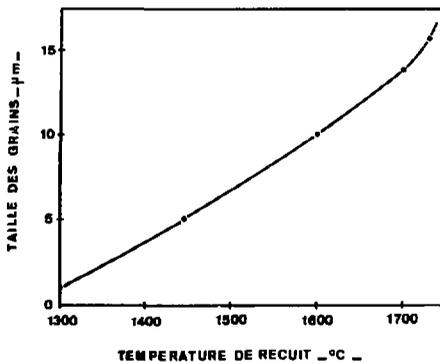


Fig. 23 : Variation de la densité (a) et de la taille des grains de la zircone stabilisée en fonction de la température de recuit (maintien 4 h à la température)

théorique. L'électrolyte contenant  $Fe_2O_3$ , en retard de densification à 1300°C sur celui contenant  $Al_2O_3$ , gagne les quelques % manquants, vers 1450°C.

— Les fortes teneurs en impuretés sont responsables du comportement anormal de la poudre ZIRCAR - fig. 23a -. Les frittés accusent un gonflement lors des recuits ; au-delà de 1600°C, ils sont largement fissurés, voire éclatés. Comme rencontré dans le cas du frittage sous vide, les résidus de décomposition des impuretés organiques, incomplètement éliminés par le frittage à 1300°C, engendrent une phase gazeuse bloquée dans le système, qui provoque le gonflement des échantillons.

#### 1.6 - CONCLUSION

— En conclusion, le premier résultat à rappeler est l'obtention d'une excellente densification à une température de frittage de 1300°C. L'une des difficultés initiales du projet d'électrolyseur est donc résolue. Indiquant de plus que des études complémentaires effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le L.E.E [42] ont montré que les échantillons de 200 microns d'épaisseur étaient effectivement étanches aux gaz à haute température. La perméabilité à l'hydrogène est inférieure à  $10^{-5} \text{ l h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  à 850°C.

— Des différentes préparations de poudre essayées, la préparation de type Hydrolyse s'avère de loin la plus performante. Elle assure :

- une homogénéité des solutions solides quels que soient le dopant et l'adjuvant envisagés (à l'exception de l'apparition de précipités)
- un bon niveau de pureté de l'électrolyte
- une excellente aptitude de la poudre à la mise en forme
- une bonne aptitude au frittage qui est maintenue jusqu'à haute température (1730°C)

Ces excellentes performances permettent de faire aisément varier les caractéristiques du fritté obtenu.

L'étude du comportement électrique de l'électrolyte peut donc être envisagée en fonction des paramètres suivants :

- la nature du dopant
- la pureté, modifiable par ajouts volontaires d'impuretés
- la densité à taille de grains identique, par ajustement de la pression de mise en forme de la poudre
- la dimension des grains, par l'action de recuits à température plus élevée et /ou en usant d'adjuvants

Cette caractérisation électrochimique fait l'objet de la seconde partie de l'exposé.

SECONDE PARTIE

CONDUCTIVITE ET BLOCAGE AUX JOINTS DE GRAINS

2.1 - GENERALITES

*Objet de l'étude*

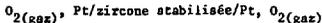
Comme indiqué dans l'introduction, la spectroscopie d'impédance permet la discrimination, au niveau de la mesure, des différents phénomènes de polarisation et de chute de potentiel se manifestant dans les grains élémentaires de l'électrolyte, aux joints de grains et à l'interface électrolyte/électrode.

L'interface électrolyte/électrode a fait l'objet de nombreux travaux [43] [44] [45]. FRANKLIN [46] et KLEITZ et coll [47] ont énuméré les différents mécanismes envisageables à l'interface et leur ont associé des modèles électriques, développés récemment dans diverses publications [31] [48] [49]. Ces réactions d'électrode, bien qu'identifiées lors de nos mesures, ne sont pas prises en considération dans ce travail.

L'étude détaillée des variations des diverses composantes de la conductivité de la zirconne stabilisée frittée en fonction de la microstructure et plus précisément de la taille des grains, de la porosité et de l'homogénéité de la phase, nous conduira à considérer d'une part un comportement macroscopique qui permet de prévoir et de contrôler les caractéristiques du matériau dans son utilisation. Elle nous permettra d'autre part, d'interpréter les mécanismes de conduction dans les électrolytes frités et en particulier de décrire le blocage de conduction aux joints de grains.

*La méthode de mesure*

La spectroscopie d'impédance complexe telle que nous l'avons utilisée, consiste à analyser la réponse d'une cellule électrochimique symétrique :



à une sollicitation alternative de faible amplitude et de fréquence déterminée. La réponse en impédance  $Z$  est représentée dans le plan de NYQUIST :  $Z = Z' + i Z''$ . L'exploitation en fréquence détermine le diagramme d'impédance complexe dont la forme et les caractéristiques seront commentées dans ce qui suit.

## 2.2 - METHODOLOGIE

### 2.2.1 - Choix de la cellule symétrique

Les montages expérimentaux utilisés pour les techniques de mesure à deux électrodes sont simples mais supposent un comportement identique des électrodes ce qui suppose une grande similitude d'un point de vue :

- géométrique d'une part : surfaces d'aires égales et dépôts métalliques identiques
- électrochimique d'autre part : systèmes chimiques au voisinage des électrodes identiques, ce qui exige une cellule à atmosphère unique, et des faibles surtensions pour lesquelles la courbe U-I caractéristique est confondue, à l'origine, avec sa tangente (domaine linéaire)

### 2.2.2 - L'échantillon

#### 2.2.2.1 - L'oxyde électrolyte solide

L'électrolyte polycristallin, décrit dans la première partie de ce travail, se présente sous la forme d'un disque d'un diamètre de 14 mm et d'une épaisseur comprise entre 1 et 4 mm. Le facteur géométrique associé K est de l'ordre de  $10 \text{ m}^{-1}$ . ( $K = l/s$  avec l : épaisseur et s : section de l'échantillon).

Un échantillon monocristallin de composition  $\text{ZrO}_2$   $\text{Y}_2\text{O}_3$   $\text{Ibri-}$   
(0,91)  $2/3$  (0,09)  $\text{Ibri-}$   
qué au Laboratoire d'Energétique Electrochimique (L.E.E.)<sup>21</sup> et de forme cubique ( $l = 4$   
mm,  $K \approx 4 \text{ m}^{-1}$ ) a été comparé aux matériaux polycristallins.

La zirconne frittée dans les conditions préalablement décrites, est légèrement sous-stœchiométrique (cf § 1.4.2.4). La définition d'un état d'oxydation de référence est indispensable pour comparer les résultats entre eux et avec ceux déjà publiés. Après quelques essais d'oxydation ménagée, menés conjointement avec les mesures d'impédance, nous avons choisi comme état oxydé de référence celui obtenu après un recuit de l'échantillon sous air durant 15 heures à 900°C (aucune évolution n'est observée en effectuant des recuits plus longs).

#### 2.2.2.2 - Les électrodes

Après frittage, les faces des disques sont légèrement polies avec un papier abrasif fin (N° 600), en prenant soin de conserver le parallélisme. Les irrégularités de surface sont alors inférieures à 4 microns. Après polissage et nettoyage à l'alcool, les impuretés organiques sont éliminées par le recuit oxydant décrit précédemment. La métallisation des faces est ensuite effectuée, soit par peinture, soit par pulvérisation cathodique.

<sup>21</sup> Ecole Nat. Sup. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble

. Le premier procédé consiste à enduire les surfaces à métalliser d'une laque<sup>22</sup> contenant de fines particules de platine dispersées dans un liant organique. La laque, appliquée sur les deux faces, est séchée à 90°C. L'opération est répétée une seconde fois pour garantir une quantité de métal déposé suffisante et par suite une bonne conduction superficielle. Le liant organique est ensuite éliminé par cuisson à 850°C durant trente minutes. La couche métallique obtenue a pour caractéristiques :

- épaisseur de l à 20  $\mu$ m
- résistance superficielle du revêtement :  $R^s \sim 0,3 \Omega$

La variation de viscosité de la laque due à son vieillissement dans le container et le séchage intermédiaire plus ou moins efficace, nuisent à la reproductibilité de ce procédé, et il était à craindre que les variations du degré de recouvrement métallique et de la texture obtenue influencent la mesure de la résistance du matériau. SCHOULER [31], travaillant avec deux types extrêmes de recouvrement métallique, l'un "couvrant" réalisé par pulvérisation cathodique et l'autre très lâche, constitué d'une grille pressée contre l'électrolyte avait en effet, constaté des variations sensibles des résistances mesurées. Le résultat a été interprété en termes d'apparition d'une constriction des lignes  $\rho$  courant au voisinage de la surface. Ce phénomène devient détectable pour les très faibles recouvrements.

La valeur de la résistance superficielle mesurée par la méthode des quatre pointes, est un élément d'appréciation de la qualité du recouvrement. Les essais effectués avec des électrodes dont la résistance superficielle variait de 0,1 à 1  $\Omega$ , ont conduit à des valeurs d'impédance du matériau toutes identiques et ont montré que l'apparition d'une constriction des lignes de courant n'est en fait, pas à craindre avec la technique que nous avons utilisée. De tels dépôts sont bien adhérents au support et suffisamment poreux, comme le montre la figure 24a. Ils permettent des échanges rapides gaz-électrode. La plupart des métallisations utilisées dans ce travail présentait ces caractéristiques.

. Le dépôt par pulvérisation cathodique que nous avons utilisé à titre de comparaison, consiste à bombarder une cible du métal à déposer (Pt) par des ions énergétiques ; la matière éjectée se dépose sur l'échantillon. L'appareil utilisé<sup>23</sup> a été décrit par SCHOULER [31].

Pour les conditions suivantes ( $V = 1$  kV,  $t = 15$  mm,  $P = 10$  Pa) les propriétés de ce dépôt sont :

- recouvrement uniforme de la surface de l'électrolyte
- porosité plus faible que le dépôt à la laque
- résistance superficielle :  $R^s \sim 0,4 \Omega$
- reproductibilité légèrement améliorée par rapport au précédent procédé.

<sup>22</sup> Laque de platine mal PTL 42 Comptoir Lyon, Alencard, Louvet-Lyon

<sup>23</sup> station de pulvérisation ALCAEEL SCM 650



20  $\mu\text{m}$

F 4753

\_ a \_



10  $\mu\text{m}$

F 4749

\_ b \_

**Fig 24: Micrographies d'électrodes de platine**

déposées: **\_a\_ par peinture**

**\_b\_ par pulvérisation cathodique**

La figure 24b montre la structure d'une électrode de  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux techniques de dépôt a montré que l'utilisation de la pulvérisation n'apportait aucune amélioration. L'utilisation de peinture donne des caractéristiques entièrement satisfaisantes, en ce qui concerne notre étude. Compte tenu de sa plus grande simplicité de mise en oeuvre, nous l'avons seule utilisée dans la suite de ce travail.

### 2.2.3 - Dispositif expérimental

#### 2.2.3.1 - Description du montage expérimental

Le montage expérimental est similaire à celui utilisé précédemment par SCHOUER [ 7 ].

##### *La cellule de mesure*

La cellule de base - fig. 25 - est constituée d'un échantillon (cylindrique ou cubique) d'électrolyte, sur les faces planes et parallèles duquel sont déposées des électrodes, dont la réalisation vient d'être décrite.

Une grille de platine pressée sur chaque électrode assure le drainage du courant sur toute la surface de l'électrode et renforce ainsi son caractère équipotentiel. Le contact est maintenu par des disques poreux d'alumine au travers desquels de nombreux trous ont été percés pour faciliter les échanges gazeux. Une pression mécanique, réglable par un système vis-ressort solidaire de la partie supérieure du montage est transmise par l'intermédiaire d'une tige d'alumine.

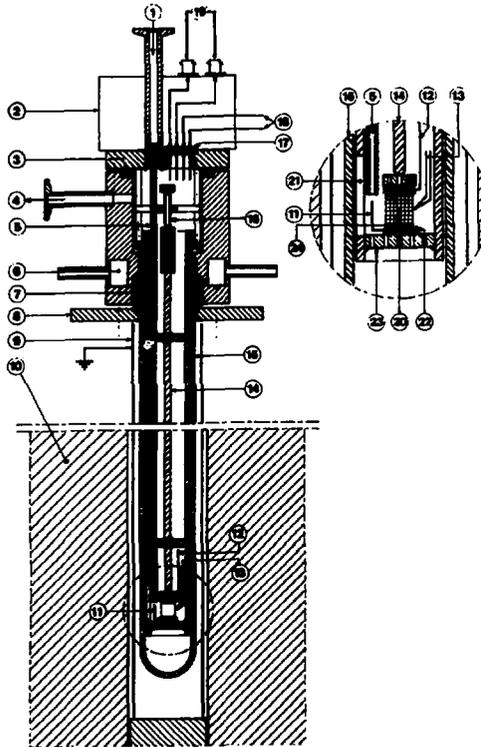
Un thermocouple Pt-Pt Rh 10 % placé dans la zone médiane de l'échantillon, détermine la température de travail. Avec le dispositif employé, la différence de température entre électrodes n'excède pas  $1^\circ\text{C}$ .

##### *La chambre d'expérimentation*

La cellule de mesure est disposée à l'intérieur d'un tube d'alumine porte-échantillon. Cet ensemble est introduit dans un tube laboratoire étanche en alumine où circule le gaz de travail. Ce gaz est amené au voisinage immédiat de la cellule par un capillaire d'alumine. La partie supérieure du montage est constituée de pièces en acier inoxydable NS 225 comportant :

- des passages électriques étanches
- l'entrée et la sortie de gaz
- une chambre de refroidissement à circulation d'eau

L'étanchéité entre les diverses pièces métalliques et céramiques est assurée par des joints toriques en viton.



**Fig. 25 :** Montage expérimental et cellule de mesure  
(1) Entrée de gaz - (2) Boîte à fiches - (3) Joint torique supérieur -  
(4) Sortie de gaz - (5) Capillaire d'alumine - (6) Chambre à eau -  
(7) Joint torique inférieur - (8) Plaque de fixation - (9) Ecran électrique -  
(10) Four à résistance métallique - (11) et (12) Fils d'amenées de courant  
aux électrodes - (13) Thermocouple Pt-Pt, R<sub>h</sub> 10 % - (14) Tube poussoir  
d'alumine - (15) Gaine d'alumine étanche - (16) Système de réglage de la  
pression mécanique sur l'échantillon - (17) Passages électriques étanches -  
(18) Sortie des fils de thermocouple - (19) Branchement des électrodes -  
(20) Échantillon - (21) Fenêtre à 180° dans le tube porte-échantillon -  
(22) Grille métallique - (23) Plaque d'alumine poreuse - (24) Electrode  
métallique

Le chauffage de la cellule est réalisé par un four<sup>\*\*\*</sup> à résistance de KANTHAL (0-1200°C) fabriqué au L.E.E.

Une régulation<sup>\*\*\*</sup> assure une stabilité de température de 1 degré au niveau de la cellule.

La cellule de mesure est protégée électriquement par la mise à la terre d'un écran électrique réalisé par platinage de la surface extérieure du tube laboratoire. Dans ces conditions, la f.e.m induite par le courant de chauffage est inférieure à  $10^{-6}$ V.

2.2.3.2 - L'instrumentation : figure 26

Les mesures sont effectuées à l'aide de l'analyseur de fonctions de transfert SCHLUMBERGER : Solartron 1174, qui couvre la gamme de fréquence  $10^{-4}$ - $10^6$  Hz. Cet appareil comprend un générateur de signaux et un corrélateur. Le générateur fournit un signal alternatif d'amplitude et de fréquence programmables. La réponse du système est analysée par corrélation avec le signal d'entrée. Le rapport des amplitudes des signaux d'entrée et de sortie, ainsi que leur déphasage sont affichés. Une telle technique présente l'avantage d'éliminer l'effet des harmoniques et d'atténuer celui du bruit électronique. Pour améliorer la précision, l'intégration peut être effectuée sur un grand nombre de périodes : 1000 au plus. Cet appareil permet d'imposer à la cellule des signaux de faible amplitude. Nous avons utilisé des signaux de 10 mV. Le schéma de connection électrique est représenté sur la figure 27.

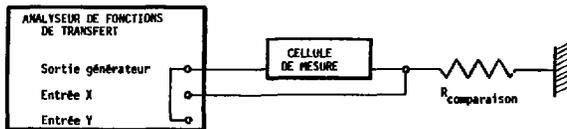


Fig. 27 : Schéma de connection électrique de l'analyseur et de la cellule de mesure

L'analyseur affiche les coordonnées a et b du rapport des tensions  $\frac{V_Y}{V_X}$

$$\frac{V_Y}{V_X} = a + ib$$

Compte tenu de ce montage, l'impédance de la cellule ( $Z = Z' + i Z''$ )

vaut :

$$Z' = (a-1) R$$

$$Z'' = bR$$

\*\* réalisation RENAULT-DESSARTS

\*\*\* Pentacle THERMEL

La précision de la mesure de a et b est de  $\pm 0,4 \%$

La mesure précise de l'impédance exige l'utilisation de résistances de comparaison R, précises et parfaitement ohmiques dans la gamme de fréquence explorée. Si R a une composante non ohmique : ( $R' = R + i R'$ ). L'impédance mesurée  $Z_m$  diffère de la valeur vraie, proportionnellement à la part non ohmique de la résistance :

$$Z_m = Z \left( 1 + i \frac{R'}{R} \right)$$

Des résistances VISRAY s'échelonnant de 1 à  $10^6 \Omega$  et de précision 0,1 % ont été utilisées. A la suite de mesures systématiques effectuées sur des résistances étalons, nous avons choisi une valeur de résistance de comparaison approximativement 100 fois plus faible que celle de l'impédance mesurée, cela afin de conserver une résolution de mesure optimale et d'éliminer des erreurs systématiques inhérentes aux caractéristiques d'entrée de l'appareil de mesure.

