BOCQ-G 69-1081

Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 1969, t. **6**, pp. 263-266

LABORATOIRE DES HAUTES PRESSIONS DU C. N. R. S.
1, Place Aristide-Briand — F 92 - Meudon-Bellevue

DIAGRAMME DE PHASE DE LA ZIRCONE SOUS PRESSION (*)

Phase Diagram of Zirconia under Pressure

Par

G. BOCQUILLON, C. SUSSE

Les transformations de phase de la zircone dont l'importance pratique est considérable ont fait l'objet de multiples travaux. En particulier depuis quelques années, on s'est intéressé à l'influence de la pression sur ces transformations.

En 1963, Vahldiek et coll. (1) parviennent à tremper la zircone quadratique à partir de 1 200-1 700° C et sous une pression de 15 à 20 kb. En même temps, Berezhnoi (2) par un calcul théorique obtient pour la pente de la frontière monoclinique → quadratique, $\frac{dT}{dP} = -35{,}8°$ K/kb. Whitney (3) de son côté calcule cette pente, trouve $\frac{dT}{dP} = -30{,}2°$ K/kb et confirme cette valeur par des mesures de résistance électrique jusqu'à 15 kb (4).

Récemment, Kulcinski (5) par rayons X sous pression détermine à température ordinaire un point de transition de la zircone à 37 kb. Enfin, Bendeliani et coll. (6) proposent des diagrammes de phase pour ZrO_2 et HfO_2 jusqu'à 110 kb (fig. 1). Ceux-ci sont déterminés par la méthode de trempe sous pression et mettent en évidence dans les deux oxydes une phase orthorhombique inconnue à pression ordinaire.

Peu de temps après, un travail mené parallèlement par Bocquillon et coll. (7) met aussi en évidence la phase orthorhombique de l'oxyde d'hafnium, mais avec un domaine de stabilité nettement plus étendu vers les basses pressions. Cette modification apportée au diagramme de phase de HfO_2 a conduit les auteurs à entre-

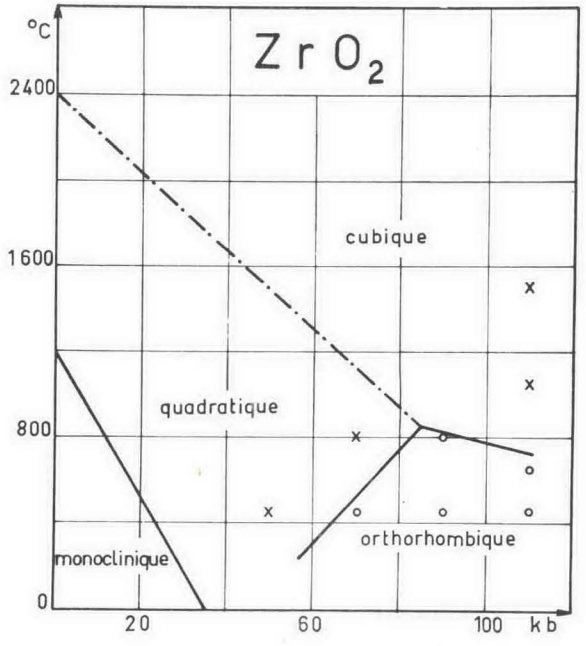


FIG. 1. — *Diagramme de phase d'après* Bendeliani.

(*) Comme pour l'oxyde d'hafnium ce travail a été exécuté sous contrat D. R. M. E.

MASSON et Cie, 120, Bd St-Germain, PARIS (6e)

FEB 3 1971

prendre également l'étude des transformations de la zircone sous haute pression.

L'oxyde d'hafnium et la zircone sont en effet les dioxydes de métaux qui appartiennent au même groupe dans la classification périodique et dont les analogies du point de vue chimique sont très grandes. A pression ordinaire, ces deux oxydes ont la même structure et présentent à haute température la même transformation monoclinique → quadratique. On peut donc prévoir que, comme pour les éléments d'un même groupe, leurs diagrammes de phase sous pression sont analogues.

Méthode expérimentale

Les essais sont faits dans un appareil haute pression à milieu compresseur solide du type belt. La pression est obtenue à partir d'un étalonnage préalable de l'appareil à 20º C à l'aide des transformations de phase du bismuth (25,4 kb) et du baryum (59 kb) repérées électriquement. La précision sur la pression est d'environ $\pm$ 2 kb à 60 kb.

L'investigation du diagramme de phase est faite par une méthode de trempe sous pression. La zircone est placée avec de l'eau dans des capsules de platine étanches (fig. 2). L'eau est utilisée comme minéralisateur pour accélérer les transformations. On vérifie par des essais à sec qu'elle n'intervient pas dans la composition des produits obtenus.

La température est mesurée par des thermocouples chromel-alumel jusqu'à 800º C et Pt/Pt 10 p. 100 Rh au-dessus de 800º C. Pour ce dernier couple, on tient compte de l'effet non négligeable de la pression sur la f. e. m. La correction est de l'ordre de 20º C à 1 200º C et 20 kb (8). La précision sur la température est estimée à $\pm$ 2 p. 100.

