



NAno-Composites par la recherche des équilibres.

Marc Lomello-Tafin

► To cite this version:

Marc Lomello-Tafin. NAno-Composites par la recherche des équilibres.. Matériaux. Université de Savoie, 2010. tel-00655804

HAL Id: tel-00655804

<https://theses.hal.science/tel-00655804>

Submitted on 2 Jan 2012

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.

Document de synthèse des travaux de recherche

présenté à

L'Université de Savoie

par

Marc Lomello-Tafin

Maître de Conférences

en vue de l'obtention d'une

Habilitation à Diriger des Recherches

intitulée

NAno-Composites par la Recherche des Equilibres

Soutenue à Annecy-le-Vieux, le 3 décembre 2010 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :	Bernard Legendre	<i>Professeur à l'Université de Paris-Sud</i>
	Jacques Rogez	<i>Directeur de Recherche au CNRS IM2NP Marseille</i>
	Jean-Claude Viala	<i>Directeur de Recherche au CNRS LMI Lyon</i>
Examineurs :	Philippe Galez	<i>Professeur à l'Université de Savoie</i>
	Roman Gladyshevskii	<i>Professeur à l'Université Ivan Franko de Lviv Ukraine</i>
	Jean-Luc Rousset	<i>Directeur de Recherche au CNRS IRCELYON</i>

décembre 2010

SOMMAIRE

Avant-propos	1
Dossier administratif	8
1. Curriculum vitae	8
▪ Etat Civil.....	8
▪ Formation.....	8
▪ Parcours professionnel.....	8
▪ Programmes de recherche (2002-2010).....	8
▪ Encadrements.....	9
▪ Publications.....	9
2. Liste des travaux de recherche	9
▪ Publications dans des revues avec comité de lecture.....	9
▪ Publications dans des revues internationales et nationales avec comité de lecture consécutives à des conférences.....	10
▪ Brevets.....	11
▪ Communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture.....	11
▪ Communications dans des congrès nationaux avec comité de lecture.....	13
3. Encadrement de jeunes chercheurs	15
▪ Master recherche et post-doc.....	15
▪ Thèse de doctorat.....	16
4. Rayonnement scientifique et responsabilités collectives	16
▪ Participation à des jurys de thèse de doctorat.....	16
▪ Comités de lecture.....	17
▪ Responsabilités collectives.....	17
▪ Responsabilités dans des programmes de recherche.....	17
▪ Diffusion de la culture scientifique.....	18
▪ Relations académiques et industrielles.....	18
▪ Outils mis en place et appareillages construits.....	20
5. Activités d'enseignement et tâches d'intérêt collectif	20
▪ Activités d'enseignement.....	20
▪ Projet pédagogique.....	21
▪ Tâches d'intérêt collectif.....	22
Résultats scientifiques	23
1. Détermination expérimentale des diagrammes de phases	24
Introduction.....	24
1.1. Une méthodologie appropriée à l'étude des systèmes Zr-Au et Hf-Au	24
1.1.1. Les analyses thermiques, la métallographie.....	26
1.1.2. Les analyses structurales par diffraction des rayons-X.....	28
1.2. Etudes thermodynamiques et structurales des systèmes Zr-Au, Hf-Au et Ce-Pt	29
1.2.1. Les systèmes Zr-Au et Hf-Au.....	30
1.2.2. Le système Ce-Pt.....	30
Articles correspondants.....	33
1.3. Etude cristallographique de la phase ZrAu par diffraction des neutrons	34
1.3.1. La complémentarité des analyses cristallographique et thermique.....	35
1.3.2. Les modèles de structures déduits de l'analyse du profil de diffraction neutronique.....	37
Article correspondant.....	40
1.4. Les mesures calorimétriques	41
1.4.1. La calorimétrie de chute.....	41
1.4.2. Les mesures d'enthalpie de formation dans le système Zr-Au.....	42

1.4.3. La mesure de la capacité thermique du composé ZrAu.....	43
Articles correspondants.....	46
Conclusion.....	47
2. Elaboration de nano-composites à base de métaux nobles pour la catalyse et l'instrumentation.....	49
Introduction.....	49
2.1. La préparation de catalyseurs à base d'or supporté sur un oxyde.....	49
2.2. L'apport de la connaissance des diagrammes de phases pour la synthèse de nano-composites.....	51
2.2.1. Intérêt technologique apporté par la transformation des alliages métalliques Zr-Au...	51
1) Une nouvelle méthode d'élaboration de composites nanométriques Au/ZrO ₂	51
2) Mécanisme de nanostructuration oxydante du composé ZrAu.....	54
Article correspondant.....	55
2.2.2. Etude thermodynamique des précurseurs à base d'or et de terres rares.....	56
1) Etude du système binaire Ce-Au.....	56
2) Etude du système ternaire Zr-Ce-Au.....	58
Article correspondant.....	59
2.3. Activité catalytique des nano-composites à base d'or en conversion de CO.....	60
2.3.1. Propriétés du système Au/ZrO ₂	60
2.3.2. Propriétés du système Au/ZrO ₂ /CeO ₂	61
Article correspondant.....	62
2.4. Synthèse de nanostructures originales.....	63
2.4.1. Contexte scientifique.....	63
2.4.2. Préparation de catalyseurs d'or pur auto-supporté.....	64
Conclusion.....	65
Valorisation des travaux de recherche.....	67
▪ Caractères innovant et différentiateur.....	68
▪ Les facteurs clés de la réussite de cette valorisation.....	69
Projets de recherche.....	70
▪ Etude de systèmes ternaires métalliques pour la synthèse de catalyseurs fortement chargés ou auto-supportés.....	70
▪ Préparation d'oxydes nanométriques modèles.....	71
▪ Synthèse de nano-composites en couches minces pour la réalisation de capteurs de CO.....	72
Annexes.....	74

AVANT-PROPOS

Toutes les réflexions qui mènent aux notions fondamentales de la Thermodynamique (deuxième principe, premier principe, réversibilité, irréversibilité) se retrouvent dans l'œuvre de Sadi Carnot qui publia en 1824 un ouvrage portant sur les machines à vapeur – déjà largement utilisées après un siècle de perfectionnement – : « Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines propres à développer cette Puissance »¹. La thermodynamique est née en effet de préoccupations relatives à ces machines, de l'intérêt de convertir efficacement la chaleur en énergie mécanique. Puis, de la recherche des relations entre les phénomènes mécaniques et thermiques et de l'évolution de la calorimétrie, la thermodynamique a développé, avec le temps, une description des transformations entre les états de la matière.

Une nouvelle branche de la thermodynamique, la thermodynamique chimique, qui concerne aussi bien la réaction chimique que l'équilibre dans la matière, est l'œuvre de Josiah Willard Gibbs qui publia ses travaux de 1875 à 1878 sous le titre « *Equilibrium of Heterogeneous Substances* »². Gibbs proposa l'existence d'une fonction potentielle fondamentale permettant de décrire l'état d'équilibre thermodynamique d'un système physico-chimique. De cette nouvelle théorie découle « la règle des phases », dont la démonstration repose sur la constance des potentiels chimiques des constituants du système à travers toutes les phases coexistantes. Si la thermodynamique d'équilibre ne concerne que la description d'états d'équilibre, de processus réversibles et infiniment lents, dont les diagrammes de phases ne sont que la traduction graphique de cette égalité, elle n'en constitue pas moins un outil puissant et largement employé. Le Châtelier disait « *qu'avec la règle des phases, Gibbs avait rendu à la chimie un service équivalent à la loi de conservation des masses de Lavoisier* »³.

Depuis lors, déterminations expérimentales des équilibres entre phases et des grandeurs thermodynamiques, traitement par calcul numérique, constitutions de base de données, ont contribué à l'établissement des diagrammes de phases, connaissance indispensable à la mise au point et à l'optimisation d'un procédé d'élaboration et/ou de transformation. En métallurgie, par exemple, les diagrammes de phases déterminent les conditions thermodynamiques et techniques qui permettent de maîtriser les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un alliage. Mais la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres reste délicate. Pour des systèmes binaires, l'établissement des équilibres entre phases est le plus souvent réalisable, mais peut représenter un travail considérable pour des systèmes d'ordre supérieur.

Si les méthodes modernes de résolution de problèmes de thermodynamique impliquent fortement le calcul numérique, soulignons l'importance de « l'expérimentation » qui reste à la base de l'établissement des diagrammes de phases. La résolution des équations d'égalité des

¹ : Sadi Carnot, « Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu, et sur les Machines propres à développer cette Puissance » (1824), Bachelier, Paris

² : Josiah Willard Gibbs, « Equilibrium of Heterogeneous Substances », The transactions of the Connecticut Academy III (Oct.1875-Mai 1876), 108-248 et (Mai 1877-Juil. 1878) 343-524

³ : « Historique à grandes enjambées de la thermodynamique d'équilibre », Pr Jean Hertz, J. Phys. IV France 122 (2004) 3-20, DOI: 10.1051/jp4:2004122001

potentiels chimiques entre les phases coexistantes (potentiellement) a en effet été permise grâce aux progrès de l'informatique, mais à condition de disposer d'une quantité suffisante de données expérimentales fiables. L'équilibre thermodynamique, qu'il soit stable ou métastable, se définit lorsque l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) totale du système considéré passe par un extremum, pour une température T , une pression P et une composition x données. Les enthalpies libres molaires sont donc des fonctions de T , P , x , et dépendent du modèle de phase choisi, lequel se détermine suivant la structure cristalline du composé. La fiabilité des calculs concernant la fonction analytique $G=f(T,P,x)$ dépend alors de la qualité des données thermodynamiques et structurales, qui constitueront les bases de données. La procédure standard établie pour obtenir une base de données cohérente est appelée la méthode CALPHAD⁴. Elle se décline en plusieurs étapes. La première consiste à rassembler et évaluer de manière critique toutes les informations expérimentales disponibles dans la littérature : équilibres de phases et diagrammes de phases, structures cristallines des différentes phases solides (solutions solides et composés stœchiométriques), mesures d'enthalpies de formation et/ou de mélange, mesures d'activités et de capacités thermiques, etc ... Une fois les données consignées, il faut définir, pour chaque phase, un modèle permettant de décrire l'énergie libre de Gibbs. La troisième étape consiste alors à déterminer, par une procédure d'optimisation, les paramètres de ces fonctions thermodynamiques, afin de reproduire au mieux les données expérimentales disponibles. La base de données générée par la méthode peut être améliorée en itérant les différentes étapes. Cependant, la mesure de quelques points expérimentaux sera nécessaire pour ajuster les valeurs des paramètres du modèle employé. On retiendra que l'efficacité des logiciels de calculs dépendra du nombre de données expérimentales prises en compte. L'optimisation ne peut en effet être menée qu'à condition de posséder une information suffisante en données expérimentales.

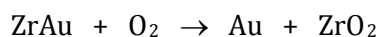
C'est à la mesure de données thermodynamiques et structurales que j'ai consacré la majorité de mes activités de recherche, avec l'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases comme fil conducteur. Ces études nécessitent le plus souvent de développer une méthodologie spécifique à chaque système, pour obtenir des données fiables. Elles requièrent également un travail d'équipe, entre thermodynamiciens et cristallographes, afin d'apporter des informations indispensables à la description des phases présentes dans le système. Les quelques exemples d'études thermodynamiques et structurales, que j'ai choisis de présenter dans ce rapport, illustrent parfaitement quelle a été notre démarche, résultats d'une collaboration étroite, entre, Jean-Michel Moreau, Philippe Galez, coté cristallographes, Jean-Louis Jorda, Jean-Claude Gachon, Caroline Antion et moi-même, coté thermodynamiciens.

C'est en 1993 qu'ont débuté mes activités de recherche, sous la direction du professeur Pierre Feschotte, directeur du Laboratoire de Métallurgie Chimique de l'Institut de Chimie Minérale et Analytique (ICMA) de l'Université de Lausanne (UniL). Le groupe du professeur Feschotte avait pour vocation l'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases de métaux de transition. Les études consistaient à déterminer les structures cristallines des composés intermétalliques présents dans les systèmes, à établir leur domaine de stabilité et leur

⁴ : CALculation of PHase Diagrams, un bref historique de la méthode CALPHAD, dont Larry Kaufman et Himo Ansara ont été les promoteurs il y a près de 40 ans, est proposé par P.J. Spencer dans la revue *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 32 (2008) 1–8.

type de formation. L'état lacunaire des connaissances thermodynamiques et cristallographiques de certains systèmes constituait la motivation première. C'est dans ce cadre d'études, principalement, académiques que j'entrepris de préparer une thèse de doctorat intitulée « Etudes thermodynamique et structurale des alliages Zr-Au et Hf-Au ». Au-delà de l'apport fondamental que constituait l'étude de ces systèmes, une motivation supplémentaire résidait dans l'intérêt que suscitaient les alliages Zr-Au et Hf-Au dans le domaine de la catalyse ; on notait en effet l'utilisation de l'alliage Zr_3Au amorphe par Shibata⁵ en 1985 pour la fabrication du catalyseur Au/ZrO_2 ; les systèmes Au/ZrO_2 (Knell⁶ en 1992) et Au/TiO_2 (Lin⁷ en 1993) étaient largement étudiés pour réaliser la conversion du monoxyde de carbone (CO) en gaz carbonique (CO_2). Les diagrammes de phases des systèmes Zr-Au et Hf-Au ont été établis, grâce au développement d'une méthodologie d'étude spécifique, constituant un progrès important dans l'étude thermodynamique de ces systèmes. Au-delà de l'aspect technique et particulièrement formateur de ce travail de thèse, j'ai établi des collaborations pour parfaire la caractérisation de ces systèmes, dont l'apport scientifique et humain a largement contribué à la production de résultats nouveaux et fiables. Par exemple, les enthalpies de formation des alliages Zr-Au ont été mesurées au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy 1. Dans ce laboratoire, de rayonnement international, le groupe du professeur Jean-Claude Gachon possédait l'équipement permettant de réaliser ces mesures à haute température ($T > 1200^\circ C$) : calorimètre haute température et boîte à gaz sous atmosphère purifiée pour la préparation des échantillons. La forte réactivité des systèmes Zr-Au et Hf-Au, vis à vis de l'oxygène, l'existence de transformations martensitiques et la forte absorption du rayonnement X par l'or, constituaient les difficultés principales de ces études. Ces propriétés singulières nous ont permis de comprendre puis de résoudre les problèmes posés, notamment par la détermination des structures cristallines. Ainsi, deux nouvelles phases, dont nous avons déterminé les structures cristallines, ont été découvertes dans le système Zr-Au. Puis une étude détaillée des mécanismes d'oxydation de ces alliages, suivie d'une analyse attentive de la morphologie des produits de la réaction, a révélé le fort potentiel industriel de ces systèmes dans le domaine de la catalyse.

Les catalyseurs à base d'or supporté par un oxyde ont en effet été largement étudiés depuis que Haruta et coll.⁸ ont découvert que l'or possède une forte activité catalytique pour l'oxydation du CO. Depuis cette découverte, l'intérêt et le nombre grandissant des études concernant l'élaboration et l'activité des catalyseurs du type $Au/oxyde$ n'ont fait que croître en raison de leur fort potentiel d'utilisation. Dans mon travail de thèse, j'ai montré que l'oxydation du composé intermétallique $ZrAu$, à l'air et à $25^\circ C$, transforme l'alliage métallique précurseur en un nano-composite Au/ZrO_2 , suivant la réaction :



Les propriétés du nano-composite, composition, morphologie des agglomérats et activité catalytique, découlent de la microstructure de l'alliage précurseur, mais également de la cinétique et du mécanisme d'oxydation de ce dernier. Ainsi, la connaissance des équilibres entre phases du système métallique Zr-Au a constitué une donnée fondamentale pour la mise au point et l'optimisation du procédé de fabrication des catalyseurs Au/ZrO_2 . Ces résultats ont conduit au dépôt d'un brevet à l'issue de ma thèse (FR 98-08343, n° de publication : 2 779 666, juin 1998).

⁵ : M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto and H. Kimura, Chem. Lett., (1985) 1605

⁶ : A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker and A. Wokann, J. of Catal. (1992) 306

⁷ : S.D. Lin, M. Bollinger and M. A. Vannice, Catalysis Letters, 17 (1993) 245

⁸ : M. Haruta and M. Daté, Applied Catalysis A : General 222 (2001) 427

Ensuite, l'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases est resté le fil conducteur de mes activités de recherche, tout en portant une attention particulière à la méthodologie, à la conception d'une instrumentation appropriée, conséquence de ma formation et de mon expérience de recherche. C'est à ce domaine d'étude de la science des matériaux, particulièrement de la thermodynamique « d'équilibre », qu'est consacrée la majeure partie de mes activités de recherche. Non loin des notions d'équilibre et de stabilité, une autre partie de mon travail a concerné l'analyse des chemins et des cinétiques de formation, appliquée à l'oxydation des alliages à base d'or, pour la synthèse de catalyseurs, et à la formation d'oxydes supraconducteurs.

En 1998, j'ai intégré l'équipe du professeur Jean-Louis Jorda au Laboratoire d'Instrumentation et des Matériaux d'Annecy (LAIMAN) de l'Université de Savoie (UDS), en tant que Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER). L'expérience acquise au cours de l'étude des précurseurs métalliques pour la préparation de nanomatériaux m'a conduit à initier en 1998 une collaboration avec le Laboratoire de Matériaux et de Microélectronique de Provence (L2MP) de l'Université de Toulon et du Var (UTV), maintenant Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP). Cette collaboration portait sur l'élaboration de composites nano-structurés, Au/ZrO₂, pour la réalisation de micro-capteurs de gaz. Parallèlement à ces études, j'ai également contribué aux travaux réalisés au LAIMAN sur les composés supraconducteurs à base de thallium. Ces études étaient motivées, en partie, par les fortes densités de courant attendues, ces composés possédant, de surcroît, les plus hautes températures critiques. C'est le composé TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9-δ} (Tl-1223) qui offrait les densités de courant critique les plus élevées, présentant une excellente propriété d'ancrage des lignes de flux. Toutefois, la proportion de phase Tl-1223 contenue dans les échantillons massifs était loin d'être suffisante pour envisager une application industrielle. Dans le but de produire des conducteurs possédant de fortes propriétés de transport, mon travail a contribué à établir les équilibres entre phases impliqués dans la formation de la phase Tl-1223 pour la synthèse d'échantillons monophasés non-substitués, dont les propriétés supraconductrices étaient similaires à celles des composés substitués (ces travaux ne sont pas décrits dans le présent rapport⁹). Par ailleurs, la coupe isoplétique Tl-1223/Tl-2223 a également été étudiée. Ma contribution à ce travail a permis d'affirmer que la phase Tl-2223 est de manière significative déficiente en Tl et riche en Cu comparé à la stœchiométrie idéale.

L'année suivante, j'ai été engagé en tant que Maître Assistant au sein du groupe du professeur René Flükiger, au Département de Physique de la Matière Condensée (DPMC) de l'Université de Genève (UniGe). Le DPMC était l'un des laboratoires pionniers dans l'étude des oxydes supraconducteurs à base de bismuth, avec celui du professeur David Larbalestier aux USA. En 1999, on s'intéressait au composé supraconducteur (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (noté Bi,Pb-2223) dont les propriétés de transport de courant pouvaient être encore améliorées, notamment en assurant une meilleure connexion entre les grains, ainsi qu'une augmentation de l'ancrage des lignes de flux. Suivant le procédé de synthèse le plus couramment utilisé, les grains de la phase Bi,Pb-2223 se forment à partir d'un liquide transitoire impliquant un processus « hors-équilibre ». Or, la maîtrise des propriétés du supraconducteur impose de trouver une voie de

⁹ : Ces travaux ont donné lieu à 5 publications

synthèse impliquant la phase liquide, ce qui permettrait de contrôler le processus de transformation et/ou de croissance des grains. Cependant, l'étude thermodynamique du composé supraconducteurs Bi,Pb-2223 présentait une difficulté majeure. La volatilité de certains oxydes, notamment celle de l'oxyde de plomb, ne permet pas de conduire des analyses thermiques jusqu'à la fusion sans modification de la stœchiométrie de ces phases, *a fortiori*, de synthétiser la phase depuis le liquide. Pour contourner cette difficulté, les études antérieures menées au DPMC consistaient à synthétiser les échantillons sous haute pression, pouvant atteindre 2 kbar, pour contrôler les pertes d'oxydes volatils. En suivant cette démarche, il était possible de synthétiser la phase Bi,Pb-2223 quasiment pure, en suivant un protocole précis, mais cela ne permettait pas de mener une étude thermodynamique du composé, par exemple de déterminer sa température de fusion (de décomposition). J'ai donc entrepris la conception et la réalisation d'un appareil d'analyse thermique différentielle (ATD) pouvant fonctionner sous pression d'oxygène (< 200 bars) jusqu'à 1200°C. Aucun analyseur thermique sous pression permettant d'explorer de telles températures n'existait en effet sur le marché en 1999. Grâce à cet instrument, nous avons mesuré la température de décomposition de la phase Bi,Pb-2223 suivant un processus réversible. Nous avons également pu déterminer la variation de la solubilité du plomb dans la phase Bi-2223, sous des pressions totales variant de 1 bar à 100 bars, sous différentes pressions partielles d'oxygène (ces travaux ne sont pas décrits dans le présent rapport¹⁰). Mon travail a ainsi contribué à ouvrir la voie des études des phases supraconductrices à base de bismuth sous haute pression. A l'issue de mon contrat, une des perspectives consistait à intégrer une cellule différentielle du commerce (cellule multicouple Setaram) au sein du four de recuit sous des pressions de l'ordre de 2 kbar (HIP), ce qui fut réalisé l'année suivante par Vincent Garnier lors de son séjour post-doctoral au DPMC ¹¹.

C'est en septembre 2000 que j'ai rejoint le LAIMAN, en tant que Maître de Conférences, au sein de l'équipe « Matériaux », dont la détermination expérimentale des diagrammes de phases représentait l'une des activités principales du laboratoire. Mes travaux de recherche portaient initialement sur l'étude de la phase Tl-1223, puis se sont concentrés à l'établissement des équilibres entre phases et à la maîtrise de l'élaboration de nano-matériaux par oxydation de précurseurs métalliques. Renforcées par une étroite collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), ces études constituent maintenant une des trois activités principales de l'équipe « Matériaux Fonctionnel » du laboratoire « Systèmes et Matériaux pour la MEcatronique » (SYMME).

Dès ma prise de fonction, le professeur Jean-Louis Jorda, m'a confié la responsabilité de deux projets de recherche visant à développer le potentiel d'application industrielle des nano-composites pour la détection et la purification de gaz. Le premier (BQR-2000 – UDS) a permis de démontrer la faisabilité de la mise en forme « couche mince » des nano-composites Au/ZrO₂, en s'appuyant sur l'expérience acquise sur les alliages massifs (ces travaux ne sont pas décrits dans le présent rapport). J'ai ensuite concentré mes efforts à la maîtrise du procédé de fabrication d'échantillons massifs, ainsi qu'à la recherche de nouvelles formulations. Cette orientation a permis de renforcer nos collaborations avec le L2MP et IRCELYON, donnant lieu à un stage de DEA (Michael ISA, 2000, UTV) et à une thèse de Doctorat (Michael ISA, Allocation MENRT, 2003,

¹⁰ : Ces travaux ont donné lieu à 4 publications

¹¹ : New apparatus for DTA at 2000 bar: Thermodynamic Studies on Au, Ag, Al and HTSC Oxides, V Garnier, E Giannini, S Hugl, B Seeber and R Flukiger, Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 395

UTV). Le deuxième projet a donné lieu à une thèse de doctorat (M. Ait Chaou, 2005, UDS) que j'ai co-dirigé avec Jean-Luc Rousset, directeur de recherche au CNRS (IRCELYON). Ce travail était soutenu par la région Rhône-Alpes, dans le cadre des programmes Avenir 2002-2005 (projet NACRE « NANO-Composites par la Recherche des Equilibres »). Ces travaux ont conduit au dépôt d'un nouveau brevet (WO/2007/080275), concernant la nano-structuration oxydante d'alliages de terres rares. Compte tenu de la pluridisciplinarité des compétences présentes au sein du LAIMAN, j'ai totalement consacré mes activités à l'étude de précurseurs métalliques et à leur nano-structuration, l'objectif visé étant l'intégration des nano-composites dans des micro-capteurs de gaz. L'aspect transversal et le caractère fédérateur de ce projet ont contribué à renforcer la cohésion entre les membres des équipes « Instrumentation » et « Matériaux » du LAIMAN, dont les thématiques étaient a priori éloignées. Cette orientation a donné lieu à une thèse de doctorat (M. Amin Janghorban¹², allocation MNRT, 2009, UDS), et a été soutenue par un programme national (ANR PNANO 2005-2008, projet CHESS « Catalyseurs Hétérogènes à Structures Spécifiques »). L'élaboration de différents systèmes binaires et ternaires (notamment Au/ZrO₂-CeO₂) a été réalisée avec succès, conjointement avec nos partenaires de l'institut IRCELYON.

En 2007, les membres du LAIMAN, ceux du Laboratoire de Mécanique (LMECA) et quelques membres du Laboratoire d'Informatique Systèmes, Traitement de l'Information et de la Connaissance (LISTIC) ont fondé le laboratoire SYMME qui regroupe 41 enseignants-chercheurs travaillant autour de deux thématiques principales, matériaux spécifiques et systèmes innovants. Les études que j'ai proposées, de l'élaboration de matériaux à haute valeur ajoutée jusqu'à leur intégration dans un dispositif, se sont parfaitement inscrites dans le projet du laboratoire, fédérant une équipe pluridisciplinaire que j'anime. Ces études m'ont conduit à engager plusieurs collaborations avec des partenaires académiques et industriels. Elles ont tout naturellement conduit mes activités à évoluer, d'une recherche amont en Science des Matériaux vers une recherche plus proche des applications. Cette orientation a contribué au renforcement de nos relations industrielles¹³ dans les domaines de la catalyse et de la mécatronique. L'énergie et le temps consacrés dans cette direction ont permis la concrétisation de nouveaux projets de recherche (ANR-P3N, projet PEPS « PELlet Photonic Sensors » 2010-2013) et de valorisation (GRAVIT-FOCUS, projet CAPCO « Réalisation d'un capteur de CO » 2009-2011).

Dans la suite de ce rapport, j'ai choisi de résumer les étapes ou les faits les plus marquants, ponctués par la présentation des publications correspondantes les plus significatives. Les renvois bibliographiques ne figureront dans le texte que dans la mesure où ils ne sont pas cités dans ces publications.

Les contributions que j'ai pu apporter aux différents domaines de recherches, ma production scientifique ainsi que mes activités d'enseignement et d'intérêt collectif sont présentées dans la première partie de ce rapport.

La deuxième partie est consacrée aux résultats scientifiques. Elle comprend quelques exemples de détermination expérimentale des diagrammes de phases et de données

¹² : Amin Janghorban, « Etudes thermodynamique et structurale du système Ce-Pt », Thèse de doctorat, UDS, décembre 2009

¹³ : IFP, NEROXIS, Thales, KLOE, Renault, CTI, Rhodia, GRAVIT, ARDI, THESAME

thermodynamiques et structurales. J'y décris l'intérêt technologique de mon travail et comment ce travail a permis d'élaborer des nano-structures actives et originales.

Les deux dernières parties de ce rapport concernent, d'une part, un projet de valorisation de mes travaux de recherche (projet CAPCO) et, d'autre part, la présentation de projets de recherche proposés sur la base de premiers résultats prometteurs.

DOSSIER ADMINISTRATIF

1. CURRICULUM VITAE

▪ *Etat Civil*

Marc Lomello-Tafin

né le 8 octobre 1968 à Châteaurenard (13)

42 ans, marié, 3 enfants (11 ans, 6 ans, 3 ans)

 Laboratoire SYMME – Systèmes et Matériaux pour la MEcatronique (EA 4144)
Université de Savoie, Polytech Annecy Chambéry
BP 80439

74944 Annecy le Vieux Cedex

 marc.lomello@univ-savoie.fr



+ 33.450.09.65.13

▪ *Formation*

1998 : **Doctorat de Science des Matériaux** de l'Université de Lausanne (UniL), Suisse
co-direction : Pr Pierre Feschotte (UniL), Pr Jean-Louis Jorda (UDS)

1993 : **DEA de Chimie Industrielle (STIC)**, Université Claude Bernard-Lyon 1

1992 : **Maîtrise de Chimie**, UCB-Lyon 1,

1991 : **Licence de Chimie**, UCB-Lyon 1,

▪ *Parcours professionnel*

Depuis 2000 : **Maître de Conférences**, SYMME – UDS

1999-2000 : **Maître Assistant**, DPMC – UniGe

1998-1999 : **ATER**, LAIMAN – UDS

▪ *Programmes de recherche (2002-2010)*

2010-2013 : Réalisation d'un capteur photonique pour la détection du CO en environnements sévères (ANR P3N)

2009-2011 : Réalisation d'un capteur de CO à usage domestique (Programme GRAVIT-Focus)

2005-2008 : Synthèse de catalyseurs hétérogènes à structure spécifique (ANR PNANO)

2002-2005 : Etude thermodynamique et structurale de systèmes métalliques pour la préparation de catalyseurs : application à la conception de capteurs de gaz toxique (programme Avenir de la région Rhône-Alpes)

▪ *Encadrements*

Directions de thèse, co-directeur non habilité : 3 (1 en cours)

Post-doctorants et Master Recherche : 5

Stage de fin d'études IUT-Mesures Physiques : 2 (durée : 11 semaines)

▪ *Publications*

23 articles dans des revues à comité de lecture

2 brevets (inventeur principal, 1 FR, 1 PCT)

21 communications au niveau international avec comité de lecture

32 communications au niveau national avec comité de lecture

2. LISTE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

▪ *Publications dans des revues avec comité de lecture*

- 1 « Heat capacity of the AuZr compound obtained by high-temperature drop calorimetry », M. Lomello-Tafin, M. Y. Benarchid, C. Antion, A. Janghorban and J.M. Moreau, accepté pour publication dans la revue Intermetallics
- 2 "The phase diagram of the Ce-Pt system", A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau, Ph. Galez", Intermetallics 18 (2010) 2208-2218
- 3 "Preferential Oxidation of CO in H₂ over Highly Loaded Au/ZrO₂ Catalysts Obtained by Direct Oxidation of Bulk Alloy", M. Lomello-Tafin , A. Ait Chaou , F. Morfin , V. Caps, J.L. Rousset, Chemical Communications, 3 (2005), 388 – 390
- 4 "Study of the nano-structuration of ZrAu alloy near the ambient temperature by synchrotron radiation and thermal analysis", M. Isa, J.C. Valmalette, C. Muller, M. Lomello-Tafin, P. Gas et E. Elkaïm, JALCOM 373 (2004) 96-103
- 5 "Neutron powder diffraction study of the structures of ZrAu", J.M. Moreau, M. Isa, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J.C. Valmalette and J.L. Soubeyroux, JALCOM 373 (2004) 16-27
- 6 "Ultra-Fast nanostructuring oxidation of crystallized intermetallic ZrAu at 25°C", J.C. Valmalette, M. Isa, M. Passard et M. Lomello-Tafin, Chemistry of Materials 14 (2002) 2048-2054
- 7 "Intergrowth phases in the Tl-Ba-Ca-Cu-O system", Th. Hopfinger, O.O. Shcherban, Ph. Galez, R.E. Gladyshevskii, M. Lomello-Tafin, J.L. Jorda et M. Couach, JALCOM 333 (2002) 237-248
- 8 "Pathway for the formation of the Tl-2223 phase: an in situ neutron powder diffraction study", Ph Galez, J L Soubeyroux, Th Hopfinger, Ch Opagiste, M Lomello-Tafin, Ch Bertrand and J L Jorda, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) 583-598
- 9 "Crystal structure of Ca_{4,78}Cu₆O_{11,60}",

- Ph. Galez, M. Lomello-Tafin, Th. Hopfinger, Ch. Opagiste and Ch. Bertrand, Journal of Solid State Chemistry 151 (2000) 170
- 10 « The Hf-Au system », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte and J.L. Jorda, JALCOM 296 (2000) 103-111
- 11 « Enthalpies of formation of Zr-Au compounds determined by direct reaction calorimetry », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte, J.J. Kuntz, J.L. Jorda and J.C. Gachon, JALCOM 267 (1998) 142-148
- 12 «The Zr-Au system », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte and J.L. Jorda, JALCOM 257 (1997) 2153
- *Publications dans des revues internationales et nationales avec comité de lecture consécutives à des conférences*
- 1 "New intermetallic compounds in the Ce-Pt system", A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau and Ph. Galez, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Ref.: Ms. No. J. Therm. Anal. Cal., -D-10-00448R1
- 2 "Contribution to the study of the Ce-Zr-Au system", A. Ait Chaou, P. Lejay, Ph. Galez, and M. Lomello-Tafin, J. Phys. IV France 122 (2004) 29-34
- 3 "Preparation and characterization of Au/ZrO₂ nanoparticles obtained by oxidation of Zr_xAu_y alloy", N. Sanz, M. Lomello-Tafin, J. -C. Valmalette, M. Isa and Ph. Galez, Materials Science and Engineering: C 19 Issues 1-2 (2002) 79-83
- 4 "The reaction pathway for the formation of Tl-2223", Ph. Galez, Th. Hopfinger, J. L. Soubeyroux, M. Lomello-Tafin, Ch. Opagiste, Ch. Bertrand and J. L. Jorda, Physica C: Superconductivity 372-376 Part 2 (2002) 1137-1140
- 5 "Bi,Pb(2223) equilibrium and decomposition: in-situ high-temperature neutron diffraction study", E. Giannini, R. Passerini, P. Toulemonde, E. Walker, M. Lomello-Tafin, D. Sheptyakov et R. Flükiger, Physica C 372-376 (2002) 895-898
- 6 "Material developments in Bi,Pb(2223), Ag/R.E.(123) and Ag/Tl(1223) tapes: texture in HTS", J.-Y. Genoud, E. Giannini, M. Lomello-Tafin, H.-L. Suo, M. Schindl, E. Walker and R. Flükiger, Phys. C 354 (2001) 327.
- 7 "Unsubstituted Tl-1223 : a possible candidate for high current applications of superconductivity", Th. Hopfinger, M. Lomello-Tafin, J.L. Jorda, Ph. Galez, M. Couach, R.E. Gladyshevskii and J.L. Soubeyroux, Physica C 351 (2001) 53-57
- 8 "Phase formation in Bi,Pb(2223) tapes", R. Flükiger, E. Giannini, M. Lomello-Tafin and E. Walker, IEEE Trans. Appl. Supercond. 11(1) (2001) 3393
- 9 "High pressure thermodynamic investigations on the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", M. Lomello-Tafin, E. Giannini, E. Walker, P. Cerutti, B. Seeber and R. Flükiger, IEEE Trans. Appl. Supercond. 11(1) (2001) 3438.
- 10 « Preparation and characterization of Au ZrO₂ composite obtained by oxidation of thin film Zr_xAu_y alloy »,

- N. Sanz, M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, Journal de Physique IV 11 (2001) 115-119
- 11 "Thermodynamic investigations on the Zr-au system",
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte, J.L. Jorda, J.C. Gachon, Journal de Chimie Physique,
 94 n°5 (1997) 1014-1019
- *Brevets*
- 1 Lomello-Tafin Marc, Jorda Jean-Louis, Galez Philippe, Valmalette Jean-Christophe
 « Obtention d'un catalyseur nanostructuré à base d'oxydes et de métaux nobles », FR 98-08343, n° de publication : 2 779 666, juin 1998
- 2 Lomello-Tafin Marc, Ait Chaou Abdel, Moreau Jean-Michel, Rousset Jean-Luc, Morfin Franck
 « Préparation d'un matériaux comprenant un mélange de nanoparticules de métal noble et de nanoparticules d'oxyde »
 Brevet français, date de publication 22/06/2007 (n°2 894 986), Université de Savoie,
 demande d'extension PCT : le 19/07/2007 : WO/2007/080275
- *Communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture*
- 1 "Lattice parameters of isotypical $ZrPt_xNi_{1-x}$ compounds",
 A. Janghorban, J.M. Moreau, M. Lomello-Tafin, SCTE2010 17th International Conference on
 Solid Compounds of Transition Elements, 5 – 10 septembre 2010, Annecy, France
- 2 "High temperature phase equilibria in Pt-rich side of the Ce-Pt system",
 A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J.M. Moreau, SCTE2010 17th edition, Annecy,
 France
- 3 "Experimental Study of the Ce-Pt System",
 A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau, SCTE2008 16th International Conference on
 Solid Compounds of Transition Elements, 23. – 31 août 2008, Dresden, Germany
- 4 "Preparation and characterisation Au/CeO₂ and Au/CeO₂/ZrO₂ catalysts obtained by low
 temperature oxidation of binary and ternary gold alloys : application in the preferential
 oxidation of CO",
 A. Ait Chaou, C. Antion, F. Morfin, J.L. Rousset, V. Caps and M. Lomello-Tafin, E-MRS, Spring
 meeting, 29 mai-2 juin 2006, Nice
- 5 "Beneficial effect of H₂ in gold-catalyzed CO oxidation",
 V. Caps, F. Morfin, L. Piccolo, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J.-L. Rousset, EuropaCat VII /
 Sofia (Bulgarie), 28 Août – 01 Septembre 2005
- 6 "The Reactive Nano-structuration of ZrAu Alloy: A new Approach for Synthesis of 2-4 nm Au-
 ZrO₂ Nanostructures",
 M. Isa, J.C. Valmalette, C. Muller, C. Leroux, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J.L. Rousset, D.
 Mangelinck, P. Gas, EuroMat 2003, 1-5 Septembre 2003, Lausanne, Suisse
- 7 "Preparation and characterization of Au/ZrO₂ nanoparticles obtained by oxidation of Zr_xAu_y
 alloy",
 N. Sanz, M. Lomello-Tafin, J. -C. Valmalette, M. Isa and Ph. Galez, E-MRS Spring Meeting, 5-8
 juin 2001, Strasbourg
- 8 « Unsubstituted Ti-1223 : a possible candidate for high current applications of
 superconductivity »,