L'analyseur de fonctions de transfert a été couplé à un calculateur HEWLETT-PACKARD 9825A et à une table traçante HEWLETT-PACKARD 9872A. Ce couplage exige l'utilisation d'interfaces compatibles : sortie BCD 1181 pour l'analyseur et interface 98032 pour le calculateur. Ce dispositif d'emploi très souple permet l'asservissement par l'un ou l'autre des appareils :

- si le calculateur est asservi, la logique de l'analyseur est programmée manuellement. Le calculateur reçoit les données, les gère et les transfère à la table traçante.
- si l'analyseur est asservi, le programme transmis au calculateur réalise le tracé du diagramme d'impédance en ne nécessitant qu'une unique intervention de l'opérateur lors du démarrage de la mesure.

#### 2.2.3.3 - Problèmes inhérents à la mesure haute fréquence

Le montage et les appareils de mesure introduisent des capacités parasites dont l'influence est sensible aux fréquences supérieures à  $10^5$  Hz. Elles n'affectent pas la détermination de la résistance du matériau. Elles se superposent simplement aux effets capacitifs propres de l'échantillon. Les ordres de grandeur de ces capacités parasites sont :

- 6 pF pour les fils d'amenées de courant de platine
- 10 pF pour les connexions électriques
- 20 pF pour les cables coaxiaux reliant l'analyseur à la cellule de mesure
- 90 pF pour l'analyseur

Il est apparu très difficile, sinon impossible d'éliminer leur contribution aux fréquences supérieures à  $10^5$  Hz. L'interprétation des effets capacitifs haute fréquence devra donc être prudente.



**Fig 26 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental**

### 2.2.4 - Mode opératoire

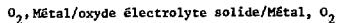
Les mesures sont effectuées tous les 50°C entre 250 et 900°C. Les conductivités déterminées sont portées sur un diagramme d'Arrhénius. Comme nous le verrons dans ce qui suit, les courbes obtenues se décomposent en plusieurs droites. Les équations de ces droites sont calculées par régression linéaire.

Au-delà de 800°C, les points s'écartent par valeurs inférieures des droites obtenues. Les caractéristiques du dispositif expérimental sont responsables de cet écart. Les fils de câblage ont alors des résistances comparables à celle de l'électrolyte, et de ce fait, le calcul de la conductivité perd en précision. De plus, les conditions mêmes de la mesure sont plus imprécises : à cette température, les résistances mesurées sont de l'ordre de 1 ohm et il est nécessaire d'utiliser une résistance de comparaison du même ordre de grandeur, ce qui est très loin des conditions :  $R_c \sim 10^{-2} R_m$  donnant l'optimum de précision comme l'a indiqué l'ensemble de nos mesures.

### 2.2.5 - Mesure par spectroscopie d'impédance

#### 2.2.5.1 - Réponse globale d'une cellule à oxyde électrolyte solide à une sollicitation alternative

Les résultats publiés indiquent que le diagramme d'impédance complexe d'une chaîne électrochimique du type :



où l'électrolyte est polycristallin comporte quatre arcs de cercle - fig. 28 -

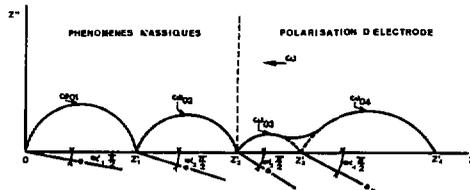


Fig. 28 : Schéma général du diagramme d'impédance d'une cellule à oxyde électrolyte solide

Il est maintenant admis [6] [7] que les arcs de cercle 1 et 2 sont caractéristiques des polarisations massiques et les arcs 3 et 4 des phénomènes localisés aux contacts entre le métal et l'électrolyte solide.

Chaque arc de cercle du diagramme, lorsqu'il est centré sur l'axe des abscisses est équivalent à la réponse d'un circuit électrique R-C parallèle [50]. Les valeurs des composants de ce circuit peuvent être déduites des caractéristiques géométriques de l'arc de cercle.

Les courbes expérimentales obtenues présentent généralement un décalage du centre des arcs de cercle, par rapport à l'axe des abscisses, ce qui indique un comportement non idéal de la cellule. De tels arcs de cercle ne peuvent être décrits exactement en termes de résistances et de capacités passives.

Pour rendre compte de la non idéalité, de nombreux modèles ont été proposés. Les uns font appel à des circuits électriques de plus en plus compliqués, d'autres attribuent un comportement non idéal aux composants R et C. Enfin certains modèles introduisent une impédance de Warburg qui traduit l'existence d'un phénomène de diffusion.

Pour les propriétés massiques qui nous intéressent JONSCHER [51] a introduit le concept de capacitance dépendant de la fréquence. Il a proposé une théorie de la non idéalité des propriétés diélectriques des matériaux en termes de relaxation du transfert d'énergie lors du saut élémentaire des ions mobiles. Pour SOUQUET et coll [52], le décalage du centre de l'arc de cercle pourrait traduire une hétérogénéité des propriétés locales de transport.

Dans nos conditions expérimentales, les déviations des centres des arcs de cercle 1 et 2 sont faibles (quelques degrés) et nous les supposons négligeables. Le comportement de l'électrolyte dans ses propriétés massiques sera donc supposé idéal.

#### 2.2.5.2 - Exploitation du diagramme d'impédance

##### — Identification des arcs de cercle

A une température donnée, seule une partie du diagramme général présentée à la figure 28 est effectivement observable. Cette partie ne comporte rarement plus de deux arcs de cercle complets. La figure 29 illustre un exemple d'évolution de la partie observable que nous avons enregistrée en fonction de la température de la cellule. Cette restriction du domaine observable est due, principalement aux limites techniques des appareils utilisés.

Dans une telle situation, les tracés effectués, à une température unique posent un problème d'identification des arcs de cercles observés. Deux calculs permettent de résoudre cette difficulté : celui de la fréquence de relaxation  $\omega_0$  mesurée au sommet de l'arc de cercle, et celui de la constante diélectrique relative correspondante  $\epsilon$ . La gamme de valeurs de fréquence de relaxation  $\omega_0$  est caractéristique de chaque arc de cercle. Ces fréquences, bien que dépendant de la température, diffèrent d'environ trois décades entre elles [31].

Les constantes diélectriques relatives diffèrent elles aussi des mêmes ordres de grandeurs. Pour le cercle 1 :  $\epsilon \sim 60$  (en l'absence d'erreur due aux conditions de mesure, elle devrait être comprise entre 10 et 20). Pour le cercle 2 :  $\epsilon \sim 10^4$ .

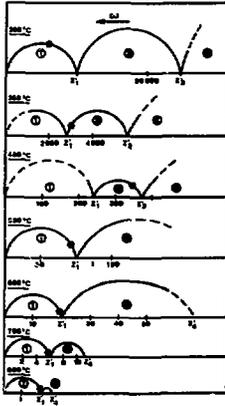


Fig. 29 : Evolution des arcs de cercle avec la température de la cellule :  
 air, Pt/ $\text{Pd}_2(0,91)$   $\text{V}_2\text{O}_5(0,09)$  /Pt, air  
 $K = 7 \text{ m}^{-1}$  ;  $\omega$  : 10 k Hz

— Distribution des points expérimentaux

Comme le suggère la figure 28, la réponse de la cellule est composée d'une succession d'arcs de cercle plus ou moins bien différenciés. Dans le cas de la zircone, les arcs de cercle 1 et 2 sont bien séparés. L'arc de cercle 3 est généralement de très faible amplitude et se trouve masqué par l'arc de cercle 4. La résolution de la courbe expérimentale obtenue dans ce dernier cas nécessiterait des calculs numériques sophistiqués. KLEITZ et coll [53] ont proposé récemment une méthode de calcul utilisable sur un ordinateur de taille modeste (HEWLETT-PACKARD 9820A).

La bonne séparation des arcs de cercle 1 et 2, dont l'étude est notre propos, permet une détermination graphique simple - au compas - des paramètres caractéristiques correspondants. Nous avons cependant effectué une vérification de la distribution en fréquence des points expérimentaux.

Cette distribution  $Z(\omega)$  est supposée obéir à une loi semblable dans sa forme à celle de COLE et COLE [54].

$$Z(\omega) = Z'_{i-1} + \frac{Z'_i - Z'_{i-1}}{1 + (j\omega/\omega_{oi})^{2\alpha_i}} \quad (2-1)$$

L'arc de cercle d'indice  $i$  étant caractérisé géométriquement par :

- les points d'intersection  $Z'_i$  et  $Z'_{i-1}$  avec l'axe des réels  $OZ'$
- la fréquence de relaxation  $\omega_{oi}$  mesurée au sommet de l'arc de cercle  $i$
- l'angle  $\alpha_i$  définissant la position du centre de l'arc de cercle  $i$  par rapport à l'axe réel

La vérification de cette distribution peut être effectuée graphiquement en utilisant une procédure décrite par COLE et COLE [54].

L'équation (2-1) conduit en effet à la relation suivante :

$$\log \frac{|Z'_i - Z|}{|Z'_{i-1} - Z|} = (1 - \alpha_i) \log \omega / \omega_{oi} \quad (2-2)$$

Comme le montre la figure 30 les modules  $|Z'_i - Z|$  et  $|Z'_{i-1} - Z|$  sont respectivement égaux aux longueurs  $u$  et  $v$ . La vérification consiste à s'assurer que le logarithme du rapport  $\left| \frac{u}{v} \right|$  est une fonction affine du logarithme de la fréquence angulaire  $\omega = 2 \pi f$  conformément à la formule précédente.

$$\log \left| \frac{u}{v} \right| = (1 - \alpha_i) \log \omega - (1 - \alpha_i) \log \omega_{oi} \quad (2-3)$$

La pente de la droite détermine le paramètre  $\alpha_i$ . Les valeurs de  $\alpha_i$  ainsi calculées doivent être en accord avec celles mesurées directement sur le diagramme d'impédance.

La fréquence de relaxation  $\omega_{oi}$  est définie par l'abscisse du point  $\log \left| \frac{u}{v} \right| = 0$ .

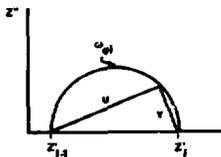


Fig. 30 : Définition des vecteurs  $u$  et  $v$

Sur la figure 31a, est porté le diagramme d'impédance dont la loi de distribution en fréquence a été vérifiée et caractérisée sur la figure 31b. Les paramètres  $\omega_0$  et  $\alpha$  sont comparés.

Les vérifications opérées sur nos résultats expérimentaux confirment le bon accord entre l'expression analytique et la distribution réelle en fréquence.

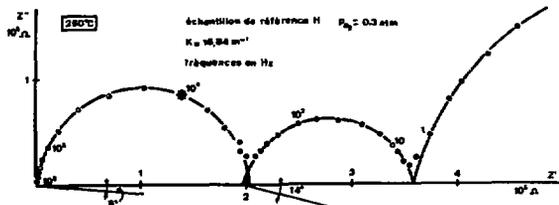
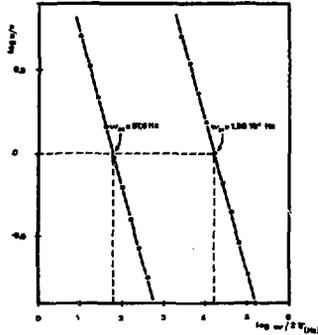


Fig. 31a : Diagramme expérimental d'impédance

Fig. 31b : Loi de distribution en fréquence du diagramme de la figure 31a

$\omega_{01}$  exp :  $1,58 \cdot 10^4$  Hz  
 $\omega_{01}$  calculé :  $1,70 \cdot 10^4$  Hz  
 $\alpha_1$  exp :  $5^\circ$   
 $\alpha_1$  calculé :  $4^\circ$



— Détermination graphique des paramètres

Les composantes réelles  $Z'_i$  de l'impédance peuvent être déterminées soit par extrapolation de la partie basse fréquence de l'arc de cercle  $i$ , soit par extrapolation haute fréquence de l'arc de cercle  $i + 1$ .

L'abscisse de point  $Z'_1$  a été obtenue par extrapolation basse fréquence de l'arc de cercle 1 à basse et à haute température ( $\theta < 350^\circ\text{C}$  ou  $\theta > 500^\circ\text{C}$ ). Aux températures intermédiaires  $350^\circ\text{C} < \theta < 500^\circ\text{C}$ , elle a été obtenue par extrapolation haute fréquence du cercle 2.

Le point  $Z'_2$  a été déduit par extrapolation haute fréquence de l'arc de cercle 2.

2.2.5.3 - Paramètres caractéristiques des mécanismes haute fréquence

Il a été montré [6] [7] [9] que les longueurs  $OZ'_1$  et  $OZ'_2$ , homogènes à des résistances électriques, sont proportionnelles au facteur géométrique  $K$  de l'échantillon. Les conductivités déduites des longueurs  $OZ'_1$  et  $OZ'_2$  sont donc calculées par la formule classique :

$$\sigma_i = \frac{K}{OZ'_i} \quad (2-4)$$

Pour alléger l'expression des relations que nous déduirons par la suite, les distances  $OZ'_1$  et  $OZ'_2$  seront notées A et B :

$$\begin{aligned} OZ'_1 &= A \\ OZ'_2 &= B \end{aligned} \quad (2-5)$$

. L'arc de cercle 1

Il est maintenant bien admis [3] que l'arc de cercle 1 rend compte des phénomènes de polarisation qui apparaissent à l'intérieur des grains élémentaires de l'électrolyte.

Cet arc de cercle est généralement observé dans nos conditions expérimentales pour les fréquences supérieures à  $10^4$  Hz. Il présente les caractéristiques géométriques suivantes :

- il passe par l'origine
- la déviation de son centre par rapport à l'axe des abscisses est très faible (quelques degrés).

Comme indiqué précédemment cette partie du diagramme est assimilée à la réponse d'un circuit équivalent R-C parallèle.

La résistance A mesurée en  $Z'_1$  caractérise la contribution intragranulaire à la résistance globale du matériau. Les effets capacitifs sont attribués à la relaxation diélectrique du matériau.

La conductivité correspondante déduite de l'abscisse  $Z'_1$  est obtenue par la relation :

$$\sigma_{in} = \frac{K}{A} \quad (2-6)$$

. L'arc de cercle 2

Plusieurs auteurs [6] [31] ont montré que l'arc de cercle 2 est caractéristique d'un effet de blocage de la conduction aux joints de grains. Il n'est observable que sur les polycristaux - cf § 2.4.3.1 - et pour des températures relativement basses. Dans le cas de nos échantillons, il est observable dans une gamme de fréquence comprise entre  $1$  et  $10^3$  Hz vers  $250^\circ\text{C}$ , et entre  $10^3$  et  $10^5$  Hz vers  $450^\circ\text{C}$ . Il disparaît à haute température.

La résistance déduite du point  $Z'_2$  caractérise la résistance globale du matériau. C'est la valeur théoriquement mesurable en courant continu. C'est en particulier la valeur qu'il faut prendre en compte pour calculer les performances d'un électrolyseur.

Nous noterons la conductivité globale correspondante :

$$\sigma_{gl} = \frac{K}{B} \quad (2-7)$$

La résistance globale B du matériau se décompose donc en une résistance

intragranulaire A et une résistance additionnelle (B-A) due à la présence des joints de grains.

Nous appellerons par la suite  $\sigma_{in}$  et  $\sigma_{R1}$  des résultats "bruts" d'expérience.

### 2.3 - DESCRIPTION DU BLOCAGE AUX JOINTS DE GRAINS

La résistance B du matériau se décompose, comme indiqué précédemment en une résistance intragranulaire A et une résistance additionnelle (B-A). De nombreux résultats expérimentaux [6] [9] [27] [55] ont montré que cette résistance additionnelle dépend beaucoup des conditions de préparation de l'électrolyte.

L'acquisition d'une bonne maîtrise technologique de préparation d'un électrolyte exige la connaissance des lois de variations de cette résistance additionnelle en fonction de ses conditions de préparation. D'un point de vue plus fondamental, si l'on veut étudier les variations de la conductivité de la zircone stabilisée, il est nécessaire de séparer la résistance additionnelle de la résistance globale pour obtenir une valeur spécifique du matériau.

Les mesures plus anciennes qui ignoraient cette décomposition n'ont pas effectué la séparation de la résistance de blocage aux joints de grains et ont conduit à des résultats qu'il convient maintenant de considérer avec circonspection. La grande dispersion des résultats publiés (obtenus à partir de matériaux préparés de manières très différentes) atteste de l'existence d'un paramètre qui était resté incontrôlé. Les mesures en courant continu ne permettaient pas, de par leur nature, cette séparation. Les déterminations en courant alternatif de fréquence fixe - 10 kHz est la valeur la plus couramment utilisée - incluaient aussi dans certaines conditions une part de résistance additionnelle. Rappelons, en effet que le point 10 kHz (marqué \* - fig. 29 -) parcourt l'arc de cercle 2 puis l'arc de cercle 1 à mesure que la température diminue.

