

## Etude de l'influence des modes de chauffage sur l'évolution d'une poudre de zircon

Alain Méthivier, Michèle Pijolat, Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Alain Méthivier, Michèle Pijolat, Michel Soustelle. Etude de l'influence des modes de chauffage sur l'évolution d'une poudre de zircon. AFCAT 1990 (Journées de l'Association Française d'Analyse Thermique et de Calorimétrie), May 1990, Clermont-Ferrand, France. Volumes 20-21, 1990. <emse-00610466>

**HAL Id: emse-00610466**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00610466>**

Submitted on 15 Feb 2013

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

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

## Etude de l'influence des modes de chauffage sur l'évolution d'une poudre de zircon

A. METHIVIER, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE  
C.P.P.I., Ecole Nationale Supérieure des Mines,  
158 Cours Fauriel,  
42023 Saint-Etienne Cédex, France

### I. Introduction

L'évolution thermique d'une poudre de zircon finement divisée et biphasée (monoclinique et quadratique) peut être influencée par le mode de chauffage utilisé. Par exemple, les vitesses de chauffage, les températures atteintes ainsi que la durée des paliers nous ont paru être des paramètres influençant l'évolution de la taille des cristallites et la proportion des deux phases. L'étude de la diffraction des rayons X à haute température va nous permettre de suivre l'évolution de ces deux grandeurs au cours de trois types de traitements thermiques :

- traitements isothermes à 600°C et 770°C (type I)
- une montée lente en température suivie d'une descente (15°C/mn) (type II)
- une montée rapide en température suivie d'une descente (type III).

### II. Techniques expérimentales

#### \* Préparation des échantillons :

L'échantillon A est obtenu par hydrolyse d'une solution de 70 % d'alcoolate ( $Zr(OC_3H_7)_4$ ) à 70 % dans du propanol (produit commercialisé par Alfa Ventron). Le gel est ensuite séché.

L'échantillon B est obtenu après calcination à 450°C d'un échantillon A.

#### \* Diffractométrie des rayons X :

Les spectres de diffraction sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 couplé à un ordinateur DIGITAL PDP 11/23. L'étude de l'évolution thermique du produit peut être réalisée en utilisant une chambre haute température ANTON PAAR équipée d'un élément chauffant en platine. La température est donnée par un thermocouple Pt/Pt Rhodié 10 % soudé au porte-échantillon en platine.

#### \* Dosage des phases monocliniques et quadratiques :

Le dosage est effectué en utilisant la formule d'Adam et Cox (6) :

$$\% q = 100 \times \frac{I_q(111)}{I_q(111) + I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})} \quad (1)$$

dans laquelle  $I_q(111)$  est l'intensité de la raie (111) quadratique,  $I_m(111)$  l'intensité de la raie (111) monoclinique et  $I_m(1\bar{1}\bar{1})$  l'intensité de la raie (111) monoclinique.

#### \* Evaluation de la taille moyenne des cristallites :

Le calcul de la taille moyenne des cristallites est réalisé par la méthode de l'élargissement de raies au moyen de la formule de Warren-Averbach (7) suivante :

$$d_{hkl} (\text{Å}) = \frac{\lambda (\text{Å})}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

dans laquelle  $d_{hkl}$  est la taille du cristallite dans la direction hkl,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\beta_{hkl}$  l'élargissement de la raie d'indice hkl. La valeur de  $\beta_{hkl}$  est évaluée en tenant compte de l'effet d'appareillage suivant l'équation (3) ci-dessous :

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B^2 (T^{\circ}) - b^2 (T^{\circ})} \quad (3)$$

où  $B (T^{\circ})$  est la largeur de la raie échantillon à la température  $T^{\circ}$ ,  $b (T^{\circ})$  est la largeur de la raie standard à la température  $T^{\circ}$ .

\* **Analyse thermique différentielle :**

L'appareillage utilisé est un ensemble Perkin Elmer composé : d'un module de contrôle SYSTEM 7/4, d'un module d'analyse DTA 1700, d'un enregistreur double voie.

