

Étude Raman de l'effet de taille nanométrique des cristallites sur le diagramme de phase P-T de la zirconie

P. Bouvier et G. Lucazeau

LEPMI, CNRS INPG, 1130 rue de la Piscine, BP. 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

Abstract: The phase transformations of 7, 13, 18nm nanocrystalline zirconia prepared by pyrosol technique and 10-15nm zirconia prepared by oxidation of zirconium alloys have been monitored by Raman spectrometry. It is shown that for these zirconia, the tetragonal form can be obtained either under its metastable state at ambient conditions or from the monoclinic form by application of pressure below 4 GPa and with temperature increment smaller than 300 K. The nanometric monoclinic-tetragonal equilibrium line is strongly down-shifted in temperature compared to literature data measured on usual polycrystalline zirconia. In addition, the monoclinic-orthorhombic equilibrium line is slightly shifted to higher pressure (i.e. 7 GPa). These results confirm that stresses can play a primordial role in the formation of tetragonal form in the oxidation process of zirconium alloys.

1. INTRODUCTION

L'effet de la taille nanométrique des cristallites sur la stabilisation des phases haute températures de la zirconie a été étudié récemment [1,2]. Par exemple, pour des cristallites inférieures à 25nm, il est possible d'obtenir une zirconie quadratique ($P4_2/nmc$) à 300 K.

Le diagramme P-T de la zirconie massive est donné en partie dans la figure 1 : les traits continus représentent les lignes d'équilibre entre les formes monocliniques (M), quadratique (T) et orthorhombique (O) pour une zirconie micrométrique [3,4] et les traits pointillés sont relatifs aux zirconies nanométriques étudiées ici [5]. L'objectif de cette étude était d'examiner les conditions d'obtention de la forme quadratique sous les effets couplés de pression et de température dans des domaines compatibles avec ceux relatifs au développement des couches d'oxydation.

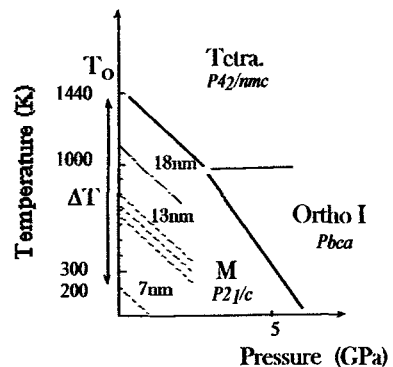


Fig 1: Diagramme de phases P-T de ZrO_2 indiquant les frontières en fonction de la taille

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Échantillons : Les zircones 7, 13, 18 nm sont obtenues directement dans leur forme quadratique par un procédé pyrosol décrit dans [2]. Les zircones 10-15nm sont préparées par oxydation d'un alliage de zirconium, après dissolution du substrat métallique. Elles sont obtenues dans leur forme monoclinique.

Raman : Les spectres Raman sont obtenus sur un spectromètre XY Dilor avec la raie excitatrice 514.5nm d'un laser argon. La cellule était placée sous un objectif x20lf.

Hautes pressions : Une cellule à enclume de diamant (DAC) BETSA a été utilisée pour les mesures sous pression à température ordinaire ou par chauffage laser. Le milieu transmetteur de

pression est un mélange alcool-eau. Les mesures couplées pression-température sont réalisées sur une cellule DAC conçue et mise à disposition par le CEA Valduc. Le milieu transmetteur de pression est un gaz d'argon comprimé.

3 RESULTATS

Température

La figure 2 présente les spectres Raman traduisant la transformation réversible quadratique-monoclinique vers 180K pour une zircone 7nm. De même, fig. 3, une zircone initialement dans sa forme quadratique ayant subi un chauffage à 600K puis une trempe, retourne dans la forme monoclinique thermodynamiquement stable. Le passage vers la structure quadratique est observé pour cet échantillon pour une température de l'ordre de 600K.

