La diffraction des rayons X : un outil pour l'étude des réactions solides-gaz (avantages et développements)

Ch. Valot, D. Ciosmak, M. Mesnier, E. Sciora, M. Lallemand, J. Heizmann, A. Vadon, C. Lamelle

► To cite this version:

Ch. Valot, D. Ciosmak, M. Mesnier, E. Sciora, M. Lallemand, et al.. La diffraction des rayons X : un outil pour l'étude des réactions solides-gaz (avantages et développements). Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-279-C4-295. 10.1051/jp4:1996427 . jpa-00254310

HAL Id: jpa-00254310

<https://hal.science/jpa-00254310>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

La diffraction des rayons X : un outil pour l'étude des réactions solides-gaz (avantages et développements)

Ch. Valot, D. Ciosmak, M.T. Mesnier, E. Sciora, M. Lallemand, J.J. Heizmann*, A. Vadon* et C. Laruelle*

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, URA 23 du CNRS, BP. 138, 21004 Dijon cedex, France

** Laboratoire de Métallurgie Physique et Chimique, Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique, Ile du Saulcy, 57045 Metz cedex, France*

Résumé : L'oxydation du zirconium à 850°C sous oxygène (ou air) est un processus pour lequel les analyses aux rayons X présentent un grand intérêt (analyses de phases, textures, contraintes) : en effet, dans cette réaction, des interactions entre processus chimiques (diffusion des espèces, croissance d'une couche d'oxyde) et physiques (microstructuration de la couche d'oxyde "texture", contraintes mécaniques dans le composite métal-oxyde) sont observées. Le produit résultant de l'oxydation contient deux phases, ZrO_2 monoclinique majoritaire et ZrO_2 quadratique. Les analyses DRX ont établi les résultats suivant :

1) **analyse de phases :** la DRX en incidence variable révèle la présence d'un gradient de phase au sein de la couche d'oxyde.

2) **goniométrie de texture :** l'inhomogénéité de la texture de ZrO_2 monoclinique apparaît grâce aux analyses effectuées en incidence variable (fig. 1).

3) **goniométrie de contraintes :** de nombreuses relaxations des contraintes de compression régnant dans le matériau, interviennent régulièrement au cours de l'oxydation. Elles ont été corrélées à des accidents morphologiques et cinétiques visualisés par d'autres techniques

L'ensemble de ces résultats permet de proposer un mécanisme d'évolution structurale dans la couche d'oxyde au cours de la réaction. Il démontre également l'intérêt de la DRX dans le cadre des recherches en cinétique hétérogène.

Abstract : Zirconium oxidation mechanism can be studied by X-ray diffraction methods : in fact, the interactions between chemical (oxide growth, phases proportion) and physical process (oxide scale texture, mechanical stresses) are observed. The oxide formed is composed of two allotropic structures, monoclinic ZrO_2 (highest proportion) and tetragonal ZrO_2 (trace). XRD studies show :

1) **phases analyses :** phases gradient are revealed by XRD variable incidence.

2) **textures :** Spatial evolution of monoclinic zirconia texture through the oxide scale is shown, and quantified.

3) **mechanical stresses :** several relaxations of the oxide compressive stresses occur at different times of the oxidation. They are correlated to kinetics breakaway, revealed by other methods.

A structural mechanism of the oxide formation is then proposed, which prove the XRD interest in the heterogeneous kinetics researches.

1. INTRODUCTION

La diffraction des Rayon X (DRX) est un outil privilégié d'étude des matériaux polycristallins (poudres, métaux, céramiques, etc...). Il en est ainsi de celles des métaux (ou alliages) ainsi que leurs produits de corrosion. La DRX permet alors :

- l'analyse des phases présentes dans le matériau initial, ainsi que celle du produit de réaction.
- l'étude microscopique de l'orientation cristalline dans ces matériaux (texture)
- la quantification des contraintes imposées à la réaction ou imposées par celle-ci.

L'évolution importante des outils diffractométriques (anode tournante, compteur courbe), ainsi que celle des cellules de réaction (chambres hautes températures), permettent d'appréhender tous ces aspects dans les conditions thermodynamiques de la réaction (*in-situ*).

Il apparaît ainsi que, dans des conditions particulières d'utilisation, la DRX permet d'expliquer la dynamique du système complexe que constitue le développement de l'oxyde sur le métal.