Les expériences sont réalisées sous un balayage d'air. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

\* **Caractérisation des échantillons de départ :**

L'échantillon A est un produit amorphe.

L'échantillon B est un produit cristallisé constitué d'un mélange de cristallites quadratiques et monocliniques (30 %/70 %). La taille des cristallites monocliniques et quadratiques est d'environ 100 Å, ce qui correspond à la valeur calculée du diamètre critique à température ambiante. La surface spécifique mesurée par la méthode BET par adsorption d'azote à 77 K est de  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### III. Résultats

\* **Evolution thermique de l'échantillon A :**

L'étude par analyse thermique différentielle et par diffraction des rayons X à haute température (Figures 1 et 2) nous montre que le gel cristallise vers  $440^{\circ}\text{C}$  dans le système quadratique et reste quadratique au cours de la montée en température. Au refroidissement, l'analyse thermique différentielle met en évidence un pic exothermique vers  $750^{\circ}\text{C}$  qui correspond à la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique. Par contre, en diffraction des rayons X, nous observons une évolution de la proportion de phase quadratique sur une large plage de température.

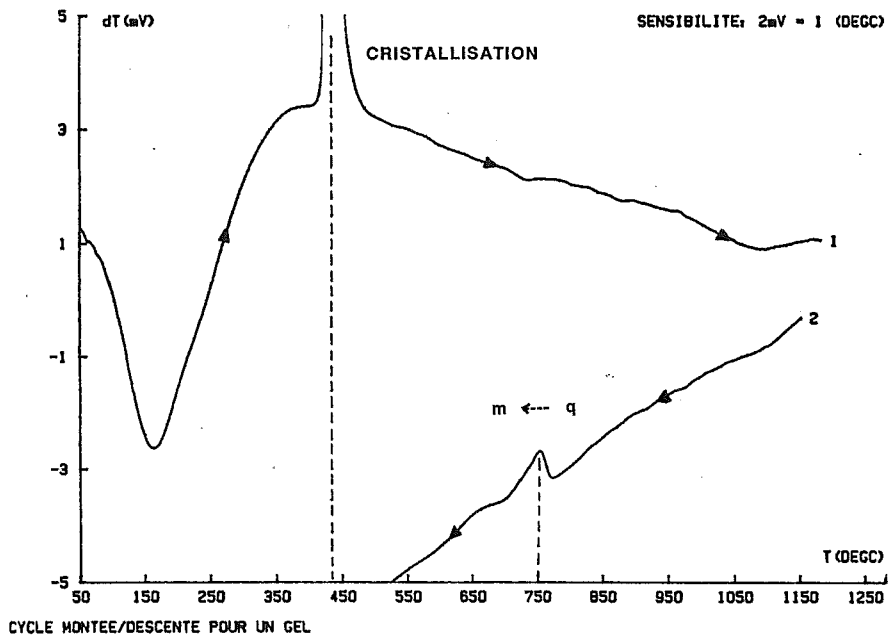


Figure 1

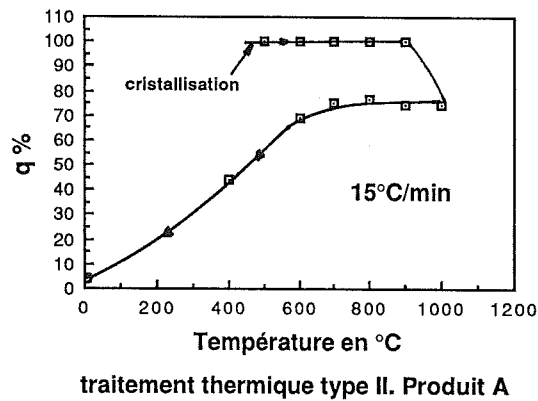


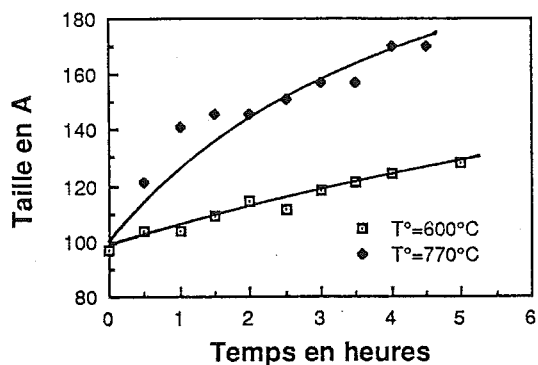
Figure 2

**\* Etude de l'influence des modes de chauffage sur l'évolution thermique du produit B :**

**- Traitement thermique, type I :**

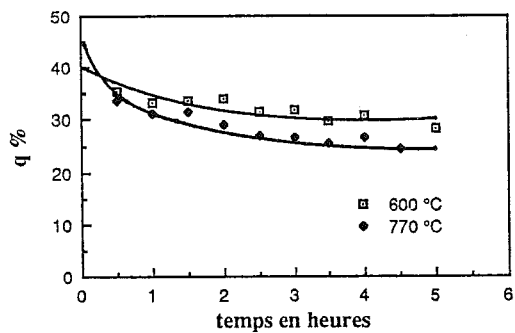