La spectroscopie d'impédance permet cette séparation et conduit maintenant à des résultats précis et reproductibles à quelques % près. Cette spectroscopie d'impédance a été introduite par BAUERLE [6]. L'auteur représente la structure micrographique des zircones frittées à l'aide du schéma décrit sur la figure 32a.

Sur ce schéma, les domaines a et b symbolisent deux grains de zircone en contact, limités par l'interface IJ. Cette interface est constituée d'une zone libre de toute phase intermédiaire (zone claire sur le schéma) et de zones occupées par une phase intermédiaire ségréguée (zones noircies) supposée isolante. BAUERLE en a déduit un schéma électrique équivalent analogue à celui décrit sur la figure 32b.

-  $r_1$  caractérise la résistance de l'électrolyte à l'intérieur même des grains

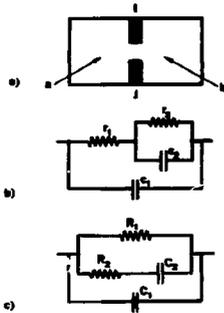


Fig. 32 : Représentation micrographique (a) et circuits électriques équivalents pour l'électrolyte : (b) modèle série (BAUERLE) (c) modèle parallèle (SCHOUER et coll) (voir texte pour signification des paramètres)

- $r_2$  la résistance de l'électrolyte dans les zones de contact entre les grains
- $c_2$  la capacité géométrique associée à la phase intermédiaire présente aux joints de grains
- $c_1$  la capacité géométrique de l'échantillon

En fait, les diagrammes d'impédance obtenus peuvent être interprétés très généralement soit en termes de circuit série - fig. 32b - soit en terme de circuit parallèle - fig. 32c - . Le modèle de BAUERLE est un modèle série.

SCHOUER et coll [7] proposent un circuit équivalent de type parallèle analogue à celui de la figure 32c. Ils supposent que :

- la phase intermédiaire ségréguée est peu perméable aux ions  $O^{2-}$
- le contact entre deux grains de zircon ne présente pas de résistance de contact additionnelle notable lorsqu'aucune phase intermédiaire n'est présente (zone claire de l'interface IJ).

Dans ces conditions, l'ensemble des porteurs de charge peut se décomposer en deux groupes :

- les ions qui traversent les joints de grains là où l'interface est libre de toute phase intermédiaire
- les ions qui sont bloqués aux joints de grains où la phase intermédiaire est présente

Le circuit équivalent comprend donc deux branches en parallèle représentant le comportement électrique des deux catégories de porteurs de charge - fig. 32c -

- $R_1$  caractérise le premier groupe de porteurs
- $R_2$  est la résistance associée aux ions  $O^{2-}$  bloqués aux joints de grains

- $C_2$  représente la capacité de blocage des ions  $O^{2-}$
- $C_1$  a la même signification que dans le modèle précédent (capacité géométrique)

CHU et coll [9] proposent un circuit équivalent série, analogue à celui de BAUERLE - fig. 32b -. Il s'en différencie par l'interprétation physique de la résistance  $r_2$ . Les auteurs supposent que cette résistance est celle du matériau ségrégué caractérisé par une résistivité propre  $\rho_2$ , supérieure à la résistance des grains élémentaires. La résistance  $r_2$  est liée à  $\rho_2$  par la formule classique :  $r_2 = \rho_2 l_2/A_2$  ou  $l_2$  et  $A_2$  sont l'épaisseur et la section réelles de la phase intermédiaire. BEEKMANS et coll [55] justifient aussi l'apparition d'une polarisation intergranulaire par l'existence d'une seconde phase ségréguée aux joints de grains. Cette phase est mise en évidence dans le système  $ZrO_2$ -CaO par analyse X. Elle est principalement constituée d'oxydes de calcium et de silicium. L'auteur montre que la polarisation intergranulaire est fonction de la teneur en silicium dans le matériau.

INOZEMTSEV et coll [27] concluent après un examen systématique de l'effet de diverses impuretés, que la polarisation intergranulaire dépend fortement de la nature de ces impuretés et de leur teneur.

IOFFE et coll [56] notent aussi une forte variation en fonction de la taille des grains de l'électrolyte. Ils mettent en évidence une augmentation de la conductivité lorsque la dimension des grains est plus grande. Ce dernier résultat contredit ceux précédemment obtenus par TIEN [57] par mesure de la conductivité en courant alternatif de fréquence fixe (1 kHz).

Il convient de signaler que la cériane ( $CeO_2$ ) et la thorine ( $ThO_2$ ) dopées qui constituent des systèmes voisins de la zircone dopée ont également fait l'objet de quelques études [58] [59] en spectroscopie d'impédance.

#### *Présentation des résultats*

Comme indiqué précédemment, les résultats expérimentaux peuvent être représentés en termes de circuit parallèle ou série. Afin de rassembler un maximum d'informations nous n'avons pas choisi a priori entre ces deux modèles et présenterons, en plus des résultats "bruts" décrivant les variations de A et B (cf équations 2-6 et 2-7), des paramètres caractéristiques des deux types de circuits. Ces valeurs seront ramenées à un facteur géométrique unitaire.

Les composantes des circuits parallèle et série peuvent être déduites des résultats expérimentaux d'après les relations suivantes :

pour le modèle série :

$$\begin{aligned} r_1 &= A \\ r_2 &= B-A \\ c_1 &= \frac{1}{A \omega_0} \\ c_2 &= \frac{1}{(B-A)\omega} \end{aligned} \quad (2-8)$$

pour le modèle parallèle :

$$R_1 = B$$

$$R_2 = \frac{AB}{B-A}$$

$$C_1 = \frac{1}{A \omega_{O1}} \quad (2-9)$$

$$C_2 = \frac{B-A}{AB \omega_{O2}}$$

Nous choisirons comme paramètre caractéristique du modèle série la résistance des joints de grains :

$$r_{JC} = r_2/K \quad (2-10)$$

et pour le modèle parallèle, la fraction de porteurs de charge bloqués aux joints de grains  $\alpha$ , calculée selon la formule

$$\alpha = (B-A)/B \quad (2-11)$$

$\alpha$  sera exprimé en % dans ce qui suit.

Pour chaque série de mesures nous donnerons donc en principe :

$$\sigma_{in} \text{ (eq. 2-6), } \sigma_{gl} \text{ (eq. 2-7), } r_{JC} \text{ et } \alpha$$

## 2.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.4.1 - Mode de présentation des résultats

La température est évidemment un facteur essentiel dans les variations de conductivité. Un exemple typique de résultats "ruts" obtenus en diagramme d'Arrhénius est présenté à la figure 33.

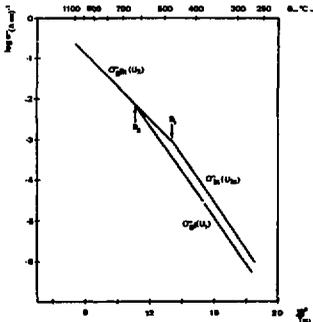


Fig. 33 : Exemple typique de variations des conductivités  $\sigma_{gl}$ ,  $\sigma_{in}$  portées en diagramme d'Arrhénius

Les variations de  $\sigma_{gl}$  et  $\sigma_{in}$  sont représentées par trois demi-droites limitées par deux températures caractéristiques  $\Theta_1$  et  $\Theta_2$ . A basse température, les valeurs  $\sigma_{gl}$  et  $\sigma_{in}$  sont différentes, à haute température ( $\Theta > \Theta_2$ ) l'effet de blocage disparaît et la conductivité globale est alors égale à la conductivité intragranulaire. Nous noterons cette valeur commune  $\sigma_{glh}$ , conductivité globale haute température.

Les équations relatives à ces conductivités et les énergies d'activation qu'elles définissent sont notées :

$$\sigma_{glh} = \sigma_{glh}^0 \exp(-U_2/kT) \quad (2-12)$$

$$\sigma_{gl} = \sigma_{gl}^0 \exp(-U_1/kT) \quad (2-13)$$

$$\sigma_{in} = \sigma_{in}^0 \exp(-U_{in}/kT) \quad (2-14)$$

avec  $\sigma$  exprimé en  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ ,  $U$  en eV,  $k$  est la constante de BOLTZMANN ( $8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (K).

Signalons que la cassure de la courbe de conductivité globale a été souvent observée sur les électrolytes frittés (cf § 2.4.3.1) [33] [60].

Une rupture de pente à la température  $\Theta_1$  est également observée sur la courbe relative à la conductivité intragranulaire. La valeur exacte de cette température a été déterminée par extrapolation des deux portions de droites appropriées.

Pour présenter des valeurs numériques comparatives caractéristiques des paramètres  $\sigma_{gl}$ ,  $\sigma_{in}$  et  $\sigma_{glh}$  nous avons choisi les valeurs aux températures de 400°C et 750°C. La température de 400°C a été choisie car elle correspond à des conditions de mesures précises dans un domaine où  $\sigma_{gl}$  et  $\sigma_{in}$  sont toujours bien séparées. La température de 750°C a été choisie comme étant la plus proche de la température d'utilisation d'un électrolyseur, compatible avec une mesure précise (cf § 2.2.4.4).

A titre de comparaison, nous indiquerons aussi la valeur de  $\sigma_{glh}$  extrapolée à 850°C (eq. 2-12), température de fonctionnement de l'électrolyseur.

La résistance de joints de grains  $r_{JG}$  (modèle série) sera également caractérisée par son énergie d'activation  $U_{JG}$  dans son domaine de variation exponentielle :

$$r_{JG} = r_0 \exp(U_{JG}/kT) \quad (2-15)$$

#### 2.4.2 - Reproductibilité

Toute exploitation sérieuse des données repose sur une bonne reproductibilité des conditions de préparation des échantillons (cf 1ère partie) d'une part et d'autre part sur celle des mesures par spectroscopie d'impédance.

La dispersion des résultats de spectroscopie d'impédance a été estimée par le terme  $\delta$  :  $\delta$  = écart type/moyenne des valeurs mesurées.

- 6 mesures de la conductivité intragranulaire à température fixe - 400°C - effectuées sur 6 échantillons élaborés de façon similaire - par une élaboration-type (cf § 1.4.2.3) - ont conduit à une dispersion de :

$$\delta = \frac{0,19 \cdot 10^{-5}}{9,71 \cdot 10^{-5}} = 2,0 \%$$

- 12 mesures des énergies d'activation des conductivités et de la résistance de joints de grains ont été effectuées sur 12 échantillons distincts de type R et élaborés de la manière précédente. Les résultats et les dispersions obtenus sont :

$$U_2 = 0,890 \pm 0,018 \text{ eV} \quad \delta = 2,0 \%$$

$$U_1 = 1,091 \pm 0,009 \text{ eV} \quad \delta = 0,8 \%$$

$$U_{in} = 1,057 \pm 0,004 \text{ eV} \quad \delta = 0,4 \%$$

$$U_{JG} = 1,131 \pm 0,009 \text{ eV} \quad \delta = 0,8 \%$$

L'explication de la plus grande dispersion relevée à haute température ( $\theta > 600^\circ\text{C}$ ) a déjà été donnée au § 2.2.4.4.

Au vu de ces résultats, les valeurs de  $U_1$ ,  $U_{in}$  et  $U_{JG}$  seront présentées dans l'exposé qui suit avec deux décimales et une précision de  $\pm 0,01$  eV, les valeurs de  $U_2$  avec une précision de 0,02 eV.

La très faible dispersion des résultats atteste de l'excellente reproductibilité des conditions de préparation des échantillons et des mesures par spectroscopie d'impédance.

#### 2.4.3 - Résultats expérimentaux

Comme l'indique la littérature, la conductivité des zircons frittés dépend d'un grand nombre de conditions dont seules quelques unes sont indépendantes. Certaines sont des conditions de préparation comme :

- la nature et la teneur en oxyde dopant
- la nature et le taux des impuretés
- la densité ou la porosité de l'électrolyte
- la taille des grains du matériau

D'autres dépendent des conditions d'utilisation de l'électrolyte :

- la température de fonctionnement de l'électrolyte
- la nature de l'atmosphère de travail
- la densité de courant imposée
- le temps de fonctionnement passé

Nous examinerons en détail l'influence de certaines de ces conditions sur les valeurs de  $\sigma_{gh}$ ,  $\sigma_{g1}$ ,  $\sigma_{in}$ ,  $\sigma_{JC}$  et  $\alpha$ .

La zircone de composition  $ZrO_2(0,998) Y_2O_3(0,092)$  préparée par hydrolyse (type H) et frittée selon l'élaboration-type (cf § 1.4.2.3) servira de référence. Précisons que la densité de ces échantillons de référence est 92,6 %  $d_{th}$  et leur taille de grains : 0,8 micron.

### 2.4.3.1 - Influence de la température

La figure 34 montre à titre d'exemple des courbes obtenues avec trois échantillons de même composition nominale : un échantillon de référence (H), un monocristal et un fritté "impur" (Z).

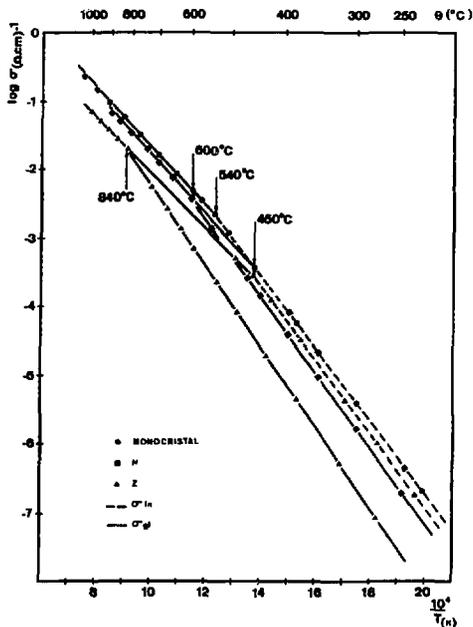


Fig. 34 : Variation des conductivités avec la température pour un monocristal et deux polycristaux (H et Z) de type  $ZrO_2(0,99) Y_2O_3(0,09)$

— 12 mesures ont été effectuées sur les échantillons de référence. La détermination des températures de rupture de pente, calculées à partir de cet ensemble de résultats expérimentaux a donné :

$$\theta_1 = 450 \pm 20^\circ\text{C}$$

$$\theta_2 = 600 \pm 20^\circ\text{C}$$

Les conductivités et les énergies d'activation associées étaient :

$$\sigma_{glh} = 5,68 \cdot 10^2 \exp(-0,89/kT)$$

$$\sigma_{gl} = 8,24 \cdot 10^3 \exp(-1,09/kT)$$

$$\sigma_{in} = 8,67 \cdot 10^3 \exp(-1,06/kT)$$

La variation de la résistance de joints de grains est représentée sur la figure 35. Dans la partie linéaire, elle obéit à la loi :

$$r_{JG} = 3,05 \cdot 10^{-5} \exp(1,13/kT)$$

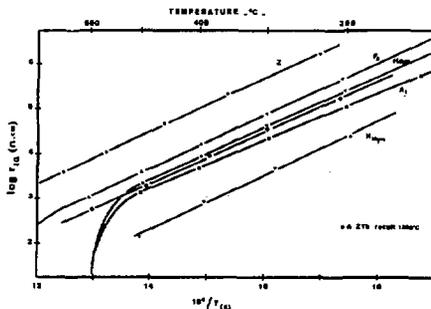


Fig. 35 : Variation de la résistance de joints de grains en fonction de la température (coordonnées d'Arrhénius) pour différents échantillons de zircone stabilisée

La figure 36 présente la variation du facteur de blocage  $\alpha$  en fonction de la température pour divers échantillons. La courbe relative aux échantillons de référence (H) met en évidence :

- un blocage pratiquement constant jusqu'à  $\theta_1 = 450^\circ\text{C}$
- une diminution rapide de ce blocage au-delà de  $450^\circ\text{C}$
- la disparition complète du blocage au-dessus de  $600^\circ\text{C}$  (pratiquement dès  $540^\circ\text{C}$ )

Notons, plus particulièrement la valeur de  $\alpha$  à  $400^\circ\text{C}$  pour les échantillons de référence : 44,5 % .

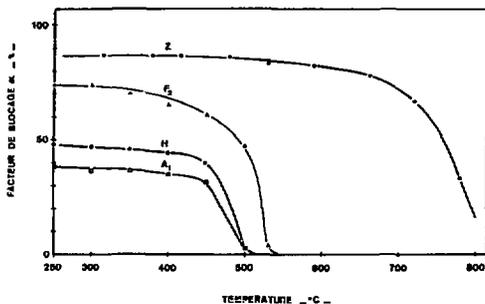


Fig. 36 : Variation du facteur de blocage  $\alpha$  en fonction de la température pour différents échantillons de zircon stabilisé

— Dans le cas du monocristal, la température caractéristique  $\theta_1$  vaut :

$$\theta_1 = 540^\circ\text{C}$$

Les conductivités et les énergies d'activation sont :

$$\sigma_{gh} = 6,40 \cdot 10^2 \exp(-0,88/kT)$$

$$\sigma_{in} = 1,16 \cdot 10^4 \exp(-1,08/kT)$$

La conductivité intragranulaire est très proche de celle déterminée pour les polycristaux H. La conductivité globale haute température est très légèrement supérieure alors que l'énergie d'activation correspondante est comparable.