La zircone que nous avons utilisée est un produit spectrographiquement pur en provenance des Établissements Johnson Matthey. L'analyse du fournisseur indique comme impuretés : Hf 0,01 p. 100 et des traces de Si, Fe, Mg. L'oxyde se présente sous forme d'une poudre blanche qui est compactée avant son introduction dans la cellule haute pression.

L'absence de contamination et de perte d'oxygène de l'échantillon au cours du traitement se manifeste par la couleur parfaitement blanche du produit récupéré. On a observé qu'après les essais à sec la zircone est très dure et difficile à broyer tandis qu'après des essais en présence d'eau, elle reste à l'état pulvérulent.

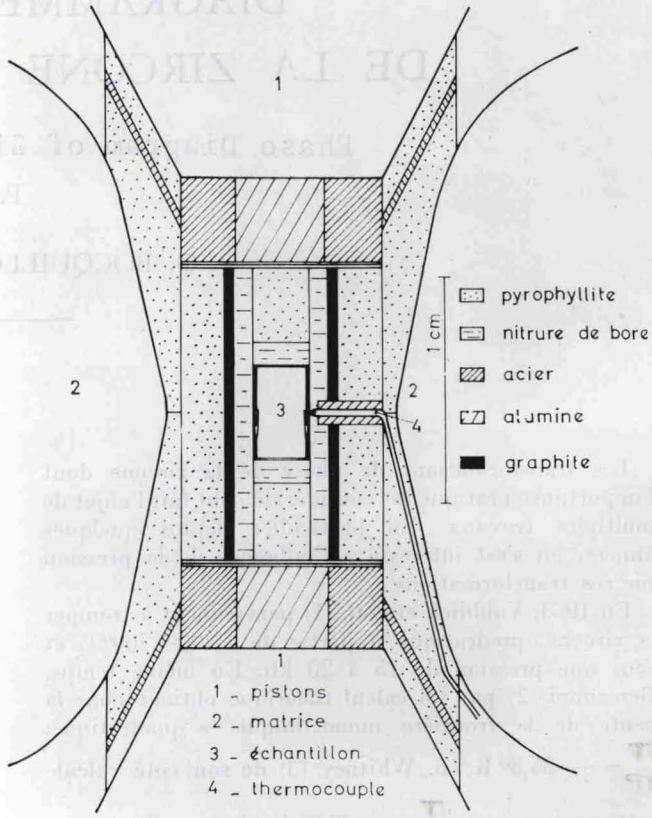


FIG. 2. — *Cellule haute pression.*

La recherche des nouvelles phases dans les échantillons traités est faite par diffractométrie sur poudre.

Résultats

Les résultats des essais de trempe sont représentés figure 3. On remarque que tous les essais effectués dans la zone correspondant à la phase quadratique fournissent exclusivement la forme monoclinique et ceci même dans la région où la stabilité de la forme quadratique est fermement établie par ailleurs, c'est-à-dire jusqu'à 15-20 kb.

Les traitements effectués à des pressions de 35 à 60 kb et à des températures de l'ordre de 500º C font apparaître sur les diagrammes une raie correspondant à une distance réticulaire $d = 2{,}96$ Å. Bien que ces traitements soient faits en présence d'eau et qu'ils durent de 1 heure 1/2 à 2 heures, les taux de transformation obtenus sont faibles et seule la raie la plus intense de la forme haute pression est visible. Cette raie peut être soit la raie 111 de la forme quadratique

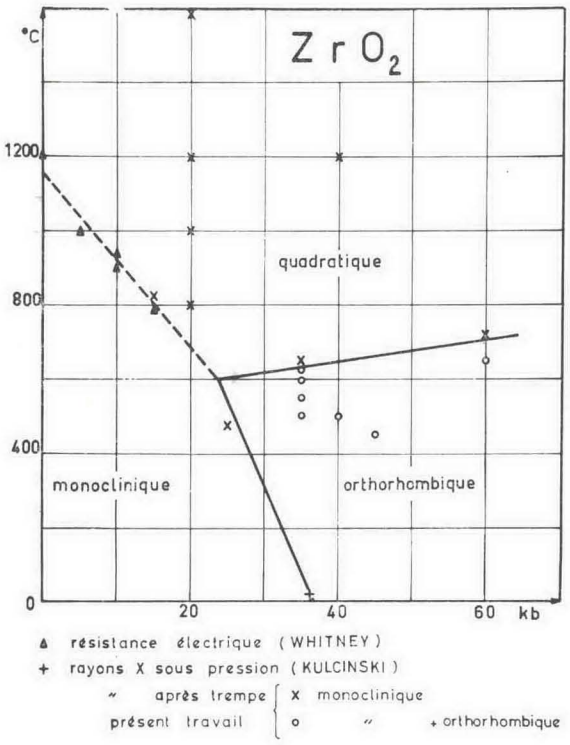


FIG. 3. — *Diagramme de phase de* ZrO_2, *présent travail.*

($d = 2{,}95$ Å) soit la raie 111 de la phase orthorhombique de Bendeliani et coll. ($d = 2{,}97$ Å). Notre méthode ne permettant pas de tremper la phase quadratique, on peut en conclure que la nouvelle raie appartient à la forme orthorhombique.