On constate pour les figures 3 et 4, que pour un traitement isotherme (à 600 ou à 770°C) on a une évolution conjointe de la taille des cristallites ainsi que de la proportion des deux phases. L'extrapolation des courbes d'évolution de la proportion de phase quadratique au temps zéro ne correspond pas à la composition de l'échantillon avant l'expérience. Cette composition est vraisemblablement de 45 % en phase quadratique.

Le refroidissement entraîne une conversion importante en phase monoclinique.



Evolution de la taille des cristallites des deux phases en fonction du temps

Figure 3

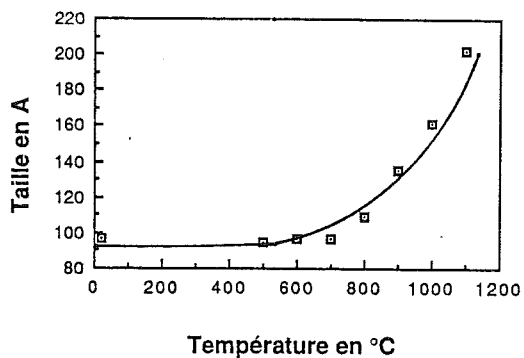


Evolution de la proportion de phase quadratique en fonction de la température pour un traitement thermique type I

Figure 4

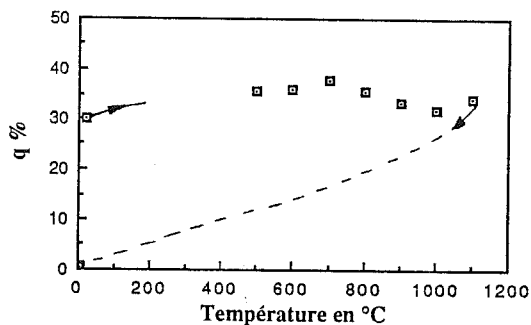
- *Traitement thermique, type II :*

La figure 5 représente l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température. On constate que l'augmentation lente de la température entraîne un fort grossissement. Au cours de ce chauffage, il n'y a pratiquement pas de transformation en phase monoclinique (Figure 6).



Evolution de la taille des cristallites des deux phases en fonction de la température

Figure 5

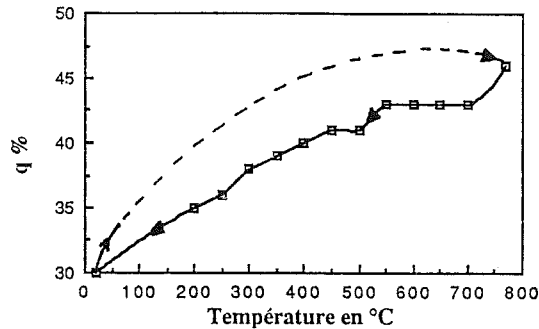


Evolution de la proportion de phase quadratique en fonction de la température pour un traitement thermique type II

Figure 6

- *Traitement thermique, type III :*

La figure 7 montre qu'un cycle rapide de montée et descente de température n'entraîne pas de croissance cristalline. On observe au cours de la montée une augmentation du taux de zircon quadratique et le phénomène inverse au refroidissement. Les points initiaux et finaux sont identiques.