- Th. Hopfinger, M. Lomello-Tafin, J.L. Jorda, Ph. Galez, M. Couach, R.E. Gladyshevskii et J.L. Soubeyroux, E-MRS Spring Meeting, (2001), 5-8 juin 2001, Strasbourg
- 9 « Bi,Pb(2223) equilibrium and decomposition : in-situ high-temperature neutron diffraction study »,
E. Giannini, R. Passerini, P. Toulemonde, E. Walker, M. Lomello-Tafin, D. Sheptyakov and R. Flükiger, EUCAS 2001 - 5th European Conference of Applied Superconductivity, 26-30 août 2001, Copenhagen, Denmark
- 10 "Material developments in Bi,Pb(2223), Ag/R.E.(123) and Ag/Tl(1223) tapes: texture in HTS",
J.-Y. Genoud, E. Giannini, M. Lomello-Tafin, H.-L. Suo, M. Schindl, E. Walker and R. Flükiger, ,
Conférence LTP 2000, Rio de Janeiro.
- 11 "Phase formation in Bi,Pb(2223) tapes",
R. Flükiger, E. Giannini, M. Lomello-Tafin and E. Walker,Conférence ASC 2000, Virginia Beach, USA.
- 12 "High pressure thermodynamic investigations on the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system",
M. Lomello-Tafin, E. Giannini, E. Walker, P. Cerutti, B. Seeber and R. Flükiger, Conférence ASC 2000, Virginia Beach, USA.
- 13 « The reaction pathway for the formation of Tl-1223 and Tl-2223 »,
Ph. Galez, Th. Hopfinger, J.L. Soubeyroux, M. Lomello-Tafin, Ch. Opagiste, Ch. Bertrand et J.L. Jorda, 5th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS'01), 26-30 Août 2001, Copenhagen,
- 14 « In situ neutron powder diffraction study on the pathway for the formation of Tl-2223 and Tl-1223 »
J.L. Jorda, J.L. Soubeyroux, Th. Hopfinger, Ch. Bertrand, M. Lomello-Tafin et Ph. Galez, ILL Millennium Meeting and European Users Meeting, 6 et 7 avril 2001, Grenoble
- 15 « Recent structure results on High- T_c 's and related compounds from D2B data »
Ph. Galez, Ch. Bertrand, Th. Hopfinger, M. Lomello-Tafin and Ch. Opagiste, ILL Millennium Meeting and European Users Meeting, 6 et 7 avril 2001, Grenoble
- 16 "Preparation and characterization of Au/ZrO₂ nanoparticles obtained by oxidation of thin film Zr_xAu_y alloy",
Sanz N., Lomello-Tafin M., Passard M., Valmalette J.C., Isa M., Jorda J.L., Galez P., TFDOM2, 18-19 octobre 2001, Autrans
- 17 « Effects of Tl and/or Ba additions on the formation and transport properties of the Bi,Pb(2223) phase »,
M. Lomello-Tafin, E. Giannini, E. Walker, B. Seeber, G. Witz, R. Passerini, R.E. Gladyshevskii and R. Flükiger, Condensed Matter Division 18, 13 –17 mars 2000, Montreux, Suisse
- 18 "Transformation at 25°C of Crystallized ZrAu Alloy onto Au /ZrO₂ Nanocermet",
Valmalette J.C., Isa M., Stadelmann P., Lomello-Tafin M., Passard M., Jorda J.L., 5th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2000), Sendai-Japan
- 19 « Phase relations in the Tl-Ba-Ca-Cu-O system »,
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, Th. Hopfinger, J. Allemand, Ch. Bertrand, R.E. Gladyshevskii and J.L. Jorda, CALPHAD XXVIII 1999, Grenoble
- 20 «Spontaneous formation of nanopowders at room temperature by oxidation of Zr_xAu_y alloys »
Valmalette J.C., Lomello-Tafin M., Galez P., Jorda J.L., 4th International Conference on

- Nanostructured Materials (Nano'98), 1998, Stockholm, Sweden
- 21 "Thermodynamic investigations on the Zr-Au system",
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte, J.L. Jorda, J.C. Gachon, TOFAL, 2-5/11/96, Marseille
- *Communications dans des congrès nationaux avec comité de lecture*
- 1 "New intermetallic compounds in the Ce-Pt system",
A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau, Ph. Galez, XXXVI^{èmes} JEEP, 25-26 mars 2010, Montpellier, France
 - 2 "Heat capacity of the ZrAu compound obtained by high-temperature drop calorimetry",
My.Y. Benarchid, C. Antion and M. Lomello-Tafin, XXXIV^{èmes} JEEP, 26-28 mars 2008, Marrakech, Maroc
 - 3 « Etude expérimentale du système Ce-Pt »,
A. Janghorban, J.M. Moreau et M. Lomello-Tafin, XXXIV^{èmes} JEEP, 26-28 mars 2008, Marrakech, Maroc
 - 4 « Contribution à l'étude du système Ce-Pt »,
A. Janghorban, C. Antion, J.M. Moreau et M. Lomello-Tafin, XXXIII JEEP, 28-30 mars 2007, Lyon
 - 5 « Equilibres entre phases et mesures d'enthalpies de formation à haute température dans le système Ce-Au »,
M. Lomello-Tafin, A. Ait Chaou, C. Antion, J. M. Moreau, J.C. Gachon et G. Coelho, Matériaux 2006, 13-17 novembre 2006, Dijon
 - 6 "Preparation and characterisation Au/CeO₂ and Au/CeO₂/ZrO₂ catalysts obtained by low temperature oxidation of binary and ternary gold alloys : application in the preferential oxidation of CO",
M. Lomello-Tafin, A. Ait Chaou, Caroline Antion, F. Morfin, Valérie Caps and J.L. Rousset , Réunion plénière du GdR. 27 & 28 novembre 2006, Paris
 - 7 « Etude expérimentale du système Ce-Au »,
A. Ait Chaou, C. Antion, J. M. Moreau et M. Lomello-Tafin, XXXII^{èmes} JEEP, 30-31 mars 2006, Rouen
 - 8 « Mesure des enthalpies de formation des phases CeAu, CeAu₂ et Ce₁₄Au₅₁ par calorimétrie à chute à haute température »,
A. Ait Chaou, C. Antion, J.C. Gachon, G. Coelho et M. Lomello-Tafin, XXXII^{èmes} JEEP, 30-31 mars 2006, Rouen
 - 9 « L'hydrogène : un promoteur d'oxydation du CO sur des catalyseurs à base d'or »
V. Caps*, F. Morfin, L. Piccolo, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J.-L. Rousset, Réunion Thématique GDR Or-Nano "Les nanoparticules d'or: une approche interdisciplinaire", 30 Juin – 01 Juillet 2005, Paris
 - 10 « L'hydrogène : un promoteur d'oxydation du CO sur des catalyseurs à base d'or »,
V. Caps, F. Morfin, L. Piccolo, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J.-L. Rousset, GECat 2005, 30 Mai – 02 June 2005, La Rochelle
 - 11 "Experimental study of the Ce-Au system",
M. Lomello-Tafin, C. Antion, A. Ait Chaou and J.M. Moreau, XXXI JEEP, 31/03- 01/04/2005, Barcelona - Espagne
 - 12 « Equilibres solide-liquide dans la coupe isoplétique ZrAu-CeAu »,

- A. Ait Chaou, C. Antion et M. Lomello-Tafin, XXXI JEEP, 31/03- 01/04/2005, Barcelona - Espagne
- 13 « Structure and stability of the $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_z$ phase »,
H. Nguyen Xuan, Ch. Bertrand, S. Beauquis, M. Lomello-Tafin, A. Pisch, Ph. Galez, XXXI JEEP, 31/03- 01/04/2005, Barcelona, Espagne
- 14 « Synthèse de catalyseurs Au/ZrO_2 par oxydation d'alliages métalliques et mise en forme pour la détection et la purification de gaz toxiques : application à l'oxydation sélective du CO »,
A. Ait Chaou, F. Morfin, M. Passard, J-L. Rousset et M. Lomello-Tafin, ARAMM, " l'avancée matériaux ", 8 décembre 2004, Chambéry
- 15 « Synthèse de catalyseurs Au / ZrO_2 et mise en forme pour la conversion du CO dans des gaz toxiques »,
A. Ait Chaou, F. Morfin, M. Passard, J-L. Rousset et M. Lomello-Tafin, Journée "Automotive Cluster" , 29/11/04, Charbonnières les Bains.
- 16 « Synthèse de catalyseurs Au/ZrO_2 par oxydation d'alliages métalliques et mise en forme pour la détection et la purification de gaz toxiques : application à l'oxydation sélective du CO »,
A. Ait Chaou, F. Morfin, M. Passard, J-L. Rousset et M. Lomello-Tafin, Rencontres Régionales de la Régions Rhône Alpes RRR 2004, 18 octobre 2004, Lyon
- 17 « Synthèse de catalyseurs Au/ZrO_2 par oxydation d'alliages métalliques et mise en forme pour la détection et la purification de gaz toxiques : application à l'oxydation sélective du CO »,
A. Ait Chaou, F. Morfin, M. Passard, J-L. Rousset et M. Lomello-Tafin, ARATEM, 14 octobre 2004, Champagne au Mont d'Or
- 18 « Oxydation sélective de CO sur des catalyseurs à base d'or »
J.L. Rousset , M. Lomello-Tafin, A. Ait-Chaou,P. Galez, V. Caps et F. Morfin, Journées de la Matière Condensée 9, 30 Aout-3 Sept. 2004, Nancy.
- 19 « Preparation and characterisation Au/CeO_2 and $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ catalysts obtained by low temperature oxidation of binary and ternary gold alloys for the preferential oxidation of CO »,
A. Ait Chaou, Caroline Antion, F. Morfin, J.L. Rousset and M. Lomello-Tafin, JMC 9, 30 août-3 sept 2004, Nancy
- 20 « Étude des structures cristallines par diffraction des neutrons du composé intermétallique ZrAu »
J.M. Moreau, M. Isa, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J. Jordan, Ph. Galez, J.C. Valmalette, J.L. Soubeyroux, Journées de la Diffusion Neutronique 12, 22-26 mai 2004, Praz sur Arly
- 21 « Contribution à l'étude du système quasi-binaire $\text{ZrAu}-\text{CeAu}$ »,
A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, P. Lejay et Ph. Galez, XXX JEEP, 31 mars – 1^{er} avril 2004, St Avold
- 22 "Alloy phase diagrams in the catalysis's service : Example of the preparation and the catalytic activity of Au/ZrO_2 nanopowders ",
M. Lomello-Tafin, A. Ait Chaou, J.L. Rousset, F. Morfin, Y. Mugnier, Ph. Galez, MINATEC 2003 Grenoble 22 au 26 sept.
- 23 « Ultrafast reactive nano-structuration of ZrAu metallic compound »,
Isa M., Valmalette J.C., Muller C., Leroux C., Lomello-Tafin M., Gas P, 16^{ème} Journées de la Chimie, SFC PACA, 3 avril 2003, Marseille

- 24 « Structures et transitions de phase du composé intermétallique ZrAu », J.M. Moreau, M. Isa, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin et Ph. Galez, JEEP 2003, 1-3 avril 2003, Lyon
- 25 « Nanostructuring oxidation of ZrAu ingots at air and room temperature: a new way of synthesis of powders for catalytic gas sensors »
Isa M., Valmalette J.C., Muller C., Leroux C., Lomello-Tafin M., Galez P., Gavarri J.R., Matériaux 2002, Tours
- 26 « La formation de la phase supraconductrice Tl-1223 suivi par diffraction des neutrons in situ »
Th. Hopfinger, Ph. galez, J.L. Soubeyroux, M. Lomello-Tafin, Ch. Bertrand et J.L. Jorda, XXVI JEEP, 23 et 24 Mars 2000, Marseille
- 27 « Equilibres dans les systèmes Ca – Cu – O et Ca – Tl – Cu – O », T.K. Jondo, M. Lomello-Tafin, J.C. Marty, Ch. Bertrand, Ph. Galez et J.L. Jorda, XXVI JEEP, 23 et 24 Mars 2000, Marseille
- 28 « Structure et microstructure des phases Zr₃Au₂, ZrAu et ZrAu₄ »
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Bordet, K. Jarret, J. Baruchel, P. Satre, P. Feschotte, A. Sébaoun et J.L. Jorda, XXIV^{èmes} JEEP, 2 et 3 avril 1998, Nancy,
- 29 « Etude des mécanismes d'oxydation des phases des systèmes Zr-Au et Hf-Au »
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, G. Burri, G. Troillet, P. Feschotte et J.L. Jorda, XXIV^{èmes} JEEP, 2 et 3 avril 1998, Nancy
- 30 « Etude du système Hf-Au »,
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte et J.L. Jorda, XXIII^{èmes} JEEP, 10-12 avril 1997, Hammamet, Tunisie
- 31 « Contribution à l'étude du système Zr-Au »
M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte, J.C. Gachon et J.L. Jorda, XXII^{èmes} JEEP, 15 et 16 avril 1996, Toulon
- 32 « Elaboration et diagramme de phases : application aux cuprates de thallium »
T.K. Jondo, M. Lomello-Tafin, J.L. Jorda, M. Th. Cohen-Adad, Journée de Printemps de la SFC-Rhône-Alpes, le 19 mai 1992, Lyon

3. ENCADREMENT DE JEUNES CHERCHEURS

- *Master Recherche et post-doc :*
 - **François Lormand**, élève ingénieur-Master 2, « Mise au point et fabrication d'une canne de mesure de résistivité en fonction de la température », projet 120h Polytech'Savoie, juin 2006.
 - **Nathalie Sanz**, « Synthèse de nano-composites Au/ZrO₂ en couches minces par pulvérisation cathodique », ATER LAIMAN-UDS, 2000-2001.
 - **Youssef Bénarchid**, « Mesures calorimétriques à haute température par réaction directe », Post-doc ANR PNANO 2005-2008, 13 mois.
 - **Amin Janghorban**, « Etude des systèmes intermétalliques Zr-Au, Ce-Pt, Zr-Pt-Ni, pour la préparation de catalyseurs métal/oxyde », ATER SYMME-UDS, 2009-2010.

- **Amin Janghorban**, « Mesures calorimétriques par réaction directe », Post-doc ANR P3N, 12 mois (début octobre 2010).
- *Thèses de doctorat (encadrement et co-directions, non habilité)*
- **Michaël Isa**, « Etude du mécanisme de nanostructuration oxydante de ZrAu : Application à la synthèse de nano-composites or-zircone pour micro-capteurs de gaz » (directeur de thèse : J.C. Valmalette), soutenue le 21 novembre 2003. Dans le cadre d'une collaboration avec le L2MP (maintenant IM2NP), j'ai encadré Michael ISA au cours de séjours ponctuels au laboratoire LAIMAN (maintenant SYMME) pour l'étude de la cinétique d'oxydation sous oxygène pur et lors des expériences de diffraction des neutrons menées à l'ILL (Grenoble). J'étais membre de son jury de thèse.
- **Abdel Ait Chaou**, « Etude thermodynamique et structurale des alliages Ce-Au et Zr-Ce-Au pour la fabrication de catalyseurs à base d'or : Application à l'oxydation sélective du monoxyde de carbone en présence d'hydrogène » (taux d'encadrement 70%, co-directeur habilité Jean-Luc Rousset), soutenue le 8 décembre 2005. Collaboration avec IRCELYON dans le cadre du projet NACRE soutenu par le programme Avenir de la région Rhône-Alpes 2002-2005.
- **Amin Janghorban**, « Etudes thermodynamique et structurale du système Ce-Pt » (taux d'encadrement 70%, co-directeur habilité Pr Philippe Galez), soutenue le 14 décembre 2009. Allocation ministère.
- **Thierry Déronzier**, « Développement d'une nouvelle voie de synthèse de catalyseurs métalliques auto-supportés » (taux d'encadrement 30%, co-directeur habilité Jean-Luc Rousset), ce travail a débuté en septembre 2009. Allocation ministère.

4. RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE ET RESPONSABILITES COLLECTIVES

- *Participation à des jurys de thèse de doctorat*
- **Abdel Ait Chaou**, co-directeur non habilité.
- **Amin Janghorban**, co-directeur non habilité.
- **Michaël ISA**, « Etude du mécanisme de nanostructuration oxydante de ZrAu : Application à la synthèse de nano-composites or-zircone pour micro-capteurs de gaz » (novembre 2003), invité.
- **Alexandre Berche**, « Contribution à l'étude thermodynamique du système Lanthane-Magnésium-Zinc (La-Mg-Zn) » (décembre 2007), examinateur.
- **Djalila Boudemagh**, « Synthèse et étude de matériaux thermoélectriques du système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ » (mars 2010), rapporteur non habilité (habilité par Philippe Galez PR).

▪ *Comités de lectures*

Relecture de deux articles pour la revue « Journal of Alloys and Compounds » JALCOM

▪ *Responsabilités collectives*

- Membre de la commission de spécialistes 28, de 2001-2005 comme titulaire et de 2006-2008 comme suppléant.
- Elu au comité consultatif (CNU 28).
- Membre nommé au Conseil de laboratoire.
- Correspondant SYMME du GDR Or-nano, participation à sa création en 2006 (Responsable du GDR Or-Nano : Catherine Louis).

▪ *Programmes de recherche*

Porteur de projets : 10

BQR : 6

- « Etude thermodynamique et structurale des alliages Zr-Au en couches minces pour l'élaboration de nano-composites Au/ZrO₂ » (2000).
- « Microscope métallographique pour la caractérisation des matériaux à une échelle intermédiaire » (2002).
- « Nano-composites par la Recherche des Equilibres – année 1 » (2003).
- « Nano-composites par la Recherche des Equilibres – année 2 » (2004).
- « Nano-composites par la Recherche des Equilibres – année 3 » (2005).
- « Calorimétrie à Haute Température pour la fabrication de Nano-composites » (2006).

Programme régional : 1

- « Nano-Composites par la Recherche des Equilibres » (Programme Avenir 2002-2005).

Contrats de recherche (prestations confidentiels) : 1

- LAFARGE.

Projet de valorisation : 2

- projet NACRE, GRAVIT Flash : financement d'une étude de marché pour les applications capteurs de gaz (2006).
- projet CAPCO GRAVIT-Focus 2009-2011 (décrits page 67).

Responsabilités scientifiques et coordinations : 2

Responsable scientifique SYMME, projet CHES (ANR PNANO 2005-2008).

Coordination du lancement du projet et du semestre 1, projet PEPS (ANR P3N 2010-2013).

Accord de confidentialité : 3

CTi Sallindre, Renault SA – Technocentre, SILSENS (maintenant NEROXIS – groupe Véolia Water).

▪ Diffusion de la culture scientifique

Organisations de congrès : 3

- Solid Compounds of Transition Elements SCTE 2010, 17^{ième} édition, Annecy (responsable de l'organisation Daniel Fruchart DR-CNRS, Grenoble), membre du comité d'organisation, membre du comité national de la conférence SCTE2010.
- Journée d'Etudes des Equilibres entre Phases - JEEP 2009, 35^{ième} édition, Annecy, responsable de l'organisation.
- JEEP 1999, 25^{ième} édition, Annecy (responsable de l'organisation Pr Jean-Louis Jorda), membre du comité d'organisation.

Participations au réseau de Thermodynamique Expérimentale Haute Température :

- « Analyse thermique différentielle et diagrammes d'équilibre : conditions et particularités d'emploi », M. Lomello-Tafin, 4 et 5 décembre 2007, Marseille.
- « Analyse thermique sous conditions extrêmes », M. Lomello-Tafin, J.L. Jorda, , 12 et 13 octobre 2004, Saint Martin d'Hères.

Actions de vulgarisation et de promotion des sciences :

- Participation aux Ateliers de Découverte Scientifique à destination des élèves de CM1-CM2, réalisés à l'IUT Annecy.
- Participation régulière aux manifestations « grand public » type fête de la Science.

▪ Relations académiques et industrielles

Depuis 1993, j'ai pu tisser des relations étroites avec des laboratoires académiques possédant des compétences spécifiques (y compris grands instruments), de façon ponctuelle ou dans le cadre de programmes de recherche communs ; ceci m'a permis de conserver des relations académiques privilégiées avec ces laboratoires. D'autre part, l'évolution de mes travaux vers une recherche plus proche des applications, m'ont permis d'engager des actions contractuelles avec des partenaires industriels et des laboratoires de sciences appliquées (tableau 1).

Tableau 1 : partenaires académiques et industriels, et activités

Partenaires académiques	Activités	Période
- LCSM (Nancy), J.C. Gachon, - Laboratoire de Cristallographie (Grenoble), Y. Brechet - LPCMM (Toulon), A. Sébaoun, P. Satre	- Calorimétrie à chute à haute température - Diffraction des rayons X sur monocristal - Diffraction des rayons X à haute température	1993-1998
- LMMI (Toulon), J.C. Valmalette - DPMC (Genève), R. Flukiger	- Caractérisation des nanoparticules par microscopie électronique à transmission (MET) - Etude de la stabilité de composés supraconducteurs à base de Bi	1998-2000
- ESRF (Grenoble), J. Baruchel et ILL (Grenoble), J.L. Soubeyroux - LURE - LMMI (Toulon) - LCME (UDS), H. Fuzellier	- Microstructure de la phase ZrAu, ligne ID19 - Etude du mécanisme d'oxydation de la phase ZrAu, rayonnement synchrotron - Optimisation de la morphologie des nano-	2000-2005

<u>3 partenaires :</u> • IRCELYON, J.L. Rousset • LMMI (Toulon), J.C. Valmalette • ARATEM-Rhône Alpe	composites à base d'or par sonochimie <u>programme AVENIR région RA :</u> • Tests catalytiques, caract. des nano-composites • Caractérisation nano-composites • Veille technologique	
<u>4 partenaires :</u> • IRCELYON, J.L. Rousset • IFP (Vernaison), C. Thomazeau • LCC (Toulouse), K. Philipot • CRMC-N (Marseille), S. Giorgio - LCSM (Nancy), N. David	<u>Programme ANR PNANO :</u> • Préparation et caract. de catalyseurs supportés • Tests catalytiques (réaction en phase liquide) • Synthèse de catalyseurs, tests catalytiques, • Caractérisation par MET environnemental - Mesures calorimétriques	2005-2009
- DPMC (Genève), E. Giannini - IRCELYON, J.L. Rousset - SIMAP (Grenoble), A. Antoni	- Etude thermodynamique des alliages magnétiques ternaire MnNiSi - Préparation de nanomousses de métal noble (catalyseurs non supportés) - Caractérisation et modélisation du comportement des matériaux	Depuis 2009
<u>5 partenaires :</u> IRCELYON, IM2NP (Marseille), IES (Montpellier), KLOE (Montpellier)	<u>ANR PNANO (projet PEPS) en cours</u> « Conception de capteurs de gaz photoniques »	

Entreprises et partenaires socio-économiques	Activités	Période
- THESAME (Archamps) - GRAVIT (Grenoble) - ARDI – Matériaux et Capteurs (Valence, Chambéry) - RENAULT (Guyancourt) - CTI (Salindres) - NEROXIS (Neuchâtel, Suisse) - THALES Optronique (Elancourt) - KLOE (Montpellier) - Rhodia, Total, Air Liquide, Oldham, Faurecia	- Portail des activités Mécatronique et Management du bassin annecien - Transfert de technologie, dispositif de maturation technico-économique - Veille technologique, transfert de technologie - Dépollution des gaz d'échappement - Imprégnation de catalyseurs supportés sur céramique - Mise au point d'un capteur chimique de CO - Mise au point de capteur optique, spécification du capteur, étude de marchés - Conception de circuits optiques, intégration de couches actives, connexions optiques, packaging - Prises de contact en collaboration avec la cellule de valorisation de l'UDS pour des applications en catalyse et en instrumentation	Depuis 2005

▪ *Outils mis en place et appareillages construits*

Le tableau 2 ci-dessous présente les divers appareillages que j'ai construits* et/ou mis en place.

Tableau 2 : outils mis en place

	Appareillages	Utilisations
Matériel de préparation	- Fours résistifs - Four haute fréquence - Système de scellage - Système de trempe rapide par jet d'argon* - Boîte à gants sous atmosphère purifiée (ANR P3N 2010)	- Recuits - Recuits à $T > 1500^{\circ}\text{C}$ - Atmosphère contrôlée pour recuits - Etude des équilibres à haute température ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) - Echantillons de calorimétrie
Outils de caractérisation	- Microscope optique ZEISS (BQR-2002) - Calorimètre haute température (ANR PNANO 2005 + BQR) - Banc de mesure de résistivité* - Contrôleur d'humidité pour TG (ANR PP3N 2010) - DSC-Setsys Evolution 2400 (ANR P3N 2010)	- Métallographie - Mesures calorimétriques jusqu'à 1500°C - Analyse thermique - Cinétique d'oxydation sous HR contrôlée - Analyse thermique de 25°C à 2400°C

5. ACTIVITES D'ENSEIGNEMENTS ET TACHES D'INTERET COLLECTIF

▪ *Activités d'enseignement*

Mon expérience d'enseignement a débuté en Suisse, à l'Université de Lausanne (1993-1998), et concernait les travaux pratiques (TP) et dirigés (TD) de Chimie Générale à destination des étudiants de 1^{er} année de Médecine, de Pharmacie, de Biologie, de Géologie et de Physique. Cette expérience suisse s'est poursuivie à l'Université de Genève (1999-2000) par l'encadrement des TP de Physique de 1^{ère} année de Physique, de Géologie et de Médecine.

Mes activités d'enseignement à l'IUT d'Annecy-Le-Vieux ont débuté au département de Génie Electrique et Informatique Industrielle (GEII), en tant que enseignant vacataire, et concernaient les TP et TD de Physique Générale, et les TD d'Electrotechnique.

Depuis septembre 2000, j'occupe un poste de Maître de Conférences à l'IUT d'Annecy au département Mesures Physiques (MPh). Mes activités d'enseignement concernent :

- la Chimie : analyses chimiques, structure atomique,
- la Science des Matériaux : diagrammes de phases, cristallographie, propriétés mécaniques et physique du solide, contrôle des matériaux,
- la Thermodynamique : équilibres chimiques, conversion d'énergie et machines thermiques.

Le tableau 3 ci-après donne le bilan des heures d'enseignement réalisées.

Tableau 3 : bilan des heures d'enseignements

Période Etablissements	Matières	TP et TD (heures équivalent TD)
de 1993 à 1998 Université de Lausanne	Chimie Générale	1120
de 1996 à 1999 IUT Annecy-Le-Vieux (vacations)	Physique Générale Electrotechnique	108
de 1999 à 2000 Université de Genève	Physique Générale	88
Total avant mon entrée à l'UDS		1326
de 2000- juin 2010 IUT Annecy-le-Vieux Dpt. Mesures Physiques et vacations : GMP, Polytech'Savoie	Analyse Chimique Structure Atomique Structure des Matériaux (Diag. de phases, Cristall.) Propriétés des Matériaux (pptés mécaniques et physiques) Contrôle des Matériaux (ATD, Calorimétrie) Thermodynamique (conversion d'NRJ, Machines)	2910 h éq. TD soit ~ 290 h éq. TD/an

▪ *Projet pédagogique*

Depuis quelques années, les enseignements sont évalués par les étudiants, ce qui a l'avantage de mettre en évidence, tout naturellement, les points critiques de notre enseignement, et nous donne de précieuses informations sur la perception qu'en ont nos étudiants. Cette évaluation nous apporte des renseignements cruciaux quant aux difficultés rencontrées par notre jeune public. L'appropriation des lois générales de la Physique et de la Chimie et l'assimilation de nouvelles notions constituent un vrai challenge pour nos étudiants de première année, car elles requièrent un ensemble important de pré-requis. Notre département propose des séances de révision, avant la rentrée, aux étudiants désireux de se remettre à niveau. Les matières concernées sont les Mathématiques et la Chimie. Toutefois, je pense que dans le schéma classique, Cours-TD-TP, il serait vain d'espérer que certains étudiants ayant des lacunes réussissent à les combler, sans susciter une réelle motivation. J'ai ainsi proposé à mes collègues « chimistes » d'adopter un fonctionnement de type projet scientifique, en plaçant les TP de chimie en tout début d'année, avant les cours magistraux et les TD, sur un mode « découverte ». Un parallèle avec les produits de la vie courante permet de rendre cet enseignement plus pratique et proche de leur quotidien. L'objectif de cette articulation est double. Elle vise tout d'abord à acquérir une démarche scientifique, dans laquelle, l'expérimentation reprend la première place. L'exploitation des résultats, ensuite, permet aux étudiants de proposer eux-mêmes certaines lois de la physico-chimie, qui sont ainsi plus facilement assimilées.

A la rentrée de septembre 2010, j'ai également proposé de modifier le mode d'enseignement des TD, en scindant la séance en deux parties. Pendant la première heure, des exercices types sont traités. La deuxième heure est destinée à la compréhension du cours et à

la résolution d'exercices choisis par les étudiants. Le rôle de l'étudiant (individuellement ou par groupe) est de préparer avant le TD des questions portant sur la compréhension du cours et sur les difficultés éventuelles à résoudre certains exercices de leur choix. Le rôle de l'enseignant est de déterminer les lacunes éventuelles et les parties du cours à revoir, d'identifier les difficultés principales, le cas échéant, et de proposer une démarche de résolution des exercices, qui ont été choisis par les étudiants. De part cette articulation, l'enseignant responsabilise l'étudiant, et, en cela, lui témoigne toute sa confiance.

▪ *Tâches d'intérêt collectif*

- Directeur des études, 1^{ère} année Mesures Physiques (MPh) IUT Annecy, de 2002 à 2004.
- Membre du groupe de travail des IUT MPh, visant à élaborer le programme pédagogique national 2007 pour la Chimie et les Matériaux
- Membre du conseil de département MPh.
- Responsable des poursuites d'études depuis 2010.
- Responsabilités pédagogiques :
I.U.T. Annecy, département Mesures Physiques :
 module Analyses Chimiques (MPh 1^{ière} année),
 module Structure de la Matière 2 (Diagrammes de phases, MPh 1^{ière} année)
 module Analyse Thermique (MPh 2^{ième} année).
Polytech'Savoie (2002-2008) :
 module Métallurgie (2^{ième} année de filière Ingénieurs).
- Correspondant Hygiène-Sécurité, je suis secouriste établissement.

RESULTATS SCIENTIFIQUES

INTRODUCTION

Les résultats, que j'ai choisis de présenter, couvrent différents domaines de la Science des Matériaux, chacun contribuant, à sa manière, à l'établissement des diagrammes d'équilibres entre phases. Par exemple, l'analyse thermique, la métallographie, la microdureté, apportent des données de type diagrammatique : la température des changements de phases et des invariants, la composition des phases en équilibre, les lignes de liquidus, La calorimétrie permet d'obtenir des grandeurs, comme l'enthalpie de formation ($\Delta_f H$), la capacité thermique (C_P), qui permettront de calculer les énergies de Gibbs, en vue de la modélisation thermodynamique des systèmes. Les résultats des études structurales sont également très précieux car ils apportent, à la fois, les données nécessaires à l'identification des phases, pour la détermination expérimentale des équilibres, et les informations indispensables à la description des phases présentes dans le système, permettant de définir un modèle de phase pour les calculs thermodynamiques.

Dans le chapitre 1, sont présentés quelques exemples de déterminations expérimentales des diagrammes de phases et de données thermodynamiques et structurales, qui illustrent l'importance d'une parfaite maîtrise de l'instrumentation, et soulignent l'attention particulière que le chercheur doit porter à la méthodologie.

Au travers de l'étude des alliages binaires, Zr-Au et Ce-Au, et ternaire, Zr-Ce-Au, je présente dans le chapitre 2, l'intérêt technologique apporté par la transformation de ces alliages, et comment la connaissance des diagrammes d'équilibres entre phases peut être source d'innovation. Quelques exemples d'élaboration de nano-composites et de structures originales sont présentés dans ce même chapitre.

1. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES DIAGRAMMES DE PHASES

INTRODUCTION

J'ai choisi de présenter ici une partie des résultats de mon travail de thèse qui fut un exercice très formateur, au regard des difficultés rencontrées. La forte réactivité chimique des éléments, Zr et Hf, et de leurs alliages vis à vis de différents éléments, et particulièrement de l'oxygène, a constitué la difficulté principale de l'étude des systèmes Zr-Au et Hf-Au, nous conduisant à développer une méthodologie d'étude spécifique. J'ai choisi de présenter l'étude du diagramme de phases du système Ce-Pt, qui illustre également le besoin de développer une méthodologie spécifique, propre à chaque système.

1.1. UNE METHODOLOGIE D'ETUDE APPROPRIEE A L'ETUDE DES SYSTEMES ZR-AU ET HF-AU

Concernant les systèmes Zr-Au et Hf-Au, la majorité des données disponibles provenant d'études structurales, les types de formation et les courbes de liquidus restaient incertains voire spéculatifs, même si la plupart des composés intermétalliques avaient déjà été identifiés (fig. 1). Les difficultés expérimentales, liées à la réactivité des alliages vis à vis de l'oxygène et à l'existence de composés intermétalliques à haut point de fusion – hautes températures ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) auxquelles les analyses thermiques devaient être menées – constituaient certainement la raison principale de l'incertitude des résultats apportés par les travaux antérieurs. A l'évidence, les méthodes cristallographiques étaient insuffisantes pour établir ces diagrammes de phases. La comparaison de nos résultats avec ceux compilés par Massalski illustre en effet la nécessité de développer une méthodologie spécifique pour établir ces systèmes. Ainsi, j'ai été amené à construire différents dispositifs, avec l'aide des techniciens de l'Université de Lausanne : un four à arc pour la synthèse en « creuset froid », un système de trempe pour figer les structures existant et coexistant à haute température, un banc de mesure de résistivité en température.

Les diagrammes de phases des systèmes Zr-Au et Hf-Au (fig. 5 et 6, pages 31-32) ont été établis, à l'aide des méthodes analytiques classiques de la métallurgie, l'analyse thermique différentielle (ATD), la diffraction des rayons-X (DRX), l'analyse métallographique par microscopie optique, complétées par des techniques plus récentes comme l'analyse chimique par microsonde électronique, la diffraction des neutrons. Cependant, c'est en confrontant les résultats de plusieurs techniques d'analyse, que la détermination des équilibres entre phases a été possible. Par exemple, la bibliographie relative au système Zr-Au, dont l'étude a débuté par les travaux de Raub et Engel coll. en 1948, le montre clairement. Faute d'avoir identifié le composé péritectique ZrAu_4 , les accidents thermiques détectés autour de 1220°C pour des compositions voisines de 20 at.% Zr – témoins en réalité du franchissement d'un palier invariant – ont été attribués à une réactivité entre l'échantillon et le creuset d'alumine. Conclusions que

l'on comprend, compte tenu de la présence du liquide péritectique aux propriétés réductrices. Le composé ZrAu_4 ne fut en effet découvert qu'en 1959 par Schubert et coll., par diffraction des rayons-X. Et ce n'est finalement qu'en 1972 que Elliott détermina la température de formation péritectique de ZrAu_4 par analyse thermique ...