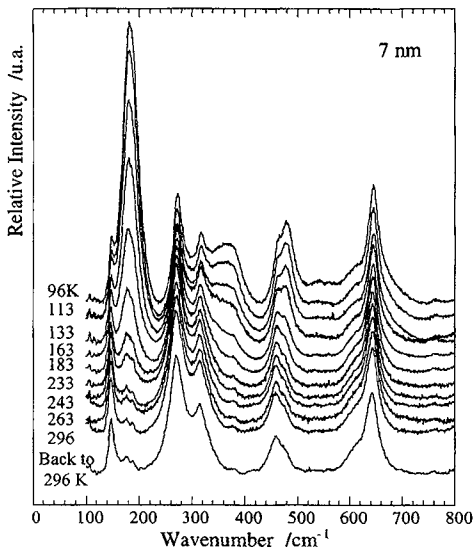


Fig. 2 : Spectres Raman mesurés sur le composé 7 nm traduisant la transition réversible T-M à basse température. La transition n'est pas complète à 98 K.

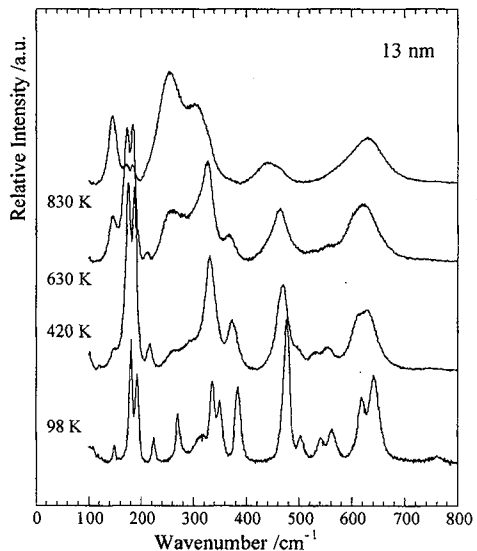


Fig. 3 : Spectres Raman mesurés sur le composé 13 nm traduisant la transition réversible M-T à haute température. La forme monoclinique initiale est obtenue par une trempe à 98 K.

Ces résultats indiquent que, à pression atmosphérique, les lignes d'équilibres des zircons 7 et 13 nm intersectent approximativement l'axe des températures vers 180 et 600K respectivement. Les lignes d'équilibre correspondantes (en pointillé sur la fig. 1) sont tracées parallèlement à la ligne continue associée à une zircone massive. Cette représentation suppose que les grandeurs thermodynamiques associées à la transition monoclinique-quadratique des formes nanométriques sont conservées (relation de Clapeyron $dP/dT = \Delta S/\Delta V$). Par analogie la zircone 18 nm possède, sans doute, une température de transition supérieure à 1100K mais il n'a pas été possible d'observer une transformation réversible à cette température dans la mesure où le grossissement des cristallites est rapide à cette température et provoque une déstabilisation de la forme quadratique. Il apparaît que la zircone 7 nm est dans son état stable à la température ambiante, c'est à dire 1200° plus bas que pour le composé massif.

Pression et pression-température

L'ensemble des points explorés dans le diagramme P-T (fig. 4) sont indiqués par des cercles pour les mesures sous pression isostatique et par des triangles pour les mesures sous pression non-

isostatique (poudre comprimée sans milieu transmetteur). Les spectres Raman reportés dans les figs. 5 et 6 illustrent les effets couplés de la pression et de la température sur une zirconne 15 nm initialement monoclinique. Les spectres correspondent aux points numérotés dans le diagramme P-T de la figure 4. Les spectres (2) et (3) sont caractéristiques d'une zirconne monoclinique. La forme orthorhombique est observée vers 7 GPa, soit 3 GPa au dessus de la pression critique habituellement mesurée pour une zirconne microcristalline [3,6]. Les raies caractéristiques de la forme quadratique (repérées par des flèches dans la fig. 5) apparaissent progressivement à partir de 11 GPa et 475 K. L'abaissement de température seul ne permet pas de revenir à la forme orthorhombique pure (spectre (4) fig. 5). Les spectres (4-5) témoignent de la présence d'un