La rupture de pente des droites d'Arrhénius à la température  $\theta_2$  n'est évidemment observable que pour les polycristaux, par contre la cassure à la température  $\theta_1$  est le comportement général de tous les échantillons, qu'ils soient mono ou polycristallins.

Remarque :

Du fait de la "disparition" progressive du blocage, les courbes relatives au coefficient  $\alpha$  et à la résistance de joints de grains, en fonction des paramètres autres que la température, seront présentées dans ce qui suit pour une température fixe de  $400^\circ\text{C}$ , température jusqu'à laquelle  $\alpha$  reste pratiquement constant et est donc représentatif du comportement basse température du matériau étudié.

### 2.4.3.2 - Influence des conditions de préparation

Avant d'aborder l'étude systématique de ces conditions, signalons tout d'abord que la nature de l'atmosphère du four de frittage (dans notre cas, hydrogène humide ou vide secondaire) n'a aucune influence sur les propriétés de conduction de l'électrolyte, sous réserve que les échantillons comparés soient dans l'état oxydé de référence (cf § 2.2.2.1).

#### Présence d'impuretés

— La figure 34 montre également comment se situent les courbes caractéristiques d'une zircone de pureté moyenne (Z) par rapport aux courbes de référence. Cette zircone a été préparée comme l'échantillon témoin selon l'élaboration-type. Elle comporte la même teneur en dopant et est caractérisée par une taille de grains et une densité très voisines de celles de l'échantillon témoin (cf § 1.4.1.2 et tableaux 3 et 6).

$$\begin{aligned}\theta_1 &= 450^\circ\text{C} \\ \theta_2 &= 840^\circ\text{C} \\ \sigma_{g1h} &\sim 1,55 \cdot 10^2 \exp(-0,84/kT) \\ \sigma_{g1} &= 3,40 \cdot 10^3 \exp(-1,14/kT) \\ \sigma_{in} &= 6,43 \cdot 10^3 \exp(-1,07/kT) \\ r_{JG} &= 2,07 \cdot 10^{-4} \exp(1,16/kT)\end{aligned}$$

Les variations de  $\alpha$  en fonction de la température sont décrites sur la figure 36. Pour  $\theta = 400^\circ\text{C}$

$$\alpha = 86 \%$$

La température de rupture de pente  $\theta_1$  est identique à celle de la zircone H, par contre  $\theta_2$  est beaucoup plus élevée dans le cas du matériau moins pur. Les conductivités de la zircone Z sont beaucoup plus faibles que celles de la zircone H. A titre de comparaison, les variations relatives des conductivités  $\sigma_{g1}$  et  $\sigma_{in}$ , calculées à  $400^\circ\text{C}$  sont respectivement de 81 et 37 %. A  $850^\circ\text{C}$ , température choisie pour le fonctionnement de l'électrolyseur, la résistivité de la zircone Z est de 38  $\Omega$  cm alors que celle de la zircone H n'est que de 18  $\Omega$  cm. Cet écart aurait pour effet catastrophique de doubler les pertes par chute ohmique dans l'électrolyte, il condamne donc l'utilisation d'un tel matériau dans un électrolyseur.

Il est important de souligner que l'énergie d'activation intragranulaire est égale à celle de la zircone témoin bien que la conductivité correspondante soit notablement plus faible. Pour faciliter la comparaison, les énergies d'activation caractéristiques ont été rassemblées sur le tableau 9. Les énergies  $U_1$  et  $U_{JG}$  de la zircone Z ne diffèrent également que de 5 % de celles de la zircone H. La valeur donnée pour  $U_2$  n'est ici qu'indicative car elle a été déduite des mesures de  $\sigma_{g1h}$  dans une gamme

de températures où la précision n'est pas bonne (cf § 2.2.4.4 et fig. 34).

Echantillons	Impuretés	Energies d'activation - eV -			
		$U_{1n}$	$U_{jg}$	$U_1$	$U_2$
H - témoïn	pure <sup>11</sup>	1,06	1,13	1,09	0,89
Z	impure <sup>11</sup>	1,07	1,16	1,16	~ 0,84
A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> , A <sub>3</sub>	0,4 à 1,7 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	1,03	1,02	0,89
F <sub>2</sub>	1 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	1,13	1,10	~ 0,99

<sup>11</sup> cf tableau 2

Tableau 9 : Valeurs des Energies d'activation pour des échantillons de puretés différentes

La figure 36 met en évidence un blocage très important dans le cas du matériau moins pur.

La présence d'impuretés a donc pour effet notable :

- d'augmenter la température de rupture de pente  $\Theta_2$
- de diminuer de façon mesurable la conductivité intragranulaire
- de diminuer fortement la conductivité globale par augmentation notable du blocage aux joints de grains.

— Comparaison des zircons H pure et avec adjuvants

De faibles quantités de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été volontairement ajoutées à la zircone yttrisée H témoin selon les proportions indiquées sur le tableau 6. Le mode de préparation et les résultats obtenus ont été exposés aux § 1.5.2.2 et 1.5.2.3. Rappelons que :

- ces deux adjuvants ont été ajoutés de telle sorte que la concentration (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + adjuvant) soit constante et égale à celle du témoin sans adjuvant : 9,2 moles %
- la densité est nettement améliorée
- la taille des grains est plus grande
- contrairement aux prévisions, dans le cas de l'alumine, les résultats des analyses ont indiqué que cet ajout n'était pas entièrement dissous et qu'en conséquence la teneur en dopant total (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans la phase fluoritique variait et était marquée par une décroissance de la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Signalons également que ces deux adjuvants, utilisés à des teneurs inférieures à 2 moles %, ne peuvent apporter une conduction électronique significative à la conductivité de la zircone [28]. La conductivité mesurée par spectroscopie est donc purement ionique.

Zircone contenant de l'alumine

Les paramètres caractéristiques de la zircone contenant de l'alumine ZYAl<sub>x</sub> aux trois concentrations considérées (x en moles % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont portés dans le tableau 10.

	ZY (témoin)		ZY Al <sub>0,44</sub>		ZY Al <sub>0,93</sub>		ZY Al <sub>1,70</sub>	
Θ <sub>1</sub> - °C -	450		450		450		450	
Θ <sub>2</sub> - °C -	600		600		600		600	
σ = σ <sup>0</sup> exp(-U/kT) (Ω cm) <sup>-1</sup>	σ <sup>0</sup>	U - eV -						
σ <sub>glh</sub>	5,68 10 <sup>2</sup>	0,89	6,81 10 <sup>2</sup>	0,89	7,03 10 <sup>2</sup>	0,90	6,95 10 <sup>2</sup>	0,89
σ <sub>gl</sub>	6,24 10 <sup>3</sup>	1,09	3,34 10 <sup>3</sup>	1,02	3,40 10 <sup>3</sup>	1,02	3,51 10 <sup>3</sup>	1,02
σ <sub>in</sub>	6,67 10 <sup>3</sup>	1,06	3,96 10 <sup>3</sup>	1,01	4,03 10 <sup>3</sup>	1,01	3,98 10 <sup>3</sup>	1,01
r <sub>JC</sub> = r <sub>σ</sub> exp (U/kT) - Ω cm -	r <sub>σ</sub>	U <sub>JC</sub>						
	3,05 10 <sup>-5</sup>	1,13	6,41 10 <sup>-5</sup>	1,05	9,61 10 <sup>-5</sup>	1,03	6,71 10 <sup>-5</sup>	1,05
α <sub>100°C</sub> (%)	44,5		35,2		39,3		39,5	

Tableau 10 : Paramètres caractéristiques des échantillons ZYAl<sub>x</sub> et du témoin ZY(H)

L'examen du tableau 10 conduit aux conclusions suivantes :

- Θ<sub>1</sub> et Θ<sub>2</sub> sont indépendantes de la présence ou non d'alumine
- les autres paramètres sont nettement influencés par la présence d'alumine mais les valeurs obtenues ne dépendent pas de sa teneur dans la gamme étudiée (ou de la décroissance de la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- les conductivités σ<sub>glh</sub>, σ<sub>gl</sub>, σ<sub>in</sub> des zircons ZYAl<sub>x</sub> sont nettement augmentées. La figure 37 les compare en valeur relative à la zircone témoin.

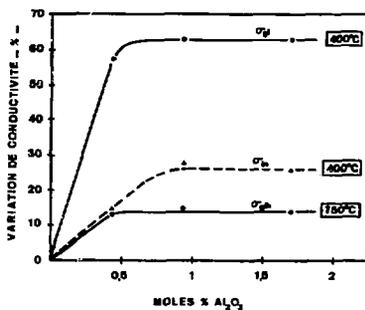


Fig. 37 : Variations relatives des conductivités des échantillons ZYAl<sub>x</sub> par rapport à celles de l'échantillon témoin ZY (présentées au § 2.4.3.1)

La conductivité intragranulaire augmente notablement lorsqu'est ajouté  $Al_2O_3$  (environ 25 % à 400°C). Le gain de conductivité globale, calculé à 400°C est aussi très important : 62 %. A la température de fonctionnement de l'électrolyseur 850°C, la résistivité initialement de 18  $\Omega$  cm est réduite à 16  $\Omega$  cm pour les systèmes ZYAL<sub>x</sub> [1].

- le facteur de blocage diminue pour les zircons ZYAL<sub>x</sub> de 5 à 9 unités.

Les améliorations acquises grâce à l'apport de  $Al_2O_3$  sont obtenues dès la teneur de 0,44 mole % et ne varient plus jusqu'à 1,7 mole %.

Ces améliorations semblent dues principalement à un effet de taille de grains. Comme nous le verrons en effet plus loin, une augmentation de taille de grains analogue, produite par simple recuit thermique, conduit aux mêmes variations de  $\sigma_{gh}$  et  $\sigma_{gl}$ .

#### *Zircone contenant de l'oxyde de fer*

Les paramètres caractéristiques de la zircone contenant 1 mole % de  $Fe_2O_3$  : (échantillon : F<sub>2</sub>) sont :

$$\begin{aligned}\theta_1 &= 460^\circ\text{C} \\ \theta_2 &= 630^\circ\text{C} \\ \sigma_{gh} &\sim 1,79 \cdot 10^3 \exp(-0,99/kT) \\ \sigma_{gl} &= 6,78 \cdot 10^3 \exp(-1,10/kT) \\ \sigma_{in} &= 3,86 \cdot 10^3 \exp(-1,01/kT) \\ r_{JG} &= 5,50 \cdot 10^5 \exp(-1,13/kT) \\ \alpha_{400^\circ\text{C}} &= 66\% \end{aligned}$$

L'apport de  $Fe_2O_3$  a pour effet :

- de ne pas changer les températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$
- d'augmenter faiblement la conductivité globale à haute température (5 % à 750°C)
- d'augmenter sensiblement la conductivité intragranulaire (20 % à 400°C) comme dans le cas de  $Al_2O_3$
- de ne pas modifier sensiblement  $U_1, U_{in}$  et  $U_{JG}$  mais d'augmenter  $U_2$  - cf tableau 9 -
- d'augmenter le facteur de blocage de 21 unités. Soulignons l'inattendu de ce résultat : les échantillons ZYAL<sub>x</sub> et ZYFe<sub>x</sub> sont en tout point très voisins, à l'exception de la nature de l'adjuvant. Dans le cas de l'alumine, l'adjuvant est en fait pratiquement insoluble et l'on observe une diminution du facteur de blocage ; dans le cas de l'oxyde de fer, il est entièrement soluble et l'on observe une augmentation du facteur de blocage.

#### *Nature du dopant*

La préparation de quatre solutions solides obtenues à partir des trois

dopants étudiés  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Y_2O_3$  a été décrite au § 1.5.1. Leurs compositions et caractéristiques céramiques sont rassemblées dans les tableaux 4, 5 et 8.

Les échantillons préparés sont semblables du point de vue :

- de leur taux d'impuretés : poudre H (cf tableau 2)
- de leur densité :  $94,5 \pm 0,5 \%$   $d_{th}$  (témoin :  $92,6 \%$   $d_{th}$ )
- de leur taille de grain :  $\sim 0,8$  micron

Les paramètres caractéristiques de ces zircons stabilisés sont portés dans le tableau 11.

$\sigma = \sigma^0 \exp(-U/KT)$ ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	ZY (témoin)		ZYYb		ZYb		ZGd	
	$\sigma^0$	U - eV -						
$\sigma_{R1h}$	$5,68 \cdot 10^2$	0,89	$3,85 \cdot 10^2$	0,85	$3,90 \cdot 10^3$	0,84	$2,84 \cdot 10^3$	1,08
$\sigma_{R1}$	$8,24 \cdot 10^3$	1,09	$4,64 \cdot 10^3$	1,04	$7,21 \cdot 10^3$	1,04	$6,51 \cdot 10^3$	1,15
$\sigma_{in}$	$8,67 \cdot 10^3$	1,06	$6,50 \cdot 10^3$	1,03	$1,05 \cdot 10^4$	1,03	$1,34 \cdot 10^3$	1,04
$r_{JG} = V_0 \exp(U/KT)$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	$r_0$	$U_{JG}$	$r_0$	$U_{JG}$	$r_0$	$U_{JG}$	$r_0$	$U_{JG}$
$\sigma_{400^\circ C}$ (*)	$3,05 \cdot 10^{-5}$	1,13	$3,56 \cdot 10^{-5}$	1,08	$1,78 \cdot 10^{-5}$	1,06	$2,34 \cdot 10^{-5}$	1,18
$\sigma_{750^\circ C}$ (*)		44,5		39		39		30

Tableau 11 : Paramètres caractéristiques des solutions solides ZY-ZYYb-ZYb-ZGd

Les températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$  ne varient pas entre les différentes solutions solides. Pour faciliter la comparaison, les conductivités à  $400^\circ C$  et  $750^\circ C$  ont été portées sur la figure 38.

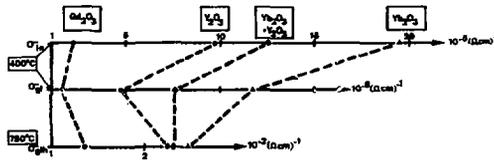


Fig. 38 : Comparaison des valeurs des conductivités pour les solutions solides ZY-ZYYb-ZYb-ZGd

Cette figure conduit aux conclusions suivantes :

- la zirconne  $Gd_2O_3$  est moins conductrice que la zirconne  $Y_2O_3$ , ce qui contredit les résultats publiés, rappelés sur la figure 1

- l'écart de conductivité relevé à 400°C au bénéfice de la zircone  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  est fortement diminué à 750°C. A plus haute température et en particulier à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, les zircons ZYB et ZY ont des conductivités très voisines. Ce dernier résultat est aussi en contradiction avec les résultats rappelés sur la figure 1. Ce point a fait l'objet d'un complément d'étude décrit au § 2.4.3.3.

Le tableau 11 montre que les énergies d'activation  $U_1$ ,  $U_{in}$  et  $U_{JG}$  sont légèrement plus faibles pour les zircons  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . A haute température, l'énergie d'activation  $U_2$  est plus forte pour la zircone  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Le blocage est diminué par l'utilisation de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

#### Porosité de l'électrolyte

L'étude a porté sur des échantillons de type B élaborés à 1300°C. La variation de densité dans la gamme 75-95 %  $d_{th}$  a été obtenue par variation de la pression de mise en forme entre 30 et 400 MPa. 30 MPa est la valeur limite en dessous de laquelle apparaît un gradient de densité dans l'épaisseur du comprimé. Nous ne sommes pas descendus en dessous de cette valeur, la densité correspondante du fritté est de 75 %  $d_{th}$ . De plus, pour n'observer l'influence que de la seule densité, nous nous sommes limités à une densité finale inférieure à 95 %  $d_{th}$  (pression de mise en forme 400 MPa) valeur au-delà de laquelle la taille des grains de l'électrolyte peut augmenter de manière sensible (cf annexe 1).

Les échantillons mesurés avaient une répartition homogène de densité et des tailles de grains très voisines.

Quelques paramètres caractéristiques sont rassemblés dans le tableau 12

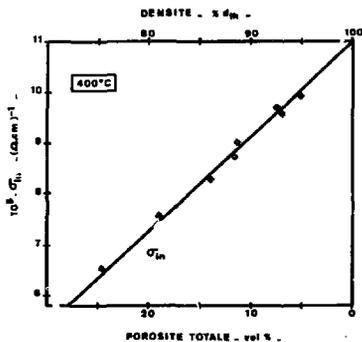
Densité - % $d_{th}$ -	$\sigma_{gl}$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>		$\sigma_{in}$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>		$r_{JG}$ - $\Omega$ cm -		$\alpha$ 400°C - % -
	$10^{-5} \cdot \sigma_{gl}^0$	$U_1$ -eV-	$10^3 \cdot \sigma_{in}^0$	$U_{in}$ -eV-	$10^5 \cdot r_o$	$U_{JG}$ -eV-	
75,5	4,083	1,090	5,260	1,056	10,352	1,120	62,0
81,0	4,797	1,093	5,957	1,055	6,346	1,131	58,5
86,0	4,875	1,089	6,295	1,053	6,323	1,142	55,0
88,4	5,470	1,097	6,180	1,049	6,051	1,135	50,0
88,7	7,780	1,097	7,586	1,059	3,888	1,130	47,0
92,6	8,241	1,094	8,670	1,062	3,052	1,132	44,5
92,9	7,780	1,094	8,318	1,058	3,414	1,128	40,0
94,8	7,674	1,097	8,414	1,059	4,238	1,129	41,5
moienne		1,095		1,056		1,131	
$\delta$ - % -		0,3		0,4		0,6	

Tableau 12 : Valeurs des conductivités  $\sigma_{gl}$ ,  $\sigma_{in}$ ,  $r_{JG}$  et  $\alpha$  en fonction de la densité des échantillons ZV(H)



Une diminution de densité de 5 % conduit à une diminution de  $\sigma_{in}$  de 8 %.