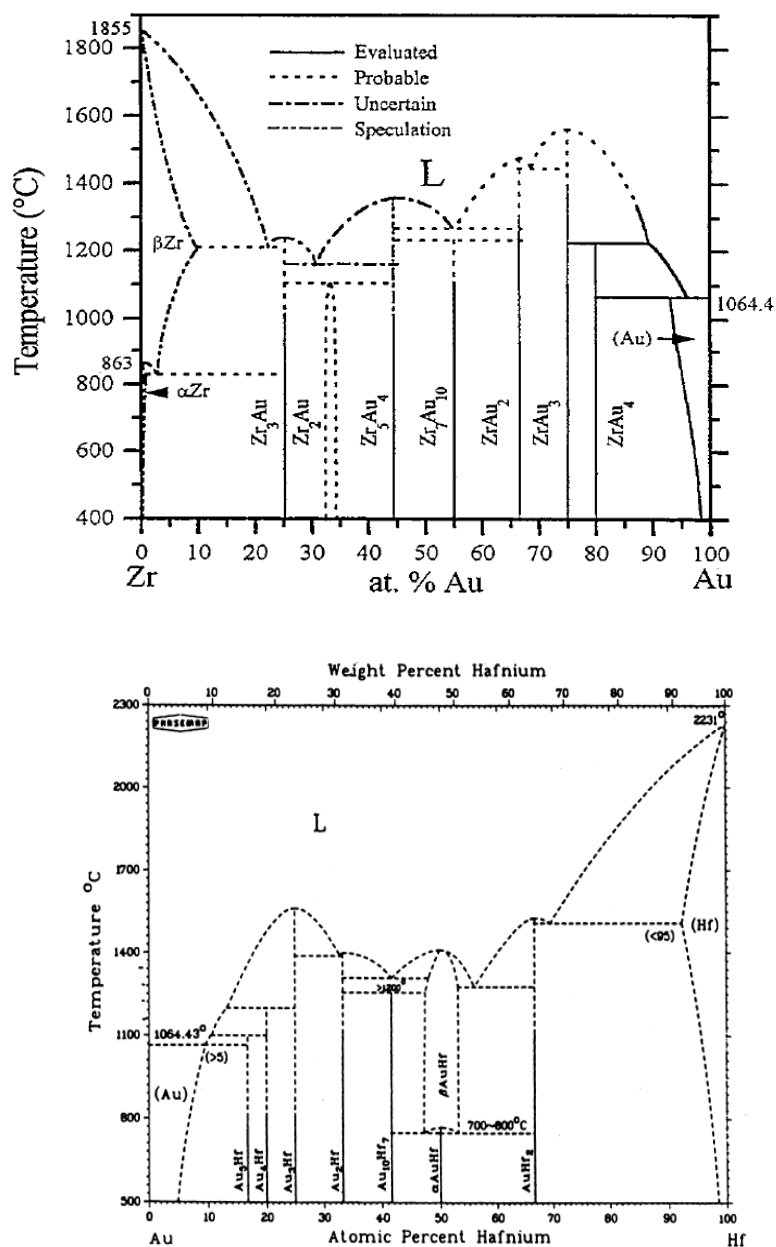


Figure 1 : Les diagrammes de phases des systèmes Zr-Au et Hf-Au compilés par Massalski et coll. en 1990.

Ci-après sont donnés quelques exemples des précautions, que nous avons été amenés à prendre, tant pour réaliser les ATD à haute température (jusqu'à 1700°C) que pour l'identification des phases par DRX.

1.1.1. Les analyses thermiques, la métallographie

Pour l'analyse thermique, le choix du type de creuset a été déterminant pour ne pas confondre les effets endothermiques associés aux transformations de phases (invariantes ou monovariantes), auxquelles on peut s'attendre, avec ceux issus de la réactivité entre l'échantillon et le creuset. Si le recours aux calculs thermodynamiques peut orienter le chercheur sur le choix du type de creuset, il est toujours délicat d'en déterminer précisément les limites d'utilisation (température, composition de l'échantillon), compte tenu du facteur cinétique. Comme cela est illustré dans la figure 2 représentant les courbes d'ATD réalisées sur ZrAu en creuset d'alumine (fig. 2a et 2c) et en creuset de tungstène (fig. 2b), une campagne d'essais préliminaires reste parfois l'ultime recours. Sur la courbe (a), on observe au cours du chauffage deux accidents endothermiques : le premier à 569°C correspond à un changement de structure cristalline du composé équiatomique, le second vers 1300°C n'est pas identifié. A ce stade, il serait imprudent de donner à ce dernier une origine diagrammatique, quand bien même semble-t-il être associé au franchissement d'un palier invariant, suivi d'un domaine monovariant (bi-phasé). Comme peut le suggérer l'allure du thermogramme – pic endothermique (confirmé éventuellement par le franchissement de ce même invariant au refroidissement), suivi d'une contribution endothermique –, on pourrait croire que la courbe de liquidus n'a pas été franchie avant d'entamer le refroidissement. En revanche, on remarque, sur cette même courbe, que la transition allotropique, détectée à basse température, n'est plus visible lors du refroidissement, augmentant nos doutes quant à la nature de ce « pic ». En réalisant la même analyse, en creuset de tungstène (courbe b), on constate qu'aucun effet thermique n'est observé à haute température, et que la transition détectée à basse température (569°C) est réversible. Ce qui garantit l'intégrité de l'échantillon sur tout le domaine de température exploré (25-1450°C).

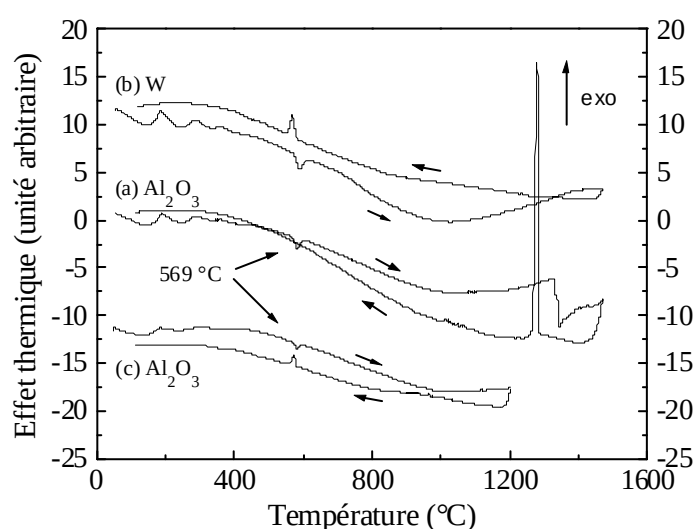


Figure 2 : Courbes d'ATD d'un échantillon ZrAu réalisées en creuset d'alumine (a et c) et en creuset de tungstène (b).

L'observation de l'interface échantillon-creuset confirmera également l'origine de ce pic (fig. 3). Si l'examen des échantillons après ATD permet de contrôler la présence d'une contamination éventuelle, il nous renseigne en priorité sur les transformations de phases qui se sont déroulées au cours d'un refroidissement lent – en complément de l'analyse métallographique des échantillons bruts de fusion ou recuits –. C'est ainsi que nous avons confirmé l'existence du nouveau composé intermétallique Zr_3Au_2 (fig. 4), et identifié son type de décomposition (eutectoïde), grâce à la microstructure caractéristique de l'échantillon observée après ATD. La cohérence entre les observations métallographiques et les résultats des analyses thermiques a permis d'établir sans ambiguïté le domaine de stabilité de ce nouveau composé. Les transformations, eutectoïde (927°C) et péritectoïde (1097°C), associées à Zr_3Au_2 , ont été détectées au cours du chauffage, tandis qu'au refroidissement seul le pic exothermique associé à la formation péritectoïde de Zr_3Au_2 est détecté, avec un retard de l'ordre de 90°C. Ce retard s'explique parfaitement par la cinétique généralement lente des transformations qui se déroulent à l'état solide. Notons qu'une certaine prudence s'impose donc quant à la valeur exacte de la température de ces transformations.

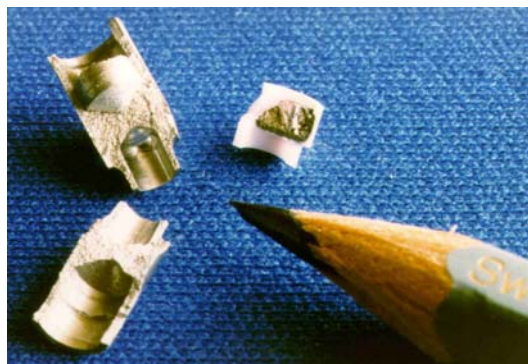


Figure 3 : Creuset d'alumine (à droite) et creuset de tungstène (à gauche), après ATD. On observe une forte réactivité entre l'échantillon ($ZrAu$) et le creuset d'alumine, tandis qu'un échantillon de même composition ($ZrAu$) fondu en creuset de tungstène se démoule sans réaction entre l'échantillon et le creuset. La température de fusion congruente de $ZrAu$ est 1575°C.

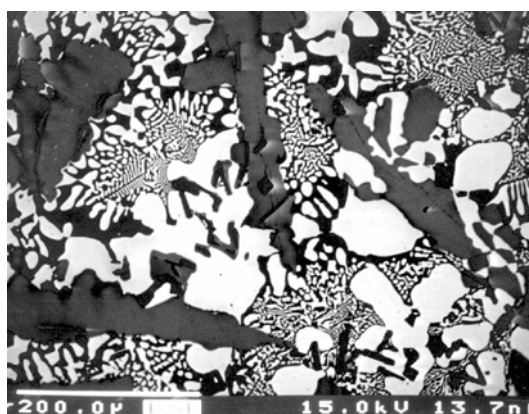


Figure 4 : Micrographie électronique (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition 40 % at. Au après une analyse thermique différentielle ($T_{max} = 1150^{\circ}C$, $v = 10^{\circ}C/min$), reflétant les transformations franchies à l'état solide : Zr_2Au (noir) et $ZrAu$ (clair) constituant le mélange eutectoïde, avec la phase Zr_3Au_2 (gris).

A ces difficultés, s'est ajoutée l'oxydation rapide des alliages, dès la température ambiante, nécessitant l'utilisation de pièges à oxygène (feuilles de Ta ou de Zr), lors des recuits et des analyses thermiques. Par précaution, les ATD ont été couplées à la thermogravimétrie (ATD/TG) afin de contrôler les prises de masse éventuelles, qui pourraient être dues à la présence d'oxygène résiduel.

1.1.2. Les analyses structurales par diffraction des rayons-X

Comme en témoignent les études antérieures, la détermination des structures cristallines par DRX des composés Zr-Au n'a pas été tâche aisée. Si la réactivité des alliages vis à vis de l'oxygène imposait déjà de limiter le temps d'acquisition, malgré l'enregistrement des clichés sous flux d'hélium ou sous vide primaire, la forte absorption du rayonnement X, due à l'or, ajoutait une difficulté supplémentaire à l'étude.

Pour la détermination de la structure cristalline de la phase ZrAu_4 , un cristal de petite taille (60 μm dans la plus grande dimension) a été sélectionné, et pour minimiser l'absorption¹⁴, nous avons utilisé une anticathode en argent ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,5608 \text{ \AA}$). La connaissance des domaines de stabilité des composés intermétalliques, déterminée par ATD, nous a permis de synthétiser des monocristaux de la phase péritectique ZrAu_4 . Ainsi, nous avons pu contrôler leur taille, paramètre déterminant compte tenu de la forte absorption du rayonnement X, en maîtrisant la vitesse de refroidissement. La structure de ZrAu_4 a ainsi été confirmée.

La structure cristalline de la nouvelle phase Zr_3Au_2 a été également résolue bien que la phase possède un domaine de stabilité en température très étroit : formation péritectoïde $\text{Zr}_2\text{Au} + \beta\text{-ZrAu} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Au}_2$ à 1097°C et décomposition eutectoïde à 927°C. Cette configuration (fig. 5, page 31) exclut en effet de conduire une étude structurale à partir de monocristaux. Vu l'oxydation rapide des alliages dans cette partie du diagramme, nous avons réalisé l'étude par diffraction des rayons-X sur poudre sous flux d'hélium. L'échantillon de composition nominale Zr_3Au_2 a été recuit sous atmosphère inerte (Ar), en présence d'un piège à oxygène (Zr). Puis, l'échantillon a été trempé par jet d'argon, afin de figer la phase à étudier. Malgré toutes ces précautions, une oxydation du lingot (bille sphérique) est observée. Après broyage, la poudre a été immédiatement placée sur le diffractomètre (géométrie Bragg-Brentano, $\text{CuK}\alpha$, étalon interne Si) sous flux d'hélium pour éviter une oxydation accrue. Le diagramme de diffraction, constitué d'une trentaine de raies, est compatible avec la structure type Zr_3Al_2 . Il est facile, une fois validés ces nouveaux résultats, de comprendre les désaccords avec les résultats des études antérieures. Ces divergences proviennent essentiellement de la différence des températures de recuits réalisés dans cette région du diagramme. En effet, la température de 720°C, qui avait été choisie par nos prédécesseurs, ne correspond pas au domaine de stabilité de la phase Zr_3Au_2 , et à laquelle seules les phases Zr_2Au et ZrAu coexistent. Cet exemple illustre la nécessité de mener de front les études thermodynamiques et structurales des alliages Zr-Au, dont les résultats ne peuvent pas raisonnablement être interprétés indépendamment pour atteindre une compréhension complète et cohérente du diagrammes de phases.

Toutefois, la structure cristalline du nouveau composé ZrAu n'a pas pu être déterminée par DRX malgré les précautions prises. Nous avons eu recours à la diffraction des neutrons (DN) à

¹⁴ : Les sections efficaces d'absorption atomique de l'or varient quasiment du simple au double en passant de l'argent au molybdène : $\mu_a(\text{Au}) = 2060 \text{ cm}^2$ pour la radiation $\text{AgK}\alpha$, $\mu_a(\text{Au}) = 3770 \text{ cm}^2$ pour la radiation $\text{MoK}\alpha$.

haute température (Institut Laue Langevin-ILL, Grenoble), compte tenu de l'oxydation rapide des échantillons, qui limite le temps d'analyse à quelques dizaines de minutes à température ambiante. Contrairement aux rayons-X, qui ne pénètrent que de quelques microns dans la matière, les neutrons peuvent traverser totalement l'échantillon, ce qui permet de s'affranchir de l'oxydation de surface. Pour l'étude des alliages Zr-Au, la diffraction des neutrons était l'outil approprié. Nous avons ainsi déterminé les formes cristallines de ZrAu à haute température, en protégeant les échantillons sous atmosphère inerte en ampoule de quartz. Le cheminement que nous avons suivi pour déterminer les trois formes cristallines du composé équiatomique par DN est présenté dans la partie 1.3.2. page 37.

1.2. ETUDES THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES DES SYSTEMES ZR-AU, HF-AU ET CE-PT

Durant mon travail de thèse, j'ai étudié les systèmes Zr-Au et Hf-Au sous la co-direction des professeurs Jean-Louis Jorda et Pierre Feschotte, à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de Lausanne. Ce travail comprend la détermination de structures cristallines, l'établissement des équilibres entre phases et la mesure de l'enthalpie de formation de composés intermétalliques. Il comprend également une étude de la cinétique d'oxydation, à haute température sous oxygène pur, des alliages Zr-Au et Hf-Au (non présentée dans ce rapport). La caractérisation des produits de l'oxydation des phases du système Zr-Au, à l'air à température ambiante, en collaboration avec le L2MP, a permis d'ouvrir la voie vers la synthèse de nano-structures et de mettre au point une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs (partie 2.2.1. page 51). Ces travaux ont permis d'établir plusieurs collaborations, en particulier avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), qui contribue fortement à leur valorisation.

L'état lacunaire des connaissances thermodynamiques et cristallographiques du système Ce-Pt peut constituer en soi une première motivation à son étude, mais au-delà de l'apport fondamental, la motivation principale résidait dans l'intérêt que suscitent le système Ce-Pt dans la préparation de catalyseurs mono-métalliques (à base de Pt) et bi-métallique (à base de Au et de Pt). La connaissance du diagramme de phases du système Ce-Pt constitue en effet une donnée indispensable pour la synthèse de précurseurs ternaires, quaternaires, et éventuellement d'ordre supérieur, pour la préparation de catalyseur à base de platine supporté par la cérine (CeO_2). L'étude du système binaire Ce-Pt a fait l'objet de la thèse de doctorat de M. Amin Janghorban (soutenue le 14 décembre 2009. Allocation ministère).

1.2.1. Les systèmes Zr-Au et Hf-Au

L'étude des systèmes Zr-Au et Hf-Au a conduit à de nouvelles versions des diagrammes d'équilibres entre phases. Les types et les températures de formation ainsi que l'étendue des domaines d'homogénéité de tous les composés ont été déterminés, deux nouvelles phases, Zr_3Au_2 et ZrAu, ont été découvertes. Les équilibres solide-liquide dans les deux systèmes ont été déterminés jusqu'à des températures de 1700°C. La description des équilibres entre phases des deux systèmes (fig. 5 et 6) est détaillée dans les deux articles insérés ci-après.

Concernant les deux composés intermétalliques découverts dans le système Zr-Au, il n'est pas surprenant que la phase Zr_5Au_4 (44,4 % at. Au), précédemment reportée, ait été confondue

avec la limite de solubilité riche en Zr du composé ZrAu . Ce dernier possède en effet un large domaine d'homogénéité qui s'étend du côté riche en Zr jusqu'à 45 % at. Au. On comprend en effet pourquoi nos prédécesseurs ont proposé l'existence du composé intermétallique Zr_5Au_4 sur la base de résultats de métallographie réalisée sur des échantillons bruts de fusion ; la structure cristalline de Zr_5Au_4 restait d'ailleurs indéterminée. Les limites en température (de 927°C à 1097°C) du domaine de stabilité du composé Zr_3Au_2 permettent d'expliquer pourquoi le composé n'a pas été mentionné auparavant.

Si les diagrammes Zr-Au et Hf-Au présentent de nombreuses similitudes topologiques et structurales : haut point de fusion dans la partie centrale, solutions solides du même ordre, une majorité de rapports stœchiométriques en commun $\text{M:Au} = 2:1 ; 1:1 ; 7:10 ; 1:3 ; 1:4$, on peut noter l'absence des composés Hf_3Au et Hf_3Au_2 d'une part, et celle du composé ZrAu_5 d'autre part. En ce qui concerne Hf_3Au , Hartsough a établi une série de critères démontrant que la tendance de formation d'une phase A15 décroît dans l'ordre : V, Nb, Cr, Ti, Mo, Zr, Ta, W, Hf ¹⁵ ; conformément à cette règle, le composé Hf_3Au n'a pas été trouvé. Zr_3Au_2 possède un domaine en température étroit qui met en évidence la compétition avec les phases voisines. De légères différences, de composition, du cortège électronique, peuvent modifier les équilibres ; Hf_3Au_2 n'est donc pas nécessairement attendue.

1.2.2. Le système Ce-Pt

Il faut préciser que la version antérieure du système Ce-Pt, proposée par Massalski et coll., repose sur les analogies que l'on pourrait imaginer avec le diagramme Nd-Pt, ce dernier étant lui-même une compilation de travaux antérieurs. Compte tenu des différences notables, mises en évidence dès le début de nos travaux, une étude complète a finalement été nécessaire. Il apparaît maintenant que l'analogie faite avec le système Nd-Pt ne permettait pas d'entreprendre une modélisation thermodynamique du système. La version antérieure présente en effet trop de divergences avec celle que nous avons établie.

A l'issue de la thèse de doctorat de M. Amin Janghorban, les équilibres solide-liquide, les domaines d'existence et les types de formation des composés du système Ce-Pt ont été précisés (fig. 7). Les structures cristallographiques de la plupart des composés intermétalliques du système ont également été précisées, et trois nouveaux composés intermétalliques ont été mis en évidence. Les types de formation ont été établis, et les structures cristallines ont été déterminées pour deux d'entre eux. La présence de ces composés « oubliés », deux du côté riche en Ce et un du côté riche en Pt, modifie considérablement les équilibres entre phases du système, lesquels s'écartent clairement de la version antérieure et tout particulièrement du système homologue Nd-Pt. L'article inséré ci-après décrit le cheminement qui nous a conduits à établir la nouvelle version du diagramme. Il montre comment nous avons pallié aux difficultés d'analyse des alliages de terres rares, et comment la confrontation des résultats des analyses thermiques, structurales et microscopiques était cruciale pour élucider les équilibres.

¹⁵ : L.D. Hartsough, J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 1691

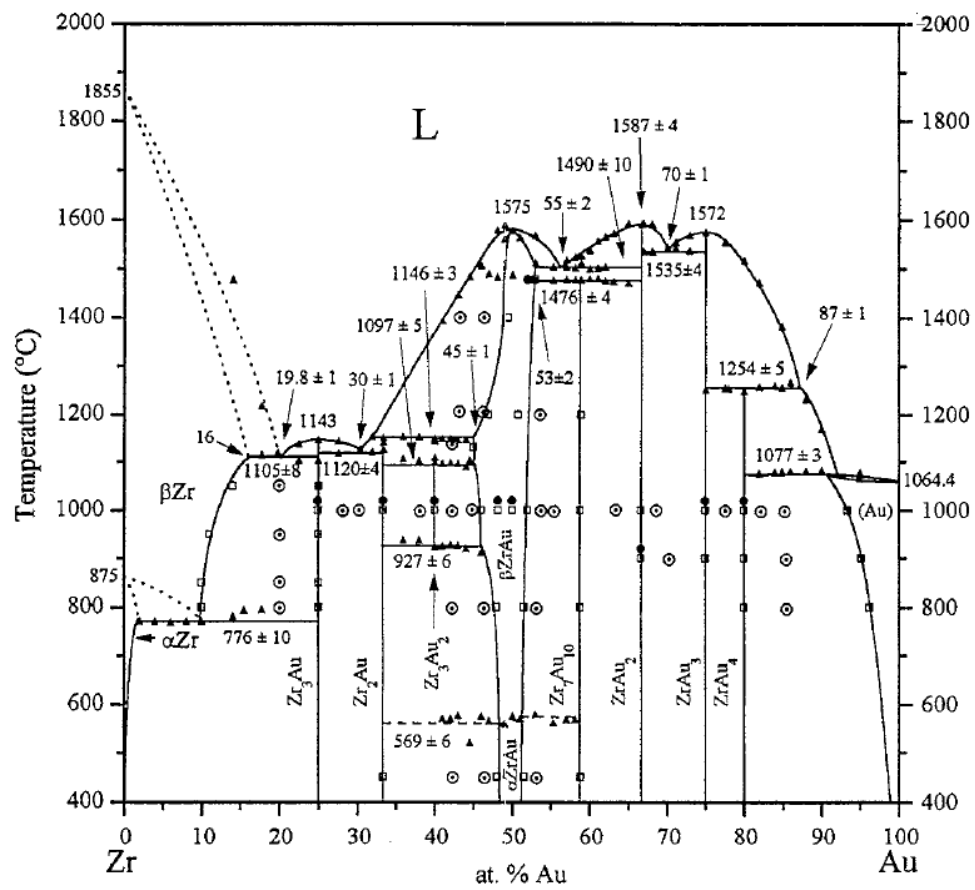
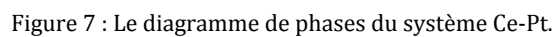
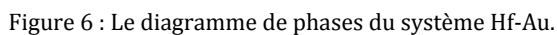


Figure 5 : Le diagramme de phases du système Zr-Au.



Rappelons que la comparaison entre diagrammes de phases homologues est toujours délicate. Ici, peu de systèmes Ce-Platinoïde ou terres rares (TR)-Pt ont fait l'objet d'une étude expérimentale approfondie. Pour certains, les types de formation des phases restent incertains ou spéculatifs ; pour d'autres, il n'y a pas eu de recherche systématique des composés ; pour la plupart, les limitations des appareillages ou les réactions avec les creusets d'analyse thermique n'ont pas permis de déterminer les équilibres à haute température. Dans ce contexte, il serait vain de discuter nos résultats sur des bases incertaines. Les différences notables entre nos résultats et le diagramme proposé par Massalski en sont l'illustration. Parmi les diagrammes pour lesquels nous disposons de données expérimentales fiables figurent Ce-Rh et Ce-Ru, étudiés, dans leur partie riche en cérium, par Palenzona et coll. . On note tout d'abord une grande similitude entre le diagramme Ce-Rh et notre version de Ce-Pt. Dans le domaine 0-50% at. Pt ou Rh, les composés ont la même stœchiométrie : $7/3$, $5/3$, $3/2$, $5/4$ et $1/1$. Les seules différences concernent : la formation du composé $7/3$, congruente pour Ce-Rh et péritectique pour Ce-Pt, l'absence de solution solide pour Ce_5Rh_3 et la stabilité jusqu'à température ambiante de Ce_5Rh_4 . On peut y ajouter, au-delà de 50% at. Pt ou Rh, l'absence de composé $3/4$ dans Ce-Rh. Toujours dans la partie riche en cérium, le diagramme Ce-Ru fait apparaître comme Ce-Pt une succession de composés à formation péritectique. La similitude s'arrête cependant là car les composés sont différents à l'exception de Ce_7Ru_3 , et les températures des paliers péritectiques nettement plus basses dans Ce-Ru.

Ci-après sont insérés les articles suivants :

- «The Zr-Au system », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte and J.L. Jorda, JALCOM 257 (1997) 215-223
- « The Hf-Au system », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte and J.L. Jorda, JALCOM 296 (2000) 103-111
- "The phase diagram of the Ce-Pt system", A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau, Ph. Galez", Intermetallics 18 (2010) 2208-2218

The Zr–Au system

M. Lomello-Tafin^{a,b}, P. Galez^b, J.C. Gachon^c, P. Feschotte^a, J.L. Jorda^{b,*}

^aInstitut de Chimie Minérale et Analytique, BCH, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

^bLAIMAN, Université de Savoie, BP 240, F-74942 Annecy-Le-Vieux, France

^cLaboratoire de Chimie du Solide Minéral, URA 158, Thermodynamique Métallurgique Université de Nancy 1, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-Les-Nancy, France

Received 10 December 1996

Abstract

The Zr–Au system has been reinvestigated by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction and electron probe microanalysis. Our main result concerns the discovery of two new intermetallics: Zr_3Au_2 and ZrAu . The existence of the Au-rich phases, ZrAu_4 , ZrAu_3 , ZrAu_2 and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$, was confirmed and we clarified their type of formation. The stability regions of Zr_3Au , Zr_2Au and the two new phases have been also determined. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Zr–Au alloys; Phase diagram; Intermetallic compounds

1. Introduction

In the frame of systematic investigations on binary phase diagrams of transition metal alloys, we have undertaken the study of the Zr–Au system. This study has been motivated mainly by the lack of thermodynamic information, such as the solid–liquid equilibria or the stability of the compounds, and crystallographic data. The use of

amorphous Zr–Au alloys as catalysts for CO hydrogenation and oxidation constituted a supplementary driving force [1,2].

A recent assessment of the system by Massalski et al. [3] in 1985, mainly based on crystallographic works, is reported in Fig. 1. Stolz and Schubert [4] reported seven intermetallic compounds, but neither their type of formation nor their stability range are well defined. The structure of most of the compounds is known [4–8]. Only the structure of Zr_5Au_4 and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ are not clearly established.

In this paper, we report our results on the Zr–Au system. We present the phase equilibrium diagram, including the solid–liquid equilibria, and we report on the discovery of two new intermetallics: Zr_3Au_2 and ZrAu .

2. Experimental

All samples were prepared by arc-melting under an Ar atmosphere, from zirconium and gold wires of 99.8% and 99.99% purity, respectively. Neither Zr nor Au are known to have high vapour pressure, so that the small weight losses, observed after melting, can be neglected. Afterwards, the ingots were annealed (for homogenization) at 1000 °C under argon in W crucibles for at least 7 days. The final heat treatments were performed in a high-frequency furnace under an Ar atmosphere, for temperatures above 500 °C. Samples were hanged with the help of a platinum

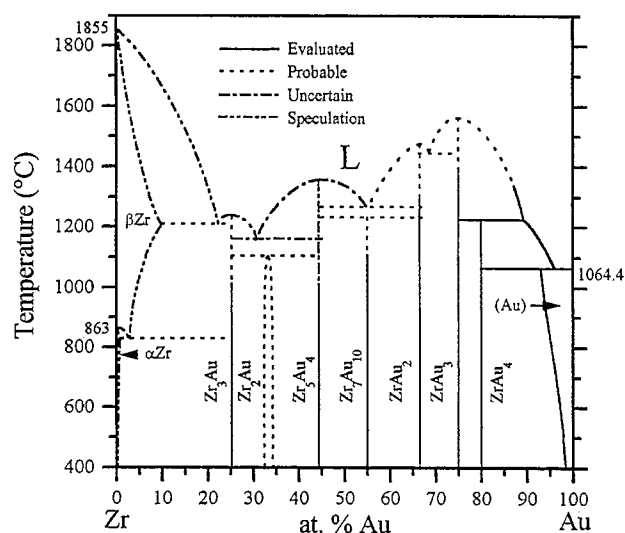


Fig. 1. The Zr–Au phase diagram assessed by Massalski et al. [3].

*Corresponding author.

wire over a thermocouple (Pt/Pt–Rh 10%) and quenched in an argon jet. The measured cooling rates ranged from $4000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $2200\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. For temperatures below $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, the samples were annealed in sealed quartz tube under argon, and then water quenched.

Phase transitions were detected by differential thermal analyses (DTA) up to $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. The main problem arose from the reaction between the samples and the crucible. This is illustrated in Fig. 2 which represents DTA of a $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ sample in alumina (Fig. 2a Fig. 2c) and W (Fig. 2b) crucibles. From this figure, it may be seen, on curve (Fig. 2a), that two endothermic events occur during the heating, the first one at $569\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the second at about $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. The latter is due to reaction between the samples and the crucible. We note that the low-temperature transition, observed during the heating, disappears during the cooling. In the experiment performed in the W crucible (Fig. 2b), the high-temperature endothermic effect disappears and reversibility of the low-temperature transition is observed, which is a guarantee of the non-contamination of the sample. In fact, this transition is still the same after several heating–cooling cycles. Up to $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, alumina crucibles (Fig. 2c) could be used, whereas, for higher temperatures, we preferred W crucibles in order to avoid reaction with the sample. In addition to the contamination by the crucible, we were faced, in the equiatomic region, with rapid oxidation of the alloys. The weight changes, during the formation of ZrO_2 , were controlled by thermogravimetry (TG) coupled with DTA. The temperatures of phase transitions were determined with an accuracy of $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. In order to check the solid-state $\alpha\text{Zr} \rightarrow \beta\text{Zr}$ transition temperature, the electrical resistivity as a function of temperature was measured using the four points method (constant current = 100 mA , heating rate = $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Powder X-ray diffraction (XRD) studies were performed using $\text{Cu(K}\alpha\text{)}$ radiation in an angle range $10\text{--}120^{\circ}$. Si powder was used as an internal standard. In order to avoid the oxidation of the powder, XRD were performed under

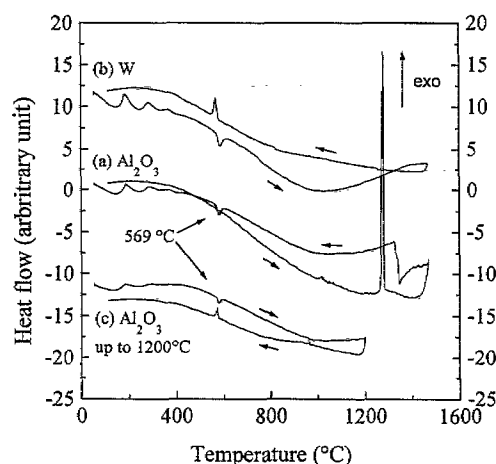


Fig. 2. DTA of a $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ sample in alumina, (a) and (c), and (b) W crucibles, ($P_{\text{Ar}} = 1\text{ atm}$, $m = 100\text{ mg}$, heating rate = $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$); see text.

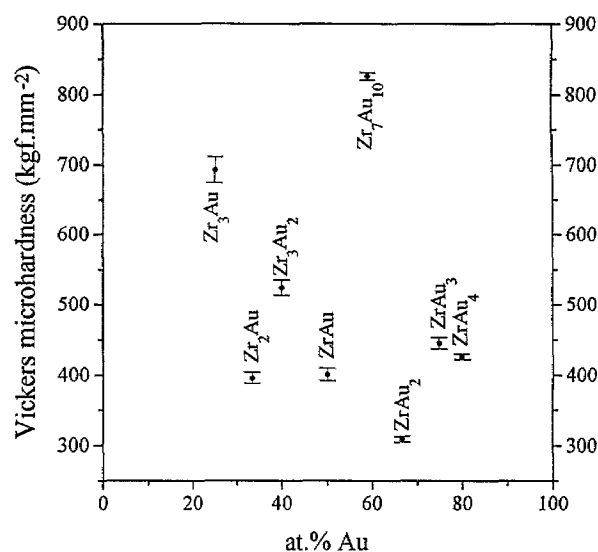


Fig. 3. The Vickers' hardness of the phases in the Zr–Au system.

He flow. XRD of the polished sample, for which the kinetic for oxidation is expected to be slower than that for the powder, was also undertaken using the $\text{Co(K}\alpha\text{)}$ radiation (calibration with ZnO). The diffraction patterns of arc-melted single-phase samples were in good agreement with JCPDS files [9] and Lazy Pulverix calculations [10] from published data. The refinement of the lattice parameters was performed using the program U-FIT [11].

Electron probe microanalyses (EPMA) were performed on a Cameca SX50 device using the PAP correction software [12] and pure elements as standards with the $\text{Zr(L}\alpha\text{)}$ ($\lambda = 6.07415\text{ \AA}$) and $\text{Au(L}\alpha\text{)}$ ($\lambda = 1.28206\text{ \AA}$) radiations. The method was tested on the Zr_3Au line compound. The accuracy of the composition was found to be $0.7\text{ at.}\%$.

The morphology of the sample was checked by optical and electron microscope.

The Vickers' hardness was measured for each phase in the system (Fig. 3). It is a useful complement to phase characterization, especially in the central part of the phase diagram.

3. Results and discussion

The Zr–Au phase diagram is presented in Fig. 4. Our main result concerns the discovery of two new intermetallics: Zr_3Au_2 and ZrAu . In the Au-rich side of the diagram, up to the $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ phase, we confirm the peritectic formation of ZrAu_4 , and the existence of ZrAu_3 , ZrAu_2 and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ for which we clarify their type of formation. In the Zr-rich side, Zr_3Au and Zr_2Au have been recognized but Zr_5Au_4 appears to correspond to the limit of the new ZrAu compound. The summary of the phase equilibria in the system is presented in Table 1 and crystallographic data, including previous works, are summarized in Table 2.

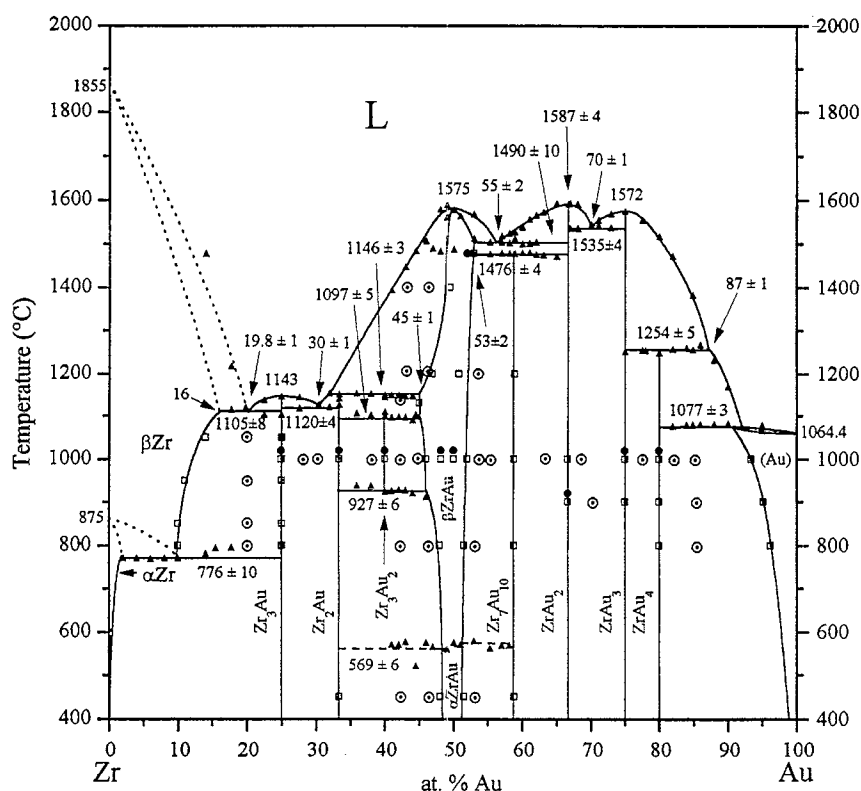


Fig. 4. The Zr–Au system. ▲: DTA, □: phase limits from microprobe, ○: two-phase, ●: single-phase.

We now discuss in detail each equilibrium encountered in the diagram.

3.1. Zirconium solid solution

The $\alpha\text{Zr} \rightarrow \beta\text{Zr}$ transition temperature is generally admitted to be 870 °C [13]. We measured 875 °C by means of both resistivity and DTA.

From EPMA on a 20 at.% Au sample, annealed at 1110 °C and quenched in an Ar jet, the maximum solubility of Au in βZr was found to be 16 at.% at the temperature (1105 ± 5 °C) of the eutectic reaction, $\text{L} \leftrightarrow \text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Au}$. This value compares well with the terminal solid solution of homologous Ti–Au and Zr–Ag systems in which it is reported to be 15 at.% and 20 at.%, respectively [14,15].