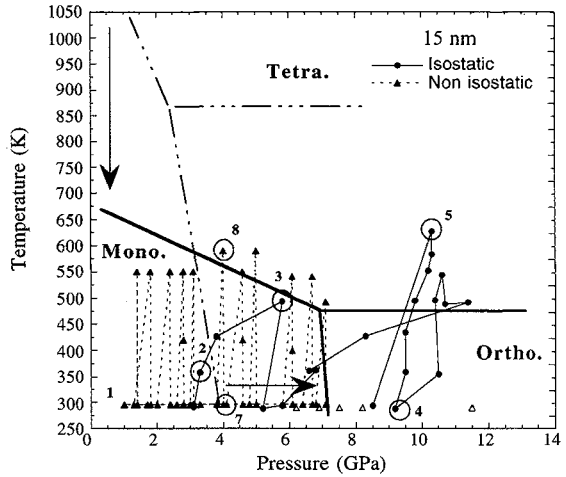


Fig. 4 : Points explorés dans le diagramme P-T

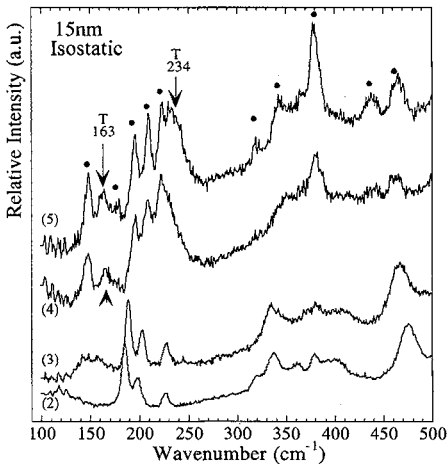


Fig 5 : Spectres Raman mesurés sous pression isostatique et en température. Les raies de la phase ortho. sont notées par des cercles noirs. Celles de la phase quadra. (T) par des flèches.

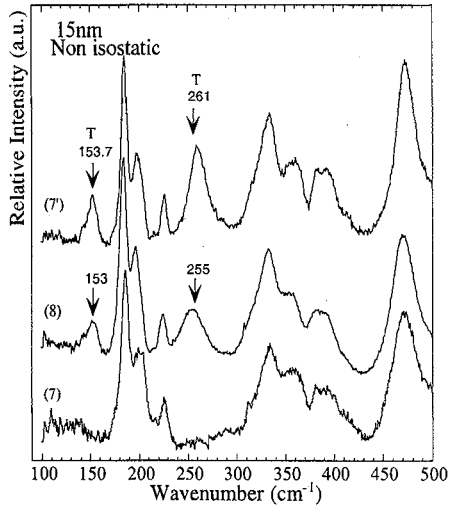


Fig. 6 : Spectres Raman mesurés sous pression non-isostatique et en température. Les raies de la phase quadra. sont repérées par des flèches. Les nombres d'onde sont indiqués.

mélange de phases orthorhombique et quadratique. Les mesures en pression non-isostatique permettent de préciser la position de la ligne monoclinique-quadratique. Ici encore l'abaissement de température seul ne permet pas de revenir à la forme monoclinique pure (spectre (7) fig. 6). Ce retour ne se fait qu'après relâchement complet de la pression. A noter que les lignes d'équilibre placées sur le diagramme de la fig. 4 sont très imprécises dans la mesure où les

phases coexistent sur des domaines de P et T assez larges. Il convient d'admettre des incertitudes de l'ordre de 1 GPa et 100 K.