L'oxydation du zirconium à 850°C sous oxygène (ou air) a été choisi comme exemple : dans cette réaction, des interactions entre processus chimiques ([1], [2]) (diffusion des espèces, croissance d'une couche d'oxyde) et physiques ([3],[4]) (microstructuration de la couche d'oxyde "*texture*", contraintes mécaniques dans le composite métal-oxyde) sont observées. En raison de son utilisation dans l'industrie nucléaire, de nombreux travaux ont cherché à expliciter le mécanisme d'oxydation du zirconium.

Les caractéristiques cinétiques et morphologiques de la réaction sont en accord avec un processus de diffusion anionique.

Le produit de réaction est composé d'un mélange de deux variétés allotropiques de la zircone, ZrO_2 monoclinique et ZrO_2 quadratique. La stabilité relative de ces deux phases est modifiée par des facteurs mécaniques et microstructuraux : en effet le diagramme pression température montre que la zircone quadratique est stabilisée par de fortes contraintes de compression et des hautes températures (Fig. 1.a).

De plus une faible taille de cristallites stabilise la zircone quadratique à différentes températures (Fig. 1.b).

fig. 1.a

fig. 1.b

Figure. 1 : Stabilité mécanique et microstructurale de ZrO_2

L'importance de ces deux derniers paramètres dans le processus de l'oxydation impose des techniques d'investigation non-destructives. Ceci a donc motivé l'utilisation approfondie des techniques de diffractions qui permettent d'atteindre les évolutions des caractéristiques structurales, microstructurales et mécaniques de la réaction.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Matériaux et gaz

Le zirconium polycristallin a été fourni par la société CEZUS, sous forme de plaques d'épaisseur 1 mm, laminées et recuites 2 h à 600°C. L'enregistrement de diffractogrammes de

rayons X sur des plaques polies mécaniquement ou chimiquement montre que le zirconium est de structure hexagonale en accord avec la fiche JCPDS n° 5-665 correspondant à ce métal (Fig. 2) :

Figure. 2: Diffractogramme de Zr brut

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse de précision à lame diamant en plaquettes carrées de dimension moyenne (10x10x1) mm. Ces échantillons sont ensuite polis mécaniquement jusqu'au grain 800 puis polis chimiquement dans un bain fluoro-nitrique (HF 15%, HNO₃ 85% en volume).

Les réactions ont été réalisées sous air sec ou sous oxygène commercialisé par la Société Alpagaz sous la référence N45 (pureté 99.99%).

2.2 Principes des méthodes expérimentales

2.2.1 Goniométrie de contraintes

Le montage a été mis au point au laboratoire [5] pour déterminer les contraintes mécaniques régnant dans un matériau, en cours de réaction. L'appareillage utilisé, est un goniomètre θ/θ à "échantillon fixe" et axe horizontal, associé à une chambre haute température :

Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à localisation linéaire "LPS 50" commercialisé par la société INEL. Il permet de localiser les photons X sur une plage angulaire d'environ 12° (2 θ).

Les rayonnements K α filtrés de différentes anticathodes peuvent être utilisés.

L'appareillage "in-situ" décrit ci-dessus permet la détermination des contraintes par diffraction des RX.

2.2.2 Goniométrie de texture

Les mesures de texture ont été réalisées au *Laboratoire de Métallurgie Chimique et Structurale* de l'Université de Metz. Les orientations préférentielles des cristallites dans les

solides cristallisés sont mises en évidence à partir des figures de pôles enregistrées à l'aide du goniomètre de texture.

L'utilisation d'un compteur à localisation courbe "CPS 120" permet, en utilisant la méthode de SCHULZ [6], l'enregistrement simultané de plusieurs figures de pôles [7]. L'échantillon est positionné sur une tête goniométrique animée de 3 mouvements de rotation (ϕ , ψ , ω) permettant de couvrir toutes les directions de l'espace.

2.2.3 Montage goniométrique avec compteur courbe : incidence variable

Cet appareillage est destiné à l'analyse de phases après refroidissement des échantillons. C'est un goniomètre à axe horizontal

Le porte échantillon est muni d'un mouvement de rotation (ω) et d'un mouvement de translation (z), permettant le bon positionnement de l'échantillon et le réglage de l'angle d'incidence.

La radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre (monochromateur à lame de quartz) constitue le faisceau incident. Un compteur à localisation courbe "CPS 120", commercialisé par la société INEL, enregistre le rayonnement diffracté sur un domaine angulaire de 120° .

L'exploitation des résultats est réalisée grâce au logiciel "diffrac-at" commercialisé par la société SIEMENS.