Table 1
Phase equilibria in the ZrAu system

Reaction	Composition of the phases(at.% Au)			Temperature(°C)
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Zr}$		0		1855
$\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr}$		0		875
$\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Au}$	≈10	<2	25	776 ± 10
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Au}$	20	≈16	25	1105 ± 8
$\text{L} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Au}$		25		1143
$\text{L} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Au} + \text{Zr}_2\text{Au}$	30	25	33.33	1120 ± 4
$\text{L} + \beta\text{ZrAu} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Au}$	32	≈45	33.33	1146 ± 3
$\text{Zr}_2\text{Au} + \beta\text{ZrAu} \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Au}_2$	33.33	≈45	40	1097 ± 5
$\text{Zr}_3\text{Au}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Au} + \beta\text{ZrAu}$	40	33.33	≈47	927 ± 6
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{ZrAu}$		50		1575
$\beta\text{ZrAu} \leftrightarrow \alpha\text{ZrAu}$		48 < at.% < 51		569 ± 6
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2$	55	≈53	66.67	1490 ± 10
$\beta\text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_7\text{Au}_{10}$	≈53	66.67	58.82	1476 ± 4
$\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu}_2$		66.67		1587 ± 4
$\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu}_2 + \text{ZrAu}_3$	70	66.67	75	1535 ± 4
$\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu}_3$		75		1572
$\text{ZrAu}_3 + \text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu}_4$	75	≈87	80	1254 ± 5
$\text{ZrAu}_4 + \text{L} \leftrightarrow (\text{Au})$	80	$92 < \text{at.}\% < 95$	≈92	1077 ± 3
$\text{L} \leftrightarrow (\text{Au})$		100		1064.4

Table 2

Zr–Au crystal structures and lattice parameter data

Phase	Homogeneity range (at.% Au)	Space group	Prototype	Lattice parameters (Å)			Ref.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Zr ₃ Au	25	<i>Pm3n</i>	Cr ₃ O	5.4824±0.0002	—	—	[5]
				5.488±0.005	—	—	^a
Zr ₂ Au	33.33	<i>I4/mmm</i>	MoSi ₂	3.28	—	11.6	[6]
				3.265	—	11.48	[4]
Zr ₃ Au ₂	40	...	...	...	...	...	^a
ZrAu	45–53	...	...	...	...	...	^a
Zr ₇ Au ₁₀	58.82	...	Zr ₇ Ni ₁₀	6.952	—	13.292	[4]
				6.949±0.004	—	13.272±0.009	^a
ZrAu ₂	66.67	<i>I4/mmm</i>	MoSi ₂	3.525	—	8.7	[4]
				3.555±0.009	—	8.76±0.003	^a
ZrAu ₃	75	<i>Pnmm</i>	Cu ₃ Ti	6.05	4.855	4.775	[8]
				6.08±0.2	4.89±0.02	4.79±0.02	^a
ZrAu ₄	80	<i>Pnma</i>	ZrAu ₄	4.996	4.845	14.265	[4]
				5.020±0.005	4.864±0.007	14.35±0.02	^a

^a This work.

The eutectoid decomposition of β Zr, $\beta\text{Zr} \leftrightarrow \alpha\text{Zr} + \text{Zr}_3\text{Au}$, occurs at $776 \pm 10^\circ\text{C}$. The thermal effect due to this transformation, still detected by DTA on a 2 at.% Au composition sample, confirms the narrow homogeneity range of α Zr.

3.2. Gold solid solution

The Au-rich part was the most investigated region of the Zr–Au system. We found the temperature of the peritectic formation, $\text{L} + \text{ZrAu}_4 \leftrightarrow (\text{Au})$, of (Au) solid solution at $1077 \pm 3^\circ\text{C}$, slightly higher than the value reported by Raub and Engel [16]. However, our results on the phase boundary are similar to the data of [16], who found the maximum solid solubility of Zr in Au at 7.25 at.%.

3.3. Zr₃Au

The compound Zr₃Au was first mentioned by Nevitt in 1958 [5] and later confirmed by Stolz and Schubert [4]. We found that this compound melts congruently at 1143°C . This type of formation is coherent with the observation of large grains in the micrograph of a single-phase sample (Fig. 5) and with the calorimetric results [17] (98% of the expected phase was obtained from direct reaction calorimetry, $\Delta_r H = -39.7 \pm 1 \text{ kJ mole}^{-1}$ of atoms at 1000°C). As already mentioned, this line compound was used for microprobe calibration. The composition of a sample quenched from 1000°C was found to be 24.9 ± 0.7 at.% Au.

The cubic A15-type structure with the space group

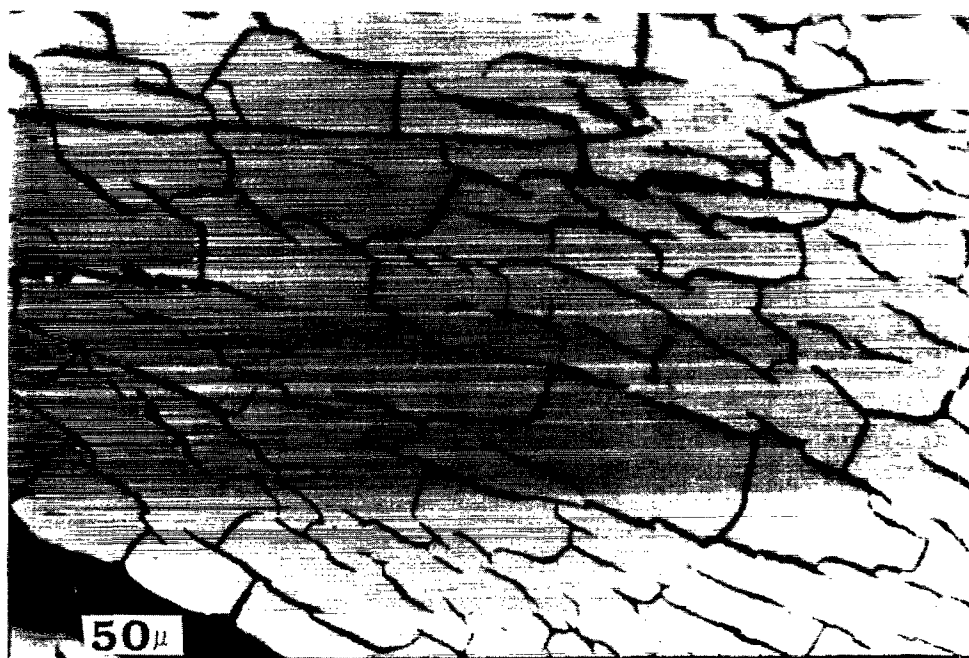


Fig. 5. Micrograph of a cast Zr₃Au. The grain boundaries are revealed after etching in a (HF, HNO₃, H₂O) solution.

Pm3n, reported by Nevitt [5], was used to index the XRD pattern. The cell parameter is $a=5.488\pm0.005$ Å, in good agreement with [5]. The microhardness of this phase is one of the highest in the system (693 ± 18 kgf mm⁻²) as expected for highly ordered and dense A15-type structures.

3.4. Zr_2Au

First identified by Nevitt and Downey [6], Zr_2Au appears as probable solid solution in [3]. We have confirmed the presence of this phase which is formed by the peritectic reaction, $L+\beta ZrAu\leftrightarrow Zr_2Au$, at 1146 ± 3 °C. Combined with DTA, the metallographic observation agreed well with this type of formation. In fact, the micrograph of a cast 40 at.% Au sample (Fig. 6) shows a liquid- Zr_2Au mixture with remaining $ZrAu$ mother phase. No homogeneity range has been detected by means of EPMA. These results are in contradiction with the work of Stolz and Schubert [4] who reported possible solubility of about 2 at.% and peritectoid formation at about 1100 °C. The proximity of the three invariants found between 30 and 35 at.% Au may be the source of confusion. In fact, Stolz and Schubert [4] based their conclusions on XRD data, but we are not able to confirm the crystallographic structure of Zr_2Au . Indeed, rapid oxidation of the samples in this composition range as pointed out by Nevitt and Downey [6] does not allow precise determination of the lattice parameters. Fig. 7 displays a back-scattered electron micrograph of a cast Zr_2Au , prepared by arc-melting, and Fig. 8 shows the XRD pattern of this sample (Fig. 8a). In comparison to the JCPDS file No. 18-580 (Fig. 8b), additional low-angle lines could be due to a superstructure of the $MoSi_2$ prototype. Experimental and calculated d -spacings and intensities are listed in Table 3. More work has to be done to solve this problem.

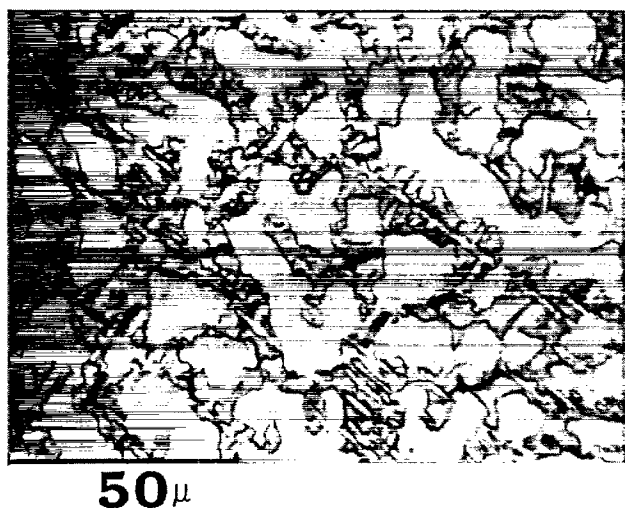


Fig. 6. Micrograph of a 40 at.% Au cast sample showing a liquid- Zr_2Au equilibrium with remaining $ZrAu$ mother phase.



Fig. 7. Back-scattered electron micrograph of a cast Zr_2Au .

3.5. Zr_3Au_2

The next compound in [3] is Zr_3Au_4 . A sample with this composition, annealed for 12 days at 1000 °C and quenched, was found to be two-phase, as shown in Fig. 9a, which is a back-scattered electron micrograph of the sample. A scan-analysis (Fig. 9b) suggests the presence of two new compounds in the system: Zr_3Au_2 and $ZrAu$. In reality, the grain size of the Zr_3Au_2 phase in this micrograph is limited to a few μ m, explaining the scattered values for the poor gold-containing phase at 40 at.% Au. However for $ZrAu$, large grains systematically show a composition of 47.8 ± 0.8 at.% Au, which corresponds to the Zr-rich limit of $ZrAu$. We obtained single-phase Zr_3Au_2 and $ZrAu$ after quenching from 1000 °C. The comparative microprobe scans, given in Fig. 9c, confirm the existence of the two new phases. Zr_3Au_2 is formed by the peritectoid reaction, $Zr_2Au+\beta ZrAu\leftrightarrow Zr_3Au_2$, at 1097 ± 5 °C. It has a narrow stability domain due to the eutectoid decomposition, $Zr_3Au_2\leftrightarrow Zr_2Au+\beta ZrAu$, which

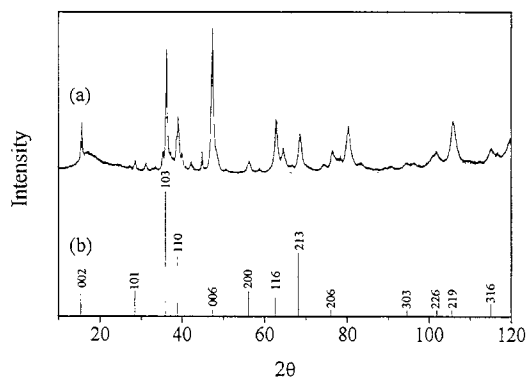


Fig. 8. XRD of the cast Zr_2Au (a), shown in Fig. 7, compared with its JCPDS file (b). Additional lines could be due to a superstructure of $MoSi_2$ prototype.

Table 3

Experimental and calculated, from Lazy Pulverix [10], d -spacings and intensities for Zr_2Au

h	k	l	$d_{\text{exp}} (\text{\AA})$	I_{exp}	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	I_{cal}
0	0	2	5.683	30	5.752	16
0	1	0	3.267	3		
0	1	1	3.131	9	3.147	10
0	0	4	2.872	9	2.876	1
			2.740	2		
			2.547	17		
1	0	3	2.482	90	2.489	100
			2.333	20		
1	1	0	2.307	40	2.314	41
			2.257	11		
1	1	2	2.143	6	2.146	6
			2.026	6		
0	0	6	1.919	100	1.917	11
1	1	4	1.803	1	1.803	1
2	0	0	1.633	5	1.636	14
2	0	2	1.573	1	1.574	2
1	1	6	1.478	23	1.476	19
0	0	8	1.444	11	1.434	1
2	1	3	1.369	15	1.367	30
			1.278	2		
2	0	6	1.248	7	1.246	11
1	0	9	1.195	13	1.191	9
2	2	0	1.157	1	1.157	5
3	0	1	1.084	1	1.086	<1
3	0	3	1.051	2	1.049	7
3	1	0	1.035	2	1.035	7
2	2	6	0.993	4	0.991	7
2	1	9	0.967	13	0.963	13
3	1	6	0.916	2	0.911	14
1	1	12	0.891	5	0.886	6

occurs at $927 \pm 6^\circ\text{C}$. Fig. 10 represents the DTA curve of a 40 at.% Au sample in which the thermal effects due to these transformations are really detected. A electron micrograph of this sample (Fig. 11) shows evidence of the solid-state transformations observed by DTA. In this figure it was possible to identify Zr_2Au (black) and ZrAu (clear) constituting the eutectoid-like aspect and major Zr_3Au_2 (grey). The latter is characterized by a hardness of $524 \pm 11 \text{ kgf mm}^{-2}$ which cannot be confused with Zr_2Au and ZrAu (396 ± 8 and $401 \pm 9 \text{ kgf mm}^{-2}$, respectively). The discrepancy with the results of Stolz and Schubert [4] is due to the different annealing temperatures. In fact, at 720°C , which is the annealing temperature used by [4], it is not possible to form Zr_3Au_2 , but only a two-phase sample: Zr_2Au in equilibrium with ZrAu which was confused with Zr_5Au_4 .

The limited temperature range of stability of Zr_3Au_2 does not permit us to prepare single crystals suitable for structural studies. In addition, as already mentioned, rapid oxidation of the samples occurs in this region of the phase diagram, drastically increasing with the specific area of the sample. Powder diffractometry is thus excluded for solving the structure, except by using high-temperature techniques under He.

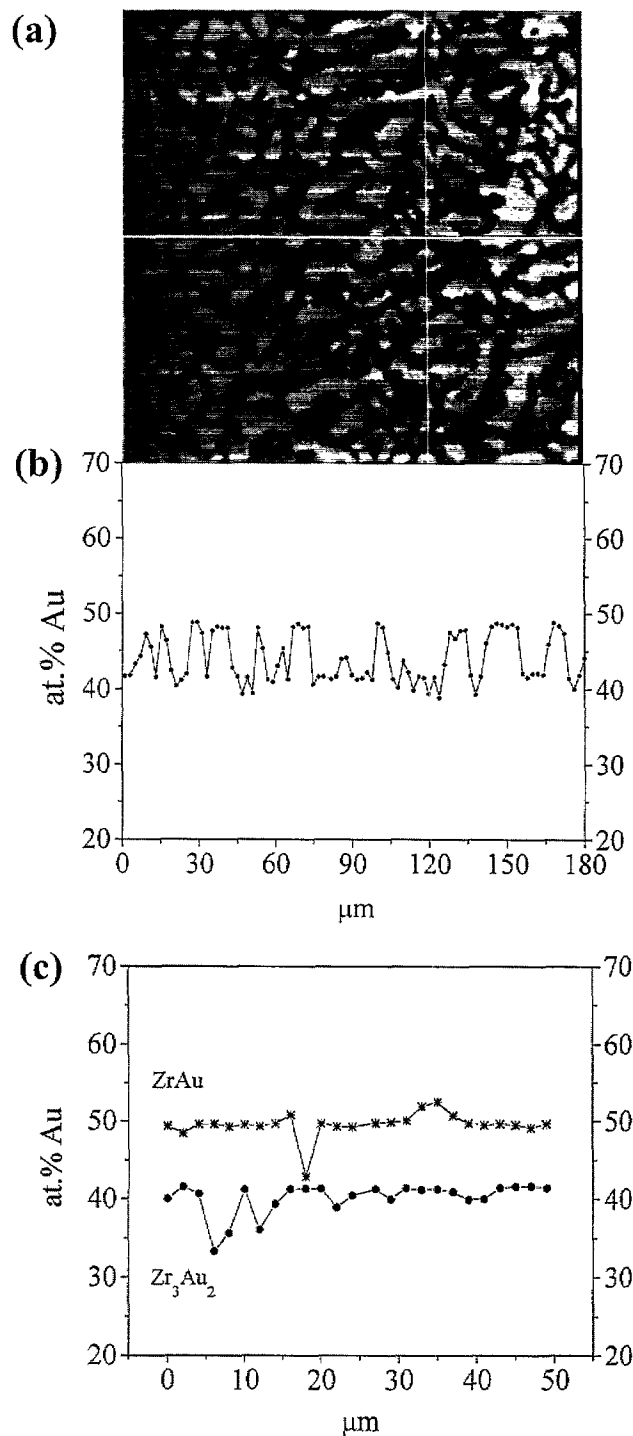


Fig. 9. (a) back-scattered electron micrograph of stoichiometric Zr_5Au_4 annealed for 12 days at 1000°C and quenched; (b) microprobe scan on the two-phase sample showing a Zr_3Au_2 - ZrAu equilibrium; (c) microprobe scans on the single-phase samples: ZrAu (a) and Zr_3Au_2 (b).

3.6. ZrAu

The second new phase ZrAu is a congruent melting compound at 1575°C . This type of formation is coherent with the large grains observed in the micrograph (Fig. 12)

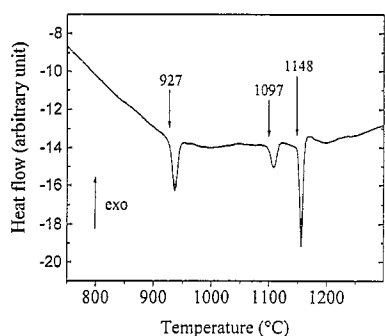


Fig. 10. DTA of a 40 at.% Au showing thermal effects due to the eutectoid formation (927 °C) and the peritectoid decomposition (1097 °C) of Zr_3Au_2 followed by the peritectic decomposition of Zr_2Au (1148 °C).

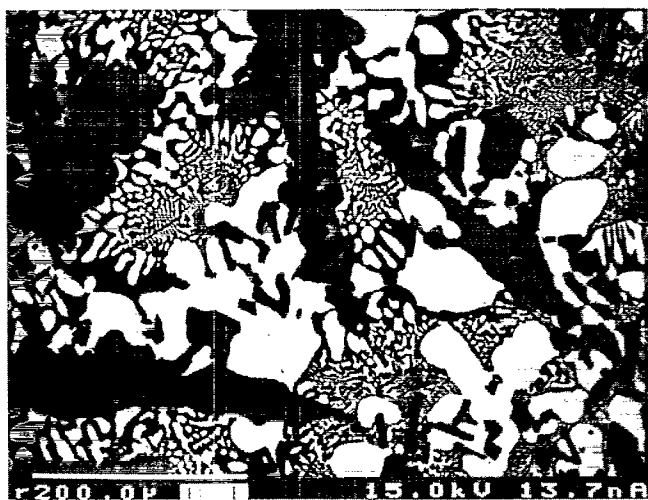


Fig. 11. A 40 at.% Au sample after DTA ($T_{\text{max}}=1150^\circ\text{C}$, heating and cooling rates $=10^\circ\text{C min}^{-1}$), showing evidence of the solid-state transformations: Zr_2Au (black) and ZrAu (clear) constituting the eutectoid-like aspect and major Zr_3Au_2 (grey).

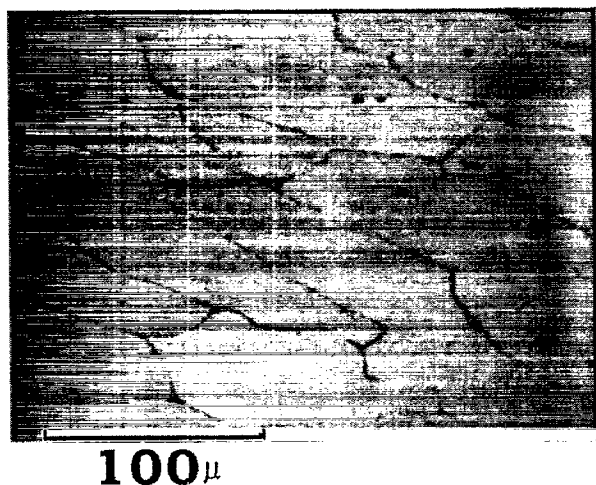


Fig. 12. Micrograph of a cast arc-melted ZrAu ; the grain boundaries are revealed after etching in a (HF , HNO_3 , H_2O) solution.

and with the calorimetric results [17], which, as for Zr_3Au , are 98% of the expected phase obtained from direct reaction calorimetry ($\Delta H = -59.7 \pm 0.9 \text{ kJ mole}^{-1}$ of atoms at 1100°C). EPMA revealed a large homogeneity domain which ranges from 45 at.% Au at the temperature ($1146 \pm 3^\circ\text{C}$) of the peritectic reaction, $\text{L} + \beta\text{ZrAu} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Au}$, to 53 at.% Au at the temperature ($1490 \pm 10^\circ\text{C}$) of the eutectic reaction, $\text{L} \leftrightarrow \beta\text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2$. The large homogeneity range of ZrAu was the reason for confusing with the existence of Zr_5Au_4 reported in a previous work [4]. Zr_5Au_4 is in reality the Zr-rich limit of ZrAu at $1146 \pm 3^\circ\text{C}$ and not a line compound. The thermal effects observed by DTA at $569 \pm 6^\circ\text{C}$ (see the low-temperature effect in Fig. 2) are attributed to a solid-state transition of the ZrAu phase, similar to the homologous phase TiAu [14].

From a crystallographic viewpoint, the powder diffraction pattern, given in Fig. 13, illustrates the difficulty of solving the crystal structure of the equiatomic compound. This problem arises from the rapid oxidation of the powder and the possible martensitic transformation of ZrAu at low temperature. It is noteworthy that most of the equiatomic Zr–platinoid elements are congruent melting compounds and the high-temperature structure is CsCl. The crystallographic study of this phase is still under work in our laboratory.

3.7. $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$

First identified by Stolz and Schubert [4], we found that $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ is formed at $1476 \pm 4^\circ\text{C}$ by the peritectoid reaction: $\beta\text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_7\text{Au}_{10}$. Because of the small difference between the temperatures of the peritectoid and the eutectic ($\text{L} \leftrightarrow \beta\text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2$) reactions, the samples in the range $\text{ZrAu} - \text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ received special attention for DTA and different heating rates were used. In Fig. 14, the DTA with a heating rate of $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ reveals two endothermic effects. The first one (1478°C) is due to the formation of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ and the second (1485°C) corre-

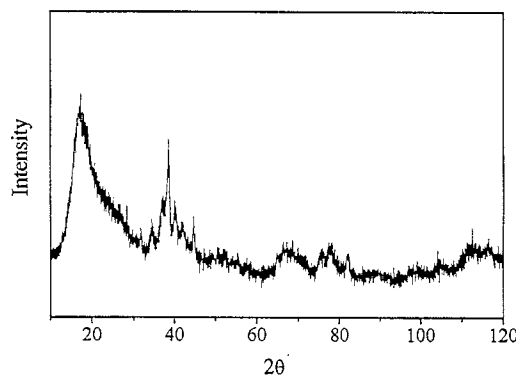


Fig. 13. XRD of a single-phase ZrAu , annealed at 1400°C for 1 h and quenched in an Ar jet, showing the difficulty of solving the crystal structure using powder diffractometry.

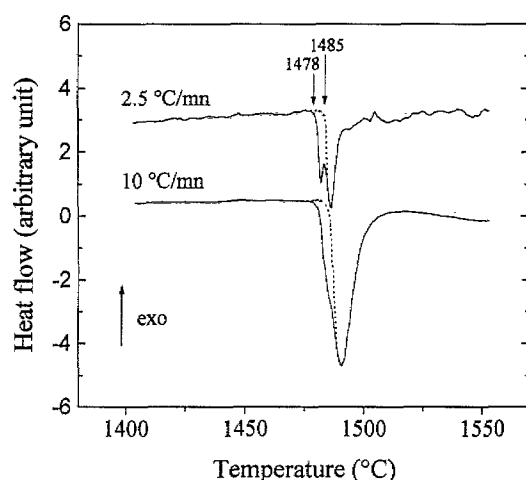


Fig. 14. DTA of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ which shows two separated endothermic peaks corresponding to the peritectoid and eutectic plateaus with different heating rates.

sponds the eutectic reaction. The latter is not so clearly detected when the experiment is performed with a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The enthalpy of formation of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ was measured at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. The high value ($-60.6 \pm 2.4\text{ kJ mole}^{-1}$ of atoms) is consistent with the high-temperature decomposition of this phase. No homogeneity range was detected using EPMA.

The XRD pattern of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ could be indexed using a tetragonal cell and the lattice parameters as given in [4]. Experimental d -spacings and intensities (above 10%) are listed in Table 4. The extinction rule ($h+k+l=2n$), as deduced from these data, suggests a body-centered cell. We obtained $a=6.949 \pm 0.004\text{ }\text{\AA}$ and $c=13.272 \pm 0.009\text{ }\text{\AA}$, in good agreement with Stolz and Schubert [4].

The high value of the Vickers' hardness ($826 \pm 5\text{ kgf mm}^{-2}$) measured for this phase may be influenced by the peritectoid formation.

3.8. ZrAu_2

ZrAu_2 was first observed in 1962 by Stolz and Schubert [4], but different types of formation were proposed. By means of DTA in W crucibles, we have found that ZrAu_2 melts congruently at $1587 \pm 4\text{ }^\circ\text{C}$. The micrograph of a 68 at.% Au cast sample, shown in Fig. 15, reveals elongated ZrAu_2 grains. In fact, the grains are surrounded by the last solidified liquid corresponding to the eutectic composition. EPMA in the grain boundaries indicated 70 at.% Au, while the composition of the grain is 66.8 at.% Au.

All MAu_2 with $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ and Hf have a tetragonal structure [14,3,18]. The MoSi_2 -type structure with the space group $I4/mmm$, as reported in [4], was used to index the XRD pattern of ZrAu_2 . We obtained $a=3.555 \pm 0.009\text{ }\text{\AA}$ and $c=8.76 \pm 0.03\text{ }\text{\AA}$, in good agreement with [4].

Table 4

Experimental d -spacings and intensities for $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$

h	k	l	$d_{\text{exp}} (\text{\AA})$	I_{exp}
0	1	3	3.731	13
0	2	0	3.482	14
1	2	3	2.550	41
2	2	0	2.466	20
0	2	4	2.407	100
2	2	2	2.312	40
0	3	1	2.291	31
0	0	6	2.221	42
0	3	3	2.060	36
2	2	4	1.982	21
2	3	1	1.915	31
0	2	6	1.872	14
0	4	0	1.745	20
0	3	7	1.471	21
2	3	7	1.355	43
0	5	3	1.330	43
2	5	1	1.289	22
2	0	10	1.242	37
2	2	10	1.169	20
2	5	5	1.162	14
1	2	11	1.125	23
0	3	11	1.069	13
0	0	12	1.057	11

Intensities less than 10% are not reported.

3.9. ZrAu_3

ZrAu_3 melts congruently at $1572\text{ }^\circ\text{C}$. This result confirms the work of Raub and Engel [16] who found a melting temperature of $1560\text{ }^\circ\text{C}$.

Schubert et al. [8] first reported in 1959 that the ZrAu_3 compound crystallizes in an orthorhombic space group Pnma . The refined lattice parameters obtained for our data are $a=6.08 \pm 0.02\text{ }\text{\AA}$, $b=4.89 \pm 0.02\text{ }\text{\AA}$ and $c=4.79 \pm 0.02\text{ }\text{\AA}$, in good agreement with [8].

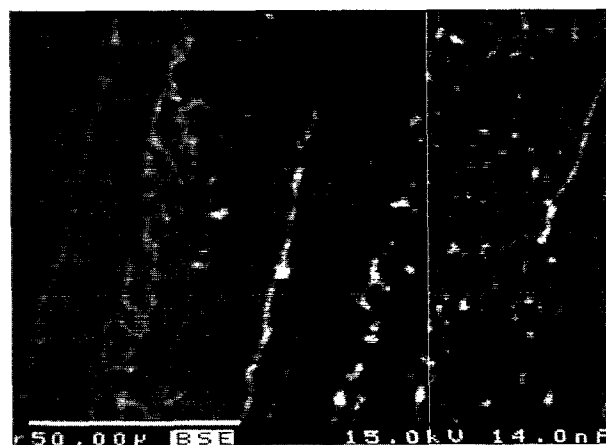


Fig. 15. Back-scattered electron micrograph of a cast 68 at.% Au sample showing ZrAu_2 mother phase (66.8 at.% Au) and the last solidified liquid corresponding to the eutectic composition (70 at.% Au).

3.10. ZrAu_4

Stolz and Schubert [4] first proposed that ZrAu_4 is formed by the peritectic reaction, $\text{L} + \text{ZrAu}_3 \leftrightarrow \text{ZrAu}_4$, at about 1190 °C. We confirm this type of formation and we determined more precisely its temperature: 1254 ± 5 °C. In contrast with homologous TiAu_4 [14], no homogeneity range was found for ZrAu_4 by means of EPMA and lattice parameter measurements.

All MAu_4 compounds, with $\text{M} = \text{Ti, Zr and Hf}$, have the same type of formation, peritectic, and the same structure, orthorhombic. The data from the JCPDS-file No. 28-442 were used to index the XRD pattern. We obtained $a = 5.020 \pm 0.005$ Å, $b = 4.864 \pm 0.007$ Å and $c = 14.35 \pm 0.02$ Å, as proposed by Stolz and Schubert [4].

4. Gold catalytic effect on zirconium oxidation

The rapid oxidation of the Zr–Au alloys constituted the main problem of this study. Fig. 16 shows TG measurements in flowing oxygen on Zr (Fig. 16a) and $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ (Fig. 16b), heated and maintained at 700 °C. The graph (Fig. 16a) shows a weight gain of less than 3%, which corresponds to the formation of a zirconium passive film. In contrast, the weight gain observed for the equiatomic compound (Fig. 16b) corresponds to the oxygen amount necessary to transform all Zr into ZrO_2 . This radical transformation occurs also, within a few days in air, at room temperature for the alloys around the equiatomic region. This indicates a gold catalytic effect on the

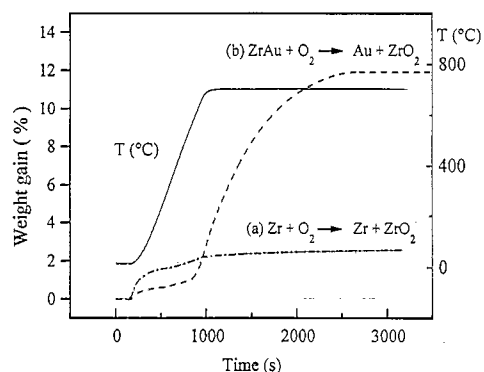


Fig. 16. The weight change during oxidation of (a) pure Zr and (b) $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ in flowing oxygen at 700 °C, illustrating the gold catalytic effect on the zirconium oxidation.

zirconium oxidation. Similar experiments have been performed with Zr_2Au , $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ and Zr_3Au in order to compare their oxidation behaviour. A common feature is the complete transformation into ZrO_2 and Au. In all cases, the oxidation of the samples implies violent exothermic reaction, resulting from the high energy of formation of ZrO_2 .

Acknowledgments

We gratefully thank Dr. François Bussy, from the Earth Department, University of Lausanne, for his help during the electron probe microanalyses, and M. Francis Liniger, from the DPMC, University of Geneva, for his contribution to the metallographic study.

References

- [1] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto and H. Kimura, *Chem. Lett.* (1985) 1605.
- [2] A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri and P. Hug, *J. Catal.*, 151 (1995) 407.
- [3] T.B. Massalski, H. Okamoto and J.P. Abriata, *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 6 (1985) 519.
- [4] E. Stolz and K. Schubert, *Z. Metallkde*, 53 (1962) 433.
- [5] M.V. Nevitt, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, 212 (1958) 350.
- [6] M.V. Nevitt and J.W. Downey, *Trans. Metall. Soc. of AIME*, 224 (1962) 195.
- [7] K. Schubert, H.G. Meissner, M. Potzschke, W. Rossteutscher and E. Stolz, *Naturwiss.*, 49 (1962) 57.
- [8] K. Schubert, M. Balk, S. Bahn, H. Breimer, P. Esslinger and E. Stolz, *Naturwiss.*, 46 (1959) 647.
- [9] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 1991.
- [10] K. Yvon, W. Jeischko and E. Parthé, *J. Appl. Crystal.*, 10 (1977) 73.
- [11] M. Evain, U-FIT program, Internal Report, I.M.N., Nantes, France, 1992.
- [12] J.L. Pouchou and F. Pichoir, *La Recherche Aéronautique*, 3 (1984) 167.
- [13] C.B. Alcock, K.T. Jacob and S. Zador, *AER Special Issue*, 6 (1976) 7.
- [14] J.L. Murray, *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 4 (1983) 278.
- [15] I. Karakaya and W.T. Thompson, *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987) 326.
- [16] E. Raub and M. Engel, *Z. Metallkde*, 39 (1948) 172.
- [17] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.L. Jorda, P. Feschotte and J.C. Gachon, in preparation.
- [18] H. Okamoto and T.B. Massalski, *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 5 (1984) 379.

The Hf–Au system

M. Lomello-Tafin^{a,b,*}, Ph. Galez^a, P. Feschotte^b, J.L. Jorda^a

^aLaiman, 9 rue de l'Arc-en-Ciel, Université de Savoie, BP240, 74942 Annecy-Le-Vieux, France

^bInstitut de Chimie Minérale et Analytique, BCH, Université de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Received 14 May 1999; accepted 27 July 1999

Abstract

The Hf–Au system has been reinvestigated by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction and electron probe microanalysis. The existence of the seven intermetallic phases, previously reported, Hf₂Au, HfAu, Hf₇Au₁₀, HfAu₂, HfAu₃, HfAu₄ and HfAu₅ was confirmed. We specify here their type of formation. For the equiatomic compound, we have shown the presence of a martensitic transformation and of allotropic transitions. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Hf–Au alloys; Phase diagram; Intermetallic compounds

1. Introduction

The reinvestigation of the Hf–Au system follows our previous work on the Zr–Au system [1]. This study has been motivated mainly by the lack of thermodynamic information, such as the solid–liquid equilibria and/or the stability of the compounds, as evidenced in the recent assessment of the system by Okamoto and Massalski [2], based on X-ray diffraction and metallographic analysis (Fig. 1). A more extensive work on the Hf–Au phase diagram was carried out by Stolz and Schubert [3] in 1962. Seven intermetallic compounds have been reported, but their type of formation and their stability range are speculative. Contrary to the Zr–Au system, the crystallographic structures of all compounds are known [3–6], except for the high temperature form of the equiatomic compound.

In this paper, we present a new version of the Hf–Au phase diagram, taking into account our experimental results and the close similarity to the homologous Zr–Au system.

2. Experimental

All samples were prepared by arc-melting under an Ar atmosphere, from hafnium sponge and gold wire of 99.8

and 99.99% purity, respectively. Afterwards, the ingots were annealed (for homogenisation) at 1000°C under argon in W crucibles for at least 7 days. After a subsequent equilibrium annealing, the samples were quenched either in water or in an argon jet. Details of these methods have been described elsewhere [1].

Phase transitions were detected by differential thermal analysis (DTA) up to 1700°C. As for the Zr–Au system [1], the main problem arose from the reaction between the samples and the crucible. Therefore, for experiments performed up to 1200°C, alumina crucibles were used whereas, for higher temperatures, we preferred W crucibles. The temperatures of phase transitions were determined with an accuracy of 6°C.

Powder X-ray diffraction (XRD) studies were performed using CuK α radiation in an angle range 10–120°. Si powder was used as internal standard. In order to avoid oxidation of the powder, XRD was performed under He flow. The refinement of the lattice parameters was performed using the program U-FIT [7].

Electron probe microanalyses (EPMA) were performed on a Cameca SX50 device using the PAP correction software [8] and pure elements as standards with the Hf(L α) ($\lambda=1.56950$ Å) and Au(L α) ($\lambda=1.27630$ Å) radiations. The method was tested on the Hf₂Au line compound, for which we have measured 33.0 ± 0.4 at.% Au. We thus reasonably assume that the composition is known with a statistical deviation of 0.5 at.%.

The morphology of the sample was checked by optical and electron microscopy.

*Corresponding author.

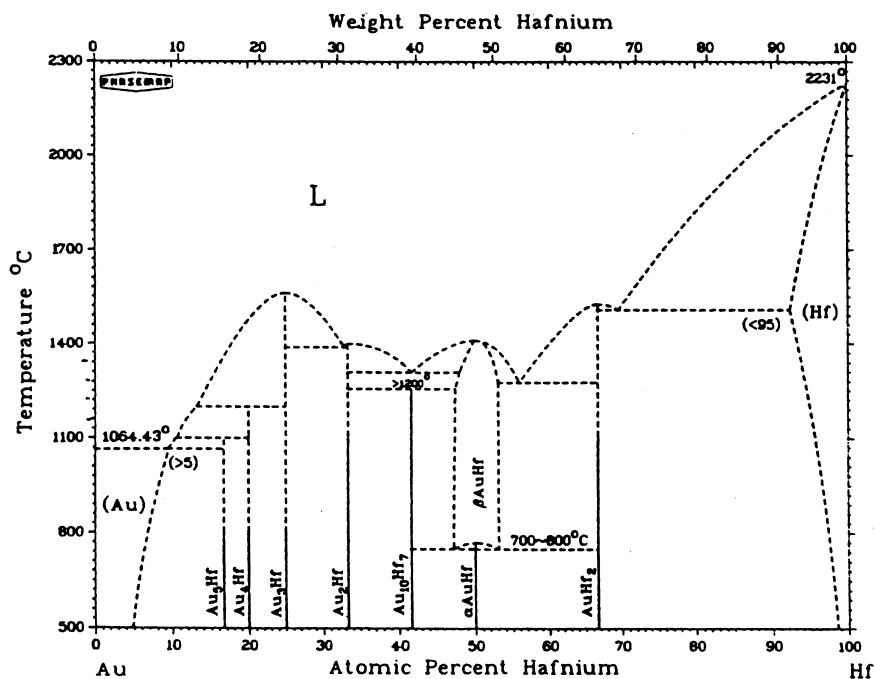


Fig. 1. The Hf–Au phase diagram assessed by Okamoto and Massalski [2].