4 DISCUSSION

Les spectres Raman mesurés à basse température sur l'échantillon 7 nm permettent d'identifier deux composantes : (i) la première correspond aux raies de la forme quadratique ce qui montre que la transformation n'est pas complète, (ii) la seconde correspond aux raies larges centrées vers 180, 340, 470 et 640 cm^{-1} qui sont attribuées à une forme monoclinique fortement désordonnée. Ce désordre est probablement dû à une conservation du caractère nanométrique des cristallites lors du processus de nucléation. Cette même transformation est observée sur le composé 13nm à haute température (600 K). Ainsi à température ambiante la forme stable de la zircon 13 nm est monoclinique. L'état initial (quadratique) du composé est donc un état métastable. D'autre part, la transformation est complète pour le 13 nm tandis qu'elle n'est que partielle pour le 7 nm. Cette différence est probablement due à une différence dans la dispersion des tailles de cristallites pour ces zircons. Des mesures sont actuellement en cours. L'abaissement de température de transition avec la taille des cristallites est sans doute lié à un effet d'énergie interfaciale des cristallites constituant les particules produites par pyrosol ou les grains constituant les couches d'oxydation. Dans l'hypothèse où la zone inter-cristallites est très désordonnée (amorphe), l'expression de Gibbs-Thomson peut être transposée à un équilibre solide-solide [7].

$$\frac{\Delta T}{T^0} = \frac{2V_\alpha}{\Delta H_{\alpha\beta}} \cdot \sigma \cdot \frac{1}{r} \quad (1)$$

avec $\Delta T/T^0 = (T - T^0)/T^0$ avec T^0 la température de transformation du cristal volumique, V_α le volume molaire de la phase qui cristallise, $\Delta H_{\alpha\beta}$ l'enthalpie libre molaire de transformation, σ l'énergie interfaciale et r le rayon du cristal (dans l'approximation sphérique). La variation de la température de transformation identifiée pour une taille égale à 7nm permet de déterminer une énergie interfaciale égale à 496 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ avec $\Delta T/T^0 = 1$ et $T^0 = 1400$ K, $\Delta H_{\alpha\beta} = 5.93$ $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ l'enthalpie de transformation monoclinique-quadratique et $V_\alpha = 19.9$ cm^3 le volume molaire de la phase quadratique ou monoclinique. Cette expression permet de retrouver une température de transformation de l'ordre de 600 K pour une taille égale à 13nm.

Les mesures couplées en pression et température permettent de montrer que la transformation monoclinique-orthorhombique est fortement déplacée vers les hautes pression pour les composés nanométriques. De plus, la pente (dP/dT) de la frontière monoclinique-quadratique est modifiée ce qui montre que les grandeurs thermodynamiques associées à cette transition sont dépendantes de la taille des cristallites. La métastabilité de la forme quadratique vis à vis de la température est confirmée par les mesures à haute pression. Par contre, cette zircon se retransforme totalement vers une forme monoclinique stable lorsque la pression est relâchée.

5 CONCLUSION

L'effet de taille des cristallites sur la stabilisation de la forme quadratique a été vérifié et discuté via la relation de Gibbs-Thomson. Les mesures couplées en pression et température ont permis de préciser les frontières entre phases. Ces observations confirment le rôle des contraintes de croissance à l'interface métal/oxyde dans la stabilisation d'une couche de quadratique proche de l'interface dans le processus d'oxydation des alliages de zirconium.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à E. Djurado pour la préparation des zircons et à B. Sitaud et son équipe pour la mise à disposition de la cellule haute pression à température variable. P. Desré est également remercié pour son apport dans l'utilisation de l'équation de Gibbs-Thomson. J. Godlewski est remercié pour avoir suscité ce travail et pour les discussions dont il nous a fait bénéficier

REFERENCES

- [1] R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- [2] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* 149, (2000) 399.
- [3] G. Bocquillon and C. Susse, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* 6 (1969) 263.
- [4] S. Block, J.A.H. Da Jornada and G.J. Piermarini, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 497.
- [5] P. Bouvier, *thèse de doctorat* Institut National Polytechnique de Grenoble (2000).
- [6] H. Arashi and M. Ishigame, *Phys. Stat. Sol.* 71 (1982) 313.
- [7] P.J. Desré, *Phil. Mag. A* 74 (1996) 103 et *NanoStructured Materials* 8 (1997) 687.