3. RESULTATS

En ce qui concerne les analyses de textures et les analyses de phases, les études sont toutes réalisées après refroidissement des échantillons. Deux catégories d'analyses sont effectuées :

- à incidence du rayonnement X fixe et pour plusieurs échantillons oxydés à des taux de conversion α variant de 0.009 à 0.16
- à incidence variable du rayonnement X sur l'échantillon oxydé jusqu'à $\alpha = 0.04$

Le "taux de conversion" noté α , sera défini comme le rapport de la prise de masse de l'échantillon au cours de la réaction, à la prise de masse théorique correspondant à une réaction totale :

$$(1) \quad \alpha = \frac{\Delta m}{\Delta M}$$

Δm = prise de masse au cours de la réaction
 ΔM = prise de masse correspondant à une réaction totale

3.1 Analyses de contraintes

Afin de tenir compte de la température, lors des analyses in-situ, les paramètres physiques suivant de $ZrO_2(m)$ et Zr ont été retenus (Tab. 1).

Tab. 1 : Constantes mécaniques de Zr et ZrO₂(m)

Matériau	Domaine de température	Module d'Young (MPa)	coefficient de Poisson ν	remarques
Zr	295-1133	$E = -67.3(T-273) + 9.966 \cdot 10^4$	0.33	ν indépendant de T
ZrO ₂ (m)	293-1123	$E = -83.33T + 19.24 \cdot 10^4$	0.31	Valeurs extrapolées pour $T > 773$ K

3.1.1 contraintes résiduelles de la couche d'oxyde

Les contraintes résiduelles sont déterminées dans les conditions suivantes, sur des échantillons oxydés à 850°C sous oxygène pur, puis refroidis avec l'inertie du four (Tab. 2).

Tab. 2: Conditions de diffraction pour ZrO₂(m)

tension/intensité (générateur)	23/11
diamètre du puits	2 mm
plans diffractants	($\bar{4}01$)m
angle de Bragg ($^{\circ}2\theta$)	120
$\frac{1}{2}S_2$ isotrope	$7.8 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$
temps d'acquisition	100 secs/ ψ
angles ψ	-40 à +40°, pas de 3°
oscillation en ϕ	(+/- 3°)
correction(s)	Lorentz Polarisation Absorption (LPA)

Les contraintes résiduelles régnant dans l'oxyde (Fig. 3), sont toujours compressives quel que soit le taux de conversion α . Cependant, l'intensité de ces contraintes est très importante au début de la réaction ($\alpha < 0.04$) puis leurs valeurs se stabilisent au voisinage de -300 MPa ($0.04 < \alpha < 0.16$).

Figure. 3 : Evolution temporelle des contraintes résiduelles dans $\text{ZrO}_2(\text{m})$

3.1.2 Contraintes in-situ

L'intensité des contraintes mécaniques dans un matériau peut être notablement modifiée lors d'un changement de température, par l'intervention de contraintes thermiques [8]. La détermination des contraintes in-situ permet de s'affranchir de ce facteur, aussi bien que de mettre en évidence son éventuelle existence. La goniométrie de contraintes in-situ a été réalisée à deux températures (850° et 800°C) sous air. Seules les contraintes régnant dans la couche d'oxyde ont été déterminées avec les conditions de diffraction suivantes (Tab. 3).

Tab. 3 : Conditions de diffraction in-situ pour $\text{ZrO}_2(\text{m})$

tension/intensité (générateur)	23/11
diamètre du puits	2 mm
plans diffractants	$(\bar{4}01)_\text{m}$
angle de Bragg ($^{\circ}2\theta$)	119
$\frac{1}{2}S_2$ isotrope	$13.3 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} (850^{\circ}\text{C})$
temps d'acquisition	60 secs/ ψ
angles ψ	-35° à $+35^{\circ}$, pas de 3°
oscillation en ϕ	$(+/- 3^{\circ})$
correction(s)	Lorentz Polarisation Absorption (LPA)

La réaction est effectuée sous une pression d'air de 20 hPa. La courbe représentant l'évolution des contraintes est très accidentée : elle présente une succession de relaxations des contraintes de compression en fonction du temps, donc de l'avancement de la réaction (Fig. 4). Cependant, au cours de l'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente alors que la profondeur maximum analysée par DRX ne change pas (5.5 μm pour le pic $(\bar{4}01)_\text{m}$).

L'évolution des contraintes in-situ est donc relative à des fractions de couche d'oxyde de plus en plus faibles et situées au voisinage de la surface externe.