Le diagramme de phase proposé présente contrairement à celui de Bendeliani et coll. (fig. 1) un point triple entre les phases monoclinique, quadratique et orthorhombique situé approximativement à 600° C et 23 kb. La frontière orthorhombique → quadratique a une pente d'environ + 3° C/kb.

Discussion

a) **Frontière monoclinique-quadratique.** — Nous avons vu que notre méthode, dans laquelle la pression est appliquée à l'échantillon avant le chauffage ne permet pas de tremper la phase quadratique. Ce résultat est conforme à celui de Vahldiek qui dit n'avoir pu conserver cette forme que lorsque la pression est appliquée à un échantillon se trouvant déjà à une température supérieure à la température de transformation (9). La frontière monoclinique → quadratique de la figure 3 a donc été déterminée d'après les travaux de Whitney (4).

b) **Forme orthorhombique.** — La différence entre notre diagramme de phase et celui de Bendeliani et coll. en ce qui concerne la zone de stabilité de la forme orthorhombique est probablement due, comme dans le cas de l'oxyde d'hafnium (7) à une durée de traitement insuffisante chez ces auteurs et peut être à une moins grande sensibilité de leur analyse aux rayons X qui est effectuée sur film et non sur enregistrement. Il est possible également que l'appareil haute pression de Bendeliani sur lequel nous n'avons pas d'information ne permette de conserver l'eau au contact de l'échantillon qu'à partir d'une certaine pression au-dessous de laquelle le taux de transformation serait alors trop faible pour être décelé.

L'existence d'une forme orthorhombique de la zircone stable au-dessus d'environ 30 kb oblige à reconsidérer l'interprétation d'un résultat obtenu par Kulcinski (5) (*). Cet auteur a récemment déterminé par rayons X *in situ* à 20° C un point de transformation de la zircone monoclinique situé à 37 kb. Il semble cependant que la transformation, comme dans nos propres essais ne se manifeste que par l'apparition d'une seule raie, identifiée par Kulcinski à la raie 111 de la phase quadratique. Comme il a été dit plus haut, cette raie est susceptible de deux interprétations et, d'après nos résultats, appartient en fait à la forme orthorhombique.

Par ailleurs, l'existence d'un point triple à 23 kb permet de comprendre pourquoi Whitney, dans ses mesures de résistivité électrique a brusquement cessé d'observer la discontinuité correspondant à la transition monoclinique → quadratique entre 15 et 20 kb. L'écart de pression entre 20 kb et la pression au point triple de notre diagramme, c'est-à-dire 23 kb, peut en effet provenir des appareils utilisés.

Nous voyons que l'analogie existant à pression ordinaire entre l'oxyde d'hafnium et la zircone se confirme sous pression. Ces deux oxydes ont un diagramme de phase présentant un point triple entre des phases monoclinique, quadratique et orthorhombique. Les frontières entre les phases orthorhombique, quadratique ont une faible pente positive, celles entre les phases monoclinique, orthorhombique ont une forte pente négative. Il serait intéressant de pouvoir obtenir des quantités assez importantes des formes orthorhombiques de l'oxyde d'hafnium et de la zircone afin d'étudier leurs propriétés physiques et de déterminer leur structure.

(*) Il semble que KULCINSKI n'ait pas eu connaissance des travaux de Bendeliani et coll. lors de la rédaction de son article.

BIBLIOGRAPHIE

(1) VAHLDIEK (F. W.), ROBINSON (L. B.) et LYNCH (C. T.). — *Sciences*, 1963, **142**, 3595, 1059.

(2) BEREZHNOI (A. S.). — *Dopovidi Akad. Nauk Ukr. SSSR*, 1962, **1**, 65.

(3) WHITNEY (E. D.). — *J. of Amer. Ceram. Soc.*, 1962, **45**, nº 4, 612.

(4) WHITNEY (E. D.). — *J. of Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, nº 1, 91.

(5) KULCINSKI (G. L.). — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, nº 10, 582.

(6) BENDELIANI (N. A.), POPOVA (S. V.) et VERESHCHAGIN (L. F.). — *Geokhimiya*, 1967, **6**, 677 ; *Geochem. Intern.*, 1967, **4**, nº 3, 557.

(7) BOCQUILLON (G.), SUSSE (C.) et VODAR (B.). — *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1968, **5**, 247.

(8) HANNEMAN (R. E.), STRONG (H. M.) et BUNDY (F. P.). — « Symposium oh the accurate characterization of high pressure environment » Gaithersburg Maryland (octobre 1968).

(9) VAHLDIEK (F. W.). — Communication privée à KULCINSKI (G. L.).

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. — LAVAL