Fig. 40 : Variation de conductivité intragranulaire en fonction de la porosité et de la densité



Sur la figure 41, sont portées les valeurs des résistivités de joints de grains en fonction de la densité. Les points sont dispersés, ils ne permettent pas de trouver une loi de variation.

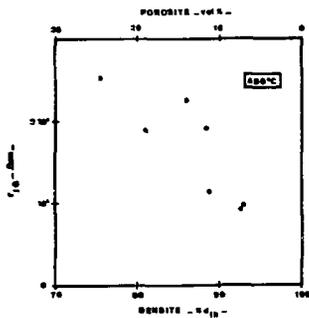


Fig. 41 : Valeurs des résistances de joints de grains en fonction de la porosité et de la densité

Le facteur de blocage  $\alpha$  croît linéairement avec la porosité totale  $\Pi$  comme le précise la figure 42.

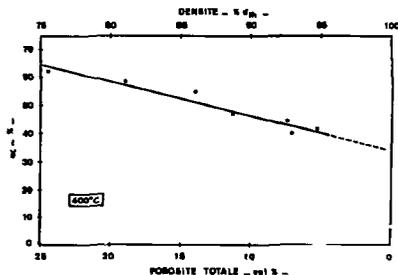


Fig. 42 : Variation de  $\alpha$  en fonction de la densité et de la porosité totale des échantillons 2V

L'équation de la droite expérimentale est :

$$\alpha(x) = 1,21 Pt(x) + 34 \quad (2-20)$$

Cette équation fait apparaître un terme proportionnel à la porosité et un terme constant.

#### Dimension des grains

Le grossissement des grains a été obtenu par recuit à température plus ou moins élevée des échantillons frittés de référence (cf § 1.5.3.2).

#### Remarque :

Les résultats ont porté sur des échantillons où le paramètre étudié n'était pas la seule variable. Les conditions de préparation ont imposé une petite variation de densité (cf fig. 23a et 23b). Les corrections à effectuer sur les valeurs des conductivités étant faibles face à leurs variations (inférieures à 6 % pour  $\sigma_{gl}$  à 400°C), elles n'ont pas été prises en compte pour l'établissement des figures 43, 44, 45 et du tableau 13. Ces figures et ce tableau reflètent donc le comportement global d'un échantillon fritté à 1300°C après divers recuits thermiques. Seules les valeurs de  $\alpha$  portées sur les figures 46a et 46b ont été corrigées selon la formule (2-20) et ramenées à la densité théorique du matériau.

Les paramètres caractéristiques des échantillons constitués de grains de taille différente sont regroupés dans le tableau 13.

taille des grains - $\mu\text{m}$ -	0,8		5,0		10,0		16,0	
densité - % $d_{th}$ -	94,8		94,0		94,3		97,1	
$\theta_1$ - °C -	450		450		450		450	
$\theta_2$ - °C -	600		515		515		490	
$\sigma = \sigma^0 \exp(-U/KT)$ ( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\sigma^0$	U - eV -						
$\sigma_{glh}$	$5,68 \cdot 10^{-2}$	0,89	$7,03 \cdot 10^2$	0,89	$5,56 \cdot 10^2$	0,88	$1,28 \cdot 10^3$	0,94
$\sigma_{gl}$	$8,24 \cdot 10^3$	1,09	$9,80 \cdot 10^3$	1,07	$8,27 \cdot 10^3$	1,06	$8,59 \cdot 10^3$	1,76
$\sigma_{in}$	$9,67 \cdot 10^3$	1,06	$1,08 \cdot 10^4$	1,07	$9,57 \cdot 10^3$	1,06	$8,65 \cdot 10^3$	1,06
$\tau_{JG} = \tau_0 \exp(U/KT)$ ( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$\tau_0$	$U_{JG}$	$\tau_0$	$U_{JG}$	$\tau_0$	$U_{JG}$	$\tau_0$	$U_{JG}$
	$3,05 \cdot 10^{-5}$	1,13	$4,20 \cdot 10^{-5}$	1,05	$3,03 \cdot 10^{-5}$	1,04	$1,64 \cdot 10^{-5}$	1,03
$\alpha_{400^\circ\text{C}}(\%)$	44,5		21,2		13,0		8,1	

Tableau 13 : Paramètres caractéristiques des zircons ZV différant par leur taille de grains

Les résultats portés sur le tableau 13 montrent que lorsque la taille des grains augmente :

- $\theta_1$  varie peu , par contre  $\theta_2$  décroît. Une augmentation de la taille des grains de 0,8 micron (frittage à 1300°C sans recuit) à 5 microns (recuit à 1'50°C - cf fig.23b) fait décroître  $\theta_2$  de 100°C
- les conductivités  $\sigma_{glh}$  et  $\sigma_{gl}$  augmentent fortement. Sur la figure 43, sont portées les variations relatives de  $\sigma_{glh}$  et  $\sigma_{gl}$  par rapport aux valeurs correspondantes des échantillons de référence.

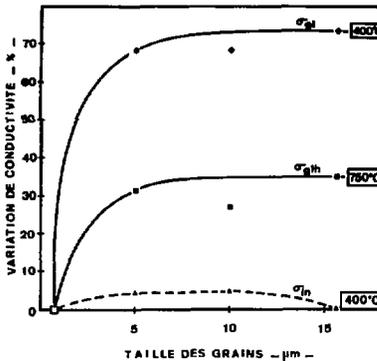
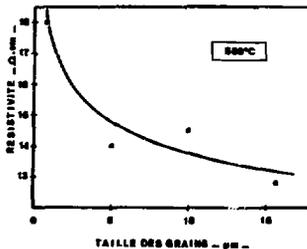


Fig. 43 : Variations relatives des conductivités des échantillons ZV par rapport à l'échantillon témoin (0,8 micron) en fonction de leur taille de grains

L'augmentation des conductivités a lieu entre 0,8 et 5 microns, au-delà de cette valeur le gain reste constant. A titre d'exemple, il est à 750°C de 3,5 % pour  $\sigma_{gh}$  et à 400°C de 74 % pour  $\sigma_{gl}$ . La figure 44 met en évidence l'intérêt technologique d'un électrolyte de taille de grains supérieure ou égale à 5 microns. Le gain en résistivité calculé à 850°C est de 20 % entre un électrolyte à grains submicroniques et un autre ayant des grains de 5 microns.

Fig. 44 : Evolution de la résistivité à 850°C des zircons IV en fonction de leurs tailles de grains



- De même, lorsque la taille des grains augmente :
- la conductivité intragrainière reste constante
  - les énergies d'activation  $U_2$  et  $U_{in}$  sont indépendantes de la taille des grains
  - l'énergie d'activation  $U_1$  décroît très légèrement
  - la résistance de joints de grains  $r_{JG}$  décroît très fortement. Sur la figure 45 est portée la variation de  $10/\log r_{JG}$  en fonction de la taille des grains. L'énergie d'activation associée  $U_{JG}$  décroît également

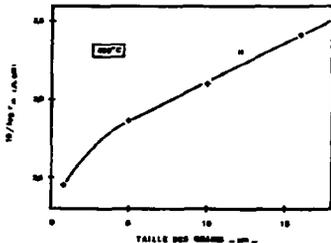
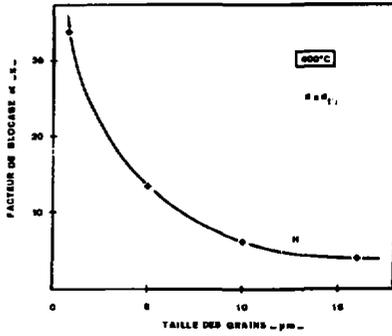


Fig. 45 : Variation de  $10/\log r_{JG}$  en fonction de la taille des grains

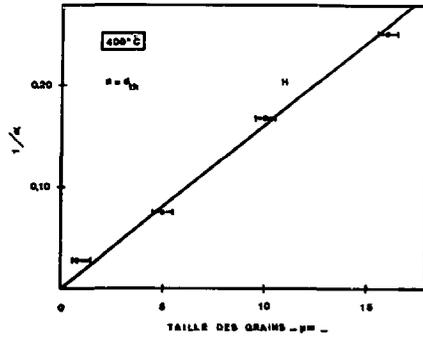
- le blocage diminue notablement - fig. 46a -. La figure 46b montre la croissance linéaire du terme  $\frac{1}{\alpha}$ . Rappelons que sur ces figures sont portées les valeurs de  $\alpha$  ramenées à la densité théorique du matériau. La loi expérimentale à 400°C est :

$$\alpha(\%) \cdot \phi_{(12)} = 63 \quad (2-21)$$

Signalons à propos des figures 45 et 46b que pour des raisons qui seront explicitées au § 2.5.3, les valeurs  $\log r_{JG}$  et  $\alpha$  auraient dû être portées en fonc-



[a]



[b]

Fig. 46 : Evolution de  $a$  (a) et  $1/a$  (b) en fonction de la taille des grains

tion de  $1/\phi$ . Compte tenu d'une mauvaise précision dans la détermination de la taille des grains de l'électrolyte élaboré à 1300°C ( $\sim 0,8 \mu\text{m}$ ) nous avons préféré porter  $1/\log r_{JG}$  et  $1/a$  en fonction de  $\phi$ .

#### Atmosphère de travail

Les mesures de conductivité ont été réalisées principalement sous air. Quelques mesures ont été effectuées sous hydrogène sec (Hydrogène U-Air Liquide) à titre de comparaison.

Les résultats obtenus sous hydrogène montrent :

- une légère diminution de  $\theta_2$  : 550°C
- une augmentation de  $\sigma_{glh}$  : 10 % à 750°C
- une augmentation de  $\sigma_{gl}$  : 30 % à 400°C
- une diminution de  $\sigma_{in}$  : 6 % à 400°C
- une diminution très nette de  $\alpha$  : 20 % au lieu de 44,5 % sous air

Les énergies d'activation restent inchangées.

#### 2.4.3.3 - Temps et état d'équilibre de l'électrolyte

Les résultats publiés [61] indiquent une évolution continue, dans le temps, des propriétés de conduction des zircons stabilisés. Ce phénomène généralement appelé "vieillessement" pourrait limiter l'intérêt de ces matériaux pour les applications haute température [62]. Il nous a paru intéressant de l'étudier plus en détail par spectroscopie d'impédance. Nous rassemblons ici plusieurs résultats caractéristiques de cette évolution.

#### Echantillon $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$ de type CITROEN

Dans le cadre d'une collaboration gracieuse avec la Société CITROEN nous avons disposé d'échantillons de composition  $ZrO_2(0,92)Yb_2O_3(0,08)$ , notés  $\hat{\wedge}$ , obtenus par mélange des poudres<sup>\*\*</sup>  $ZrO_2$  et  $Yb_2O_3$  et frittage sous vide à 1850°C durant 4 heures. La densité de ces échantillons était voisine de 92 %  $d_{ch}$ . L'examen micrographique a révélé une structure hétérogène composée de nombreuses plages à gros grains - 11 à 15 microns - noyées dans une matrice à grains plus petits - 5 microns -.

Une première série de mesures a été effectuée sous air sur un échantillon "brut de frittage" (mais dans l'état oxydé de référence). Ses paramètres caractéristiques sont portés dans le tableau 14. La conductivité élevée et principalement l'absence de blocage sont surprenantes. La figure 47 précise le gain de conductivité obtenu avec ce matériau par rapport au matériau de référence ZY. A titre d'exemple, à 850°C la résistivité n'est que de 7,5  $\Omega$  cm au lieu de 18  $\Omega$  cm (pour ZY).

<sup>\*\*</sup> poudres commercialisées par CEZUS

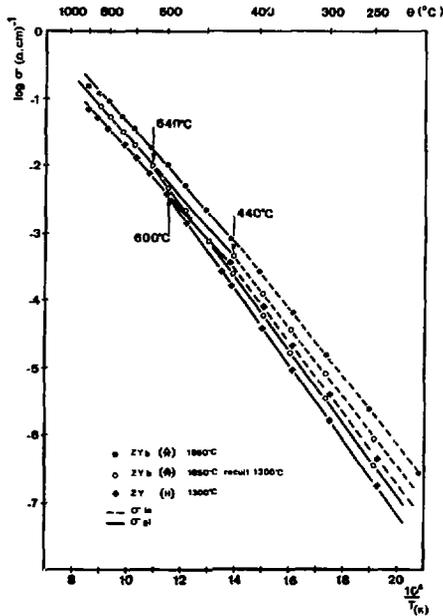


Fig. 47 : Comparaison des variations des conductivités des échantillons ZVb (B) trempé et recuit et de celles de l'échantillon témoin ZV, portées en diagramme d'Arrhenius

Ce dernier échantillon a été ensuite recuit à 1300°C durant 6 heures en atmosphère d'hydrogène humide puis a subi le recuit oxydant de référence. Les résultats, portés dans le tableau 14 peuvent être comparés à ceux obtenus sur l'échantillon "brut de frittage."

Ces résultats montrent qu'après recuit :

- les conductivités ont fortement diminué. Par rapport à l'échantillon "brut de frittage", les diminutions relatives de conductivités sont :

pour  $\sigma_{1h}$  : -40 % à 750°C  
 $\sigma_{1l}$  : -63 % à 400°C  
 $\sigma_{in}$  : -45 % à 400°C

A 850°C la résistivité a pour nouvelle valeur 13  $\Omega \cdot \text{cm}$

- les énergies d'activation ont augmenté
- le blocage est réapparu

ZYb $\uparrow$	brut de frittage à 1250°C		recuit 6 h à 1300°C	
$\theta_1 - ^\circ\text{C} -$	460		450	
$\theta_2 - ^\circ\text{C} -$	440		640	
$\sigma = \sigma_{\text{exp}} (-\beta/kT)$ ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	$\sigma^0$	$U^{-\beta V}$	$\sigma^0$	$U^{-\beta V}$
$\sigma_{\text{gh}}$	$1,11 \cdot 10^3$	0,88	$1,29 \cdot 10^3$	$\sim 0,95$
$\sigma_{\text{gl}}$	$10^4$	1,00	$7,67 \cdot 10^3$	1,07
$\sigma_{\text{in}}$	$10^4$	1,00	$6,68 \cdot 10^3$	1,02
$r_{\text{JC}} = r_o \text{ exp}(U/kT)$	$r_o$	$U$	$r_o$	$U$
- $\Omega \text{ cm} -$	0		$2,62 \cdot 10^{-3}$	1,12
$\alpha_{400^\circ\text{C}}$ (%)	0		50	

Tableau 14 : Paramètres caractéristiques des échantillons ZYb ( $\Phi$ ) trempé et recuit

La valeur de  $\alpha$  ainsi que celles des conductivités sont maintenant comparables à celles obtenues pour les échantillons ZY.

L'échantillon 'brut de frittage' doit donc être considéré comme trempé et son évolution ultérieure n'est en fait qu'un retour à l'équilibre.

#### Echantillon ZYAL<sub>0,44</sub>

L'échantillon ZYAL<sub>0,44</sub> élaboré à 1300°C a fait l'objet précédemment d'une étude détaillée de microstructure (cf § 1.5.2.2). Rappelons que lors d'une élaboration à 1300°C, l'alumine qu'il contient n'est pas entièrement dissoute (0,07 mole % est environ dissous dans le réseau), que sa densité est élevée : 98 %  $d_{\text{th}}$  ainsi que la taille de ses grains : 3,5 microns.

Après mesure par spectroscopie d'impédance l'échantillon a été maintenu à 850°C sous air. La conductivité a été mesurée répétitivement à 750°C sur une période de 360 heures. Elle augmente durant les 150 premières heures puis se stabilise. L'augmentation de conductivité globale :  $\sigma_{\text{gh}}$ , bien que de faible amplitude :  $\sim 5\%$  est inattendu au vu des vieillissements habituels qui conduisent toujours à des diminutions de conductivités.

#### Echantillons ZY

Le 'vieillissement' a été aussi étudié en fonction de l'atmosphère et de la taille des grains de l'électrolyte sur divers échantillons ZY durant un maintien à 875°C pendant quelques centaines d'heures. L'air et l'hydrogène sec ont été utilisés ainsi que deux tailles de grains distinctes 0,8 et 10 microns. La taille de grains 0,8 micron a été obtenue par élaboration à 1300°C, celle de 10 microns par recuit à 1600°C.

Signalons que ces échantillons sont relativement purs et qu'ils ne présentent pas de phase intermédiaire d'épaisseur importante ségrégée aux joints de grains (cf § 1.4.3.2).