3. Results

The Hf–Au phase diagram is presented in Fig. 2. We confirmed the existence of the seven intermetallic compounds previously reported, Hf_2Au , HfAu , $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$, HfAu_2 , HfAu_3 , HfAu_4 and HfAu_5 [2]. We have moreover established their type of formation and their stability region. In particular, we revealed the presence of a compositional homogeneity range for the HfAu , HfAu_2 and HfAu_5 phases. The extensions of the terminal solid solutions, ($\beta\text{-Hf}$) and (Au), have been also determined. The crystallographic data, including previous works, are summarised in Table 1.

3.1. Terminal solid solutions

3.1.1. Hafnium solid solution

As for zirconium, hafnium presents an allotropic transition, $\alpha(\text{hexagonal}) \leftrightarrow \beta(\text{cubic})$, which occurs at $1743 \pm 20^\circ\text{C}$ [9].

From EPMA and DTA results, we have inferred the stability region of ($\alpha\text{-Hf}$) and ($\beta\text{-Hf}$). Fig. 3 is a back-scattered electron (BSE) micrograph of a 25 at.% Au composition sample, annealed at 1350°C and quenched in argon jet, showing the ($\beta\text{-Hf}$)– Hf_2Au equilibrium. The composition of the two phases was found to be 13.0 ± 0.7 at.% Au and 33.2 ± 0.2 at.% Au, respectively. Extrapolating to $1397 \pm 13^\circ\text{C}$, the temperature of the eutectic reaction $\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{-Hf}) + \text{Hf}_2\text{Au}$, we may estimate that the maximum solubility of Au in ($\beta\text{-Hf}$) is lower than 15 at.% Au. This assumption is confirmed by the thermal effect, corresponding to this transformation, still observed for

$\text{Hf}_{0.85}\text{Au}_{0.15}$. However, as for the ($\beta\text{-Zr}$), the rapid oxidation of the samples did not allow us to measure the cell parameters of ($\beta\text{-Hf}$) versus Au composition. Indeed, the presence of ($\alpha\text{-Hf}$) and pure Au in the samples, containing 25 at.% Au and quenched from temperatures higher than those of the eutectoid decomposition of the ($\beta\text{-Hf}$), arises from the rapid oxidation of ($\beta\text{-Hf}$), as suggested by Kofstad [10].

($\alpha\text{-Hf}$) is formed by the eutectoid decomposition of ($\beta\text{-Hf}$), $(\beta\text{-Hf}) \leftrightarrow (\alpha\text{-Hf}) + \text{Hf}_2\text{Au}$, at $1286 \pm 4^\circ\text{C}$. The presence of the Hf_2Au phase, detected by XRD on a 2.2 at.% Au composition sample (annealed for 7 days at 1000°C), shows that there is a narrow homogeneity range of ($\alpha\text{-Hf}$), as for ($\alpha\text{-Zr}$) [1].

3.1.2. Gold solid solution

From EPMA on some 10 at.% Hf samples, quenched from 800, 900 and 1030°C , the maximum solubility of the gold solid solution was estimated to be 8 at.% Hf at the temperature of the peritectic formation, $\text{L} + \text{HfAu}_5 \leftrightarrow (\text{Au})$ ($1100 \pm 3^\circ\text{C}$). This result is in good agreement with the previous value reported by Stolz and Schubert [3], and well compares with that obtained in the homologous Zr–Au system.

3.2. Intermetallic compounds

3.2.1. Hf_2Au

The compound Hf_2Au was first mentioned by Schubert et al. in 1960 [4]. We found that this compound melts congruently at 1520°C . Fig. 4a shows a polarised light micrograph of a cast $\text{Hf}_{0.667}\text{Au}_{0.333}$ alloy which reveals a

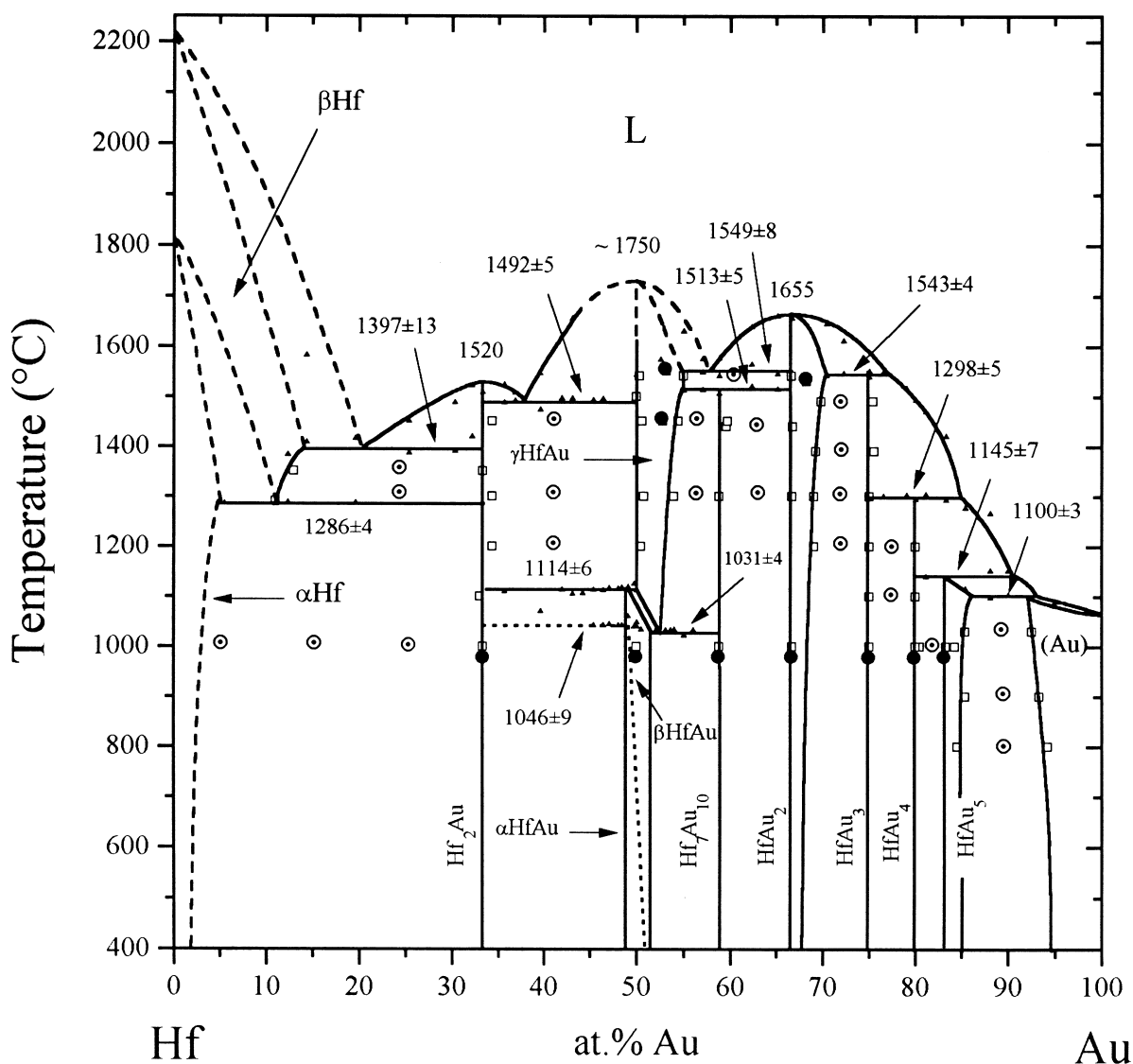


Fig. 2. The Hf–Au system. Δ , DTA; $\square$, phase limits from microprobe; $\odot$, two-phase; $\bullet$, single-phase.

single-phase sample with large grains. In the two phase field $(\beta\text{-Hf})\text{-Hf}_2\text{Au}$, the eutectic composition has been perfectly observed in a cast sample containing 20 at.% Au (Fig. 4b). In Fig. 4c, a eutectic morphology is also present in the grain boundaries of the Hf_2Au phase in a $\text{Hf}_{0.643}\text{Au}_{0.357}$ cast sample. The eutectic temperature and composition have been determined by DTA ($1492 \pm 5^\circ\text{C}$, ~ 38 at.% Au).

From a crystallographic viewpoint, Hf_2Au crystallises in the MoSi_2 -type structure (space group: $I4/mmm$) [3,5,6]. The refined lattice parameters obtained for our data are $a = 3.245 \pm 0.001 \text{ \AA}$ and $c = 11.62 \pm 0.04 \text{ \AA}$, in good agreement with previous results.

3.2.2. HfAu

First identified by Stolz and Schubert [3], HfAu is supposed to be a compound melting congruently at a temperature higher than 1730°C . Our DTA equipment only

allows experiments up to 1750°C . However, we have estimated that the melting temperature of HfAu lies between 1750 and 1800°C , with the help of the liquidus curves extrapolated from 1650°C .

Similarly to the homologous phase TiAu [11], we have inferred that HfAu presents three allotropic α , β and γ forms. The high temperature γ -form is eutectoidically decomposed at $1031 \pm 4^\circ\text{C}$. It forms a homogeneity range, on the Au-rich side with a limit at 56 at.% Au, at the temperature ($1549 \pm 8^\circ\text{C}$) of the eutectic plateau, $L \leftrightarrow (\gamma\text{-HfAu}) + \text{Hf}_7\text{Au}_{10}$. On the Hf-rich side, $(\beta\text{-HfAu})$ is formed by the peritectoid reaction, $\text{Hf}_2\text{Au} + (\gamma\text{-HfAu}) \leftrightarrow (\beta\text{-HfAu})$, at $1114 \pm 6^\circ\text{C}$. In addition to these well established reactions, thermal effects only detected on the Hf-rich side at $1046 \pm 9^\circ\text{C}$ are attributed to a solid state transition from the β -form to a new α -form of HfAu. It is noteworthy that this phase sequence cannot be completely understood due to a martensitic-like transformation observed in the

Table 1

Hf–Au crystal structure and lattice parameter data

Phase	Homogeneity range (at.% Au)	Space group	Prototype	Lattice parameters (Å)			Ref.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
(Hf)	0–5	<i>P6₃/mmc</i>	Mg	3.1946		5.0511	[2]
(α-Hf)	0 to <2			3.1955±0.0008		5.054±0.002	^a
(β-Hf)	0 to <15						^a
Hf ₂ Au	33.33	<i>I4/mmm</i>	MoSi ₂	3.2302		11.6057	[5]
				3.217		11.538	[3,6]
				3.245±0.001		11.62±0.04	^a
(α-HfAu)	50	<i>P4/mmm</i>	γCuTi	3.467		6.223	[4]
	48 to 52	—	—				^a
(β-HfAu)	47 to 53	—	AuCd?				[3]
	48 to 52	—	—				^a
Hf ₇ Au ₁₀	58.82	—	Zr ₇ Ni ₁₀	6.89		13.19	[3]
		<i>Cmca</i>	Zr ₇ Ni ₁₀	13.220±0.005	9.772±0.004	9.773±0.004	^a
HfAu ₂	66.67	<i>I4/mmm</i>	MoSi ₂	3.525		8.649	[4,3]
	66.67 to 70			3.524±0.002		8.67±0.01	^a
HfAu ₃	75	<i>Pmmn</i>	ZrAu ₃	6.022	4.774	4.868	[4,3]
				6.038±0.008	4.785±0.005	4.877±0.005	^a
HfAu ₄	80	<i>Pnma</i>	ZrAu ₄	4.995	4.835	12.45	[4,3]
				5.006±0.005	4.844±0.007	14.27±0.02	^a
HfAu ₅	83.34	<i>I4/m?</i>	MoNi ₄	6.529		4.028	[4,3]
	83.34 to 85		??				^a
(Au)	92.75 to 100	<i>Fm3m</i>	Cu	4.0784			[2]

^a This work.

equiatomic compounds. Fig. 5 represents an optical micrograph of a Hf_{0.515}Au_{0.485} alloy quenched from 1540°C. From this figure, we observed the formation of the platelets (gray) in the HfAu mother phase (clear) which may be formed either by stress-induced martensitic transformation or mechanical twinning. The eutectic alloy (dark) was

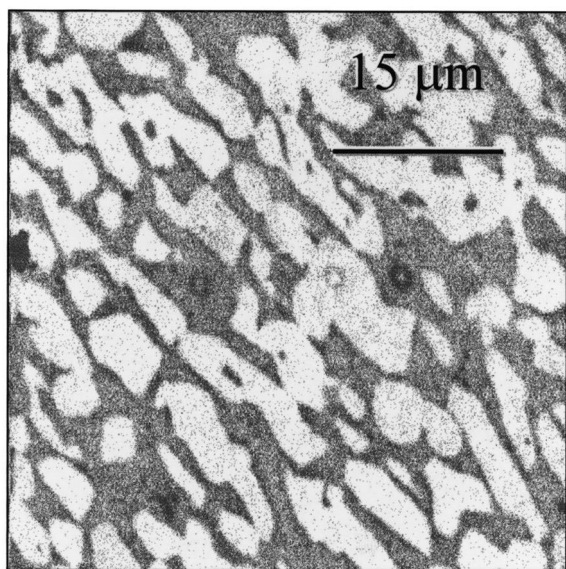


Fig. 3. Back-scattered electron micrograph of a 25 at.% Au composition sample, annealed at 1350°C and quenched in an argon jet, showing the (β-Hf)–Hf₂Au equilibrium.

observed at the grain boundary. Concerning the low temperature forms, EPMA revealed a homogeneity range of about 4 at.%. Fig. 6 illustrates the XRD patterns of two samples containing 47.7 at.% Au (Fig. 6a) and 51.5 at.% Au (Fig. 6b), respectively, annealed for 7 days at 1000°C and then quenched. From this figure, we observe additional lines for the Au-rich sample, which cannot be attributed to any neighbouring phases nor to any impurity oxide. This indicates that the structure of the low temperature HfAu phase depends on gold content.

As for the ZrAu phase [1], the difficulty in solving the crystal structure arises from the rapid oxidation of the powder and the successive solid state transformations.

3.2.3. Hf₇Au₁₀

Stolz and Schubert [3] first reported that Hf₇Au₁₀ may be formed by a peritectoid reaction at temperature higher than 1200°C. Actually, the reaction, (γHfAu)+HfAu₂↔Hf₇Au₁₀, was found to occur at 1513±5°C. This behaviour is illustrated in Fig. 7 which represents a DTA of Zr_{0.412}Au_{0.588}. The thermal effects at 1518°C due to the peritectoid decomposition is well separated of that due to the eutectic plateau, L↔(γHfAu)+HfAu₂ at 1557°C. We note that the diffuse exothermic response (marked by the symbol * in Fig. 7), corresponding to the formation of Hf₇Au₁₀ on the cooling with a hysteresis of about 72°C, is significant of the kinetics of the solid state reaction.

As for Zr₇Au₁₀[12], Hf₇Au₁₀ crystallises in the Zr₇Ni₁₀-type structure (space group: *Cmca* [13]). Indeed, the good agreement between calculated intensities, taken from the

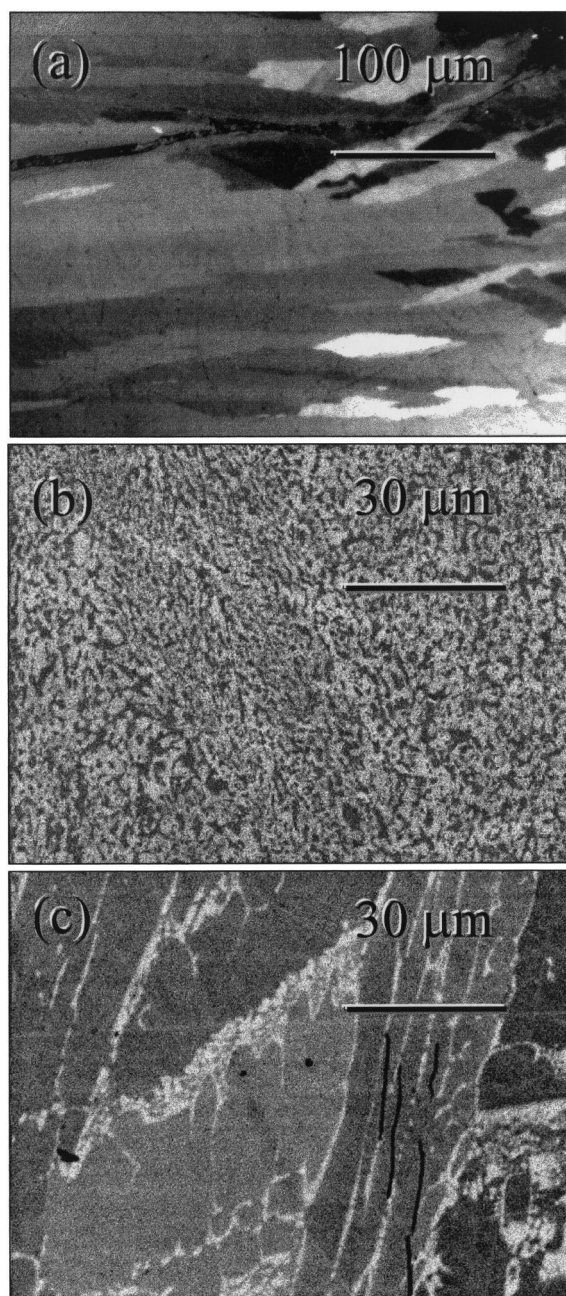


Fig. 4. (a) Polarised light micrograph of a cast $\text{Hf}_{0.667}\text{Au}_{0.333}$ sample, which reveals a single-phase sample with large grains (b) back-scattered electron micrograph of a cast 20 at.% Au composition sample, showing the eutectic ($\beta\text{-Hf}$)– Hf_2Au equilibrium (c) back-scattered electron micrograph of a cast 35.7 at.% Au composition sample, which reveals elongated grain of Hf_2Au mother phase surrounded by the eutectic Hf_2Au – HfAu equilibrium.

crystallographic data reported by Joubert et al.[13], and our experimental intensities for $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$ (Table 2) suggests that the crystal structure is isotypic with $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. The refined lattice parameters ($a=13.220\pm0.005$ Å, $b=9.772\pm0.004$ Å and $c=9.773\pm0.004$ Å), however, do not allow an unambiguous conclusion.

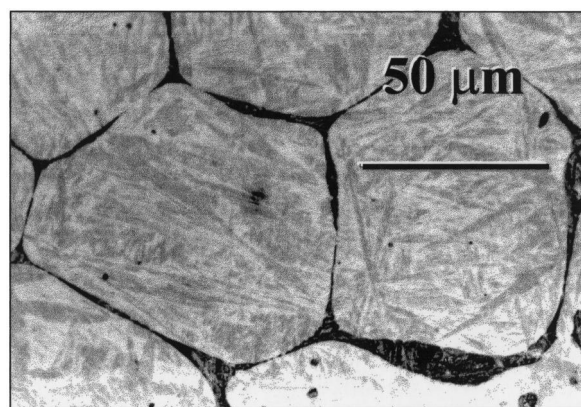


Fig. 5. Micrograph of a $\text{Hf}_{0.515}\text{Au}_{0.485}$ sample, annealed at 1540°C and quenched in an argon jet. The typical martensitic-like aspect has been revealed after etching in a (HCl , HNO_3 , H_2O) solution.

3.2.4. HfAu_2

HfAu_2 is a compound melting congruently at 1655°C . The micrograph of a cast $\text{Hf}_{0.333}\text{Au}_{0.667}$ alloy (Fig. 8) reveals a single-phase HfAu_2 , containing 66.9 ± 0.4 at.% Au.

From EPMA on two-phase HfAu_2 – HfAu_3 samples annealed and quenched from different temperatures between 1200 and 1500°C , we have shown the existence of a homogeneity region of HfAu_2 , extending to the Au-rich side. The maximum solubility of gold is 70 at.%, at the temperature ($1543\pm4^\circ\text{C}$) of the peritectic reaction, $\text{L} + \text{HfAu}_2 \leftrightarrow \text{HfAu}_3$.

The MoSi_2 -type structure was first proposed by Schubert et al. [4] and later confirmed by Stolz and Schubert [3] (space group: $14/mmm$). Our refined lattice

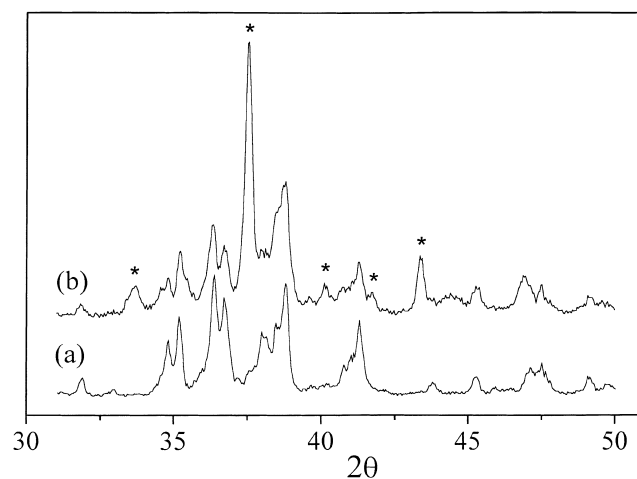


Fig. 6. Comparison of XRD patterns of 51.5 at.% Au (a) and 47.7 at.% Au (b) samples, annealed for 7 days at 1000°C and quenched. The presence of additional lines (*) for the Au-rich sample, which cannot be attributed to any neighbouring phases or to any impurity oxide, indicates that the structure of the low temperature HfAu phase depends on gold content.

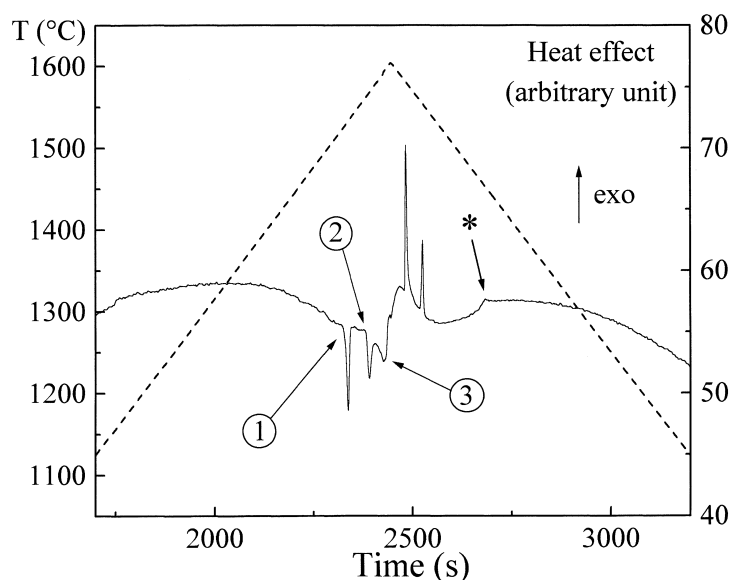


Fig. 7. DTA of a 58.8 at.% Au, performed in a W crucible with a heating rate of 5°C/min. (1) Peritectoid decomposition: $\text{Hf}_7\text{Au}_{10} \leftrightarrow (\gamma\text{-HfAu}) + \text{HfAu}_2$ here detected at 1518°C. (2) Eutectic plateau: $(\gamma\text{-HfAu}) + \text{HfAu}_2 \leftrightarrow \text{L}$, detected at 1557°C. (3) Liquidus at 1595°C. *, formation of $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$; on cooling, the diffuse exothermic response with a hysteresis of about 72°C is significant of the kinetics of the solid state reaction.

parameters ($a=3.524 \pm 0.002$ Å, $c=8.67 \pm 0.01$ Å) are in agreement with previous values [3,4].

3.2.5. HfAu_3

In the earlier version of the Hf–Au system (Fig. 1) proposed by Okamoto and Massalski [2], HfAu_3 was assumed to be a congruently melting compound, by analogy to the homologous ZrAu_3 [3]. Our results contradict this behaviour and we found that this phase is formed by the peritectic reaction, $\text{L} + \text{HfAu}_2 \leftrightarrow \text{HfAu}_3$, at $1543 \pm 4^\circ\text{C}$.

Our XRD study confirmed the crystal structure (orthorhombic, space group $Pmmn$, [4]) with $a=6.038 \pm 0.008$ Å, $b=4.785 \pm 0.005$ Å and $c=4.877 \pm 0.005$ Å, consistent with the values from previous works [3,4].

3.2.6. HfAu_4

Similarly to homologous ZrAu_4 [1], HfAu_4 is peritectically formed. The reaction, $\text{L} + \text{HfAu}_3 \leftrightarrow \text{HfAu}_4$, occurs at $1298 \pm 5^\circ\text{C}$. Schubert et al. [4] suggested that the crystal structure of HfAu_4 could be isotypic with ZrAu_4 , but the space group was not clearly established. In our previous study on ZrAu_4 using single-crystal techniques [14], we concluded that a $Pnma$ space group was correct for this compound. Data for HfAu_4 (Fig. 9) well support this space group with the parameters, $a=5.006 \pm 0.005$ Å, $b=4.844 \pm 0.007$ Å and $c=14.27 \pm 0.02$ Å for the orthorhombic cell.

3.2.7. HfAu_5

HfAu_5 is supposed to be formed by the peritectic reaction, $\text{L} + \text{HfAu}_4 \leftrightarrow \text{HfAu}_5$, as reported by Okamoto and Massalski [2]. Our data well support this type of formation

at $1145 \pm 7^\circ\text{C}$. The compound displays, on the Au-rich side, a homogeneity range of less than 3 at.%, as previously reported by Stolz and Schubert [3].

The XRD pattern of HfAu_5 was successfully indexed using the MoNi_4 -type structure (space group $I4/m$), as suggested by Stolz and Schubert [3]. The cell parameters are $a=6.524 \pm 0.005$ Å and $c=4.041 \pm 0.005$ Å.

4. Discussion and conclusion

The phase diagram which has been presented in the precedent section shows a close similarity to the homologous Zr–Au system (Fig. 10) [1]. Compounds are found for the atomic ratios $\text{M}/\text{Au}=2:1$; $1:1$; $7:10$; $1:2$; $1:3$ and $1:4$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$), and both systems have in common most of the crystal structures. In addition, most of these compounds present the same type of formation, and the higher melting temperatures are found in the central part of both systems. However, it is noteworthy that the decomposition and melting temperatures of the Hf–Au alloys are generally higher than those of the Zr–Au alloys. In addition to the difference in the melting temperature of pure Hf and Zr, this fact reflects the higher values of the cohesive energy in the Hf–Au alloys. This is illustrated by the volume-per-atom of the phases in the two systems, shown in Fig. 11. It is also consistent with thermodynamic data given in literature. Indeed, Fitzner and Kleppa have reported that the absolute value of the enthalpy of formation increases for M_xAu_y ($x=1, y=2$) in the series $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ [16]. The increment is more significant for the homologous MPt compounds, as reported by several authors [17,18].

Concerning HfAu, our results contradict the work of

Table 2

Experimental and calculated d-spacings and intensities for $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$ using crystal data from Joubert et al. [13]; the refined lattice parameters are $a=13.220\pm0.005$ Å, $b=9.772\pm0.004$ Å, $c=9.773\pm0.004$ Å ($\chi^2=1.8\cdot 10^{-7}$, $D=0.9\%$, $R=1.1\%$); intensities <5% are not reported

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>I</i> _{cal}	<i>d</i> _{exp} (Å)	<i>I</i> _{exp}
3	1	3	2.530	33	2.528	60
3	3	1	2.530	34		
5	1	1	2.469	8	2.468	9
0	0	4	2.443	20	2.441	39
0	4	0	2.443	19		
4	2	2	2.388	100	2.386	100
0	4	1	2.370	6		
1	1	4	2.333	8	2.333	10
3	3	2	2.308	8		
2	0	4	2.291	13	2.291	25
2	4	0	2.291	13		
1	3	3	2.269	22	2.267	22
6	0	0	2.203	17	2.201	17
3	3	3	2.041	20	2.041	24
6	0	2	2.008	3	2.007	8
6	2	0	2.008	3		
4	0	4	1.964	5	1.964	8
4	4	0	1.964	5		
1	1	5	1.896	9	1.896	18
1	5	1	1.896	9		
6	2	2	1.857	6	1.857	6
0	4	4	1.727	18	1.727	17
8	0	0	1.652	7	1.652	7
4	0	6	1.461	2	1.460	12
4	6	0	1.460	2		
7	3	3	1.460	6		
4	2	6	1.399	4	1.399	7
4	6	2	1.399	4		
8	4	1	1.355	2	1.355	6
0	4	6	1.355	1		
0	6	4	1.355	1		
7	1	5	1.345	10	1.345	19
7	5	1	1.345	10		
0	2	7	1.342	1		
9	1	3	1.326	1	1.326	5
9	3	1	1.326	1		
3	1	7	1.318	5	1.318	24
3	5	5	1.318	10		
3	7	1	1.318	4		
8	2	4	1.318	2		
8	4	2	1.318	2		
2	2	7	1.315	1		
6	0	6	1.309	3	1.309	8
6	6	0	1.309	3		
7	5	2	1.308	1		
1	3	7	1.277	3	1.277	7
1	7	3	1.277	3		
10	0	2	1.276	1		
10	2	0	1.276	1		
5	3	6	1.276	1		
10	2	2	1.234	9	1.231	22
3	3	7	1.232	7		
3	7	3	1.232	7		
5	5	5	1.224	4	1.222	5

Stolz and Schubert [3] who proposed a high-temperature/low-temperature transition around 750°C, based on XRD data. However, the crystallographic structure of both

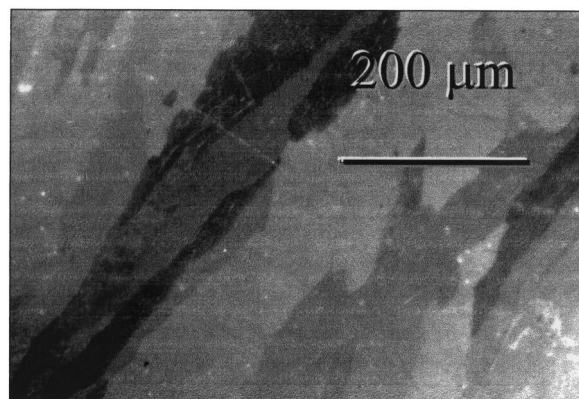


Fig. 8. Polarised light micrograph of a cast $\text{Hf}_{0.333}\text{Au}_{0.667}$ sample, showing a single-phase sample. The gold composition of the large grains was found to be 66.9 ± 0.4 at.%, by means of EPMA.

allotropic forms of the equiatomic compound are not well defined. In fact, the complete determination of phase diagram in such systems needs DTA and/or EPMA complementary to crystallographic methods. We thus were able to reveal a martensitic-like transformation for the equiatomic compounds HfAu (Fig. 5) and ZrAu (Fig. 12), as previously reported for homologous TiAu [11]. Even if these solid state transformations are not yet clearly understood, we may compare the significant ductility of both ZrAu and HfAu with those observed in the $\text{Zr}(\text{Pd}_x\text{Ru}_{1-x})$ and ZrPd alloys. The behaviour of this alloys was claimed to be due to additional dislocation slip modes arising from stress-induced martensitic transformation and mechanical twinning [19,20]. This is, however, different from the observed mechanism in the homologous ZrCu phase, for which Seo and Schryvers [21] have shown that rapid cooling leads to the martensitic formation of two metastable phases, one appearing as a superstructure of the other. Indeed, the ZrAu and HfAu phases could have one of these behaviours.

For $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$ and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$, Stolz and Schubert [3] reported that these compounds crystallise in a tetragonal cell. In reality, the crystal structure of $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$ (resp. $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$) is orthorhombic. The arguments for a tetragonal type-structure are the small difference between the b and c parameters and the most intense lines satisfying the extinction rule: $h+k=2n$. In 1962, Kirkpatrick et al.[22] have reported that $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ crystallises in non-centrosymmetric space group Aba2 , for the Ni-rich composition and in centrosymmetric space group Pbca , for the Zr-rich composition. Recently, Joubert et al.[13] performed a refinement of the lattice parameters of $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ using the centrosymmetric space group Cmca , more reflecting the behaviour of $\text{Hf}_7\text{Au}_{10}$ and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$.

In spite of all similarities, we note that the Hf_3Au and Hf_3Au_2 phases on the one hand, and the ZrAu_5 phase on the other hand, do not exist. Concerning Hf_3Au , Hartsough [23] reported that the tendency to crystallise in the A15-type structure decreases for V, Nb, Cr, Ti, Mo, Zr, Ta, W,

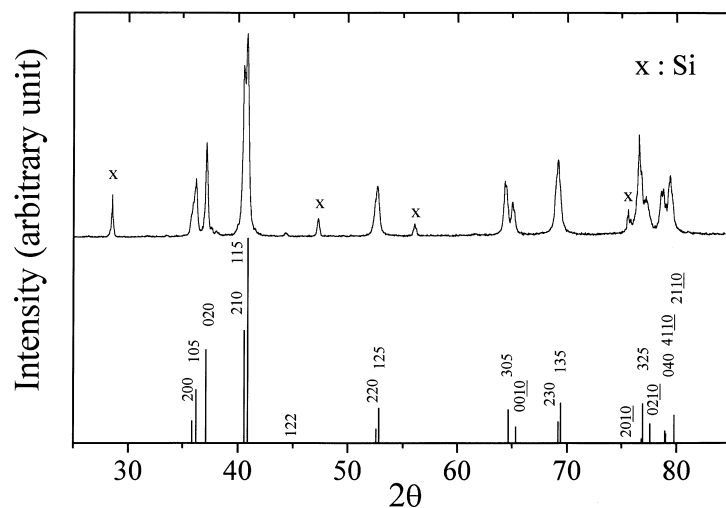


Fig. 9. XRD pattern of HfAu_4 (annealed for 7 days at 1000°C), compared with those calculated, using the LAZY-PULVERIX program [15] and the same atomic positions as determined for homologous ZrAu_4 [14].

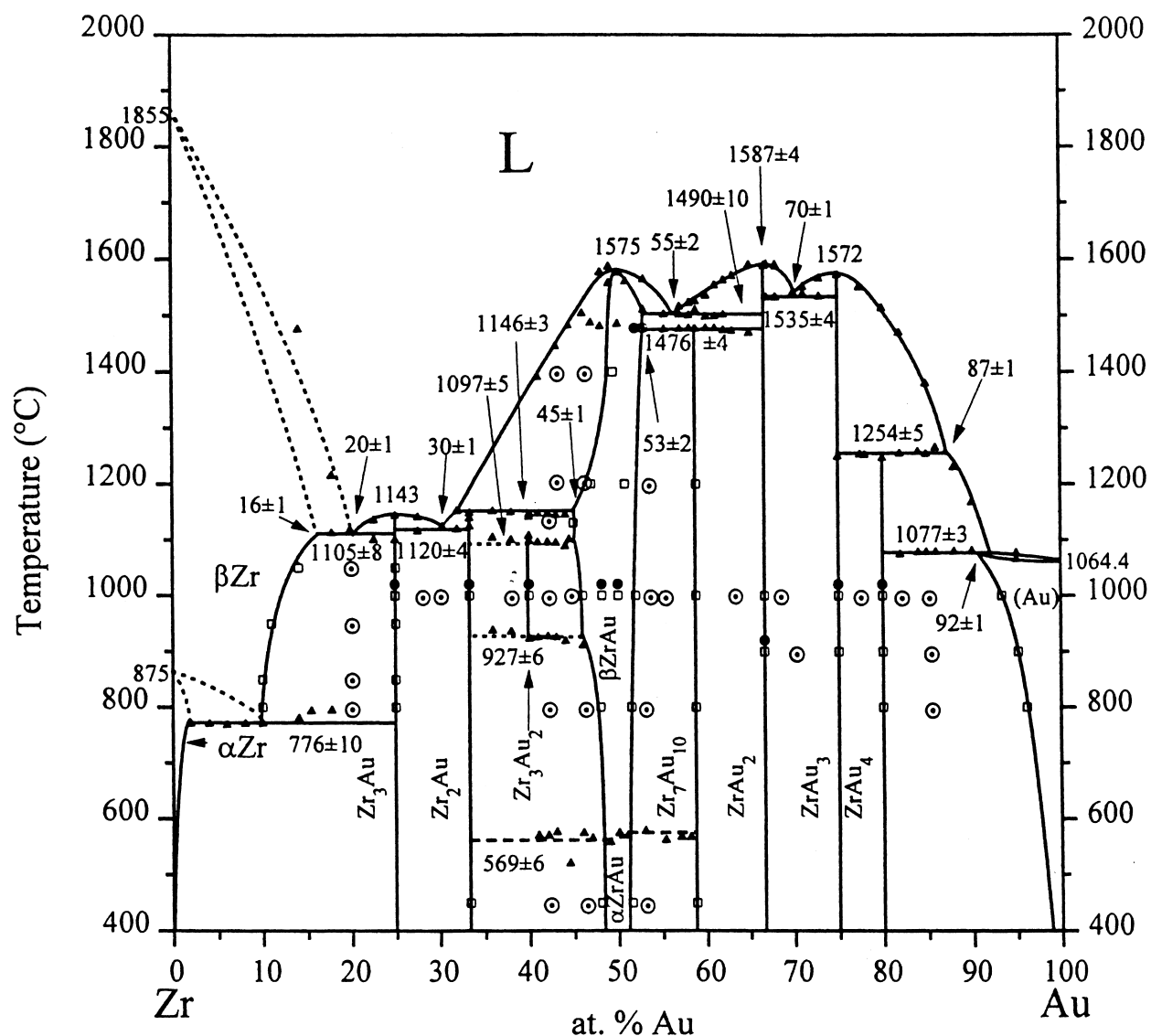


Fig. 10. The Zr–Au system. Δ , DTA; $\square$, phase limits from microprobe; $\odot$, two-phase; $\bullet$, single-phase.