Evolution de la proportion de phase quadratique en fonction de la température pour un traitement thermique type III

Figure 7

#### IV. Interprétation

##### a) *Polymorphisme et particularités de la zircon*

La zircon existe sous trois variétés cristallines : les formes monoclinique, quadratique et cubique. Par augmentation de la température, on observe successivement les phases monoclinique (m) puis quadratique (q) à partir de 1150°C puis cubique vers 2350°C. La transformation monoclinique → quadratique est renversable et s'accompagne généralement d'un hystérésis thermique.

En fait, on observe généralement la présence de la phase quadratique à température ambiante pour une poudre obtenue par cristallisation d'un gel. R.C. Garvie (1, 2) interprète ce phénomène par un effet de taille des cristallites. En effet, les conditions de stabilité de cristaux peuvent être modifiées par l'apport d'un terme énergétique de surface non négligeable dans le cas où ces cristaux sont très fins (diamètre inférieur à quelques milliers d'Angströms). En utilisant le formalisme de Filipovich et Kalimina (3), on peut écrire la condition de stabilité d'un cristallite quadratique de petite taille  $d$  au moyen de l'enthalpie libre de transformation  $\Delta G$  d'un cristallite quadratique donnée par la relation 4 :

$$\Delta G = \frac{1}{6} \pi d^3 \Delta g_v + \pi d^2 \gamma_{qm} \quad (4)$$

Où  $\Delta G$  est l'enthalpie libre de transformation d'un cristallite quadratique,  $\Delta G_v$  l'enthalpie libre volumique de transformation d'un cristallite quadratique et  $\gamma_{qm}$  la tension superficielle de l'interface quadratique/monoclinique.

La condition de stabilité d'un cristallite quadratique est  $\Delta G > 0$ , ce qui est équivalent à  $d < d_c$ .  $d_c$  étant défini comme un diamètre critique qui annule  $\Delta G$ .

Compte-tenu de l'équation (4) on peut écrire  $d_c$  sous la forme suivante :

$$d_c(T) = \frac{-6 \gamma_{qm}}{(\Delta h (1 - \frac{T}{T_0}))} \quad (5)$$

où  $\Delta h$  est l'enthalpie volumique de la transformation,  $T$  la température de transformation et  $T_0$  la température de transformation d'un cristal de grandes dimensions.

L'existence du diamètre critique est soumise à la condition  $\gamma_{qm} > 0$ . Or, Holmes (4) a montré, par la mesure de chaleurs d'immersions, que l'énergie de la surface de la phase quadratique était inférieure à celle de la phase monoclinique.

Nous avons donc tracé sur la figure 8 l'évolution de  $d_c$  en fonction de la température à l'aide des valeurs numériques extraites des références 2, 4.

$$\Delta h = 2,71 \times 10^8 \text{ J/m}^3 ; T_0 = 1448 \text{ K} ; \gamma_{qm} = 0,36 \text{ J/m}^2$$

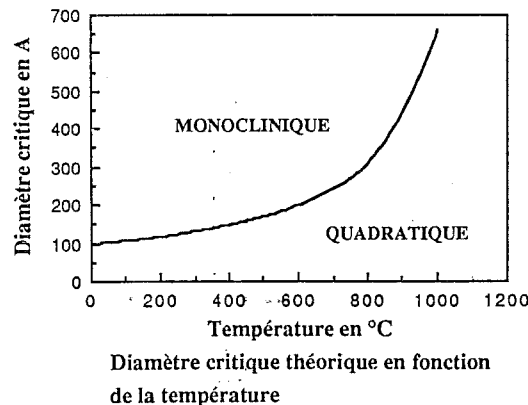


Figure 8

D'après ces résultats, des cristallites quadratiques existeront à température ambiante si leur taille n'excède pas 100 Å. En règle générale, l'effet de taille des cristallites n'est pas le seul à participer au déplacement de l'équilibre et il faut tenir compte de la présence de contraintes s'exerçant au sein de la poudre (2). Le phénomène d'hystérésis thermique de la transformation monoclinique/quadratique qui apparaît figure 9 peut d'ailleurs être relié à la présence de ces contraintes (5).