Les lois proposées dans la littérature [61] [63] [64] concernant l'évolution de la conductivité globale haute température en fonction du temps sont de la forme :

$$\sigma = f(\sqrt{t}) \text{ ou } \sigma = f(\exp - \lambda t)$$

Les courbes obtenues avec les divers échantillons - fig. 48 - vérifient la loi :

$$\sigma = \sigma_{\infty} + (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-\lambda t) \quad (2-22)$$

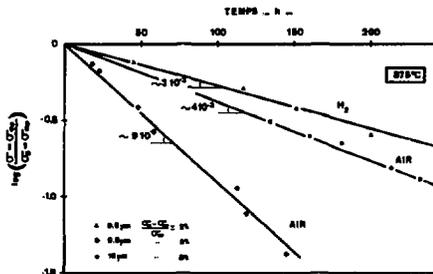


Fig. 48 : Evolution de la conductivité globale haute température en fonction du temps pour deux tailles de grains et deux atmosphères distinctes

La comparaison des résultats en fonction de la nature de l'atmosphère montre que :

- l'amplitude de l'évolution de la conductivité dans le temps est plus importante dans le cas de l'échantillon à petits grains maintenu sous air ( $\Delta\sigma/\sigma \sim 5\%$  après 150 h) que pour son homologue maintenu sous hydrogène ( $\Delta\sigma/\sigma \sim 2\%$  après 150 h également)
- la vitesse d'évolution de  $\sigma_{glh}$  donnée par le facteur  $\lambda$  de l'équation (2-22) et porté sous chaque courbe est plus faible sous hydrogène : 3 au lieu de  $9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
- la conductivité atteint une valeur approximativement stationnaire après 170 heures sous air; et 250 heures sous hydrogène.

La comparaison des résultats en fonction de la taille des grains montre que :

- l'amplitude de l'évolution de la conductivité est plus forte dans le cas d'une plus grande dimension des grains ( $\Delta\sigma/\sigma \sim 8\%$  après 150 h)

- la vitesse d'évolution est plus faible pour une taille de grains plus élevée : 4 au lieu de  $9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
- une valeur approximativement stationnaire est atteinte vers 300 heures (au lieu de 170 heures) pour les échantillons à gros grains.

Après "vieillessement" sous air de l'échantillon à petits grains et obtention d'une valeur de conductivité stationnaire, un tracé habituel d'impédance a été effectué. Il a montré que les températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$  et les énergies d'activation  $U_2$ ,  $U_1$  et  $U_{in}$  n'avaient pas sensiblement varié et que les variations relatives des conductivités, exprimées par rapport aux valeurs avant "vieillessement" étaient :

$$\begin{aligned} \text{pour } \sigma_{gh} &: - 5 \% \text{ à } 750^\circ\text{C} \\ \sigma_{g1} &: + 27 \% \text{ à } 400^\circ\text{C} \\ \sigma_{in} &: + 8 \% \text{ à } 400^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Le facteur de blocage  $\alpha$  a diminué de 11 unités.

En résumé l'abaissement de conductivité se produit plus lentement dans l'hydrogène que dans l'air, ce que confirment les résultats obtenus par BALKAL [65]. Dans l'air, cet abaissement est plus lent pour un électrolyte composé de gros grains mais la variation totale est plus importante.

## 2.5 - DISCUSSION DES RESULTATS

### 2.5.1 - Résultats d'intérêt technologique (conductivité globale)

Pour réduire les pertes par chute ohmique, la conductivité globale de l'électrolyte doit être maximale. Le tableau 15 compare les résistivités à  $850^\circ\text{C}$  de différentes zircones stabilisées.

Température d'élaboration	> 2000°C	1300°C					1730°C	1850°C		
	ZY	ZY					ZYb	ZY	ZYb	
Echantillon	monocristal	H témoins	Z	ZTA1 <sub>x</sub>	ZTFe <sub>x</sub>	H	H	H	⊛ trempé	⊛ recuit
$\rho_{850^\circ\text{C}} - \Omega \text{ cm}^{-1}$	14	18	38	16	17,5	17	15	13	7,5	13

Tableau 15 : Résistivités à  $850^\circ\text{C}$  de différentes zircones stabilisées

Les résistivités des zircones ZY à gros grains (élaborées à  $1730^\circ\text{C}$ ), du monocristal ZY et des zircones ZYb recuites à  $1300^\circ\text{C}$  (⊛) sont égales.

#### *Rôle des impuretés*

Les impuretés ont généralement un rôle négatif sur la conductivité. La résistivité à 850°C de la zircone Z est double de celle de la zircone H, plus pure - Tableaux 2 et 15, fig. 34 -. SCHOMLER [31] observe une variation semblable avec d'autres zircons commercialisés (ZIRCOA). Il constate une diminution de conductivité d'un facteur 100 pour une zircone contenant un ajout de 2 moles % de SiO<sub>2</sub>.

Certaines impuretés jouent cependant un rôle positif. L'alumine, ajoutée à de faibles teneurs - 0,44 mole % - augmente la conductivité globale du matériau de manière sensible : ~ 13 % à 850°C (plus de 60 % à 400°C - fig. 37). L'oxyde de fer a également un effet légèrement positif à haute température.

La reproductibilité des propriétés de conduction impose donc un contrôle de la nature et de la teneur en impuretés de l'électrolyte.

#### *Rôle de la nature du dopant*

L'emploi de la zircone Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne conduit pas à une amélioration de la conductivité - tableau 15 -. Comme indiqué précédemment, ce résultat contredit la littérature. L'explication en est sans doute l'effet de trempage que nous avons décrit au § 2.4.3.3. Compte tenu de la plus grande rareté de ce matériau, l'emploi de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne doit pas être envisagé pour augmenter la conductivité de la zircone stabilisée.

La zircone Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est moins bonne conductrice que la zircone Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat contredit également la littérature mais reste cohérent avec les prévisions de STRICKLER - cf Introduction et [3] -. L'emploi de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc à rejeter.

#### *Rôle de la densité de l'électrolyte*

La conductivité varie peu avec la densité du matériau. Une augmentation de la densité de 5 % ne provoque qu'un gain de conductivité de quelques % à 850°C (à 400°C, ce gain est voisin de 10 % - fig. 39 -). Du point de vue technologique, la recherche d'une densité maximale n'est donc pas impérative ; la densité doit être simplement suffisante pour assurer l'étanchéité de l'électrolyte aux gaz. Avec nos élaborations, une densité de 92 % d<sub>th</sub> conduit à l'étanchéité d'un disque mince de 200 microns d'épaisseur [42].

#### *Rôle de la dimension des grains*

La dimension des grains joue un rôle important. Une amélioration notable de la conductivité est observée jusqu'à la taille critique de 5 microns - fig. 43 -. Le gain (~ 20 % à 850°C) reste à peu près constant au-dessus de cette taille - fig. 44 -. Pour réduire les chutes ohmiques, un matériau à grains supérieurs à 5 microns doit donc être utilisé. Cependant le choix de la taille de grains fera certaine-

ment l'objet d'un compromis difficile, car les propriétés mécaniques voient leurs valeurs décroître avec la taille des grains.

#### *Effet d'une tremp*

L'élaboration de l'électrolyte à très haute température, suivie d'un refroidissement suffisamment rapide ( $\sim$  tremp) améliore très nettement les propriétés de conduction du matériau. Cette propriété que nous avons découverte, mériterait une étude beaucoup plus complète.

L'exemple de la zircone ZrO<sub>2</sub> élaborée à 1850°C montre que dans l'état trempé la résistivité n'est que de 7,5  $\Omega$  cm à 850°C alors que dans "l'état d'équilibre" elle est de 13  $\Omega$  cm. La tremp augmente la conductivité de 73 % - tableaux 14 et 15 -.

Pour être envisageables d'un point de vue technologique, les effets particulièrement bénéfiques apportés par un état "trempé" doivent évidemment rester stables pendant la durée de fonctionnement de l'électrolyte. L'essai de recuit réalisé a montré que le retour à un état non trempé s'effectue à 1300°C en une dizaine d'heures. Il est peu probable que l'état "trempé" soit stable pendant la durée de fonctionnement d'un électrolyte (plusieurs milliers d'heures) à des températures voisines de 850°C.

Il serait par contre, intéressant d'étudier la cinétique de retour à l'équilibre d'un tel matériau trempé, aux températures de fonctionnement des jauges électrochimiques, c'est-à-dire vers 600°C.

#### *Retour à l'équilibre de l'électrolyte*

Le phénomène dit de "vieillessement" n'est probablement en fait qu'un retour à l'équilibre thermodynamique de l'électrolyte après une tremp partielle. Nos résultats semblent indiquer qu'après quelques centaines d'heures à 875°C cet état d'équilibre est atteint - cf § 2.4.3.3 -.

#### *Remarque :*

Dans le cas des zircons contenant de l'alumine, le "vieillessement" apporte une amélioration de conductivité de 5 %.

L'amplitude de la variation de conductivité dépend de la pureté des matériaux. Pour les matériaux relativement purs que nous avons utilisés (type B), la variation relative est toujours inférieure à 10 % - fig. 48 -. Pour les matériaux moins purs, ce phénomène peut prendre par contre, des proportions importantes. Divers résultats publiés [26] [62] montrant des diminutions de conductivité allant jusqu'à un facteur 10. Dans ce cas, la précipitation massive des impuretés et l'augmentation très

forte du blocage sont à l'origine de la détérioration importante des propriétés de conduction (les conditions de préparation peuvent modifier fortement le taux de dissolution des impuretés - cf § 1.5.2.2 -).

Le contrôle des impuretés, est là encore, un impératif si l'on veut éviter une détérioration catastrophique des propriétés de conduction.

### 2.5.2 - Conductivité intragranulaire

La méthode de mesure par spectroscopie d'impédance permet d'atteindre la conductivité spécifique de la zircone.

#### *Conductivité spécifique de la zircone*

En effet, la conductivité intragranulaire des échantillons polycristallins de référence (H) est égale, moyennant la correction de densité, à celle du monocristal. Leurs termes préexponentiels et leurs énergies d'activation sont égaux (1,06 et 1,08 eV respectivement pour les premiers et le second). A titre d'exemple, à 400°C les conductivités intragranulaires sont :

$$\begin{aligned} \text{pour le monocristal} & : 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1} \\ \text{pour les polycristaux H (d = d_{th})} & : 1,1 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1} \end{aligned}$$

Pour les polycristaux,  $\sigma_{in}$  est pratiquement indépendante de la taille des grains - fig. 43 -.

$\sigma_{in}$  varie avec la densité du matériau selon la relation expérimentale (2-18) :

$$\sigma_{in} = (1,66 d(Z) - 0,667) \sigma_{d_{th}}$$

A taille de grains constante, il est évident que la conductivité est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans l'échantillon. On s'attendrait alors à un facteur de proportionnalité égal à 1. Une étude plus détaillée sur d'autres systèmes compactés (graphite ....) permettrait peut être de justifier le facteur expérimental 1,66.

#### *Effet des impuretés*

La présence d'impuretés diminue généralement la conductivité intragranulaire. La zircone Z a une conductivité 36 % plus faible à 400°C que celle de la zircone H plus pure. Des variations semblables sont décrites par plusieurs auteurs [6] [27]. SCHOUER [31] constate, dans le cas de la silice, une diminution de  $\sigma_{in}$  d'un facteur 50.

Cette diminution de  $\sigma_{in}$  est probablement due à une dissolution partielle de certaines impuretés dans le réseau de la zircone et à une occupation de sites interstitiels. Ces impuretés diminueraient alors la concentration en lacunes d'oxygène.

Certaines impuretés augmentent cependant  $\sigma_{in}$ . Dans le cas de  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ , l'augmentation relative est respectivement de 16 et 15 % à 400°C après correction des effets de densité - cf fig. 40 -. Pour l'alumine, ce gain de conductivité intragranulaire ne peut pas être exclusivement attribué à cet adjuvant ; en effet, la teneur en  $Y_2O_3$  a également varié (cf § 1.5.2.2). Si l'on admet, comme nous l'avons fait précédemment, la validité des résultats de KARPACHEV et coll [36], il faut situer la conductivité maximale de la zircone yttrifiée à 7 moles X. La teneur en  $Y_2O_3$  des échantillons ZYAl<sub>x</sub> décroissant avec x pourrait expliquer l'augmentation de conductivité. Nous ne pouvons donc pas conclure sur le seul effet bénéfique de  $Al_2O_3$ .

#### *Effet d'une trempe et retour à l'équilibre*

La conductivité intragranulaire d'un électrolyte "trempé" est beaucoup plus élevée que celle d'un électrolyte en équilibre. La variation relative constatée est de 45 % à 400°C pour les échantillons ZYb - tableau 14 -.

Cet effet bénéfique de la trempe pourrait être dû à une modification, à température élevée, du sous réseau cationique. L'apparition d'un ordre dans ce réseau serait à l'origine du retour à l'équilibre. Cette dernière interprétation a déjà été envisagée par plusieurs auteurs [61] [63].

#### *Comparaison des comportements de $\sigma_{in}$ et $\sigma_{gjh}$*

L'effet de blocage étant disparu, la conductivité globale haute température devrait être égale à la conductivité intragranulaire. Nos résultats montrent que les comportements de  $\sigma_{gjh}$  et  $\sigma_{in}$  sont différents.  $\sigma_{gjh}$  augmente de manière sensible avec la taille des grains alors que  $\sigma_{in}$  reste pratiquement constante. Lors d'un maintien de longue durée à température élevée (875°C),  $\sigma_{gjh}$  décroît selon une loi exponentielle - fig. 48 et eq. (2-22) - alors que  $\sigma_{in}$  augmente dans le même temps.

Ces résultats laissent penser que  $\sigma_{gjh}$  et  $\sigma_{in}$  ne font pas appel au même mode de conduction.

### 2.5.3 - Blocage de la conduction aux joints de grains

Le blocage de la conduction aux joints de grains est un phénomène important par sa généralité : il semble en effet intéresser de nombreux matériaux frités [58] [59] et par son ampleur : les variations de résistivité qui en résultent sont fortes pour les matériaux de pureté courante.

Aucun des deux modèles (série ou parallèle) traduisant ce blocage n'a été jusqu'à présent entièrement confirmé par un ensemble de résultats expérimentaux cohérents. Aucune explication pleinement satisfaisante de la disparition du blocage à la température  $\theta_2$  n'a été également proposée. Toutes les explications avancées se réfèrent à l'action d'impuretés ségréguées aux joints de grains, susceptibles de se dissoudre dans le réseau à haute température ( $\theta > \theta_2$ ).

Les joints de grains se manifestent dans notre cas, comme des zones de plus faible transport ionique alors qu'ils sont au contraire généralement considérés, comme des chemins préférentiels dans les études de diffusion. (Le frittage des poudres ultra-fines décrit dans la première partie se fonde certainement sur la diffusion aux joints de grains).

### 2.5.3.1 - Facteurs de blocage

Le blocage a été étudié en fonction de trois paramètres caractéristiques de la microstructure des échantillons.

#### *Les impuretés*

Nos résultats montrent que l'effet des impuretés n'est pas nécessairement bloquant.

Les impuretés qui ont fait l'objet de déterminations publiées [27] se sont toujours révélées bloquantes. De fait, le blocage noté pour la zircone Z relativement impure, est très important :  $\alpha = 86\%$  (44,5 % pour les échantillons de référence - fig. 36 -); celui constaté pour la zircone dopée avec  $Fe_2O_3$  l'est également:  $\alpha = 66\%$ , résultat particulièrement surprenant puisque  $Fe_2O_3$  est entièrement dissous dans la zircone.

Dans le cas de  $Al_2O_3$ , bien que nous ayons mis en évidence la présence de précipités, le blocage est plus faible :  $\alpha = 39\%$ . Cette diminution du blocage s'accompagne d'une augmentation de la conductivité intragranulaire. L'absence de seconde phase ségrégée aux joints de grains et la répartition des fins précipités aussi bien dans les grains que dans les joints (cf § 1.5.2.2) pourraient expliquer ce comportement inattendu. On en conclurait qu'une impureté est bloquante si elle forme une phase ségrégée aux joints de grains telle que celle provenant d'une phase fusible dans les conditions d'élaboration par exemple.

Dans le cadre du modèle série, les énergies d'activation  $U_{JG}$  (associées aux résistances de joints de grains  $r_{JG}$ ) dépendent peu des impuretés - fig. 35 -. Ce résultat exclut donc toute interprétation du modèle, où  $r_{JG}$  serait décrite comme la résistance de la phase présente aux joints de grains. Cette résistance dépendrait alors fortement de la composition de la phase.

Ces résultats quoique fragmentaires indiquent que le blocage ne dépend pas que des impuretés.

#### *La dimension des grains*

La dimension des grains a une influence importante sur le blocage. La relation expérimentale (corrigée de l'effet de densité) liant  $\alpha$  à la taille des grains  $\phi$  est :

$$\alpha (\%) \phi_{(1\mu)} = 63 \quad (2-21)$$

Un calcul porté en annexe 2 montre que la surface des joints de grains varie comme l'inverse de la taille des grains. Le blocage est donc proportionnel à la surface des joints de grains. Ce résultat est d'une part en bon accord avec le modèle à blocage partiel (modèle parallèle) et montre d'autre part que le blocage est une propriété spécifique de l'électrolyte. Il est en effet peu vraisemblable d'imaginer qu'à taux d'impuretés et porosité constants le blocage dû aux pores et aux phases séparées varie comme la surface des joints de grains. Ce type de blocage sera noté : blocage spécifique.