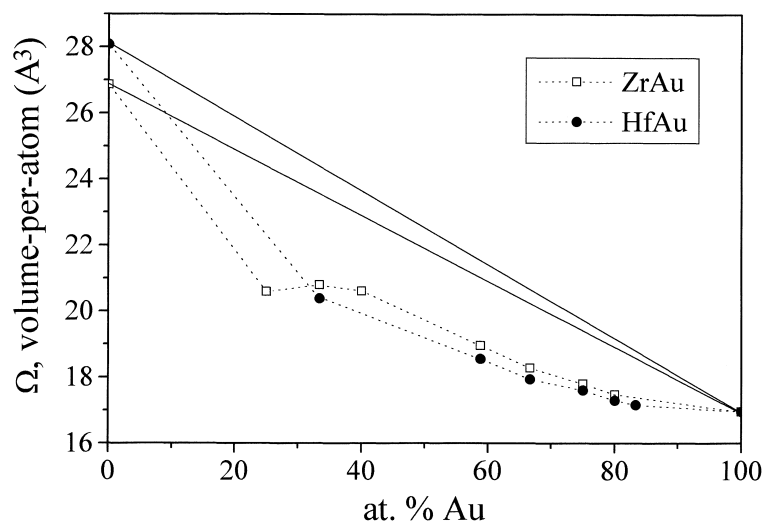


Fig. 11. Comparison of the volume-per-atom of the phases in the Zr–Au and Hf–Au systems.

Hf. This explains the absence of the Hf_3Au phase. Zr_3Au_2 has a narrow stability region (Fig. 10): it is peritectoidically formed at $1097 \pm 5^\circ\text{C}$ and eutectoidically decomposed at $927 \pm 6^\circ\text{C}$ [1]. Therefore, Hf_3Au_2 is not expected in the system. The fact that neither TiAu_5 nor ZrAu_5 exist seems be correlated with size and/or electronegativity effects. Moreover, from a thermodynamic point of view, using Miedema's approach, one could conclude that the formation enthalpy of ZrAu_5 is similar to that of HfAu_5 , ($-49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $-41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively, [24]). Nevertheless, we have to keep in mind that the thermodynamic stability of a compound, at a given temperature, depends on the position of the Gibbs energy curves relative with neighbouring phases. The formation of ZrAu_5 as a metastable phase cannot be excluded.

Acknowledgements

We gratefully thank Dr. François Bussy, from the Earth Department, University of Lausanne, for his help with EPMA.



Fig. 12. Micrograph of a cast ZrAu sample. The typical martensitic-like aspect has been revealed after etching in a (HCl , HNO_3 , H_2O) solution.

References

- [1] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte, J.L. Jorda, J. Alloy Compd. 257 (1997) 215.
- [2] H. Okamoto, T.B. Massalski, Bull. of Alloy Phase Diagrams 5 (1984) 379.
- [3] E. Stolz, K. Schubert, Z. Metallkde 53 (1962) 433.
- [4] K. Schubert, T.R. Anantharaman, H.O.K. Ata, H.G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher, E. Stolz, Naturwiss. 22 (47) (1960) 512.
- [5] M.V. Nevi, J.W. Downey, Trans. Metall. Soc. AIME 224 (1962) 195.
- [6] K. Schubert, H.G. Meissner, M. Potzschke, W. Rossteutscher, E. Stolz, Naturwiss. 49 (1962) 57.
- [7] M. Evain, U-FIT program, Internal Report, I.M.N, Nantes, 1992.
- [8] J.L. Pouchou, F. Pichoir, La Recherche Aéronautique 3 (1984) 167.
- [9] P.J. Spencer, AER (8) (1981) 11.
- [10] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, New York, 1988.
- [11] J.L. Murray, Bull. Alloy Phase Diagrams 4 (1983) 278.
- [12] M. Lomello-Tafin, Thesis, Etude thermodynamique et structurale des systèmes Zr–Au et Hf–Au, Université de Lausanne, 1998.
- [13] J.M. Joubert, R. Cerny, K. Yvon, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, Acta Cryst. C53 (1997) 1536.
- [14] M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Bordet, K. Jarret, J. Baruchel, P. Satre, P. Feschotte, A. Sébaoun, J.L. Jorda, in: Proceedings of the XXIV èmes Journées des Equilibres entre Phases, Nancy, France, 1998.
- [15] K. Yvon, W. Jeischko, E. Parthé, J. Appl. Crystal. 10 (1977) 73.
- [16] K. Fitzner, O.J. Kleppa, Metall. Trans. A 23A (1992) 997.
- [17] J.C. Gachon, N. Selhaoui, B. Aba, J. Hertz, J. Phase Equilibria 13 (1992) 506.
- [18] Q. Guo, O.J. Kleppa, J. Alloys Compd. 266 (1998) 224.
- [19] R.M. Waterstrat, L.A. Bendersky, R. Kuentzler, MRS Meeting, Boston, 1997.
- [20] L.A. Bendersky, J.K. Stalick, R. Portier, R.M. Waterstrat, J. Alloys Compd. 236 (1996) 19.
- [21] J.W. Seo, D. Schryvers, Acta Mater. 46 (4) (1998) 1165.
- [22] M.E. Kirkpatrick, J.F. Smith, W.L. Larsen, Acta Cryst. 15 (1962) 894.
- [23] L.D. Hartsough, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1691.
- [24] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, Cohesion in Metals Alloys, North-Holland, Amsterdam, 1988.



The phase diagram of the Ce–Pt system

A. Janghorban*, M. Lomello-Tafin, J.M. Moreau, Ph. Galez

Laboratoire Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique, Polytech' Savoie – Université de Savoie, BP. 80439, 74944 Annecy-le-Vieux Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2010

Received in revised form

7 July 2010

Accepted 8 July 2010

Available online 14 August 2010

Keywords:

A. Rare earth intermetallics

B. Phase diagrams

B. Phase identification

F. Calorimetry

F. Diffraction (X-ray)

ABSTRACT

The Ce–Pt phase diagram has been investigated over the whole composition range by means of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and micro-hardness measurements. Our main results concern the discovery of three new intermediate phases, Ce_5Pt_3 , Ce_5Pt_4 and CePt_x with $x \approx 4.5$, and the establishment of the high temperature solid–liquid equilibria. The existence of the six intermediate phases, Ce_7Pt_3 , Ce_3Pt_2 , CePt , Ce_3Pt_4 , CePt_{2+x} and CePt_5 , is confirmed. The published crystal structure of CePt is found incompatible with our X-ray diffraction patterns and the room temperature microstructure of CePt suggests the presence of a low temperature solid-state transformation.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

We have recently patented a new process for the elaboration of noble metal-based catalysts by low temperature oxidation of metallic precursors [1]. The resulting material is a nanocomposite made of noble metal and transition metal and/or rare earth oxide nanoparticles. The control over the nanocomposite properties, namely the morphology of the composite and the noble metal composition, which in turn affect the catalytic properties, requires the knowledge of the phases present in the metallic precursors, and the choice of an appropriate microstructure. It is therefore necessary to rely on well-established phase diagrams. Recently, we have demonstrated the potential of the oxidation method to produce highly loaded gold catalysts via the oxidation of ZrAu , CeAu and Ce–Zr–Au compounds in air at 293 K [2,3]. This solvent-free method, which requires neither costly post-synthetic heat treatments nor the costly set-ups involved in the physical routes of preparation, is thought to be an alternative route in terms of cost and environment. The Pt/CeO_2 or Pt/(Ce,Zr)O_2 catalysts prepared by conventional methods such as co-precipitation have been used in several oxidation and water gas shift reactions [4,5]. The use of our process would yield high Pt contents, reduce fabrication costs and, avoid waste discharge. However, the available data on the Ce–Pt system are too limited for the fabrication of optimized nanocomposites.

Massalski et al. [6] have proposed an assessment of the Ce–Pt system (Fig. 1) based on the equilibria in the Nd–Pt system [7] and on the six known intermediate phases [8–13]. In the assessed diagram, the solid–liquid equilibria and the stability of the reported compounds are still speculative. The only available thermodynamic data are due to Vronova et al. [14] who measured the temperature of the eutectic plateau, liquid $\leftrightarrow \text{CePt}_5 + (\text{Pt})$, at 1575 °C and estimated the eutectic composition at 92 at.% Pt.

In the following, we present a new version of the Ce–Pt phase diagram that includes the solid–liquid equilibria, and we report on the discovery of three new intermetallic compounds.

2. Experimental procedures

The samples were prepared by arc-melting under an argon atmosphere from Ce ingots and Pt wires with 99.9% and 99.95% purity, respectively. Residual oxygen was removed from the furnace by melting pure cerium prior to alloy synthesis. In order to ensure a homogeneous composition of the ingot, the alloys were re-melted at least three times. The weight loss did not exceed 0.5%. As the vapour pressure values for Pt and Ce are low and similar – 1.1×10^{-6} and 7.2×10^{-5} atm, respectively at 1900 °C [15] – the resulting uncertainty over the alloy composition does not affect the conclusions drawn from our experimental results. After melting, some samples were wrapped into tantalum foils, sealed under Ar in a quartz tube containing a Ti ingot used as an oxygen getter, further annealed at different temperatures up to 1000 °C for 1–11 months in order to reach the equilibrium state and quenched into water.

* Corresponding author. Tel.: +33 450 096 518; fax: +33 450 096 543.

E-mail address: amin.janghorban@univ-savoie.fr (A. Janghorban).

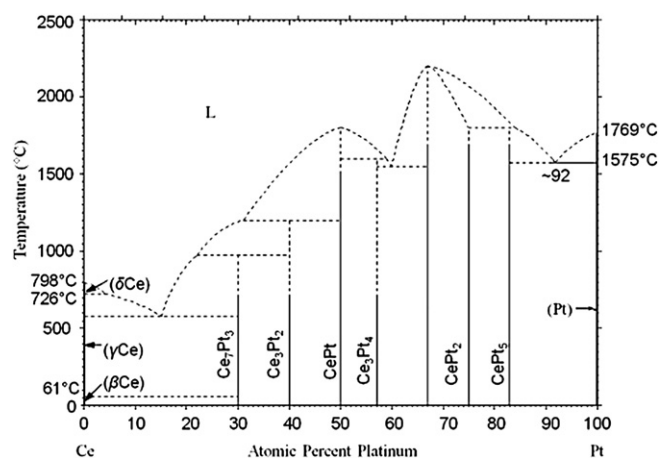


Fig. 1. The Ce–Pt phase diagram assessed by Massalski et al. [6].

DSC and DTA were used to detect phase transformations up to 1500 °C and 1740 °C, respectively, using a SETARAM TGA92 apparatus. Experiments were performed under an argon atmosphere using tungsten crucibles for the samples containing less than 67 at.% Pt and alumina crucibles for samples with a higher Pt content because Pt-rich compounds react with tungsten in the liquid state and alumina is reduced by Ce-rich compounds even at intermediate temperatures. The temperatures of the phase transitions were determined with an accuracy around 5 °C. Because of peritectic reaction low kinetics, the equilibrium state cannot be reached during analysis on cooling. Only thermal events detected on heating on equilibrated samples were taken into account for the establishment of the phase diagram. The mass of the samples were systematically monitored by thermogravimetry during the experiments; no weight change due to a reaction with residual oxygen could be detected.

Metallographic examinations were performed by means of optical and scanning electron microscopy (JEOL 6400). The quantitative analysis of elements in individual phases was done by EDX with an uncertainty of ± 1 at.% using Ce- L_{α} (4.287 keV) and Pt- L_{α} (9.441 keV) radiations and an acceleration voltage of 20 keV.

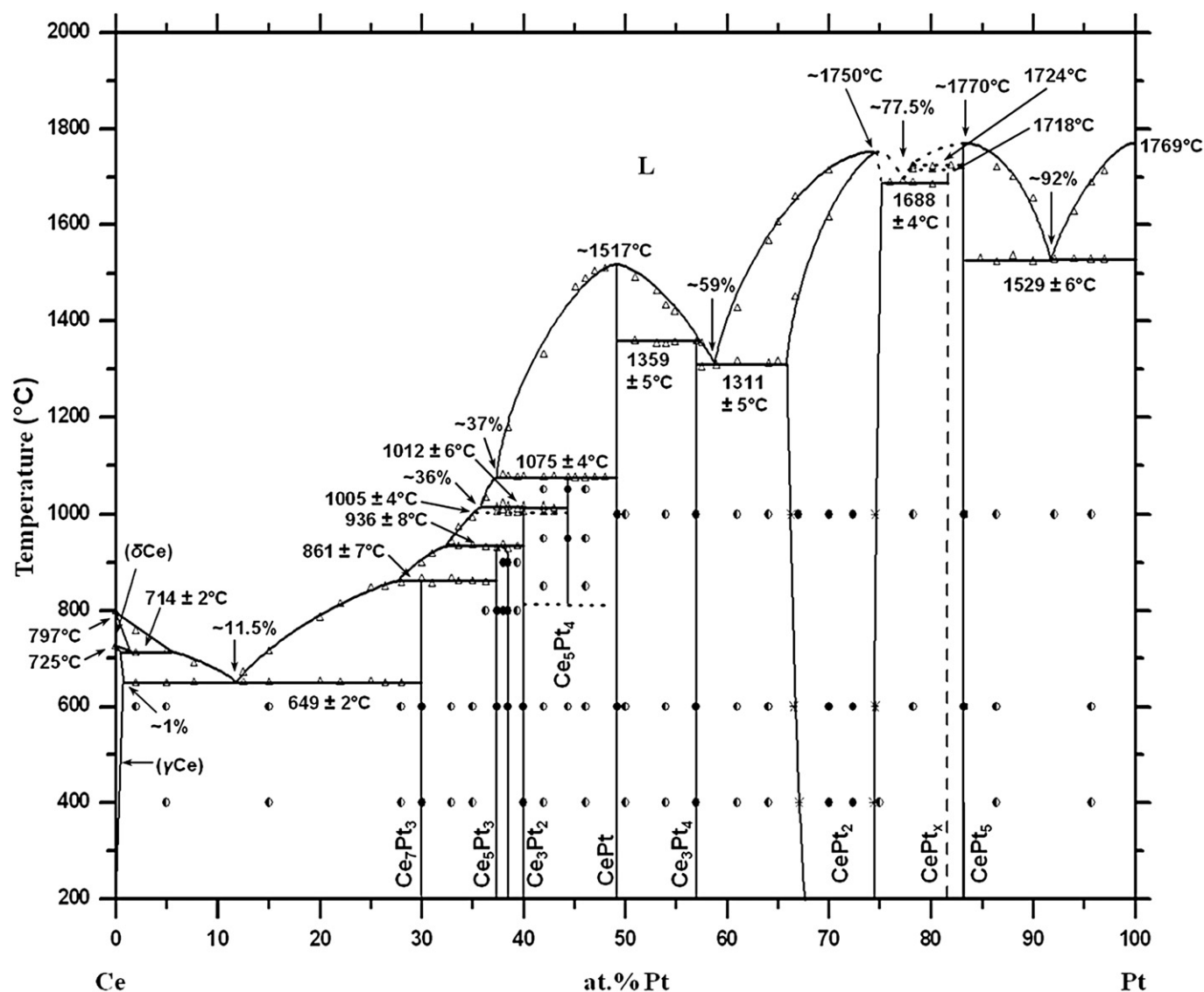


Fig. 2. The Ce–Pt phase diagram. Δ : DTA events; $\times$: phases limit from XRD; $\bullet$: single-phase; $\circ$: two-phase.

Table 1
Crystal data of the intermetallic phases in the Ce–Pt system.

Compound	Composition (at.% Pt)	Space group	Prototype	Lattice constants (Å)			Vat ^a (Å ³)	Ref.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Ce ₇ Pt ₃	30	<i>P</i> 6 ₃ <i>m</i> <i>c</i>	Th ₇ Fe ₃	10.204	—	6.399	—	[8]
Ce ₅ Pt ₃	37.5–38.5	<i>P</i> 4/ <i>n</i> <i>c</i> <i>c</i>	Pu ₅ Rh ₃	10.210(9)	—	6.403(1)	28.9	This work
				11.405(7)	—	6.648(4)	27.0	This work
				—	—	—	—	[9]
Ce ₃ Pt ₂	40	<i>R</i> $\bar{3}$	Er ₃ Ni ₂	8.981	—	17.078	—	This work
Ce ₅ Pt ₄ CePt	44.4 50	<i>P</i> <i>n</i> <i>m</i> <i>a</i> <i>C</i> <i>m</i> <i>c</i> <i>m</i>	Ge ₄ Sm ₅ CrB	8.962(4)	—	17.119(1)	26.5	This work ^b
				7.665	15.066	7.616	24.4	[10]
				3.921	10.920	4.524	—	This work
Ce ₃ Pt ₄	57.14	<i>R</i> $\bar{3}$	Pu ₃ Pd ₄	3.91(2)	10.91(8)	4.50(3)	—	[11]
				13.657	—	5.781	—	This work
				13.683(4)	—	5.796(1)	22.4	[12]
CePt ₂	66.67–75	<i>F</i> <i>d</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	Cu ₂ Mg	7.714	—	—	—	[35]
				7.745	—	—	—	This work
				7.741(4)	—	—	19.3	[13]
CePt _x	~82	?	?	—	?	—	?	This work
CePt ₅	83.33	<i>P</i> 6/ <i>m</i> <i>m</i> <i>m</i>	CaCu ₅	5.369	—	4.385	—	[13]
				5.367(5)	—	4.391(6)	18.3	This work

^a The average atomic volume calculated as $V_{cell}/\text{number of total atoms in the unit cell}$.

^b Single crystal data.

X-ray diffraction patterns were collected under vacuum to avoid oxidation of the powders using a position sensitive detector (INEL-CPS 120, Co-K α , $10 \leq 2\theta \leq 120^\circ$) and Si powder was added as an internal standard. The crystal structure study of Ce₅Pt₄ was carried out by single crystal X-ray diffraction using a Enraf Nonius CAD 4 automatic 4-circle diffractometer with graphite-monochromated Mo-K α radiation.

Micro-hardness measurements were performed using a TESTWELL Vickers microindenter system. It is a useful complementary characterization when comparing with homologous systems, especially in the central and Ce-rich parts of the phase diagram.

The main difficulty encountered during this work was the extremely rapid oxidation of the alloys, especially in the Ce-rich part of the diagram. This is why all operations were carried out in vacuum or in an inert atmosphere.

3. Results and discussion

Our version of the Ce–Pt phase diagram is presented in Fig. 2. It differs significantly from the assessed version by Massalski [6] with three new compounds, Ce₅Pt₃, Ce₅Pt₄ and CePt_x ($x \approx 4.5$), and ascertained high temperature solid–liquid equilibria. Crystallographic data on the intermediate phases of the system, including data from previous works, are given in Table 1. Note that the crystal structure of CePt_x is still unknown as we could not obtain any impurity-free sample.

3.1. The cerium solid solution

From EDX and a Tammann analysis carried out on the eutectic plateau, liquid $\leftrightarrow$ (γ Ce) + Ce₇Pt₃, the solubility limit of Pt in γ Ce

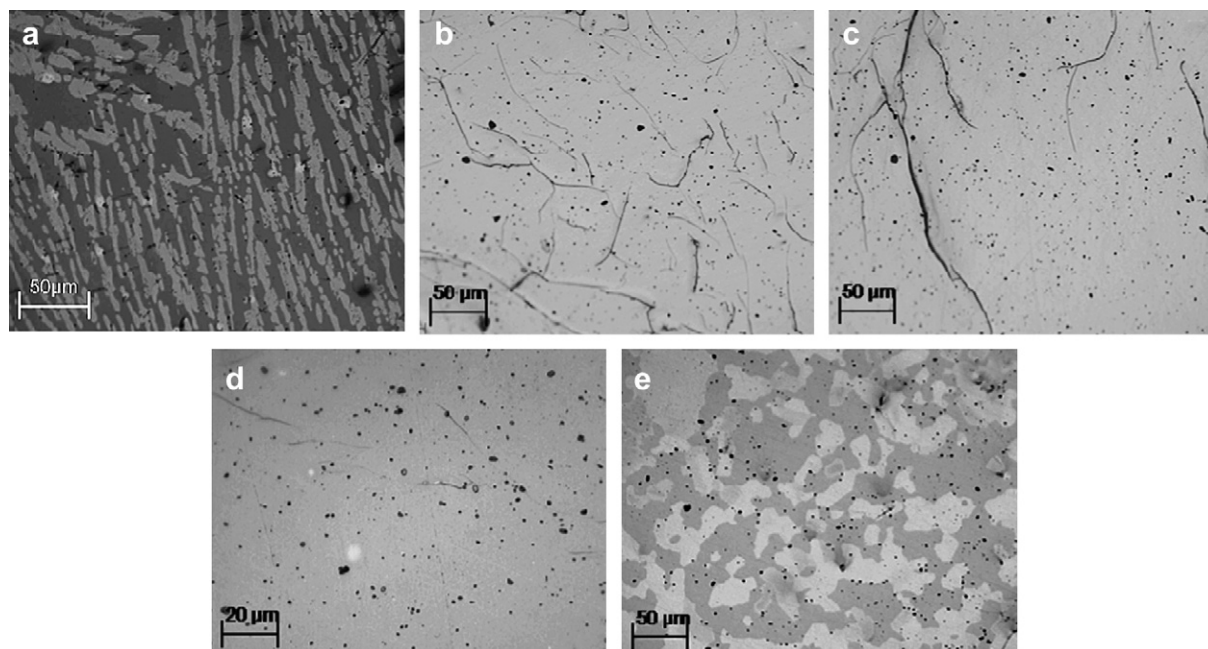


Fig. 3. Optical micrograph of (a) 36 at.% Pt alloy annealed at 600 °C for 4 months (b) 37.5 at.% Pt annealed at 600 °C for 4 months (c) 38 at.% Pt alloy annealed at 800 °C for a month (d) 38.5 at.% Pt annealed at 800 °C for a month (e) 39.2 at.% Pt annealed at 900 °C for a month.

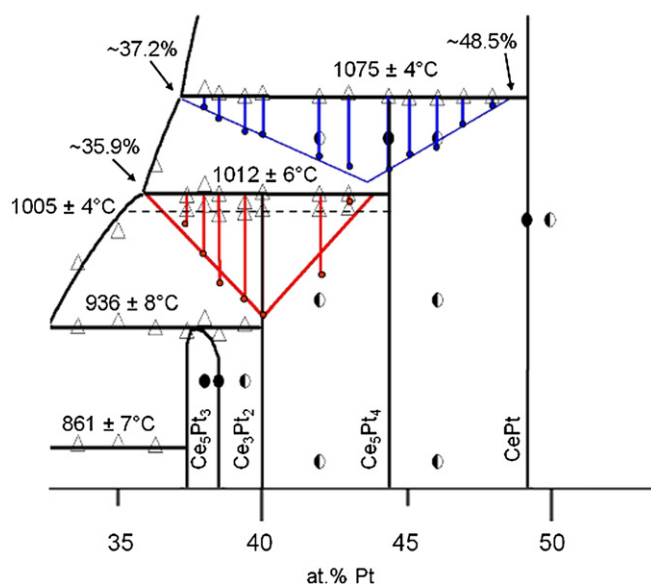


Fig. 4. Tammann analysis performed on peritectic plateaus at 1012 °C and 1075 °C.

was found around 1 at.% Pt at the temperature of the plateau, 649 ± 2 °C. The eutectic composition was estimated to 11.5 at.% Pt from optical metallography on as-cast samples, again from Tammann analysis. The temperature of the polymorphic transition, $(\gamma\text{Ce}) \leftrightarrow (\delta\text{Ce})$, was detected at 724 °C. The solubility of Pt into the δ -terminal solution does not exceed 2 at.% Pt at the metatectic plateau, $(\delta\text{Ce}) \leftrightarrow (\gamma\text{Ce}) + \text{liquid}$, which was detected at 714 °C.

3.2. Ce_7Pt_3

Ce_7Pt_3 (30 at.% Pt) was first mentioned by Olcese [8] and later by Le Roy et al. [16] who proposed a Th_7Fe_3 -type structure. We confirm its existence and its crystal structure-type. Our refined lattice parameters are in good agreement with the previously reported ones. Ce_7Pt_3 is a line compound formed by the peritectic reaction between liquid and a new intermediate phase of the system, Ce_5Pt_3 , at 861 ± 7 °C. The existence of the latter phase is demonstrated below.

3.3. Ce_5Pt_3

Compounds with composition RE_5Pt_3 (37.5 at.% Pt) have been reported for the heavy lanthanides ($Z \geq 64$) [16,17] but never for the light ones. A sample with composition 37.5 at.% Pt annealed for 4 months at 600 °C and quenched in water was found single-phase from metallographic observations (Fig. 3-b). This microstructure cannot be explained by a solid solution of the neighbouring Ce_3Pt_2 (40 at.% Pt) as a sample with composition 39.2 at.% Pt annealed at 900 °C during one month contains two phases (Fig. 3-e). This demonstrates the existence of a new phase at 37.5 at.% Pt. Metallographic observations of samples at 36 at.% Pt (Fig. 3-a), 38 at.% Pt (Fig. 3-c) and 38.5 at.% Pt (Fig. 3-d) led us to propose a narrow homogeneity range between 37.5 and 38.5 at.% Pt. DTA curves show that the new compound has a peritectic formation, $\text{L} + \text{Ce}_3\text{Pt}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_5\text{Pt}_3$, at 936 ± 8 °C.

The X-ray powder diffraction pattern (XRPD) of the compound confirms the Pu_5Rh_3 -type structure, already reported for Ce_5Ir_3 [18]. Refined lattice parameters are given in Table 1. Note that this structure is different from the Mn_5Si_3 structure-type reported for heavy lanthanides RE_5Pt_3 compounds ($\text{RE} = \text{Gd to Lu}$).

3.4. Ce_3Pt_2

This compound, first reported by Le Roy et al. [9], crystallizes with an Er_3Ni_2 -type structure.

The metallographic observations and the DTA curves show that its peritectic formation at 1012 ± 6 °C implies another new phase of the system, Ce_5Pt_4 , and not CePt as assessed by Massalski [6]. The Fig. 4 illustrates the Tammann analysis applied to the peritectic plateau at 1012 °C. The invariant ends at 36 at.% Pt, composition of the liquid, and at 44 at.% Pt, composition of the new 5:4 compound which cannot be confused with the equiatomic phase.

DTA events, detected at 1005 ± 4 °C, are attributed to an allotropic transformation of Ce_3Pt_2 because the heat effect was found maximal at 40 at.% Pt.

3.5. Ce_5Pt_4

The stoichiometry 5:4 was already reported for the heavy lanthanides ($Z \geq 63$, $\text{RE} = \text{Tb to Lu}$) [17,19,20], but never for the light ones.

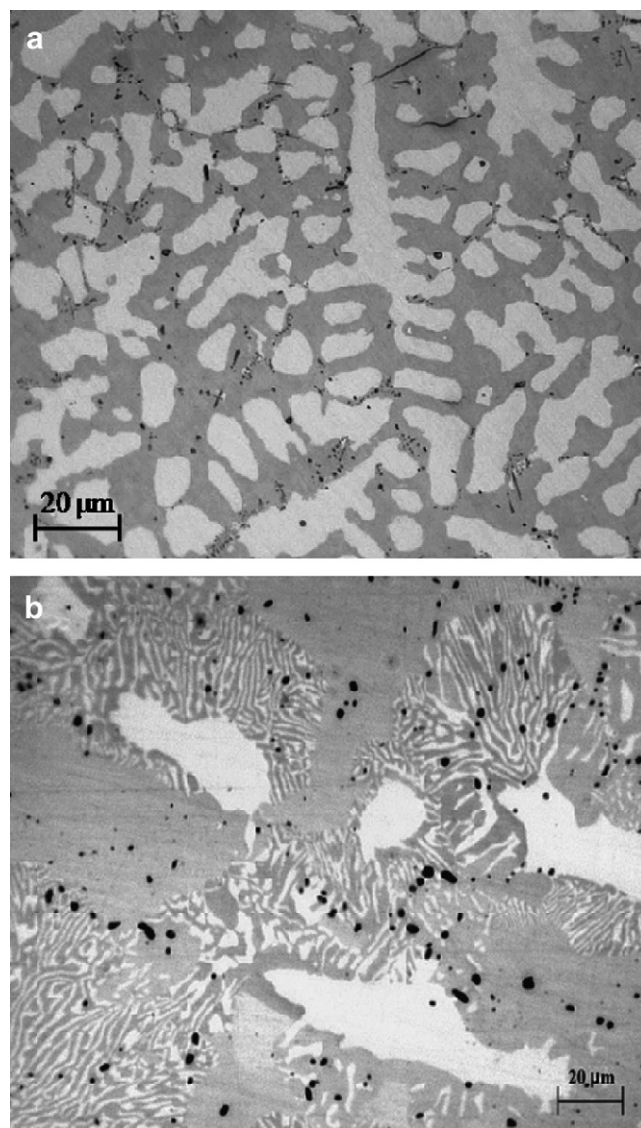


Fig. 5. Optical micrographs of 44.4% Pt alloys (a) annealed at 600 °C for 4 months and quenched in water, and (b) after DTA.

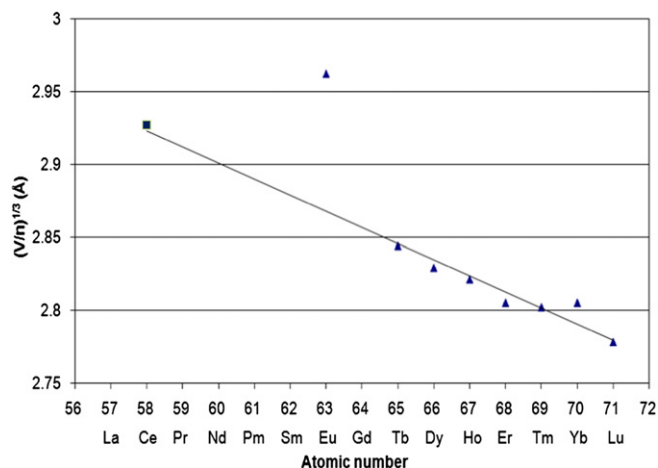


Fig. 6. $(V_{\text{cell}}/\text{number of atoms in the unit cell})^{1/3}$ value as a function of the atomic number for RE_5Pt_4 compounds. ■: this work; ▲: [17,18].

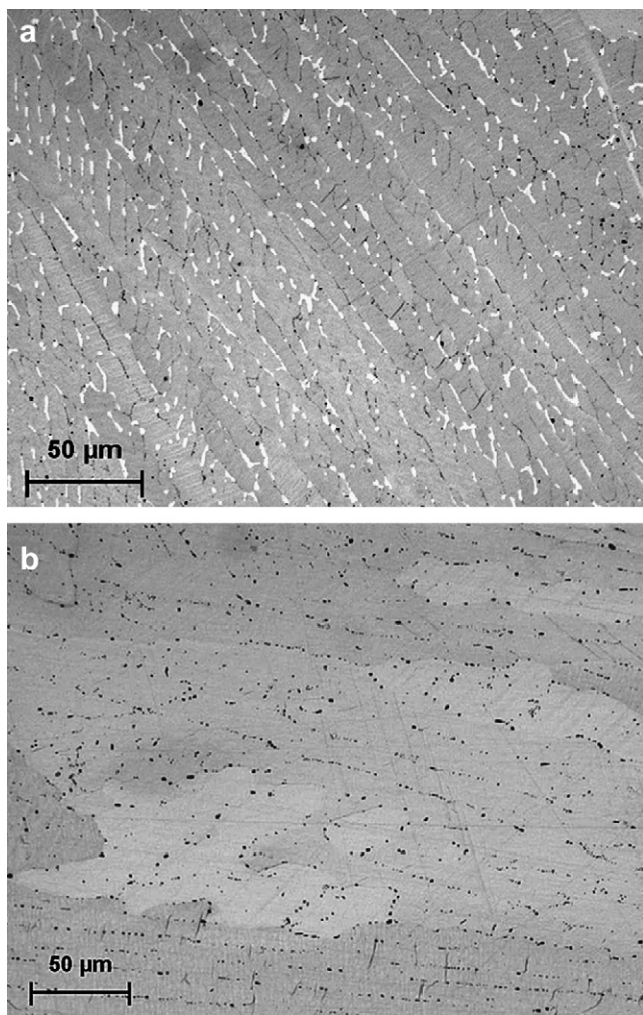


Fig. 7. Optical micrographs of (a) a two-phase $\text{Ce}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ sample annealed at 1000 °C and quenched in water revealing Ce_3Pt_4 (white phase) at the grain-boundaries of CePt (grey phase), and (b) a single-phase $\text{Ce}_{0.51}\text{Pt}_{0.49}$ sample annealed at 1000 °C and quenched in water. Note that rapid oxidation occurs at the grain boundaries after polishing (black points).

As mentioned earlier, the Tammann analysis shows that the peritectic formation of Ce_3Pt_2 at 1012 °C ends at 44 at.% Pt where the endothermic effect corresponding to another invariant at 1075 ± 4 °C is maximum (Fig. 4). In addition, the phase proportion in two-phase samples with compositions 42 and 45.5 at.% Pt, both annealed at 850 °C for one month, and EDX measurements converge to the existence of a new phase with a composition close to 44 at.% Pt. This phase was found to decompose into Ce_3Pt_2 and CePt between 850 °C and 600 °C (Fig. 5-a). This decomposition requires a eutectoid-type reaction of the compound. Fig. 5-b is an optical micrograph of a post-DTA $\text{Ce}_{0.556}\text{Pt}_{0.444}$ sample on which one can observe a lamellar eutectoid-type microstructure resulting from the decomposition of Ce_5Pt_4 (light-grey phase). The reaction has taken place in Ce_5Pt_4 grains and the reaction interface was stopped during cooling; this is consistent with the slow kinetics of solid-state transformations and explains why we could not detect the decomposition neither by DSC nor by DTA.

Because well-crystallized powder samples could not be obtained, single crystals suitable for crystallographic analysis were grown at high temperature, in the liquid- Ce_5Pt_4 two-phase field (1050 °C, 39 at.% Pt). Single crystal X-ray diffraction was then used to solve the structure. An orientation matrix and a unit cell could be found before significant oxidation of the platelet-like crystals occurred. The unit cell and the extinction conditions on collected intensities give an orthorhombic structure with Ge_4Sm_5 -type ($Pnma$) and $a = 7.665$ Å, $b = 15.066$ Å, and $c = 7.616$ Å. This structure-type has already been reported for homologous compounds [17–20], in particular for heavy rare earth/platinum alloys. The calculated average atomic size $(V_{\text{cell}}/\text{number of atoms in the unit cell})^{1/3}$ in Ce_5Pt_4 is coherent with that of other homologous phases. The Fig. 6 shows the linear lanthanide contraction for RE_5Pt_4 compounds.

3.6. CePt

The equiatomic compound of the system was first reported by Dwight et al. [10] with an orthorhombic CrB -type structure. Masalski et al. [6] suggested a congruent melting. This is in agreement with the fact that as-cast [10] and post-DDC (dynamic differential calorimetry) [21] samples were reported to be single-phase.

Our metallographic observations confirm the congruent melting of the compound. However we find that its composition is slightly

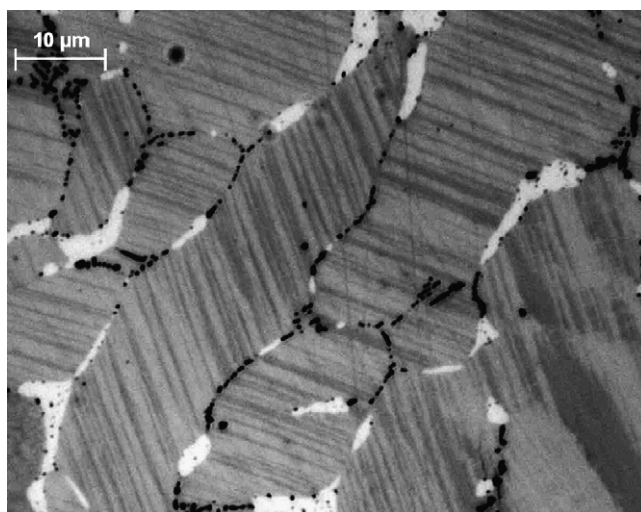


Fig. 8. Polarized light optical micrograph of a 50 at.% Pt sample annealed at 1000 °C and quenched in water.