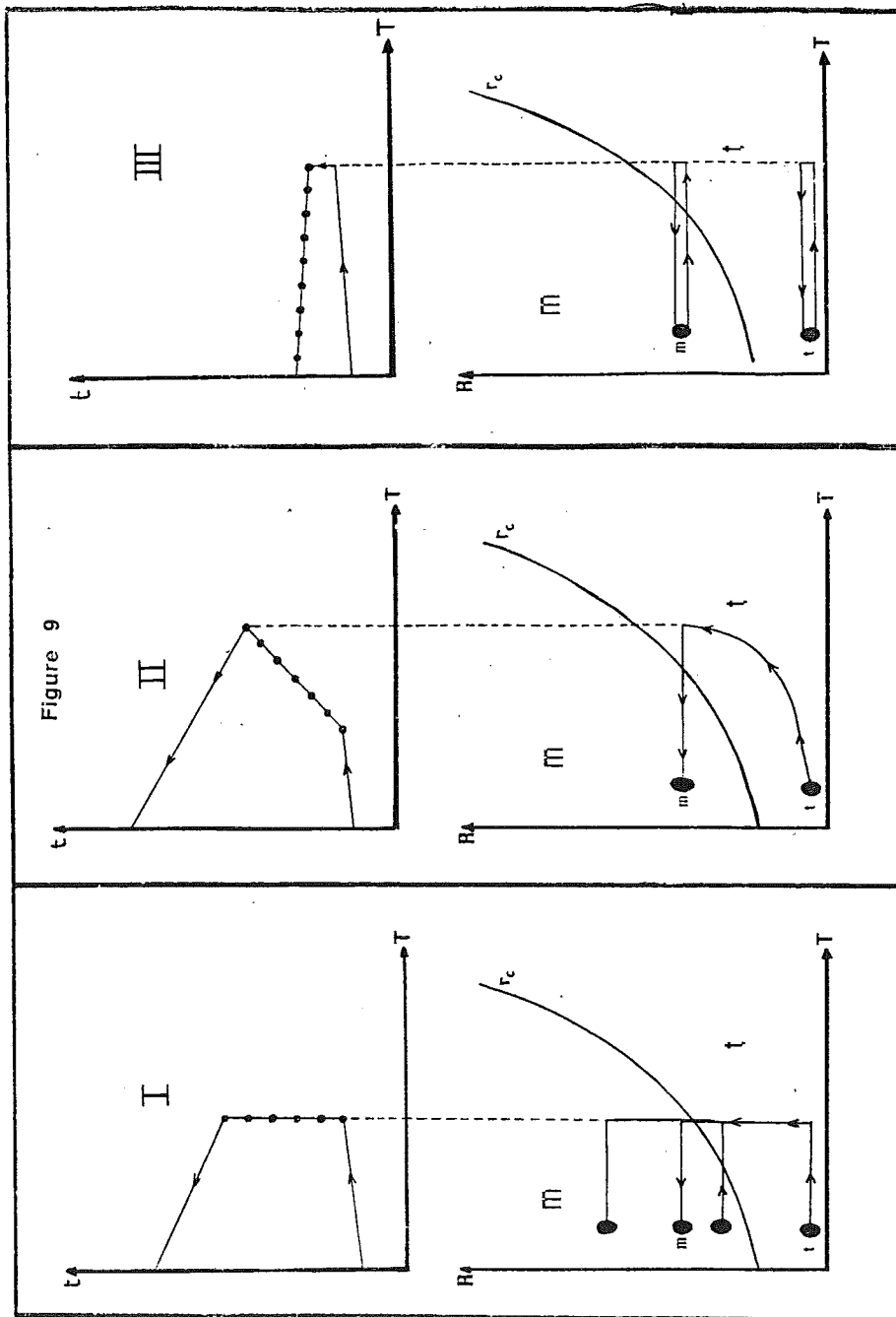
Ces phénomènes ont pour effet de créer un domaine de coexistence des phases monoclinique et quadratique autour de la valeur théorique du diamètre critique.