Dans le cadre du modèle série, la résistance additionnelle  $r_{JG}$  ne varie pas selon une loi simple en fonction de la surface des grains - fig. 45 -.

#### *Les pores*

Bien que leur effet n'ait pas été pris en considération jusqu'à présent, il est évident que les pores de l'électrolyte bloquent la conduction au voisinage des grains qui les délimitent.

La loi expérimentale liant  $\alpha$  à la porosité totale  $\Pi_c$  est :

$$\alpha(x) = 1,21 \Pi_c(x) + 34 \quad (2-20)$$

Elle décompose le blocage en un terme proportionnel à la porosité et un terme constant. Si l'on admet une distribution statistique des vides essentiellement dans les plans de joints, il est raisonnable d'imaginer une surface de pores, et donc une surface de joints de grains occupée par les pores, proportionnelle à la porosité - ce qui est cohérent avec le modèle parallèle et justifie la présence du premier terme de la relation. Le terme constant n'est en fait que le blocage spécifique d'un électrolyte à grains voisins de 0,8 micron.

La description en termes de résistance additionnelle  $r_{JG}$  ne met pas en évidence une loi simple (comparez fig. 41 et 42).

#### *Conclusion*

Pour un taux d'impuretés faible, nos résultats montrent que le blocage spécifique joue le rôle essentiel, la contribution de la porosité de l'électrolyte reste peu importante. Cette contribution ne devient notable que pour les électrolytes à très gros grains (supérieurs à 16 microns).

#### 2.5.3.2 - Les effets capacitifs

Les valeurs absolues des capacités  $C_2$  associée au modèle série et  $C_2$  associée au modèle parallèle constituent un autre critère de sélection du modèle de

bloqueo. La comparación de ces capacités a été également effectuée en fonction de la température, des impuretés contenues dans le matériau, de la taille des grains de l'électrolyte et de sa porosité.

Remarque :

Les paramètres expérimentaux  $\alpha$  et  $C_2$  (modèle parallèle) sont mathématiquement indépendants :  $\alpha$  n'est fonction que de A et B (eq. 2-11) alors que  $C_2$  est une fonction de A, B et  $w_{O_2}$  ; toute relation trouvée entre  $\alpha$  et  $C_2$  a donc une signification physique.

#### Comparaison des valeurs absolues

Avec les matériaux où le blocage est dû aux impuretés BAUERLE [6] signale que les capacités  $c_2$  mesurées sont beaucoup trop grandes ( $5 \mu F cm^{-2}$ ) pour refléter l'existence d'une phase définie et isolante. L'épaisseur de cette phase serait en effet voisine de  $7 \text{ \AA}$ . Nos valeurs expérimentales de  $c_2$  sont du même ordre de grandeur.

Les capacités  $C_2$  (modèle parallèle) déduites des mesures sont plus faibles ( $0,3 \mu F cm^{-2}$ ). Un calcul d'épaisseur de couche, supposée isolante a été déduit de la relation (2-23) [9].

$$C_2 = \epsilon \epsilon_0 \frac{\phi}{8ek} \quad (2-23)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité relative de la couche

$\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,854 \cdot 10^{-12}$  MKS)

$\phi$  la taille des grains,  $e$  l'épaisseur de la couche,  $k$  le facteur géométrique de l'échantillon et  $1/8$  la fraction de la surface de grain intéressée par le blocage (nous avons choisi arbitrairement  $\beta = 2$ ). Pour un électrolyte à grains de 10 microns et pour  $\epsilon = 10$ , l'épaisseur moyenne serait de  $150 \text{ \AA}$ . Cette valeur pourrait être cohérente avec le modèle à blocage partiel (modèle parallèle).

#### Influencia de la temperatura

La capacité  $c_2$  (modèle série) reste constante dans l'intervalle de températures 250-450°C alors que la capacité  $C_2$  (modèle parallèle) décroît d'un facteur 2 - fig. 49 -. Ces résultats confirment ceux obtenus par SCHOLLER [31].

La comparación de  $\alpha$  et  $C_2$  en fonction de la température - fig. 49 - mérite attention. Au vu du modèle électrique, la capacité est en effet un élément bloquant. Lorsque la température augmente ( $0 < 450^\circ C$ ),  $C_2$  décroît régulièrement alors que  $\alpha$  reste approximativement constant.

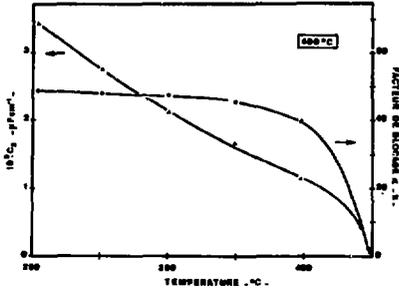


Fig. 49 : Variations comparées de  $\alpha$  et  $C_2$  en fonction de la température

Fig. 50 : Variation de  $C_2$  en fonction de l'inverse de la taille des grains

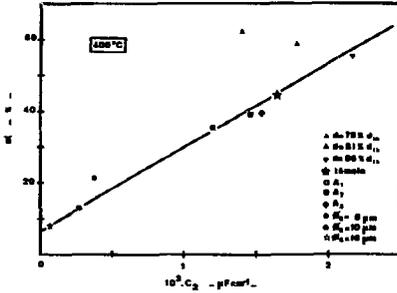
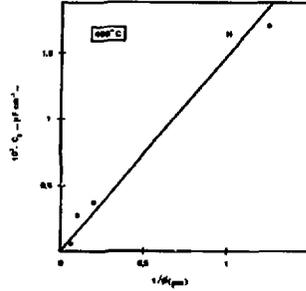


Fig. 51 : Valeurs expérimentales de  $(C_2)$  pour différents échantillons

*Influence des impuretés*

D'après la définition des modèles, le produit  $\tau_2 C_2$  dépend de la nature des impuretés, alors que le produit  $R_2 C_2$  en dépend peu. Les valeurs expérimentales à 400°C de ces produits, tous deux égaux à  $1/\omega_{O_2}$  sont pour les différentes zircons :

témoin H	: 3,9 $10^{-5} \text{ s}^{-1}$
ZIRCAR	: 7,9 $10^{-5} \text{ s}^{-1}$
ZVAL <sub>x</sub>	: 3,0 $10^{-5} \text{ s}^{-1}$
ZYFe <sub>1</sub>	: 7,5 $10^{-5} \text{ s}^{-1}$

La variation maximale n'est que d'un facteur 2. Ce critère penche donc en faveur du modèle parallèle.

Le tableau 16 compare les valeurs de  $c_2$  et  $C_2$  pour des échantillons de puretés différentes. La variation de  $c_2$  n'excède pas un facteur 2. Ce résultat exclut donc toute interprétation où  $c_2$  serait vue comme une capacité associée à la phase ségrégée.

400°C	$10^3 \cdot c_2 - \mu\text{F cm}^{-1}$	$10^3 C_2 - \mu\text{F cm}^{-1}$
témoin H	4,56	1,66
ZIRCAR	3,43	18,0
0,5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,32	1,21
1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,77	1,47
2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,94	1,53
1 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,74	5,79

Tableau 16 : Comparaison des capacités  $c_2$  (série) et  $C_2$  (parallèle) pour des échantillons de puretés différentes

$C_2$  dépend plus nettement des impuretés. Elle est dix fois plus forte pour la zircone ZIRCAR que pour la zircone H plus pure. Le comportement de la zircone dopée avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de nouveau surprenant : sa capacité  $C_2$  est élevée (de même que son facteur  $\alpha$ ).

L'accroissement de la teneur en impuretés provoque donc une augmentation simultanée de  $C_2$  et de  $\alpha$ , ce qui est cohérent, dans le cadre du modèle parallèle, si l'on admet que la capacité bloquante est distribuée le long des surfaces de grains. Ce résultat constitue un excellent argument en faveur du modèle parallèle puisque les deux paramètres  $\alpha$  et  $C_2$  sont indépendants. Le contact entre les grains serait donc imparfait. Il en résulterait un blocage localisé de certains ions et un effet capacitif, l'amplitude de ces deux effets étant proportionnelle à l'aire de la zone considérée. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait vérifier la proportionnalité de  $C_2$  à la surface des grains.

#### *Influence de la taille des grains*

La capacité  $C_2$  reste indépendante de la taille des grains. Par contre,  $C_2$  diminue fortement lorsque la surface des grains diminue (ou lorsque la taille des grains augmente). La figure 50 ne permet malheureusement pas de conclure à une variation linéaire de  $C_2$  avec l'inverse de la taille des grains. Le résultat reste cependant compatible avec l'hypothèse.

Le tracé des variations correspondantes de  $\alpha$  et  $C_2$  pour une grande variété d'échantillons de caractéristiques différentes est nettement plus probant - fig. 51 -. Les paramètres  $\alpha$  et  $C_2$  semblent traduire deux aspects du même phénomène.

Notons que les échantillons Z (ZIRCAP) et  $F_2$  (ZYFe<sub>1</sub>) sont en dehors de la figure précédente. Pour la zircone Z, le blocage et la capacité  $C_2$  sont dus à un phénomène différent de ségrégation d'impuretés. Le comportement de l'échantillon  $F_2$  s'est par ailleurs toujours révélé surprenant.

#### *Influence de la porosité*

Au vu de la figure précédente, les points correspondant à des échantillons de porosité importante semblent se situer, par rapport à la droite moyenne, du côté des faibles capacités. L'augmentation de porosité équivaudrait à un espacement plus grand entre les grains donc à une augmentation de la distance moyenne entre les "plaques" de la capacité.

Le calcul de cet intervalle, de ce "vide", effectué à partir de nos données expérimentales selon la relation (2-23) conduit à une valeur de 15 Å (taille de grains : 10  $\mu$ m,  $\epsilon = 1$ ). Cette épaisseur est cohérente avec l'existence possible d'une couche isolante due à un manque partiel de contact entre les grains.

Un retrait anisotrope des échantillons lors d'un refroidissement (notamment après frittage) pourrait être à l'origine de cette variation de vide intergranulaire. Cette interprétation du blocage permettrait de justifier la diminution très nette de celui-ci pour les échantillons trempés. Lors d'une trempe, en effet, la zone périphérique refroidit fortement et rapidement met en compression l'intérieur de l'échantillon et réduit donc l'espace entre les grains.

Selon cette interprétation, la présence de microfissures mises en évidence à l'échelle macroscopique par la fragilisation des échantillons pourrait expliquer le comportement anormal des zircons dopés avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces microfissures introduisent en effet de grandes zones bloquantes.

Ajoutons encore en faveur de cette interprétation qu'un contact macroscopique obtenu par pressage de deux demi-échantillons massifs conduit à un effet capacitif de même fréquence de relaxation que celui dû à un blocage aux joints de grains dans un échantillon massif [66].

RESUME ET CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à l'élaboration d'une zircone stabilisée apte au frittage à basse température et à l'influence de l'état d'organisation du polycristal fritté sur les propriétés de conduction ionique de ce matériau.

Une poudre ultra fine permettant d'atteindre, après frittage à 1300°C, une densité voisine de 95 % de la densité théorique a été recherchée. Trois méthodes de préparation de poudres ont été essayées. Le procédé dit par "Hydrolyse" a été retenu. L'excellente réactivité de la poudre obtenue conduit à une densité supérieure à 93 %  $d_{th}$  après frittage naturel. Ce niveau de densité assure l'étanchéité à l'hydrogène à 850°C de disques d'électrolyte de 200 microns d'épaisseur [42]. Le cofrittage de la cathode de nickel et du disque d'électrolyte, condition essentielle de notre projet d'électrolyseur [1] est donc maintenant possible.

L'ajout de faibles quantités de  $Al_2O_3$  au système de base améliore encore la densification. L'étude détaillée du système  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  a montré que cette amélioration était obtenue sans apparition de phase liquide. La limite de solubilité de  $Al_2O_3$  dans la zircone stabilisée a été estimée : elle serait de l'ordre de 0,1 mole % à 1300°C.

A titre d'exemple, l'addition de 0,44 mole % de  $Al_2O_3$  permettrait soit d'abaisser la température de frittage d'environ 100°C, tout en conservant une densité finale supérieure à 93 %  $d_{th}$  soit d'accroître la densité (~ 98 %  $d_{th}$ ) et la taille des grains (~ 4 microns). Cette deuxième solution présente un grand intérêt : elle améliore la conductivité.

Un développement industriel de ce procédé de préparation est réalisable.

Cette méthode d'élaboration est d'une grande souplesse. Elle a permis l'étude détaillée du comportement électrique de la zircone en fonction de sa microstructure et en particulier des paramètres suivants :

- la nature du dopant :  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  et  $Gd_2O_3$
- la pureté, modifiable par ajouts volontaires d'impuretés ( $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ )

- la densité ( $75 \text{ à } 95 \text{ \% } d_{th}$ ), par ajustement de la pression de mise en forme, c'est-à-dire de la densité initiale du comprimé
- la dimension des grains ( $< 1 \text{ à } 16 \text{ microns}$ ), par recuits à température plus élevée ou par addition d'adjuvants

La conductivité propre du matériau et le rôle de ses joints de grains ont été déterminés par spectroscopie d'impédance.

Pour les applications technologiques de la zircone, les résultats essentiels qui concernent la conductivité globale peuvent être résumés ainsi :

- l'emploi de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  n'améliorent que peu ou pas du tout la conductivité en contradiction avec les données publiées
- les impuretés jouent généralement un rôle négatif, excepté  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- l'emploi de cet adjuvant selon notre mode de préparation n'en fait, un effet favorable en augmentant la taille des grains. Cette propriété a fait l'objet d'une demande de brevet [67]
- la conductivité augmente fortement avec la taille des grains et moins avec la diminution de porosité. Une taille moyenne de grains de 5 microns semble optimale
- il apparaît possible de "tremp" les solutions solides de zircone. L'électrolyte "tremp" est beaucoup plus conducteur. Un gain de 70 % à 250°C a été constaté. Le domaine d'application de cette propriété originale mérite une étude détaillée
- les phénomènes de vieillissement étudiés dans la littérature ne seraient dus qu'à un effet de tremp partiel en fin de traitement thermique. L'évolution ultérieure de la conductivité pendant l'utilisation à haute température peut être interprétée comme un retour à l'équilibre thermodynamique du système. Pour les matériaux relativement purs, l'ampleur de cette évolution est très limitée

*D'un point de vue plus fondamental,*

- les équations de correction de l'effet de porosité sur les conductivités ont été établies
- la conductivité intragranulaire est une propriété spécifique du matériau et la spectroscopie d'impédance permet de la déterminer
- dans les matériaux de pureté technique, la présence d'impuretés formant une phase ségrégée provoque un blocage de conduction important
- dans les matériaux relativement purs, le blocage est essentiellement dû à un phénomène spécifique, proportionnel à la surface des joints de grains (et à l'inverse de la taille des grains)
- les pores de l'électrolyte contribuent également, pour une plus faible part au blocage.

L'ensemble des résultats expérimentaux a été décrit à l'aide de deux modèles électriques traduisant le phénomène de blocage. Le modèle *parallèle* en termes de fraction d'ions bloqués donne incontestablement une interprétation plus cohérente de ces résultats.

Dans le domaine des basses températures, le contact électrique entre des cristaux d'orientation différente n'assure le transfert que d'une partie des ions de conduction.

ANNEXE 1

BREF RAPPEL SUR LES MODELES DE FRITAGE

Au cours du traitement thermique d'un aggloméré de poudres, constitué d'un ensemble de particules et de pores, il se produit une évolution de la forme et de la taille des grains et des pores.

En général, il faut distinguer trois stades de frittage :

- a/ *stade initial* : collage des particules avec développement de la zone de raccordement interparticulaire (  $\frac{\Delta L}{L_0} < 4\%$  ou  $\frac{x}{r} < 0,3$  si  $\frac{\Delta L}{L_0}$  est le retrait relatif pris par l'échantillon,  $x$  le rayon de la zone de contact et  $r$  le rayon des particules)
- b/ *stade intermédiaire* : élimination de la porosité intergranulaire interconnectée et répartition le long des arêtes des grains (densité voisine de  $95\% d_{th}$ )
- c/ *stade final* : élimination de la porosité résiduelle, isolée, inter ou intragranulaire.

Les mécanismes élémentaires de transport de matière ont été étudiés pour chaque stade :

— Le premier stade du frittage

Si on considère deux particules sphériques en cours de frittage, deux types de mécanismes peuvent être envisagés - fig. A -

- les mécanismes dits de 1ère classe qui consolident l'édifice mais qui n'apportent ni retrait ni densification
- les mécanismes dits de 2ème classe qui conduisent à un retrait et à une densification

— Le second stade du frittage

Cette phase du frittage est relative à un assemblage de grains polyédriques dont COBLE [58] a proposé une représentation élémentaire satisfaisant à la condition de remplissage. Le solide est supposé constitué de grains ayant la forme de dodécèdres rhomboïdaux, et la porosité est répartie le long des arêtes sous formes de cylindres interconnectés - fig. B -

La densification et l'élimination de la porosité intergranulaire sont alors contrôlées soit par la diffusion en volume soit par la diffusion intergranulaire. Le retrait à ce stade est important.