Figure 4 : Contraintes in-situ dans $\text{ZrO}_2(\text{m})$: 850°C, 20 hPa air

Quel que soit le type d'étude envisagée, in-situ ou après refroidissement, on voit que :

- L'oxyde est toujours soumis à des contraintes de compression.
- L'état de contrainte de la couche d'oxyde diminue globalement avec la durée d'oxydation.
- Les études in-situ mettent en évidence des relaxations de ces contraintes de compression à différentes températures.

3.2 Textures dans la couche d'oxyde

3.2.1 Incidence fixe, α variable

Les analyses sont réalisées sur plusieurs échantillons, oxydés à divers taux de conversion α et refroidis. Elles concernent essentiellement la zircone monoclinique. Les figures de pôles, FDP ($\bar{1}11$)_m, (110)_m, (111)_m et (002)_m de la zircone monoclinique ont été analysées.

La détermination qualitative des orientations préférentielles des deux oxydes dans la couche constitue une première étape de l'analyse.

L'analyse quantitative selon la méthode vectorielle mise au point par A. VADON [9] est entreprise dans une seconde étape.

Quelque soit la durée d'oxydation considérée, l'examen des figures de pôles ($\bar{1}11$)_m (Fig. 5), montre que les plans ($\bar{1}01$)_m, ($\bar{2}01$)_m et ($\bar{4}01$)_m sont disposés parallèlement à la surface de l'échantillon. Ces orientations ne s'accompagnent pas de leur libre rotation autour de la normale à l'échantillon. Il ne s'agit donc pas de textures de fibres complètes.

Mais l'étude comparée des figures de pôles en fonction de l'avancement, montre qu'il y a une légère rotation de ces plans lorsque α croît. Celle des plans ($\bar{4}01$) et ($\bar{1}01$) est la plus sensible à la variation de α .

Notons que la zone d'observation, proche de la surface externe de la couche d'oxyde, s'éloigne de l'interface métal-oxyde lorsque α croît.

(Fig. 5.a) $\alpha = 0.009$

(Fig. 5.b) $\alpha = 0.016$

(Fig. 5.c) : $\alpha = 0.04$

(Fig. 5.d) $\alpha = 0.16$

Figure 5 : FDP $(\bar{1}11)_m$ de la zircone monoclinique en fonction de α : a) 0.009, b) 0.016, c) 0.04, d) 0.16

Les études texturales confirment donc l'anisotropie cristalline de la zircone monoclinique, révélée par les analyses de phases in-situ et après réaction. Les orientations préférentielles suivantes sont déterminées (Tab. 4).

Tab. 4 : Résumé des orientations préférentielles pour les plans $(\bar{4}01)$ et $(\bar{1}01)$

(hkl)	$\langle uvw \rangle / DL$ $\alpha=0.016$	$\langle uvw \rangle / DL$ $\alpha=0.04$	$\langle uvw \rangle / DL$ $\alpha=0.08$	$\langle uvw \rangle / DL$ $\alpha=0.16$
$(\bar{4}01)$	$\langle \bar{1}96 \rangle > \langle \bar{1}35 \rangle$ $\langle 196 \rangle > \langle 135 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle > \langle \bar{2}37 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle$	$\langle \bar{1}96 \rangle \geq \langle \bar{1}35 \rangle$ $\langle 196 \rangle > \langle 135 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle > \langle \bar{2}37 \rangle$	$\langle \bar{1}96 \rangle \approx \langle \bar{1}35 \rangle$ $\langle 196 \rangle \approx \langle 135 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle \geq \langle \bar{2}37 \rangle$ $\langle \bar{1}33 \rangle \geq \langle \bar{2}37 \rangle$	$\langle \bar{1}96 \rangle \approx \langle \bar{1}35 \rangle$ $\langle 196 \rangle \approx \langle 135 \rangle$ $\langle \bar{2}105 \rangle \approx \langle \bar{1}33 \rangle$ $\langle \bar{2}105 \rangle > \langle \bar{1}33 \rangle$
$(\bar{1}01)$	$\langle \bar{5}25 \rangle$ $\langle 525 \rangle$	$\langle \bar{5}25 \rangle$ $\langle 525 \rangle$	voisin de $\langle \bar{2}5125 \rangle$ voisin de $\langle 25\bar{1}25 \rangle$	$\langle \bar{2}12 \rangle$ $\langle 2\bar{1}2 \rangle$

La dynamique temporelle de cette anisotropie cristalline est donc mise en évidence qualitativement et quantitativement (méthode vectorielle), sous la forme d'une rotation de certains plans cristallins parallèlement à la surface de l'échantillon.