Table 2

Micro-hardness data of the intermetallic phases in the Ce–Pt system.

Compound	Ce ₇ Pt ₃	Ce ₅ Pt ₃	Ce ₃ Pt ₂	Ce ₅ Pt ₄	CePt	Ce ₃ Pt ₄	CePt ₂	CePt ₅
Microhardness (kgf.mm ²)	238 ± 7	279 ± 6	342 ± 8	274 ± 7	233 ± 5	303 ± 15	750 ± 19 602 ± 17 ^a	564 ± 10

^a Data for a sample at 75 at.% Pt.

shifted towards the Ce-rich side of the diagram. Indeed, the microstructure of a Ce_{0.50}Pt_{0.50} alloy annealed at 1000 °C for two months (Fig. 7-a) implies a second phase, formed at the grain-boundaries of CePt. In contrast, a Ce_{0.509}Pt_{0.491} sample annealed and quenched in the same way is single-phase (Fig. 7-b). This shift in the composition with respect to 50:50 is confirmed by DTA as the extrapolation of the liquidus curves intersects at 1517 °C and ~49 at.% Pt. Finally, the metallographic observations and the EDX measurements of all alloys containing CePt show that CePt is a line compound up to 1000 °C.

The polarized light optical micrograph of a Ce_{0.50}Pt_{0.50} alloy annealed at 1000 °C for two months (Fig. 8) reveals a microstructure which is characteristic of a diffusionless transformation. The same microstructure was observed in samples annealed at 400 °C and 600 °C. We therefore believe that the transformation occurs below 400 °C. This type of martensitic-like transformation has been reported for several equiatomic compounds like ZrPd [22,23], ZrPt [24], ZrIr [25], ZrRh [25], ZrAu [26] and HfAu [27]. However the micro-hardness value of CePt (Table 2) is well below the expected values for martensitic alloys. While such behaviour has already been reported, e.g. for ZrPd [22] and Zr(Pd,Ru) [28] alloys, it has been attributed to the creation of new slip systems by the solid-state transformation. This phenomenon is illustrated in Fig. 9, which reveals new slip planes activated by micro-hardness tests around the indented area in the CePt grains. It is not observed in the neighbouring Ce₃Pt₄ grains.

The X-ray powder diffraction pattern of CePt is shown in Fig. 10. Two reflections, which unambiguously belong to CePt, cannot be explained by the CrB-type structure. When these additional

reflections are ignored, the refined parameters in the CrB-type structure are close to those reported in the literature [10] but the calculated uncertainties are extremely large (Table 1). These reflections had already been noticed by Gomez Sal et al. [29] and had been attributed to the transformation of a small part of the sample, estimated to 5%, into the TbNi-type structure. We could not confirm this hypothesis. Moreover none of the usual CrB-related structures could account for the observed diffraction pattern.

3.7. Ce₃Pt₄

Ce₃Pt₄ (57.1 at.% Pt) was first mentioned by Palenzona [11] who obtained a single-phase as-cast sample which suggests a congruent melting. Our own metallographic observation of a 57.1 at.% Pt as-cast sample also shows large grains of Ce₃Pt₄ which presence can indeed be attributed to a primary crystallization. However, the metallography of a 54 at.% Pt as-cast alloy (Fig. 11) shows that Ce₃Pt₄ has a peritectic formation. Ce₃Pt₄ is clearly formed around the primary elongated CePt grains from a reaction between the latter and the liquid. The temperature of the peritectic reaction was found equal to 1359 ± 5 °C. The possible confusion with a congruent melting arises from the very close compositions of the peritectic liquid (<58 at.% Pt) and the compound (57.1 at.% Pt).

The XRPD pattern of the compound confirms the Pu₃Pd₄-type structure already reported [11]. Refined cell parameters are given in Table 1.

The alloys in the composition range of 57.1–66.5 at.% Pt undergo the eutectic reaction, liquid ↔ Ce₃Pt₄ + CePt₂, at 1311 ± 5 °C. The composition of the eutectic liquid is ~59 at.% Pt.

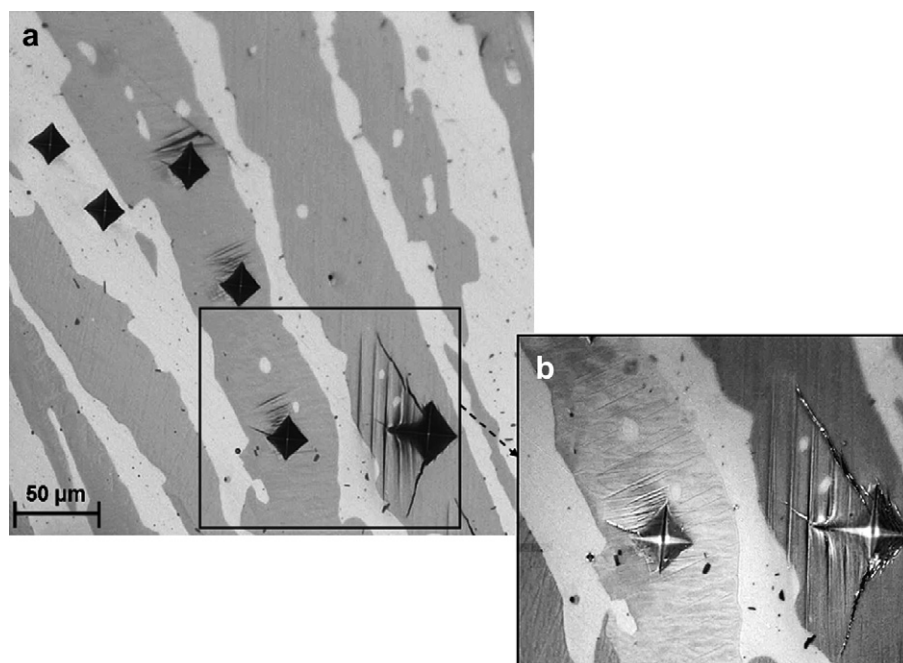


Fig. 9. Polarized light optical micrograph of a 53 at.% Pt alloy annealed at 1000 °C after a micro-hardness test. CePt grains are grey, Ce₃Pt₄ grains are white.

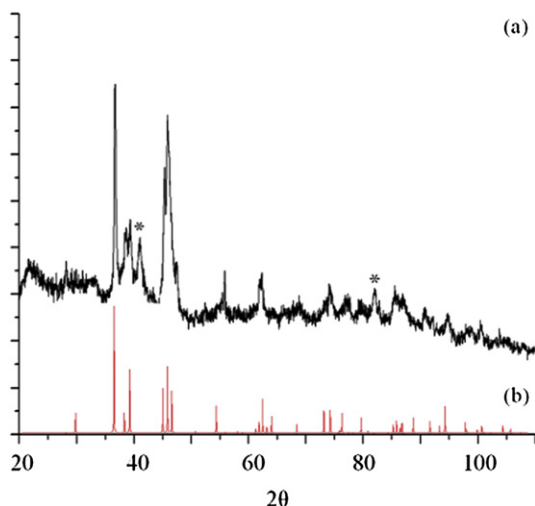


Fig. 10. X-ray powder diffraction pattern of 50 at.% Pt sample annealed at 1000 °C (a) compared with the calculated CrB-type pattern (b). The additional reflections which cannot be attributed to any of the neighbouring compounds are marked with an asterisk.

3.8. CePt_2

CePt_2 and CePt_3 were initially identified by Zachariasen [12] and Moriarty et al. [30], respectively. Harris [31] noticed that both CePt_2 and CePt_3 had the same C15-type crystal structure and proposed a homogeneity domain ranging from 66.7 at.% Pt to 75 at.% Pt. Our investigation, based on X-ray diffraction and metallography, confirm the existence of a homogeneity domain. The lattice parameters of the C15-type Ce–Pt alloys against the composition are given in Fig. 12. These plots indicate that the homogeneity range is 66.3–74.6 at.% Pt at 1000 °C and is not or only slightly reduced at lower temperatures.

In the Pt-rich region of CePt_{2+x} , metallographic observations suggest that the Pt-rich limit does not exceed 75 at.% at the temperature of the eutectic plateau (1688 °C) implying the next phase, CePt_x (see Section 3.9). The precipitation of CePt_x needles in

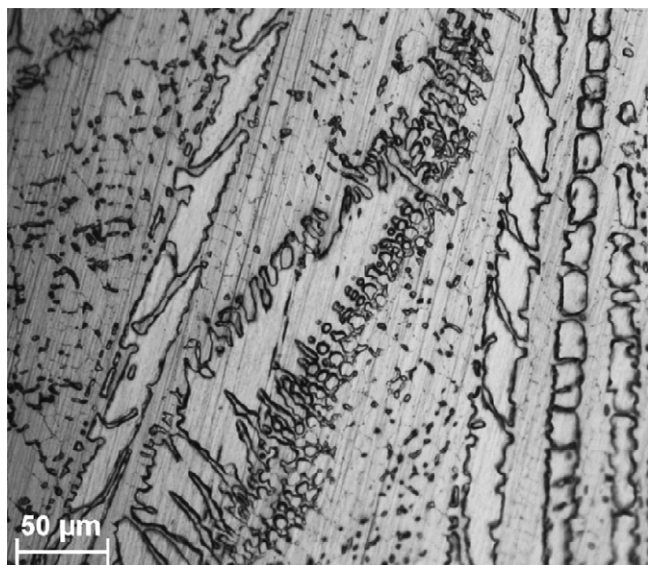


Fig. 11. Optical micrograph of a 54 at.% Pt as-cast sample. Phase contrast was obtained after etching in a HNO_3 –HCl solution.

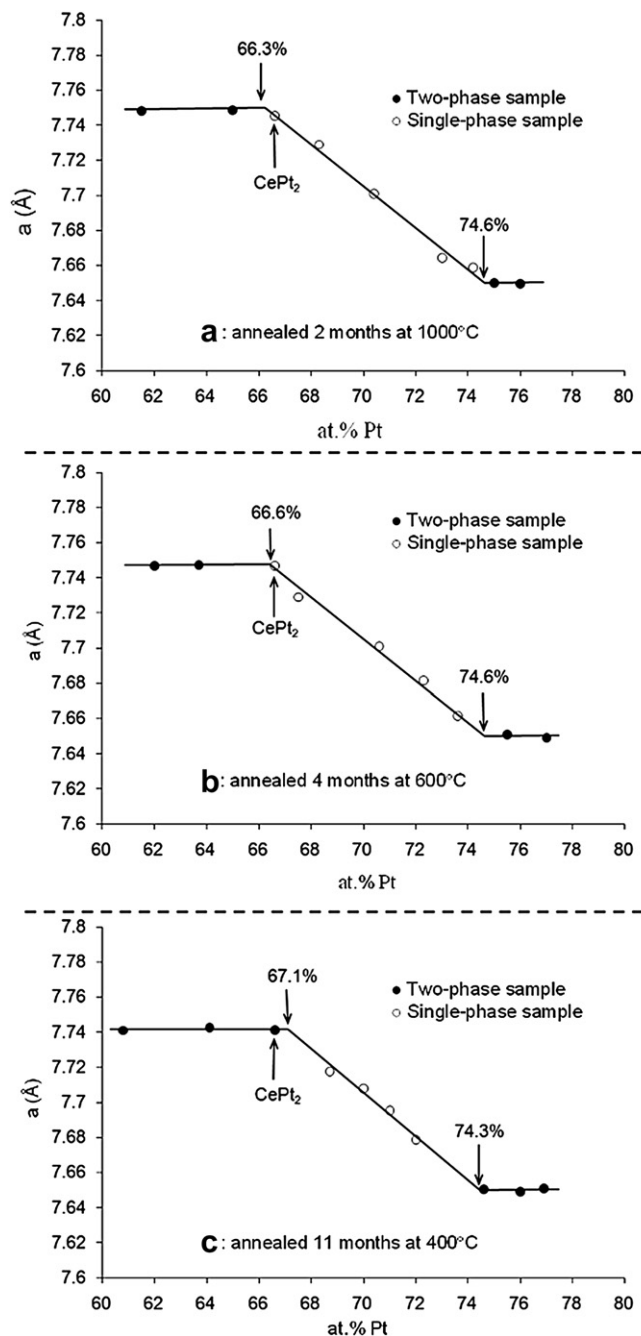


Fig. 12. The room temperature lattice spacing vs. at.% Pt for the C15-type Ce–Pt alloys annealed at various temperatures.

primary CePt_{2+x} grains, as illustrated in Fig. 13, suggests that the solubility of platinum in CePt_{2+x} is slightly reduced within decreasing temperature in agreement with our XRPD results (Fig. 12). Indeed, one can observe from the Fig. 13, the equilibrium phases, CePt_{2+x} (grey) and CePt_x (white) as expected for a $\text{Ce}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ sample annealed at 1000 °C for 15 days, and the formation of CePt_x needles on cooling. The precipitation of needles has been observed in both quenched and as-cast samples because of the low cooling rate of the water quenching. In contrast with results given by means of optical metallography, those obtained using BSE microscopy allowed us to identify unambiguously the microstructure of annealed and as-cast alloys for compositions higher than 75 at.% Pt. The difference in composition between needles and the matrix

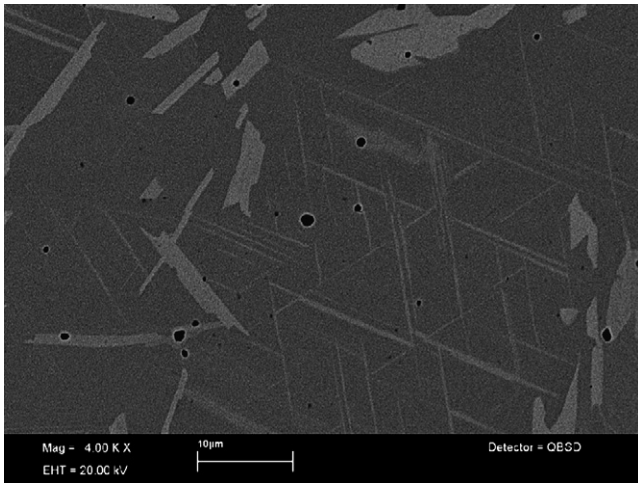


Fig. 13. BSE image of the $\text{Ce}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$ sample annealed at 1000 °C for 15 days then water-quenched showing the formation of CePt_x needles in the CePt_{2+x} matrix.

(CePt_{2+x}) is clearly evidenced as one can see in the BSE image. Thus, the solid-state transformation occurring in CePt_{2+x} , already reported by Harris [31], cannot be confused with a martensitic transformation.

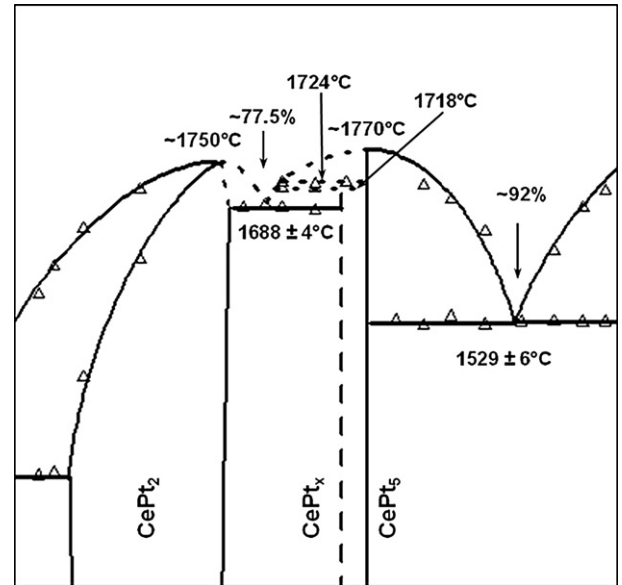


Fig. 15. High temperature Pt-rich side of the Ce–Pt system.

From the DTA experiments performed with alloys in the 65–75 at.% Pt composition range, it appears that the substitution of cerium by platinum increases the stability of the compound at high temperatures. The Fig. 14 shows the DTA signals for $\text{Ce}_{0.333}\text{Pt}_{0.667}$ and $\text{Ce}_{0.30}\text{Pt}_{0.70}$ samples. In both cases, one can see the deviation from the baseline on heating due to the endothermic contribution associated with the melting of the compound, followed by the rise of the differential signal at the crossing of the liquidus curve: the higher the Pt content, the higher the temperatures of the solidus and the liquidus curves. The extrapolation of these curves gives a congruent melting temperature at about 1750 °C for a composition close to 75 at.% Pt. On cooling, we observe the crystallization of CePt_{2+x} after a large supercooling.

3.9. CePt_x

For the alloys in the composition range 75–83 at.% Pt, we have detected three new invariant plateaus at high temperature (Fig. 15). The one detected at 1688 ± 4 °C is attributed to the eutectic

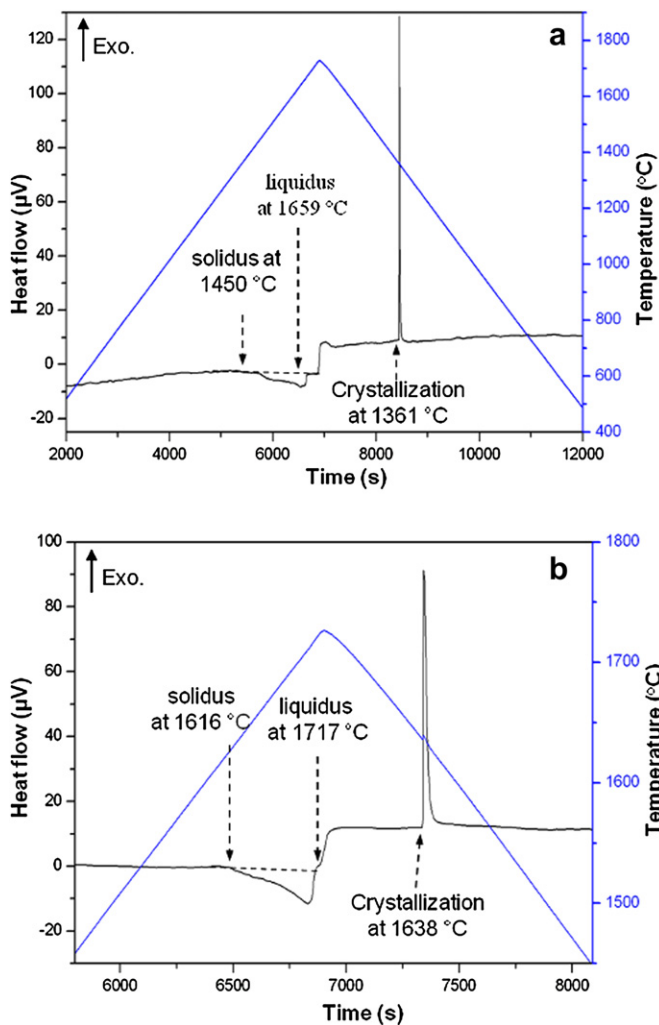


Fig. 14. DTA curves for the 66.7 at.% Pt alloy (a), and the 70 at.% Pt alloy (b).

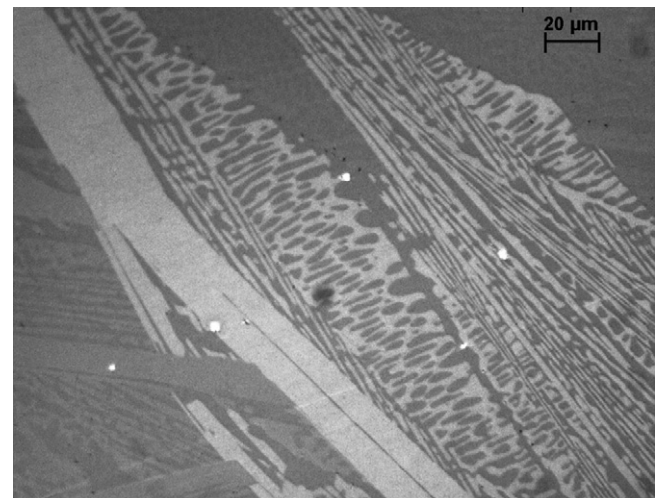


Fig. 16. Polarized light optical micrograph of a 78.4 at.% Pt as-cast sample.

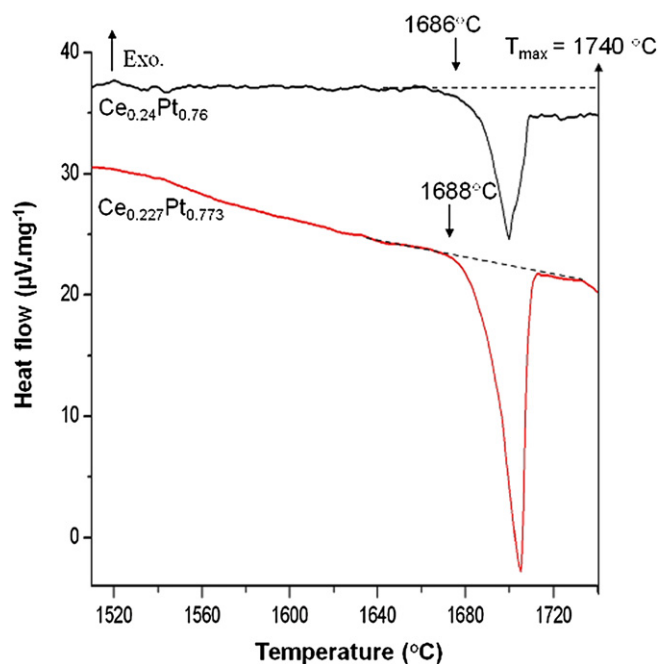


Fig. 17. DTA curves for the 76 at.% and 77.3 at.% Pt samples.

reaction, liquid $\leftrightarrow$ CePt₂ + CePt_x, where CePt_x is a new compound of the system with a composition close to 82 at.% Pt which would give an approximate formula unit Ce₂Pt₉. The Fig. 16 reveals the characteristic eutectic microstructure in an as-cast Ce_{0.219}Pt_{0.784} sample. The DTA signals for two alloys at 76 and 77.3 at.% Pt are given in Fig. 17. At 76 at.% Pt, the DTA curve shows an endothermic effect at 1686 °C corresponding to the above mentioned eutectic reaction. The DTA signal has not reached the baseline at the maximum temperature of our apparatus yielding a liquidus temperature above 1740 °C. At 77.3 at.% Pt, the endothermic effect of the eutectic reaction is larger and, after the reaction, the DTA signal soon

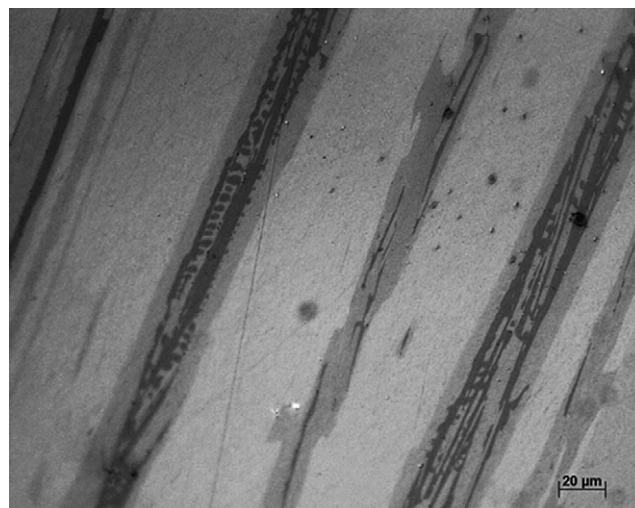


Fig. 19. Optical micrograph of a 82 at.% Pt as-cast sample showing the new phase CePt_x (grey) around the primary CePt₅ grains (light) and the eutectic microstructure, CePt₂ + CePt_x (dark and grey).

reaches the baseline showing that the composition of the eutectic liquid is close to 77.3 at.% Pt.

The invariant at 1688 ± 4 °C is not detected for an alloy at 82 at.% Pt (Fig. 18) while the two others at 1718 °C and 1724 °C are detected from 78 at.% Pt to 83.3 at.% Pt, composition of CePt₅. Even though it is difficult to separate the plateaus detected at 1718 °C and 1724 °C, it is coherent to associate the high temperature one to the peritectic formation of CePt_x, $L + \text{CePt}_5 \leftrightarrow \text{CePt}_x$, which is confirmed by metallographic observations. On the optical micrograph of an as-cast sample at 82 at.% Pt (Fig. 19), one can observe the peritectic formation of the new phase CePt_x around the primary CePt₅ grains and the eutectic microstructure, CePt₂ + CePt_x, coming from the residual Ce-rich liquid.

More investigations are necessary to determine the origin of the invariant detected at 1718 °C, the composition of CePt_x and its crystal structure.

3.10. CePt₅

CePt₅ was first identified by Dwight [13] with a CaCu₅-type hexagonal structure. In the earlier version of the Ce–Pt phase

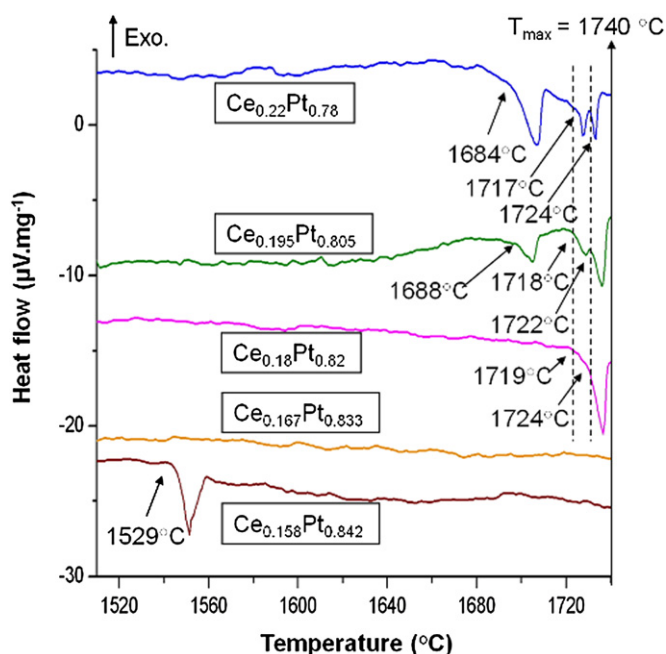


Fig. 18. High temperature DTA curves of Pt-rich alloys.

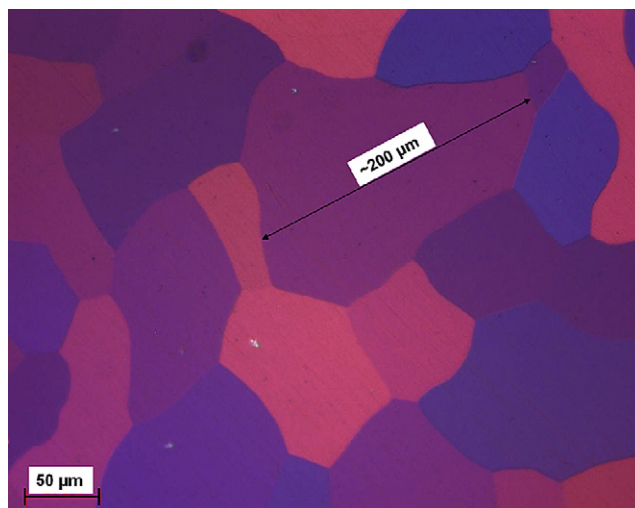


Fig. 20. Polarized light optical micrograph of a 83.3 at.% Pt as-cast sample.

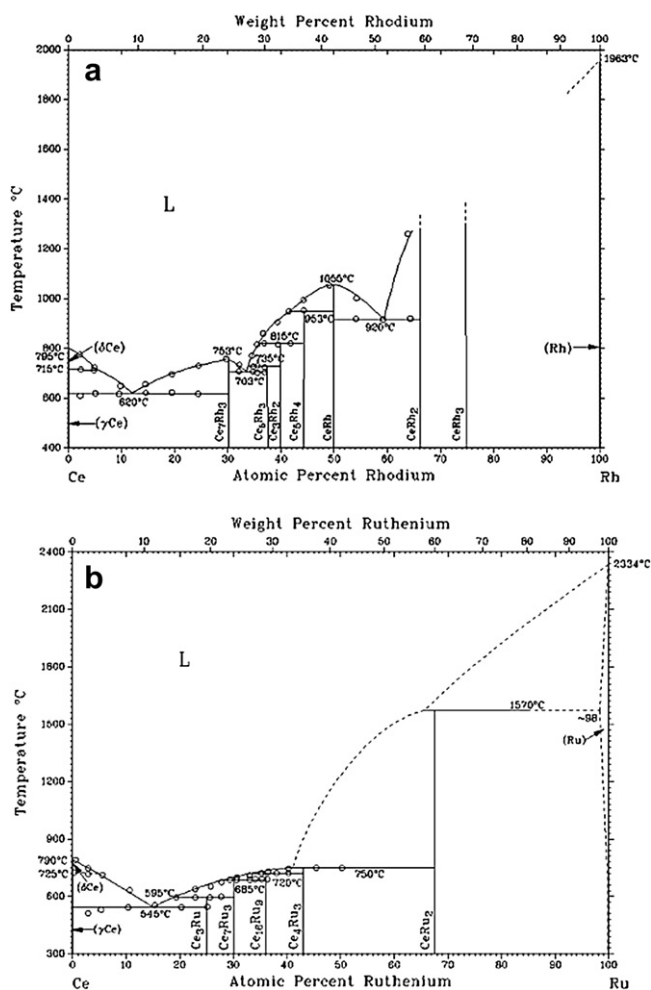


Fig. 21. Experimental (a) Ce–Rh [33] and (b) Ce–Ru [34] phase diagrams.

diagram [6], CePt_5 was assumed to be a peritectic compound. However, our metallographic observation (Fig. 20) suggests that CePt_5 rather has a congruent melting with grain size up to 200 μm . Moreover, DTA measurements performed on a CePt_5 alloy (Fig. 18) reveal no thermal event up to the temperature limit of our apparatus, 1740 °C. The extrapolation of the liquidus curve in the Pt-rich side gives an estimated melting temperature between 1760 °C and 1770 °C.

DTA experiments carried out on samples with compositions between 84.8 at.% Pt and 95 at.% Pt indicate that the temperature of the eutectic reaction, liquid $\leftrightarrow$ CePt_5 + Pt, and the composition of the eutectic liquid are 1529 ± 6 °C and 92 at.% Pt, respectively. The latter is identical to that found by Voronova et al. [14] whereas the former is significantly lower.

3.11. The Pt solid solution

The melting temperature of pure platinum is above the limit of our apparatus and the value given in Fig. 2, 1769 °C, was taken from reference [6]. EDX measurements carried out on samples in the CePt_5 –Pt two-phase field show no trace of cerium in the Pt grains. Within the limits of this technique, we conclude that Ce does not substitute for Pt in the structure of pure platinum up to 1000 °C. Note that Voronova et al. [14] reported a small solubility, below 1 at.%. The absence of solubility, or its very low value, is likely due to the difference in atomic radius: 1.85 Å for Ce and 1.35 Å for Pt [32].

3.12. Comparison with homologous systems

The comparison between the Ce–Pt phase diagram and the phase diagrams of other homologous systems is difficult. In fact, only a limited number of Ce–platinoid or RE–Pt diagrams have been studied in details. For some of them, the types of formation of the different phases are still uncertain or speculative. For others, no systematic search for intermediate compounds has been carried out. More generally, the limitations of the thermal analysis apparatuses and the reactions with the standard DTA crucibles did not allow a systematic and full determination of the high temperature equilibria. This difficulty is illustrated by the noticeable differences between the assessed Ce–Pt phase diagram [6] and our experimental work. Among the systems with available experimental data are Ce–Rh and Ce–Ru which have been studied in their Ce-rich part by Palenzona et al. [33,34]. The corresponding equilibrium diagrams are shown in Fig. 21. There are noticeable similarities between the Ce–Rh phase diagram and our experimental version of Ce–Pt. All intermediate compounds in the Ce-rich part have the same stoichiometries: 7:3, 5:3, 3:2, 5:4 and 1:1. The only differences concern the formation of the 7:3 compounds – congruent in Ce–Rh and peritectic in Ce–Pt, – the absence of solid solution for Ce_5Rh_3 and the absence of eutectoid decomposition for Ce_5Rh_4 . In the Ce–Ru system, still in the Ce-rich part, one can see a succession of peritectic plateaus as in the case of Ce–Pt. The plateau temperatures are however much lower and the compound stoichiometries are different.

4. Summary

The first experimental version of Ce–Pt phase diagram (Fig. 2) was established on the basis of detailed DTA, XRD, EDX and metallographic studies. The existence of the six previously reported intermetallic compounds has been confirmed. Three new phases, Ce_5Pt_3 , Ce_5Pt_4 and CePt_x ($x \sim 4.5$), have been discovered, all found with a peritectic type of formation. The temperatures of all invariant plateaus have been determined and three new invariants implying the CePt_x compound have been evidenced. Moreover the stability range of all compounds has been determined and most of the high temperature (up to 1740 °C) liquidus curves have been established. Crystal structures of most of the compounds have been confirmed. For the equiatomic phase, the X-ray powder diffraction pattern shows additional reflections which are not compatible with the CrB-type structure reported in literature [10,29]. Further work using variable-temperature powder diffraction is needed to solve both the low and high temperature structures.

The experimental data can now be used for the calculation of the Ce–Pt diagram and for the calculation of higher order diagrams such as Ce–Zr–Pt¹. The first oxidation attempts of a $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Pt}$ alloy led to the transformation of 90% of the precursor, yielding nanosized Pt, ZrO_2 and CeO_2 particles but also small amounts of non-oxidized ZrPt and $\text{Zr}_9\text{Pt}_{11}$ [1]. The characterization of the metallic precursor revealed these two binary phases and a major ternary compound, not yet identified. This example shows indeed how reliable data on the Ce–Zr–Pt system – e.g. the composition of the ternary compound – are needed for the optimization of the process. As far as applications are concerned, the establishment of the Ce–Pt phase diagram provides essential information for the synthesis of Pt-based catalysts supported on simple or mixed oxides.

¹ The Zr–Pt phase diagram has been recently established by Stalick and Waterstrat [24].

Acknowledgements

Financial support by the French National Agency of the Research (ANR) within the framework of 'Catalyseurs HÉTérogènes à Structure Spécifique (CHESS)' is greatly acknowledged. A. Janghorban sincerely thanks the French Ministry of National Education, Research and Technology for the financial support of his PhD research. The authors would like to thank Mr. Jean-Christophe Marty for his technical helps.

References

- [1] Lomello-Tafin M, et al., Patent WO/2007/080275, Université de Savoie, 2007.
- [2] Lomello-Tafin M, Ait Chaou A, Morfin F, Caps V, Rousset JL. *Chem Commun*; 2005:388–90.
- [3] Ait Chaou A. Etude Thermodynamique et Structurale des alliages Ce-Au et Zr-Ce-Au pour la fabrication de catalyseurs à base d'or, PhD thesis, Université de Savoie (2005).
- [4] Gayen A, Boaro M, de Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A. *Catalysis* 2010;270:285–98.
- [5] Nousir S, Keav S, Barbier Jr J, Bensitel M, Brahmi R, Duprez D. *Applied Catalysis B* 2008;84:723–31.
- [6] Massalski TB, Subramanian PR, Okamoto H, Kacprzak L. In: *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed., 2. Materials Park, OH: ASM International; 1990.
- [7] Massalski TB, Subramanian PR, Okamoto H, Kacprzak L. In: *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed., 3. Materials Park, OH: ASM International; 1990.
- [8] Olcese GL. *J Less-Common Met* 1973;33:71–81.
- [9] Le Roy J, Moreau JM, Paccard D, Parthé E. *Acta Cryst* 1977;B33:2414–7.
- [10] Dwight AE, Conner RA, Downey JW. *Acta Cryst* 1965;18:835–9.
- [11] Palenzona A. *J Less-Common Met* 1977;53:133–6.
- [12] Zachariasen WH. *Acta Cryst* 1949;2:388–90.
- [13] Dwight AE. *Trans ASM* 1961;53:479–500.
- [14] Voronova LI, Plyakova VP, Savitskiy EM. *Russ Metall (Metally)* 1983;4:140–2.
- [15] Lide DR. *Handbook of chemistry and physics*. 84th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2003.
- [16] Le Roy J, Moreau JM, Paccard D, Parthé E. *Acta Cryst* 1978;B34:9–13.
- [17] Iandelli A, Palenzona A. *J Less-Common Met* 1975;43:205–9.
- [18] Moreau JM, Paccard D, Le Roy J. *Acta Cryst* 1980;B36:912–4.
- [19] Raman A. *J Less-Common Met* 1976;48:111–7.
- [20] Le Roy J, Moreau JM, Paccard D, Parthé E. *Acta Cryst* 1978;B34:3315–8.
- [21] Palenzona A, Cirafici S. *Therm Acta* 1978;25:252–6.
- [22] Bendersky LA, Stalick JK, Portier R, Waterstrat RM. *J Alloys Compounds* 1996;236:19–25.
- [23] Waterstrat RM, Shapiro A, Jeremie A. *J Alloys Compounds* 1999;290:63–70.
- [24] Stalick JK, Waterstrat RM. *J Alloys Compounds* 2007;430:123–31.
- [25] Stalick JK, Waterstrat RM. *J Alloys Compounds* 2009;477:123–6.
- [26] Lomello-Tafin M. Etude Thermodynamique et Structurale des Systèmes Zr-Au et Hf-Au, PhD thesis, Université de Lausanne (1998).
- [27] Lomello-Tafin M, Galez P, Feschotte P, Jorda JL. *J Alloys Compounds* 2000;296:103–11.
- [28] Waterstrat RM, Bendersky LA, Kuentzler R. *Materials Research Society Symposium Proceedings? Mater Res Soc Symp Proc* 1992;246:115–20.
- [29] Gomez Sal JC, Espeso JL, Rodriguez Fernandez J, Blanco JA, Rodriguez Carvajal J. *Solid State Commun* 1993;87:863–8.
- [30] Moriarty JL, Humphreys JE, Gordon RO, Baenziger NC. *Acta Cryst* 1966;21:840–1.
- [31] Harris IR. *J Less-Common Met* 1968;14:459–62.
- [32] Slater JC. *J Chem Phys* 1964;41:3199–204.
- [33] Palenzona A, Canepa F, Manfrinetti P. *J Alloys Compounds* 1993;194:63–6.
- [34] Palenzona A. *J Alloys Compounds* 1991;176:241–6.
- [35] Lawrence JM, Chen YC, Kwei GH, Hundly MF, Thompson JD. *Phys Rev B* 1997;56:5–8.