- Le 3ème stade de frittage

Au début du 3ème stade les pores sont localisés au sommet des arêtes - fig. B -. La microstructure peut alors évoluer soit vers une élimination totale de la porosité (produits transparents) si la diffusion intergranulaire contrôle le processus, soit vers une porosité uniquement intragranulaire dans le cas du contrôle par la diffusion en volume - fig. B -.

La vérification des modèles a été effectuée par COBLE sur l'alumine [68]. Par la suite CIZERON [22] a proposé l'idée originale d'un contrôle des deux premiers stades du frittage par la diffusion intergranulaire. SACMANN poursuivant les travaux de ce dernier sur les poudres de fer, puis sur les oxydes a mesuré directement l'énergie d'activation du processus par la méthode des vitesses [23] et en a déduit le mécanisme mis en jeu. Ses résultats confirment les conclusions logiques de CIZERON. Dans le cas d'une densification normale, FRANCOIS a identifié le même mécanisme pour les deux premiers stades de frittage. Il a par ailleurs étudié la cinétique d'évolution de la taille des grains et l'inhibition de densification par apparition d'une pression gazeuse dans les pores.

En définitive, dans le cas d'un compact constitué d'une juxtaposition de grains très petits, on admet volontiers que les échanges de matière soient liés à l'existence des interfaces entre les cristaux. Les deux premiers stades du frittage sont donc logiquement contrôlés par l'intervention essentielle d'un mécanisme de diffusion intergranulaire. La diffusion en volume, processus beaucoup plus lent n'intervient progressivement qu'après la fermeture de la porosité résiduelle initialement reliée à la surface c'est-à-dire entre 95 et 100 % de la densité théorique du produit étudié.

Le grossissement de grains intervient donc principalement au stade final du frittage. La loi de variation trouvée par FRANCOIS [21] est de la forme :

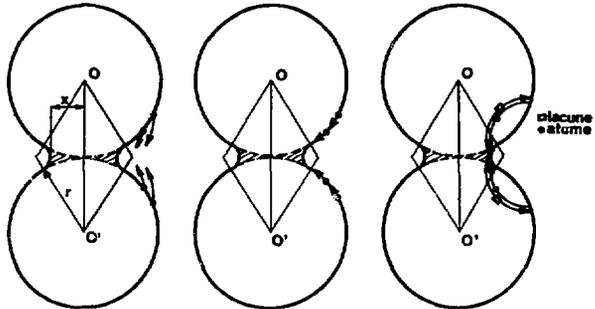
$$D^3 - D_0^3 = k_T t$$

si D est la taille des grains à l'instant t

$D_0$  est la taille des grains à l'instant 0

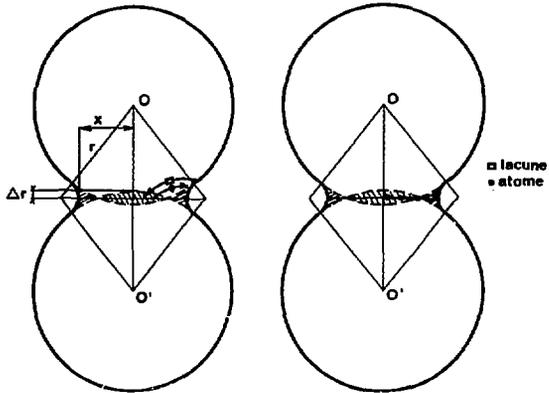
Une synthèse de l'ensemble des recherches publiées à ce sujet conclut à une forme d'équation identique [69].

**MODELES DE FRITTAGE**  
**1<sup>er</sup> STADE**  
Formation des "cous"



(a) transfert en phase gazeuse (b) diffusion superficielle (c) diffusion en volume

**MECANISMES DE FRITTAGE DE 1<sup>re</sup> CLASSE:  $OO' = C^{te}$**



(a) diffusion en volume (b) diffusion intergranulaire

**MECANISMES DE FRITTAGE DE 2<sup>e</sup> CLASSE:  $OO'$  variable**

FIG. A

**MODELES DE FRITTAGE**  
**2° et 3° STADES**

Mécanismes considérés : Diffusions intergranulaire ( $D_j$ ) et en volume ( $D_v$ )

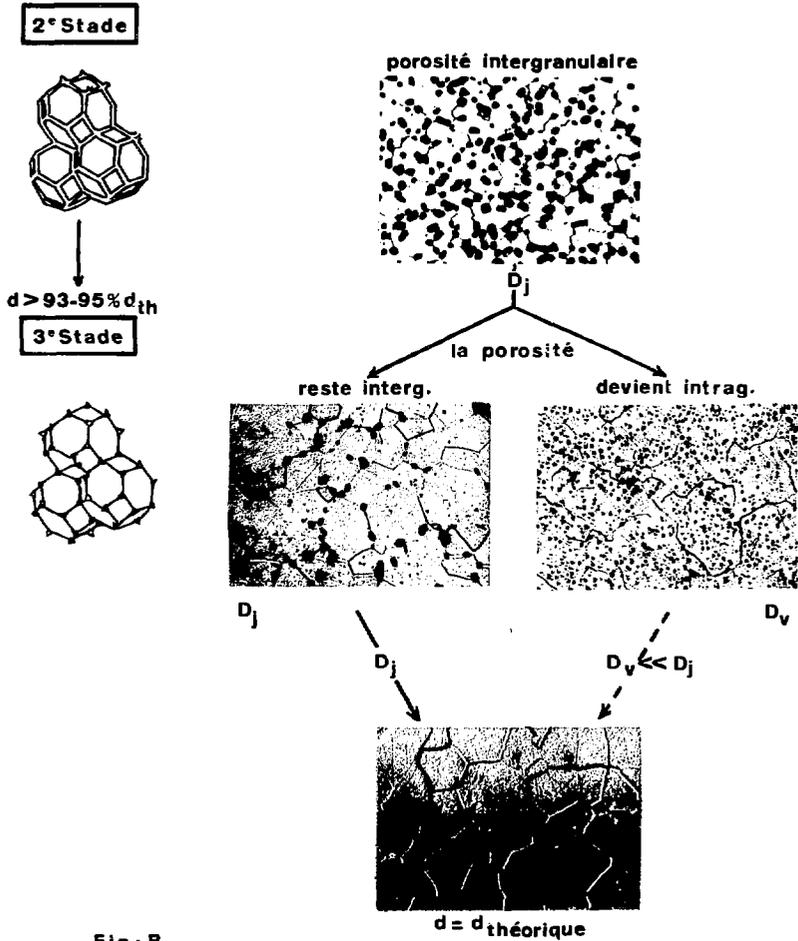


Fig : B

ANNEXE 2

CALCUL DE LA SURFACE DES GRAINS

Le grain Élémentaire a été assimilé à un cube octaèdre tronqué à chacun de ses sommets d'une pyramide de telle sorte qu'un tiers de l'arête initiale du cube soit conservé - fig C - (ce modèle est semblable à celui proposé par COBLE [68]).

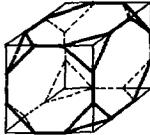


Fig. C

Nous identifierons, en première approximation, l'arête initiale  $\phi$  du cube, à la dimension moyenne des grains, obtenue par tracés de lignes aléatoire sur les micrographies. De plus le calcul ne tient pas compte de la présence ou non de pores.

Le volume total d'un tel grain est égal à  $V = \frac{79}{81} \phi^3$ . La surface extérieure du grain est égale à la somme des aires de 6 octogones et de 8 triangles, elle vaut :

$$S = \left( \frac{42 + 2\sqrt{3}}{9} \right) \phi^2$$

La surface extérieure du grain (et des joints de grains), rapportée à l'unité de volume a donc pour expression :

$$\frac{S}{V} \approx \frac{5,18}{\phi}$$

À volume constant, la surface des grains est donc proportionnelle à l'inverse de la taille des grains.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J.C. VIGUIE, H. BERNARD  
Séminaire des Communautés Européennes "Hydrogen as an energy vector"  
Bruxelles 12.02.1980
- [2] T.H. ETSSELL, S.N. FLENGAS  
Chemical Reviews 70, 339 (1970)
- [3] D.W. STRICKLER, W.G. CARLSON  
J. Amer. Ceram. Soc. 48, 6, 286 (1965); 47, 3, 122 (1964)
- [4] H. OBAYASHI, T. KUDO  
"High temperature Electrolysis/Fuel-cells : Materiel Problems". Dans Solid State Chemistry of energy conversion and storage. Advances in Chemistry Series n° 163, p. 327 (1977)
- [5] par exemple : K.W. BROWALL, R. H. DOREMUS  
J. Am. Ceram. Soc. 60, 262 (1977)
- [6] J. E. BAUERLE  
J. Phys. Solids, 30, 2657-70 (1969)
- [7] E. SCHOULER, M. KLEITZ, C. DEPORTES  
J. Chim. Phys. 70, 923 (1973)
- [8] A. KVIST  
Dans Physica of Solid Electrolytes HLADIK ed. Academic Press New York 319 (1972)
- [9] S.H. CHU, S.A. SEITZ  
J. Solid State Chem. 23, 297-314 (1978)
- [10] M.V. PERFIL'EV  
Elektrokhiimiya, 7, 792 (1971)
- [11] T.G. SRATTON, D. REED, H.L. TULLER  
Internat. Symp. Grain. Boundary Phenomena in Electronic Ceramics. Chicago 4 (1980)
- [12] E. SCHOULER, G. GIROUD, M. KLEITZ  
J. Chim. Phys. 9, 1309 (1973)
- [13] J.C. VIGUIE  
Séminaire des Communautés Européennes "Hydrogen as an energy vector",  
310 Bruxelles 3-4.10.1978
- [14] J.C. VIGUIE, J. SPITZ  
J. Electrochem. Soc. 122, 585 (1975)
- [15] R. CAILLAT, J.P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE, S. TEICHNER  
Bull. Soc. Chim 152 (1959)
- [16] P. REYNEN, H. BASTIUS  
Powder Metall. Int. 8,2,91 (1976)
- [17] M. HOCH, K.M. NAIR  
Ceramurgia International 2,2, 88 (1976)
- [18] C.E. SCOTT, J.S. REED  
American Ceram. Bulletin 57,6,587 (1979)
- [19] SU-IL PYUN  
Ceramurgia International 5,2 (1979)
- [20] M.A. THOMPSON, D.R. YOUNG, E.R. mc CARTNEY  
J. Amer. Ceram. Soc. 56, 648 (1973)

- [21] R. FRANCOIS  
Thèse Paris 24.02.1971
- [22] G. CIZERON  
Thèse Paris (1957)
- [23] J.J. BACHMAN  
Thèse Paris, Orsay (1970)
- [24] T.Y. TIEN, E.C. SUBBARAO  
J. Amer. Ceram. Soc. 46, 489 (1963)
- [25] A.D. NEUMIN, A.G. KOTLYAR, S.F. PALGUEV, V.N. STREKALOVSKII, N.A. BATRAKOV  
Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes 9, 73 (1972)
- [26] K.C. RADFORD, R.J. BRATTON  
J. of Materials Science 14, 59, (1979)
- [27] M.V. INOZEMTSEV, M.V. PERFIL'EV  
Elektrokhimiya 11, 1031 (1975)
- [28] R.V. WILHELM, J.R. ET D.S. HOWARTH  
Ceramic Bulletin 58, 2, 228 (1979)
- [29] M.V. GLUMOV, A.D. NEUMIN, S.F. PALGUEV, V.N. STREKALOVSKII  
Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes 9, 102 (1972)
- [30] K.KEISER, M.J. VERKERK, A.J. BURGRAAF  
Ceramurgia Int. 5, 4, 143 (1979)
- [31] E. SCHOLLER  
Thèse Grenoble 03.4.1979
- [32] Y. MURASE, E. KATO  
J. Amer. Ceram. Soc. 527 (sept. 1979)
- [33] R.E.W. CASSELTON  
Phys. Stat. Sol (a) 2, 571 (1970)
- [34] V.S. STUBICAN, R.C. HINK, S.P. RAY  
J. Amer. Ceram. Soc. 61, 17 (1978)
- [35] W. BALKAL, R. SCHEIDEGGER  
Ber. Dtach. Keram. Ges. 45, 610 (1968)
- [36] A. I. IOFFE, D.S. RUTMAN, S.V. KARPACHEV  
Electrochimica Acta 23, 141 (1978)
- [37] J.F. SHACKELFORD, P.S. NICHOLSON, W.W. SMELTZER  
Bull. Amer. Ceram. Soc. 53, 865 (1974)
- [38] E.M. LEVIN, C.R. ROBBINS, H.F. Mc MURDIE  
Phase diagrams for Ceramists, Amer. Ceram. Soc. Ed. (1964)
- [39] A. HOFFMAN, W.A. FISCHER  
Z. Phys. Chem. 17, 30 (1958)
- [40] par exemple: G. ARTHUR, D. SCOTT  
Trans. Brit. Ceram. Soc. 63, 417 (1964)
- [41] B. FRANCOIS, R. DELMAS, G. CIZERON, W.D. KINGERY  
Mem. Sci. Rev. Metal. LXIV 12, 1079 (1969)
- [42] E. SCHOLLER, E. FERNANDEZ, M. KLEITZ  
Séminaire des Communautés Européennes "Hydrogen as an Energy Vector" 291,  
Bruxelles 3-4.10.1978
- [43] T.H. ETSSELL, S.N. FLENGAS  
J. Electrochem. Soc. 118, 1890 (1971)
- [44] H. YANAGIDA, R.J. BROOK, F.A. KRÖGER,  
J. Electrochem. Soc. 117, 593 (1970)
- [45] S. PIZZINI  
In "Fast Ion Transport in Solids", Van Cool W.Ed., Amsterdam-London, North-  
Holland Publish. Co., N.Y., American Elsevier Publish. Co., p. 461 (1973)

- [46] A.D. FRANKLIN  
J. Amer. Ceram. Soc. 58, 465 (1975)
- [47] M. KLEITZ, P. FABRY, E. SCHOULER in W. GOOL (Ed.)  
Fast Ion transport in Solids, North Holland, Amsterdam, p. 439 (1973)
- [48] S.P.S. BADWAL, H.J. DE BRUIN  
Phys. Stat. Sol (a) 54, 261 (1979)
- [49] DA. YU WANG, A.S. NOWICK  
J. Electrochem. Soc. 126, 1166 (1979)
- [50] J. ROSS MAC DONALD  
J. Chem. Phys. 61, 3977 (1974)
- [51] A.K. JONSCHER  
Phys. Stat. Sol (a) 32, 665 (1978)
- [52] D. RAVATINE, J.L. SOUQUET  
J. Chim. Phys., 71, 693 (1974)
- [53] M. KLEITZ, J.H. KENNEDY  
dans Fast Ion Transport in Solids, VASHISHTA, MUNDY, SHENOY Ed, Elsevier Pub.  
North Holland 185 (1979)
- [54] K.S. COLE, R.H. COLE  
J. Chem. Phys., 10, 98-105 (1942)
- [55] N.M. BEEKMAN, L. HEYNE  
Electrochimica Acta 21, 303 (1976)
- [56] A.I. IOFFE, M.V. INOZEMTSEV, A.S. LILIPIN, M.V. PERFIL'EV, S.V. KARPACHEV,  
Phys. Stat. Sol. 30, 87 (1975)
- [57] T.Y. TIEN  
J. Applied Physics, 35, 122-124 (1964)
- [58] K. E. ADHAM  
Thèse Grenoble (1978)
- [59] A. HAMMOU  
Thèse Grenoble (1973)
- [60] J.E. BALERLE, J. HRIZO  
J. Phys. Chem. Solide, 30, 565-70 (1969)
- [61] T. TAKAHASHI, Y. SUZUKI  
Zème Journées Inter. des piles à combustible, Bruxelles 378 (1967)
- [62] D.A. STEVENSON, B. HESHMATPOUR, F.K. MOGHADAM  
dans F. Ion Transport in Solids, VASHISHTA, MUNDY, SHENOY Ed. Elsevier Pub.  
North Holland, 117 (1979)
- [63] R.E. CARTER, W.L. ROTH  
Electromotricité Force Measurements in High Temperature Systems  
C.B. ALCOCK Ed. 125-144 (1968)
- [64] J.Y. TIEN, E.C. SUBBARAO  
J. Chem. Phys. 39, 1041 (1963)
- [65] W. BALKAL  
Electrochimica Acta 14 (11), 1071 (1969)
- [66] P. FABRY, E. SCHOULER, M. KLEITZ  
Electrochimica Acta 23, 539-544 (1978)
- [67] H. BERNARD, J.C. VIGLIE  
demande de brevet n° 80 02 788
- [68] R.L. COBLE  
J. Appl. Phys. 32, 5, 787 (1961)  
ibid. 32, 5, 795 (1961)  
ibid. 36, 7, 2327 (1965)
- [69] M.F. LYONS, D.M. COPLIN, B. WEIDENBALM  
EURARC 62AP-4411

*Achévé d'imprimer  
par  
le CEA, Service de Documentation, Saclay  
Avril 1981*

*DEPOT LEGAL  
2ème trimestre 1981*

*La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*

*Edité par*  
*le Service de Documentation*  
*Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay*  
*91191 GIF-sur-YVETTE Cédex (France)*