**b) Discussion**

En ce qui concerne l'évolution thermique de l'échantillon A, nous avons noté un léger désaccord entre l'analyse thermique différentielle et la diffraction des RX.

En fait, les conditions expérimentales des deux expériences sont différentes puisque l'analyse thermique différentielle a permis de chauffer l'échantillon à 1250°C (seulement 1000°C pour la diffraction des rayons X) et donc, de faire grossir les cristallites de manière importante. Au refroidissement, on n'observe plus d'effet de taille des cristallites et tous se transforment pour une même valeur de la température.

Pour nous permettre d'interpréter les résultats concernant l'influence des modes de chauffage sur l'évolution de l'échantillon B, nous avons décrit à la figure 10 le trajet thermodynamique suivi par les cristallites au cours de ces traitements.





\* **Dans le cas I**, le traitement isotherme entraîne une croissance cristalline. Un cristallite quadratique suit le trajet décrit et se transforme en cristallite monoclinique lorsque sa trajectoire croise la courbe d'équilibre (au cours du traitement isotherme ou au cours du refroidissement). Un cristallite monoclinique va se transformer au cours du chauffage puis se retransformer au cours du traitement en grossissant. Ceci se traduit au niveau de la poudre par : une augmentation de la proportion de q lorsque l'on passe de 20 à 600 ou 770°C, une diminution de la proportion de q au cours du traitement isotherme et une diminution de la proportion de q au cours du refroidissement.

\* **Dans le cas II**, les deux phénomènes : grossissement des cristallites et transformation de phase sont liées mais la montée en température et la croissance cristalline s'effectuent conjointement. La trajectoire d'un cristallite q ne coupe la courbe d'équilibre qu'au refroidissement. Ceci se traduit au niveau de la poudre par une disparition totale des cristallites quadratiques au refroidissement.

\* **Dans le cas III**, la rapidité d'un cycle empêche toute croissance cristalline. Bien qu'il y ait conversion (monoclinique → quadratique) puis (quadratique → monoclinique) au cours du cycle, l'état du système reste inchangé après retour à la température ambiante.

## V. Conclusion

Nous avons montré que le mode de chauffage (pour des températures inférieures à 1100°C) avait une influence sur le comportement d'une poudre de zircon.

Dans tous les cas, la transformation d'un cristallite peut intervenir en changeant sa température ou bien son diamètre.

Nous avons donc pu observer que qualitativement, le système présente un effet de taille des cristallites et que le mode de chauffage pouvait conditionner l'évolution du matériau.

Cependant, on remarque quelques incompatibilités : la taille moyenne des cristallites monocliniques reste dans tous les cas inférieure à la valeur calculée du diamètre critique ce qui est en contradiction avec les critères thermodynamiques.

De plus, une augmentation rapide de la température et donc du diamètre critique n'a permis de transformer qu'une partie de la phase monoclinique alors que le modèle prévoit la transformation de l'intégralité si les tailles ne sont pas trop dispersées.

La présence de contraintes peut constituer une explication à ce comportement et nous sommes amenés à considérer que leur influence est du même ordre de grandeur que l'effet de taille.

## Références

- (1) R.C. Garvie, Journal of physical chemistry, 69, 4 (1965), 1238
- (2) R.C. Garvie, Journal of physical chemistry, 82, 2 (1978), 218
- (3) V.Filipovitch, A. Kalimina, Struct. Glass, 5 (1965), 34
- (4) H.F. Holmes, E.L. Fuller, Jr and R.B. Gammage, Journal of physical chemistry, 76, 10 (1972), 1497
- (5) R.C. Garvie, M.F. 6055, Journal of Material Science, 21 (1986), 1253
- (6) J. Adam, B. Cox, J. Nucl. Energy, Part A, 11 (1959), 31
- (7) B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys., 21 (1950) 21.