Comme dans le cas de l'analyse de phases, ces résultats doivent cependant tenir compte des spécificités de la DRX : l'information texturale sera de plus en plus superficielle avec l'épaississement de la couche d'oxyde au cours de la réaction

3.2.2 Incidence variable, α fixe

Les figures de pôles $(\bar{1}11)_m$ et $(111)_m$ relatives à la phase monoclinique permettent de déterminer les orientations préférentielles définies précédemment, et ce quel que soit l'angle d'incidence considéré (Fig.) : les trois plans $(\bar{4}01)_m$, $(\bar{2}01)_m$ et $(\bar{1}01)_m$ sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon oxydé.

Cependant, la texture de la zircone varie avec l'angle d'incidence, c'est à dire avec le lieu d'observation dans la couche : lorsque ω diminue, les taches correspondant aux orientations préférentielles sont de plus en plus individualisées, surtout pour l'incidence la plus faible. Les orientations $(\bar{1}01)_m$ et $(\bar{2}01)_m$ sont semblables pour les trois incidences considérées. Par contre, l'orientation des plans $(\bar{4}01)_m$ est très différente, selon le lieu d'observation considéré : la libre rotation de ce type de plan, autour de la normale à l'échantillon diminue fortement avec l'incidence du rayonnement. Ce phénomène est particulièrement visible sur les figures $(111)_m$ (Fig. 6).

Fig. 6.a: FDP $(\bar{1}11)_m$ et $(111)_m$ en incidence de Bragg : $\omega = 0^\circ$

Fig. 6.b : FDP $(\bar{1}11)_m$ et $(111)_m$ en incidence moyenne : $\omega = -9^\circ$

Fig. 6.c : FDP $(\bar{1}11)_m$ et $(111)_m$ en incidence faible : $\omega = -14^\circ$

Les orientations $(hkl)\langle uvw \rangle$ sont les suivantes (Tab. 5) :

Tab. 5: Evolutions de la texture dans la couche d'oxyde : $\alpha \approx 0.04$

plan (hkl)	incidence ω (°)	direction $\langle uvw \rangle // DL$
$\langle \bar{1}01 \rangle_m$	0	$\langle \bar{5}2\bar{5} \rangle ; \langle 525 \rangle \geq \langle 25\bar{1}25 \rangle$
$\langle \bar{1}01 \rangle_m$	-12	$\langle \bar{5}2\bar{5} \rangle > \langle 25\bar{1}25 \rangle ; \langle 25\bar{1}25 \rangle \approx \langle 525 \rangle$
$\langle \bar{4}01 \rangle_m$	0	$\langle \bar{1}96 \rangle \geq \langle \bar{1}3\bar{5} \rangle ; \langle 196 \rangle > \langle 135 \rangle$ $\langle \bar{1}3\bar{3} \rangle ; \langle 1\bar{3}3 \rangle \geq \langle 2\bar{3}7 \rangle$
$\langle \bar{4}01 \rangle_m$	-12	$\langle \bar{1}96 \rangle \approx \langle \bar{1}3\bar{5} \rangle ; \langle 196 \rangle \approx \langle 135 \rangle$ $\langle 1\bar{3}3 \rangle \approx \langle 2\bar{1}0\bar{5} \rangle ; \langle \bar{1}3\bar{3} \rangle \approx \langle 2\bar{1}0\bar{5} \rangle$

L'anisotropie cristalline de la couche d'oxyde n'est donc pas homogène dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette inhomogénéité se traduit par une rotation des plans (hkl) parallèlement à la surface de l'échantillon.

3.3 Vers une quantification des phases

Pour une couche d'oxyde peu épaisse ($e_{ox} \approx 2 \mu m$), les rayons X pénètrent jusque dans le métal. Le diffractogramme permet dans ce cas d'identifier toutes les phases de l'oxyde et du substrat :

- la comparaison du diffractogramme expérimental et de la fiche JCPDS correspondant à la zirconite monoclinique met en évidence des écarts entre les rapports d'intensités des différentes raies de diffraction. La raie $(111)_m$ du diffractogramme expérimental est en effet très sous estimée par rapport aux intensités théoriques supposant un échantillon isotrope. Ceci confirme l'anisotropie cristalline de la zirconite évoquée précédemment.

La quantification des phases composant la zirconite (généralement $ZrO_2(m)$ et $ZrO_2(q)$) peut être envisagée en utilisant les formules de GARVIE et NICHOLSON [10] (2), ou d'EVANS et coll. [11] (3). Ces deux expressions ont été établies à partir de poudres de zirconite, considérées à juste titre comme isotrope.

$$(2) \quad \%ZrO_2(q) = \frac{I(111)_q}{I(111)_q + I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m}$$

$I(hkl)$: intensité intégrée des différents plans diffractants

$$(3) \quad \%ZrO_2(q) = \frac{I(111)_q}{I(111)_q + I(111)_m}$$

Toutefois, nos études texturales ont montré que les deux phases de zirconite étaient anisotropes. Ceci entraîne une modification des intensités diffractées par rapport à une poudre homogène.

Afin de prendre en compte les orientations cristallines dans le dosage des phases formées, et plus particulièrement celle de la zirconite quadratique, nous avons mis au point une méthode de "correction de texture".

De plus, les analyses en incidence variables doivent tenir compte de la modification du "volume diffractant" en fonction de l'incidence du rayonnement.

3.3.1 Principe des corrections

3.3.1.1. Correction de texture : Le premier problème consiste à relier les informations obtenues en analyse de phases (compteur courbe) et la texture de ces phases (FDP). La géométrie du montage "compteur courbe" permet de relier ces deux résultats : chaque plan diffractant doit respecter la condition de Bragg, définie par l'orientation relative entre le faisceau incident et le plan (hkl) considéré. Ceci impose une relation entre l'angle d'incidence du rayonnement et l'orientation du plan (hkl), ψ dans le matériau (Fig. 7) :

(4)

$$\psi = \theta_{hkl} - \theta_i$$

Figure 7 : Relation entre l'angle d'incidence du rayonnement et l'orientation ψ du plan (hkl) : $\theta_{hkl} = 30^\circ$

(Fig. 8a) : FDP $(\bar{1}11)_m$

(Fig. 8b) : Profil de texture $N_{(\bar{1}11)_m}(\psi, 90)$

Figure 8 : Détermination du profil de texture relatif au plan $(\bar{1}11)_m$, à $\phi = 90^\circ$

La figure de pôle normalisée décrit le nombre de plans $N(hkl)$ en fonction de leur orientation ψ pour un azimut ϕ (Fig. 8a):

(5)

$$N(hkl) = f(\psi, \phi)$$

Les diffractogrammes de l'analyse de phases sont enregistrés selon une seule direction ϕ . L'anisotropie cristalline de la phase analysée, est alors quantifiée par une coupe de la FDP selon cette direction ϕ (Fig. 8b). Par convention, $\phi=0$ correspond à une direction parallèle à la direction de laminage.

Les intensités diffractées par une famille de plans (hkl) sont alors corrigées par le facteur défini précédemment, qui sera noté par la suite $N_{hkl}(\psi, \phi)$.

3.3.1.2 Correction du volume diffractant : L'intensité moyenne diffractée par un échantillon homogène, d'épaisseur h , s'exprime selon l'expression suivante :

$$(6) \quad \langle I(\theta_{hkl}, \theta_i, \mu) \rangle = I_0 \int_0^h e^{-\mu z \left(\frac{\sin(\theta_i) + \sin(2\theta_{hkl} - \theta_i)}{\sin(\theta_i) \sin(2\theta_{hkl} - \theta_i)} \right)} dz$$

θ_{hkl} : angle de Bragg relatif à la phase analysée

θ_i : angle d'incidence

μ : coefficient d'absorption massique du matériau

I_0 : intensité diffractée par un plan situé à la surface de l'échantillon

En incidence variable, la surface irradiée de l'échantillon dépend de θ_i . L'intensité diffractée moyenne peut alors s'écrire :

$$(7) \quad \langle I(\theta_{hkl}, \theta_i, \mu) \rangle = i_0 Vd$$

Vd : volume diffractant

avec :

$$(8) \quad Vd = \frac{S_0}{\sin(\theta_i)} \int_0^h e^{-\mu z \left(\frac{\sin(\theta_i) + \sin(2\theta_{hkl} - \theta_i)}{\sin(\theta_i) \sin(2\theta_{hkl} - \theta_i)} \right)} dz$$

Le volume diffractant dépend de l'incidence du rayonnement et de l'épaisseur du matériau analysée : les intensités diffractées en fonction de l'incidence devront donc être corrigées, afin de se rapporter à un même volume diffractant.

3.3.2 Dosage de la zirconne quadratique

3.3.2.1. Incidence fixe, α variable : Les facteurs de corrections de texture sont déterminés à partir des conditions de diffraction en analyse de phases (Tab. 6) et des profils de texture obtenus à différents avancements :

Tab. 6 : Relations angulaires, analyse de phases profils de texture

Plan diffractant	angle de Bragg (°2 θ)	angle d'incidence (° θ)	azimut ϕ (°)	ψ (profil de texture) (°)
($\bar{1}11$)m	28.4	8	90	6.2
(111)q	30.4	8	90	7.2
(111)m	31.7	8	90	7.85

Dans le domaine de taux de conversion considéré, les facteurs de texture relatifs au différents plans, nécessaires au dosage des phases sont les suivants (Tab. 7).

Tab. 7 : Facteurs de texture pour le calcul des intensités corrigées

Plan cristallin (hkl)	facteur de texture $N_{(hkl)}(\psi, \phi)$
$(\bar{1}11)_m$	1.32 ± 0.01
$(111)_q$	1.15 ± 0.16
$(111)_m$	0.16 ± 0.05

Ces corrections sont appliquées pour nos études (Fig. 9) et les deux modèles.

Figure 9 : Fractions volumiques en $ZrO_2(q)$ corrigées du facteur de texture

L'oxyde formé lors de l'oxydation du zirconium, contient initialement une proportion non négligeable de zircone quadratique. Elle diminue très rapidement avec la durée d'oxydation pour les couches superficielles d'oxyde. Les analyses de phases in-situ ont montré par ailleurs que le refroidissement de l'échantillon (de 850°C à l'ambiante) diminuait notablement la quantité de zircone quadratique présente dans la couche. Le dosage après refroidissement sous-estime donc certainement la proportion de zircone quadratique présente à la température de l'oxydation.

3.3.2.2. Incidence variable, α fixe : Dans les deux échantillons analysés, les épaisseurs des couches d'oxyde sont les suivantes : 5 μm (pour $\alpha=0.01$) et 10 μm (pour $\alpha=0.04$) après oxydation à 850°C sous oxygène.

Dans le premier cas (*couche d'oxyde fine*), l'ensemble de la couche sera analysée par DRX, alors que dans le deuxième cas (*couche d'oxyde épaisse*), seule la partie superficielle diffractera.

La figure suivante (Fig. 10) représente, après correction du volume diffractant, V_d , et du facteur de texture, $N(hkl)$, les évolutions de la fraction volumique de zircon quadratique en fonction de l'angle d'incidence, calculée à l'aide des deux modèles :

Figure 10 : Fractions corrigées de V_d et $N(hkl)$, selon Garvie et Nicholson et EVANS

Les proportions recalculées sont nettement différentes, selon le modèle envisagé, surtout au voisinage de l'interface métal-oxyde : la quantification selon GN, qui utilise trois pics de diffraction donne des valeurs très supérieures aux pourcentages issus de la formule d'EVANS. Cependant, les deux méthodes mettent en évidence la présence d'un gradient de phases à l'intérieur de la couche d'oxyde, sous la forme d'une décroissance plus ou moins rapide (selon le modèle envisagé) de la quantité de zircon quadratique avec l'éloignement de l'interface métal-oxyde.

Figure 11 : Fractions corrigées de V_d et $N(hkl)$ selon Garvie Nicholson et EVANS

La démarche précédente est appliquée à la recherche du gradient de phases dans un échantillon oxydé jusqu'au taux de conversion de 0.04 (épaisseur d'oxyde $e_{ox} \approx 10 \mu m$). Les fractions volumiques corrigées (Fig. 11) sont beaucoup plus faibles que pour l'échantillon faiblement oxydé.

Quel que soit le taux de conversion envisagé, les mesures de diffraction en incidence variable, montrent qu'un gradient de phases existe au sein de la couche d'oxyde. Toutefois, il apparaît beaucoup moins intense lorsqu'elle s'épaissit. Dans ce dernier cas, le gradient ne concerne que la partie superficielle de la couche d'oxyde.

Les deux modèles envisagés pour quantifier les gradients de phases divergent notablement au niveau de l'interface métal-oxyde. Il est difficile de trancher quant à la fiabilité de l'une des deux méthodes. On peut cependant retenir que le modèle d'EVANS est purement empirique alors que celui de GARVIE et NICHOLSON propose une explication quant au choix des trois raies utilisées.

4. Conclusions

Résumons tout d'abord très schématiquement les différentes propriétés analysées et les résultats, en fonction du temps et en fonction de l'espace (Tab. 8).

Tab. 8: Résumé des différentes études et des résultats obtenus [12]

propriétés étudiés	dynamique temporelle	dynamique spatiale	Résultats
<i>Distribution et localisation des phases</i>	- Analyse quantitative après refroidissement.	Analyse quantitative des <i>gradients de phases</i> dans la couche d'oxyde après refroidissement	<i>Décroissance temporelle</i> de la quantité de $ZrO_2(q)$ formées au cours de l'oxydation. <i>Décroissance spatiale</i> de cette proportion, de l'interface métal-oxyde, vers la surface de l'oxyde
<i>Textures</i>	Analyse <i>qualitative</i> et <i>quantitative</i> de la texture des couches d'oxyde	Mise en évidence d'un <i>gradient spatial de texture</i> de la zircone monoclinique	Rotation progressive de la texture au cours de l'oxydation (<i>dynamique temporelle</i>) Rotation de cette texture au sein de la couche d'oxyde lorsque l'on s'éloigne de l'interface métal-oxyde (<i>dynamique spatiale</i>)
Contraintes	Détermination des contraintes in-situ (850°C et 800°C, air) et résiduelles dans la couche d'oxyde		Après refroidissement : évolution temporelle des contraintes, sous forme d'une décroissance rapide des contraintes de compression avec la durée d'oxydation. In-situ : évolution très accidentée et diminution globale des contraintes de compression avec la durée d'oxydation donc la croissance de la couche d'oxyde.

Les analyses temporelles de phases et textures donnent l'évolution de propriétés moyennes sur toute la couche d'oxyde, en fonction de son épaisseur.

Les analyses spatiales donnent l'évolution de propriétés en fonction de leurs localisation dans la couche d'oxyde.

Les deux types de résultats sont corrélables, mais l'analyse spatiale est plus apte à donner l'image de la dynamique du système.

L'ensemble de nos résultats permet ainsi de proposer un mécanisme décrivant la dynamique réactionnelle de l'oxydation du zirconium :

✓ Dès les premiers instants de la réaction, un fort taux de contraintes compressives apparaît dans la couche d'oxyde, en raison du mécanisme d'oxydation. La phase quadratique stabilisée par ces contraintes est alors majoritaire. L'orientation des cristallites d'oxyde est stabilisée par l'état mécanique du système. La cinétique est d'allure parabolique en accord avec un processus d'oxydation gouverné par la diffusion.

✓ Lorsque la couche d'oxyde atteint une épaisseur critique (8 μm) caractérisée par les constantes physico-chimiques des deux matériaux, il y a rupture de cette couche dans les zones de contraintes maximales. Ces ruptures permettent une relaxation des contraintes de compression dans l'oxyde et favorisent, d'une part, la transformation quadratique-monoclinique, d'autre part une désorientation de la texture. De plus, au niveau des ruptures de la couche d'oxyde, il y a oxydation sélective. La cinétique n'est plus parabolique.

- Cet ensemble de processus se répète périodiquement au cours de la réaction. Les conséquences sont observées ultérieurement avec une amplitude diminuant lorsque l'on s'éloigne de l'interface métal-oxyde.

Références :

- [1]: Valot Ch., Ciosmak D., Lallemand M., Heizmann J.J., Laruelle C., Journées Franco-Polonaises, Le Creusot, 4-5 sept 93
- [2]: Valot Ch., Ciosmak D., Bernard F., Sciora E., Lallemand M., Heizmann J.J., Laruelle C., revue de métallurgie CIT/Sciences et génie des matériaux, **9** (1993) 1156
- [3]: Godlewski J., Thèse Doctorat, UTC Compiègne (1990)
- [4]: Halley-Demoulin I., Valot Ch., Ciosmak D., Lallemand M., Heizmann J.J., Laruelle C., Mat. Sci. For, **157-162** (1994) 521-528
- [5]: Bernard F., Sciora E., Gerard N., Bul. Cerc. d'Etude des Matériaux, **7** (1993) p 1-1, 1-10
- [6]: Schulz L.G., J. Appl. Phys., **20** (1949) 1030-1033
- [7]: Heizmann J.J., Laruelle C., J. Appl. Cryst, **19** (1986) 467-472
- [8]: Huntz A. M., Mat. Sci. and Technology, **4** (1988) 1079-1088
- [9]: Vadon A, Thèse d'état, Metz (1984)
- [10]: Garvie R.C., Nicholson P.S., J. am. Ceram. Soc., **55-6** (1972) 303
- [11]: Evans P.A., Stevens R., Binner J.G.P., Br. Ceram. Trans. J., **83** (1984) 39-43
- [12]: Valot Ch, Thèse de doctorat, Dijon (1995)