1.3. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE ZRAU PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS

Ce travail fait suite à l'établissement du diagramme de phases du système Zr-Au, au cours duquel les structures des différentes formes cristallines du composé équiatomique n'ont pas pu être résolues avec les outils du laboratoire. Une première campagne de mesure a été conduite par diffraction de rayons-X pour tenter de résoudre la structure cristalline de ZrAu à température ambiante. Afin de limiter l'oxydation de l'alliage, les analyses ont été réalisées sur des lames découpées dans un lingot brut de fusion puis introduites dans la chambre d'analyse immédiatement après polissage. Malgré les problèmes analytiques (orientations préférentielles) que risque de comporter l'analyse d'une lame polie, nous avons préféré cette configuration, pour laquelle la cinétique d'oxydation est *a priori* plus lente que celle observée sur poudre. La figure 8 présente les diffractogrammes X (Co K α) obtenus sur la lame métallique protégée sous hélium (a), et quatre jours plus tard (b). La différence entre les deux diagrammes tient à l'oxydation progressive de l'échantillon : des raies correspondant à ZrO₂ et Au sont apparues progressivement, au détriment de celles de la phase métallique. La liste des distances réticulaires relevées sur le diagramme de diffraction ne nous a pas permis de trouver une maille de taille réaliste qui permette d'indexer la totalité des raies. En revanche, des groupes de raies sont compatibles avec des structures de type AuCd (B19), CsCl (B2), TiNi (B19'), FeB (B27) ou AuCd (hP18, modification hexagonale) avec les paramètres appropriés. A ce stade, plusieurs points restaient en suspens. L'échantillon est-il multiphasé ? Existe-t-il une deuxième transition structurale, comme on le rencontre dans le composé homologue TiAu¹⁶ ?

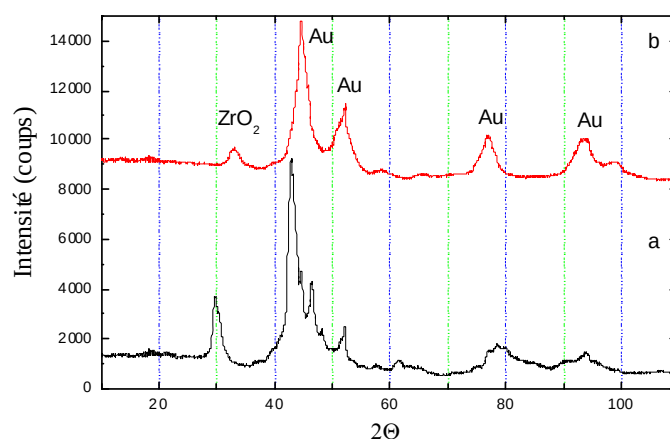


Figure 8 : Diffractogrammes (Co K α) obtenu sur la lame métallique protégée sous hélium (a) et après quatre jours d'exposition à l'air à 25°C (b).

L'oxydation rapide de l'alliage, qui ne permet pas de mener l'étude par diffraction des rayons X sur poudre, nous a conduit à employer la diffraction des neutrons (ILL – Grenoble). Les échantillons de ZrAu ont été scellés en tube de quartz pour mener l'étude en température. L'utilisation de la diffraction des neutrons a ainsi permis de s'affranchir de l'oxydation

¹⁶ : J.L. Murray, Bull. Alloys Phase Diag., 4 (1983) 278

superficielle de l'échantillon. Nous avons pu proposer un modèle de structure cohérent, compte tenu des relations cristallographiques entre les trois formes allotropiques qui ont été mises en évidence. Nous allons voir ci-après comment les relations de structure ont été déduites de la structure stable à haute température, qui présente la symétrie la plus élevée. Une structure originale (triclinique, $P1$) a finalement été proposée pour la forme cristalline à température ambiante ; sans cette méthodologie, la résolution de la structure de ZrAu à température ambiante, de par sa complexité, représentait un travail particulièrement difficile, voire hasardeux.

1.3.1. La complémentarité des analyses cristallographique et thermique

La totalité des résultats expérimentaux collectés sur l'appareil D1B est présentée sur un graphe à deux dimensions (fig. 9), qui peut être interprété comme une succession de films de Guinier, avec l'angle de Bragg 2θ en abscisse et la température en ordonnée. La première information qui fut tirée de ces analyses concerne la découverte d'une nouvelle transition de phase détectée au voisinage de 400°C. Seules les mesures de résistivité en température (fig. 10), réalisées au laboratoire, laissaient supposer la présence d'une transition de phase à basse température, qui n'avait pas été clairement mise en évidence par ATD. Cette transformation n'est en effet pas bien définie : elle se traduit par une légère déviation de la ligne de base de la courbe d'ATD, à laquelle aucune chaleur ne semble être associée (voir mesure des $C_p(\text{ZrAu})$, partie 1.4.3. page 43), et s'effectue sur un domaine de température étendu d'une centaine de degrés environ.

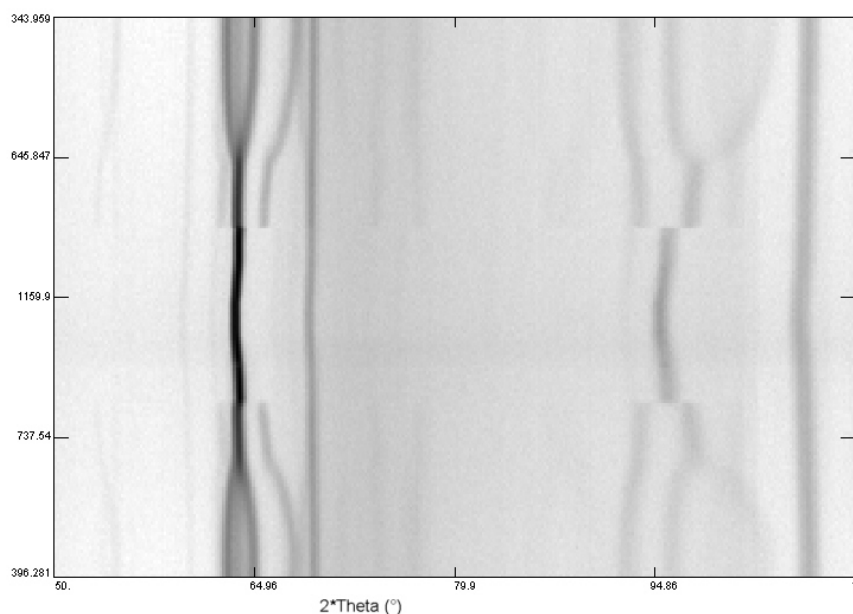


Figure 9 : Représentation 2D des diagrammes de diffraction neutronique du composé ZrAu en fonction de la température, collectés sur l'appareil D1B.

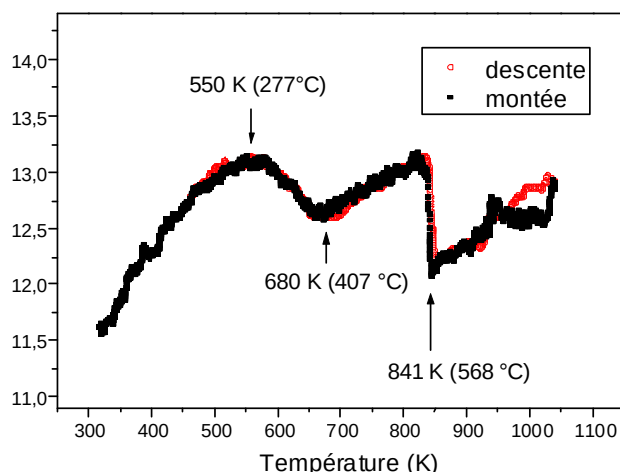


Figure 10 : Mesures de la résistivité (ρ en $10^3 \Omega.m$) de ZrAu par la méthode 4 points ($i=100$ mA).

Les résultats obtenus par DN montrent que cette transformation se caractérise par un déplacement angulaire important de plusieurs réflexions avec la température. Ce phénomène ne peut pas être expliqué par une expansion thermique anisotropique des paramètres de maille. On peut donc affirmer que ces observations traduisent un changement de symétrie de l'arrangement atomique. A plus haute température, on retrouve la transformation à 567°C , que nous avons mise en évidence par ATD, et qui se traduit ici par la séparation des pics de diffraction. On observe également que les deux transitions de phase se déroulent sans hystérésis significative. Les températures de transition tirées des mesures par DN pendant le chauffage sont $396 \pm 10^\circ\text{C}$ et $571 \pm 10^\circ\text{C}$.

Les structures cristallines des composés équiatomiques à base de Zr ont été largement étudiées, car nombre d'entre eux présentent des transformations de phases qui s'accompagnent d'effets de mémoire de forme. Dans l'article inséré ci-après, sont référencées les publications relatives aux études structurales de composés binaires et ternaires homologues. Parmi les modèles de structure reportés (CsCl, AuCd-B19, FeB, TiNi-B19', AuCd-hP18), aucun n'a pu expliquer l'intensité des pics observés. Si la plupart des composés équiatomiques à base de Zr présentent des phénomènes importants d'hystérésis en fonction de la température, ce n'est pas le cas de ZrAu, comme le montrent les résultats de diffraction neutronique, d'ATD et de mesures de résistivité. Ainsi, on peut supposer que ces transformations structurales soient de natures différentes, et par conséquent, qu'elles supposent des structures cristallines différentes.

Des données supplémentaires ont été collectées sur le diffractomètre D20 à température ambiante, 500°C et 650°C . L'utilisation de la ligne D20, avec laquelle l'analyse est réalisée sur un plus large intervalle angulaire ($1^\circ < 2\theta < 154^\circ$), a permis de mettre en évidence la présence de pics de diffraction observés aux bas angles, témoins de l'existence d'une maille multiple. L'ensemble de ces résultats nous a permis d'aboutir rapidement à une maille compatible et à la détermination des trois structures cristallines du composé ZrAu, dont les affinements sont présentés dans l'article inséré ci-après.

1.3.2. Les modèles de structures cristallines déduits de l'analyse du profil de diffraction neutronique

Il peut être intéressant de présenter brièvement le cheminement qui nous a permis d'aboutir à ces résultats. Premièrement, ces analyses, menées en température, nous ont fourni une information capitale : plusieurs cycles de chauffage/refroidissement ont révélé que les deux transitions structurales étaient réversibles et relativement bien définies en température. Ces résultats nous ont donc permis de réaliser les diagrammes de diffraction au cœur des domaines de stabilité des trois formes allotropiques de ZrAu. Le nombre de raies de diffraction résultant de chacune des formes cristallines de ZrAu nous a conduits à démarrer l'étude par la structure haute température, qui présentait une plus grande symétrie. Dans un premier temps, l'allure caractéristique du diffractogramme a naturellement orienté nos recherches vers une structure de type cubique, adoptée, d'ailleurs, par la plupart des composés intermétalliques équiatomiques à base de Zr (CsCl¹⁷ ou W¹⁸).

▪ Structure cristalline à 650°C

Si la comparaison des structures cristallines des composés homologues a permis d'orienter nos recherches, une structure originale a finalement été déterminée pour la phase ZrAu. Il est apparu que la structure à haute température, qui semblait adopter le type CsCl n'était pas cubique. Comme je l'ai mentionné, les expériences menées sur la ligne D20 ont permis de mettre en évidence l'existence d'une maille multiple (fig. 11). Plusieurs modèles de structure ont été testés en prenant pour hypothèse que les positions relatives des sites atomiques étaient les mêmes que dans la structure de CsCl. Nous avons ainsi pu décrire la structure de ZrAu dans le groupe d'espace $P4/mmm$ avec trois occupés partiellement [(1a), (1c) et (2e), Tableau 1]. Cette structure peut être considérée comme une sur-structure du type A2 (W), par l'apparition d'un ordre partiel des positions atomiques de Zr et de Au, cet ordre étant différent de celui que l'on aurait pour la structure de type B2 (CsCl). Une maille tétragonale a été retenue avec les vecteurs suivants :

$$\mathbf{a}_T = \mathbf{a}_c - \mathbf{b}_c$$

$$\mathbf{b}_T = \mathbf{a}_c + \mathbf{b}_c$$

$$\mathbf{c}_T = \mathbf{c}_c$$

déduits du réseau cubique ($\mathbf{a}_c$).

Tableau 1 : Positions atomiques et taux d'occupation de la structure de ZrAu à 650°C.

Atome	WP	x	y	z	occ. (Zr/Au)
M1	1(a)	0	0	0	0,67(4)/0,33(4)
M2	1(c)	1/2	1/2	0	0,34(4)/0,66(4)
M3	2(e)	1/2	0	1/2	0,49(4)/0,51(4)

¹⁷ : structure type B2 : ZrCu, ZrCo, ZrIr, ZrOs, ZrPd, ZrPt, ZrRh, ZrRu, ZrZn.

¹⁸ : structure type A2 : ZrMo, ZrNb, ZrSc, ZrTi, ZrU.

Notons qu'à partir des diagrammes à $\lambda = 1,3 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$, le même principe de désordre sur chaque site est observé. On doit remarquer que l'affinement à $2,4 \text{ \AA}$ repose seulement sur 22 réflexions, la plupart avec de très petites intensités et doit donc être considéré avec précaution. La même remarque peut être faite sur la longueur des axes c dont les valeurs ne sont pas égales compte tenu de l'écart type indiqué. Par ailleurs, les analyses ATD sur des échantillons de ZrAu, menées jusqu'à 1575°C , ont montré un pic endothermique non expliqué vers 1477°C , qui pourrait s'interpréter par une transition de la structure type W, à haute température, à la structure tétragonale.

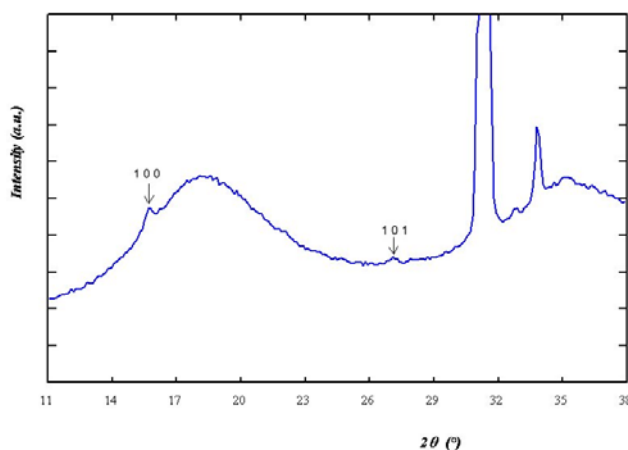


Figure 11 : Région à bas angles du diagramme de diffraction des neutrons de ZrAu collecté à 650°C , les réflexions qui indiquent l'existence d'une maille multiple sont repérées par les flèches.

■ *Structure cristalline à 500°C*

Nos premières observations ont montré que le diffractogramme présente un plus grand nombre de raies à bas angles, et que la transformation se caractérise par une séparation brutale de certains pics de diffraction, orientant nos recherches vers une maille orthorhombique ou monoclinique. Il s'agit en effet de trouver la plus petite maille de symétrie moindre, comme précédemment. Après plusieurs tentatives, les diagrammes sont indexés de façon satisfaisante en utilisant une maille monoclinique ($a = 11,70 \text{ \AA}$, $b = 4,83 \text{ \AA}$, $c = 11,72 \text{ \AA}$, $\beta = 107,1^\circ$, fig. 12). Cette dernière est déduite de la maille tétragonale de la phase haute température par les relations suivantes : $a_m = 2a_T + 2c_T$; $b_m = b_T$; $c_m = -2a_T + 2c_T$, en conservant donc le paramètre b inchangé. Les positions atomiques dans cette nouvelle maille sont directement déduites de celles de la phase haute température. Compte tenu des extinctions observées, trois groupes d'espace sont alors possibles. Finalement, le groupe P2 a été retenu après plusieurs essais d'ajustement des diagrammes de diffraction. Les deux affinements correspondant aux deux longueurs d'onde ($\lambda = 1,3 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$) donnent des résultats comparables. Les paramètres de maille sont égaux, compte tenu des incertitudes, les coordonnées et les taux d'occupation sont remarquablement proches, ce qui garantit la cohérence des résultats.

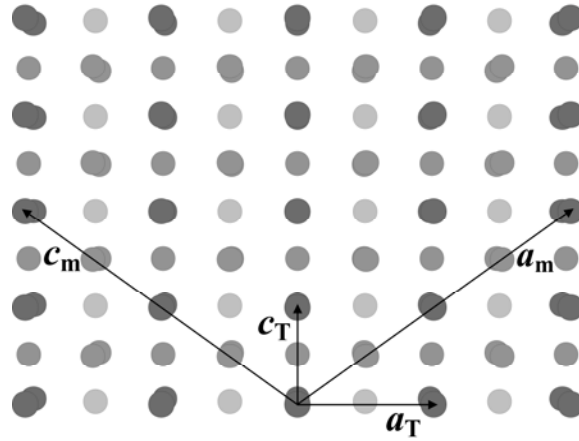


Figure 12 : Projection 2D le long du plan $[0\ 1\ 0]$ des structures à 650°C (a_m , b_m , c_m) et à 500°C (a_T , b_T , c_T). $a_m = 2a_T + 2c_T$; $b_m = b_T$; $c_m = -2a_T + 2c_T$.

▪ *Structure cristalline à température ambiante*

A 392°C, une nouvelle transformation de phase a été mise en évidence par DN. La transition est moins bien définie et se déroule sur une plage de température de 100°C environ. Elle se caractérise par une séparation de pic de diffraction, mais contrairement à ce qui est observé pour la transformation à 567°C, la séparation progresse de manière continue. Ce comportement ne peut pas être interprété par une variation des raies de diffraction dues à l'expansion thermique d'un cristal anisotrope. Seule une variation des angles entre les vecteurs de base de la maille peut expliquer cette séparation des pics de diffraction. En conséquence, la maille devient triclinique.

Finalement, les résultats d'affinement aux trois températures (température ambiante, 500°C et 650°C) et deux longueurs d'onde ($\lambda = 1,3\text{ \AA}$ et $\lambda = 2,4\text{ \AA}$) conduisent à des résultats cohérents, en accord avec l'hypothèse de l'existence de la structure de type W au dessus de 1477°C. Les deux transitions du composé ZrAu ne présentent pas d'effet d'hystérésis thermique, ni d'effet de mémoire de forme. On remarque que la phase ZrAu présente une tendance à l'ordre alors que la température décroît, en accord avec la réduction du domaine d'homogénéité en composition de ZrAu à basse température. Ces expériences ont fait apparaître deux transformations de structure, en parfaite cohérence avec les mesures de résistivité et les ATD. La première transformation s'effectue sans échange de chaleur notable, elle se traduit par une légère déviation de la ligne de base de la courbe ATD. Nous verrons, dans la partie suivante, que ces transitions ont également été mises en évidence par la mesure des C_p des formes cristallines de ZrAu. La mesure des chaleurs de transitions, déduite des incréments enthalpiques, a également contribué à la compréhension du mécanisme de transformation allotropique de ZrAu.

Ci-après est inséré l'article :

"Neutron powder diffraction study of the structures of ZrAu", J.M. Moreau, M. Isa, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J.C. Valmalette and J.L. Soubeyroux, JALCOM 373 (2004) 16

Neutron powder diffraction study of the crystal structures of ZrAu

J.M. Moreau^a, M. Isa^b, A. Ait Chaou^a, M. Lomello-Tafin^a, J. Jourdan^a,
Phillippe Galez^{a,*}, J.C. Valmalette^b, J.L. Soubeyroux^c

^a LAIMAN-ESIA, Université de Savoie, BP 806, F-74016 Annecy Cedex, France

^b L2MP-CNRS, Université de Toulon-Var, BP 132, F-83957 La Garde Cedex, France

^c Laboratoire de Cristallographie, CNRS, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

Received 8 September 2003; received in revised form 23 October 2003; accepted 23 October 2003

Abstract

The crystal structures and structure transformations of ZrAu have been investigated by means of neutron powder diffraction on as-cast ingots placed in evacuated quartz tubes to avoid oxidation. In the temperature range 300–1273 K, two structure transformations have been observed and confirmed by resistivity measurement results. The first one occurs at about 670 K and is a second-order transition as it does not yield any differential thermal analysis (DTA) event. The second one occurs at 840 K as previously reported. In each temperature interval, a complete structure model compatible with collected data was derived and used for Rietveld analysis. Between room temperature and 670 K, the structure is found triclinic ($P\bar{1}$, $a = 11.537(8)$ Å, $b = 4.841(1)$ Å, $c = 11.507(7)$ Å, $\alpha = 87.42(1)^\circ$, $\beta = 104.82(1)^\circ$ and $\gamma = 92.41(2)^\circ$ at 300 K). Above 670 K and below 840 K, the structure is satisfactorily described in the monoclinic space group $P2_1/m$ ($a = 11.695(16)$ Å, $b = 4.828(3)$ Å, $c = 11.719(18)$ Å, $\beta = 107.090(17)^\circ$ at 773 K) and finally between 840 and 1273 K, it is tetragonal, closely related to the A2-type structure ($P4/mmm$, $a = 4.835(2)$ Å and $c = 3.416(3)$ Å).

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Neutron powder diffraction; Crystal structures; ZrAu

1. Introduction

The recent investigation of the Zr–Au system has led to a new version of the phase diagram [1] and has shown that the alloys in the composition range 35–55 at.% Au undergo spontaneous oxidation in air at 25 °C resulting in intimate mixtures of gold and zirconia clusters 10 nm or less in size [2–4]. Such nanocomposites, with a high concentration of gold particles in direct relation with the composition of the starting crystalline alloy, are of great interest for their potential catalytic and non linear optical properties. Indeed, chemical routes, commonly used for the preparation of Au/ZrO₂ catalysts, are limited to low concentrations of noble metal because the required processing temperature induces particle growth. The same restriction holds for the oxidation of glassy Zr–Pd [5,6], Zr–Au [7] and Zr–Au–Ag [8] alloys above 300 °C which has been shown to yield high surface catalysts.

The use of Au/ZrO₂ nanocomposites obtained by room temperature oxidation of crystalline Zr–Au alloys in practical applications requires a full control over the nanostructure parameters such as the cluster size distribution or the formation of cluster aggregates. This can only be achieved through a complete understanding of the oxidation mechanism and one prerequisite is a characterisation of both the structure and the microstructure of the starting crystalline alloys. However, the crystal structure determination of the relevant phases is almost impossible with laboratory X-ray diffraction tools because of the spontaneous and extremely rapid oxidation. In the case of the equiatomic compound ZrAu, the situation is further complicated by the occurrence of at least one low temperature transformation as can be seen in Fig. 1. For this reason, we have undertaken a high temperature neutron powder diffraction study of ZrAu with the aims of gaining information about the structure transformations of the alloy below 1273 K and getting workable diffraction patterns for each allotropic form. The experiments were conducted on the D1B and D20 diffractometers of the Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) using 8 g as-cast ingots placed in evacuated closed systems to avoid

* Corresponding author.

E-mail address: philippe.galez@uni-savoie.fr (P. Galez).

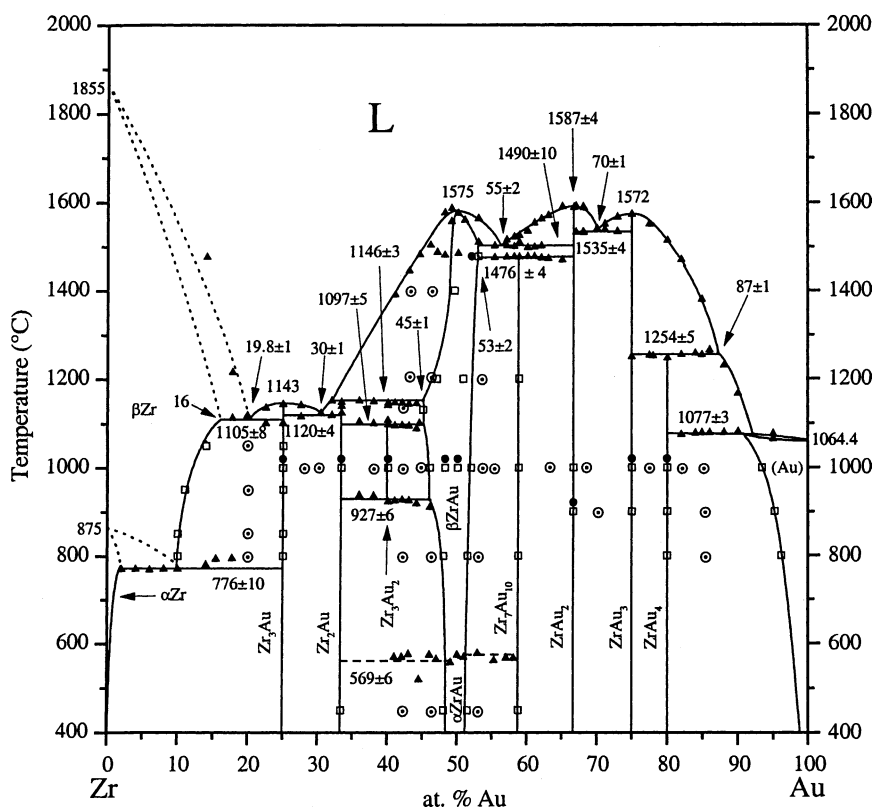


Fig. 1. The Zr–Au phase diagram.

oxidation. The samples were also characterised by differential thermal analysis (DTA) and high temperature resistivity measurements in order to correlate the results obtained from different techniques.

2. Experimental

2.1. Sample preparation and characterisation

The Zr–Au samples (50 at.% Au, 8 g) were prepared by arc-melting under an argon atmosphere from zirconium and gold wires with 99.8 and 99.99% purity, respectively. The as-cast ingots were checked by optical microscopy which revealed single-phase samples with 100 μm large grains, in agreement with the congruent melting formation of the ZrAu phase [1].

DTA were performed on small pieces (200 mg) under flowing argon up to 1740 K in W crucibles. As illustrated in Fig. 2, a single transformation was detected at 842 K in agreement with previous results [1]. In order to check the presence of other transitions which cannot be clearly evidenced by DTA, i.e. second-order transformations, we measured the electrical resistivity as a function of temperature. The experiments were performed using the standard four-point method in the temperature range 300–1050 K under an argon atmosphere (dc current supply, $\beta = 5$ K/min). We used different values of input current ($i_{\text{dc}} = 20, 100,$

200 mA) in order to show that the sample heating due to Joule effect could be neglected. In addition, the reproducibility of the apparatus was tested using a pure Fe ingot for which the Curie point and the $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transition were detected on heating at 1055 ± 2 K and 1187 ± 2 K, respectively. The ZrAu samples were cut into parallelepiped ingots (11.6 mm $\times$ 1.05 mm $\times$ 1.2 mm). A typical $\rho(T)$ curve is displayed in Fig. 3. On heating, the resistivity increases up to 550 K, as expected for a metallic compound, then it slowly decreases between 550 and 680 K and increases again above 680 K until a discontinuity is detected at 841 ± 1 K, which corresponds to the transition evidenced by DTA at 842 ± 6 K. It is, therefore, likely that a second transformation occurs between 550 and 680 K. It is most probably a second-order transition as no event is detected by DTA. We note in addition that no hysteresis is observed on cooling for both transitions.

The ingots for neutron diffraction were wrapped in tungsten foil and sealed in an evacuated quartz tube.

2.2. Neutron diffraction experiments

Variable temperature neutron data were collected from a first sample on the high-flux powder diffractometer D1B at the ILL ($\lambda = 2.52$ Å, graphite (0 0 2) monochromator, $30^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$, 0.2° 2θ step). The collection time for a single pattern was set at 5 min. The sample temperature as a function of time is given in Fig. 4. This profile yielded 160 diffraction

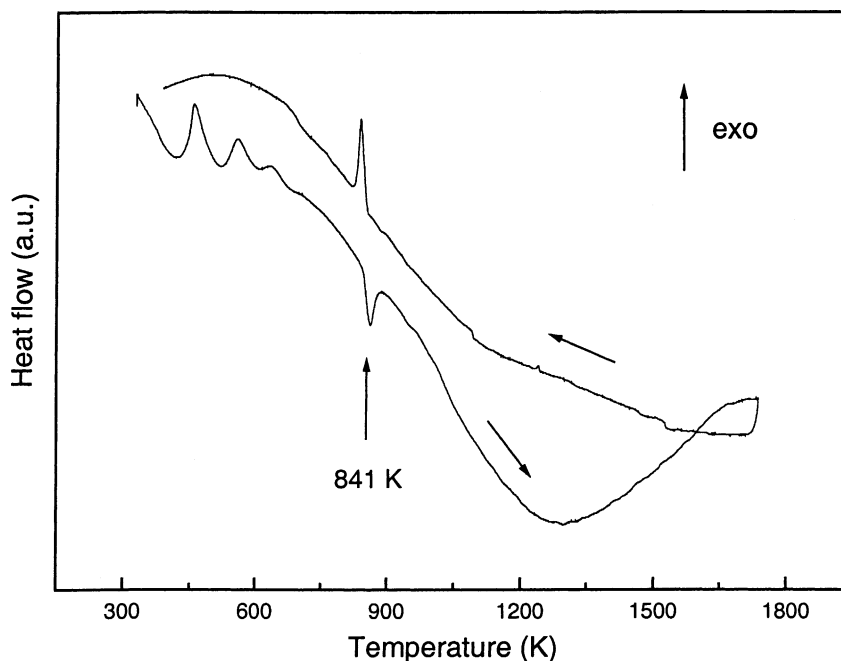


Fig. 2. DTA curve of ZrAu.

patterns. It was adapted to the results of the sample characterisation, i.e. the heating and cooling ramps were reduced to 2 K/min (10 K per pattern) in the temperature range where events had been detected in the DTA and/or $\rho(T)$ curves. Note that the temperature was also held constant for 25 min at 400 and 1250 K during heating and at 900 and 780 K during cooling in case such a treatment would have been necessary to reach complete equilibrium. The low temperature patterns collected before and after the treatment were found identical (Fig. 5). In addition, they revealed no peaks which could be attributed to Au, ZrO_2 , or to the alloys neighbouring

ZrAu in the Zr–Au equilibrium diagram, i.e. Zr_2Au , Zr_3Au_2 and $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ (Fig. 1). It was, therefore, confirmed that the as-cast sample was single phase and equilibrated at room temperature. The data collected on D1B, with a 80° 2θ range at $2.52 \text{ \AA}$ and a 0.2° 2θ step, are not suitable for structure determination. For this reason, data were also collected from another as-cast sample on the high intensity diffractometer D20 ($1^\circ \leq 2\theta \leq 154^\circ$, 0.1° 2θ step, counting time 960 s) at two wavelengths, $2.412 \text{ \AA}$ (HOPG (002) monochromator) and $1.292 \text{ \AA}$ (Cu (200) monochromator), and three temperatures, 300, 773 and 923 K. Both wavelengths and 2θ

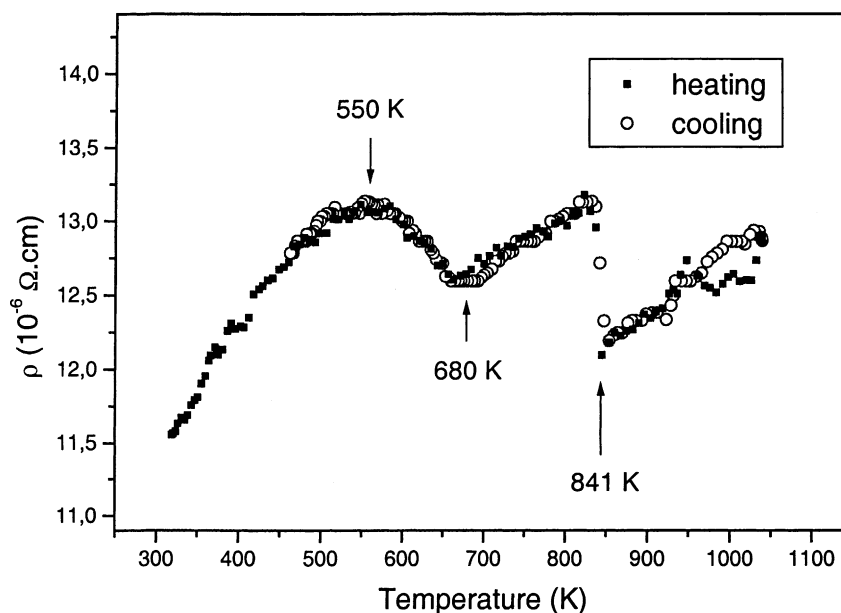


Fig. 3. Resistivity as a function of temperature for a ZrAu ingot.

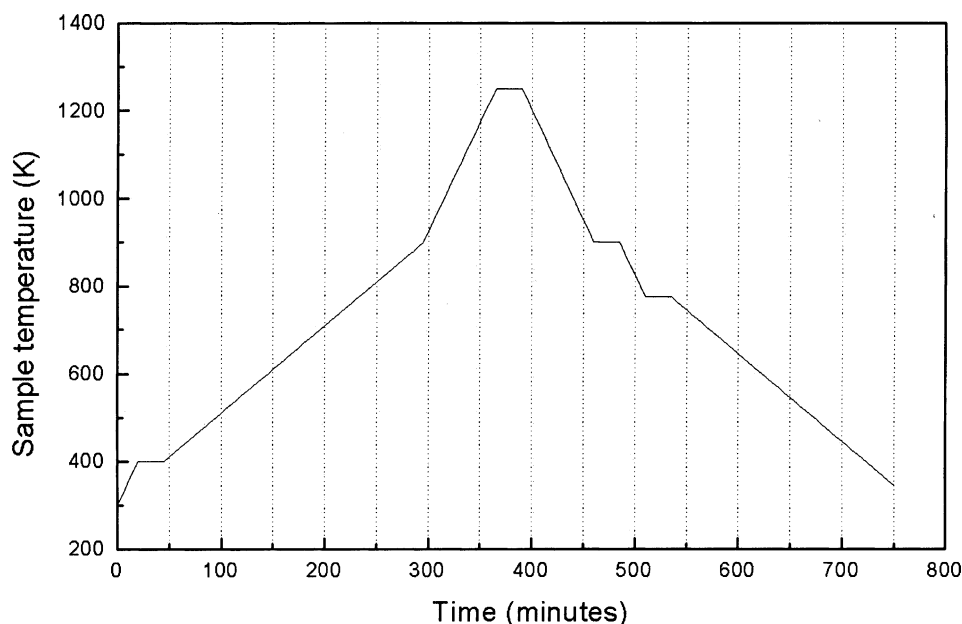


Fig. 4. Sample temperature as a function of time during the variable temperature neutron diffraction experiment (D1B).

zero-shifts were refined using a silicon powder as a standard. The comparison between the room temperature data collected on D1B and on D20 at $\lambda = 2.412 \text{ \AA}$ showed that the second sample was also single phase. The D20 pattern revealed, as expected, additional details in the common 2θ region ($30^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$). After structure models compatible with the experimental patterns were found, the crystal structures were refined using the program Fullprof [9].

3. Results

3.1. Variable temperature neutron diffraction

The whole experiment can be displayed in a standard 3D graph (Fig. 6) or in an even simpler 2D graph (Fig. 7) [10] where each intensity value corresponds to a particular shade. This diagram may be seen as an assembly of Guinier films put on top of each other with the Bragg angle (2θ) as the abscissa and time or temperature as the ordinate. Two structure transitions are thus observed. The transition around 840 K, also detected by DTA and resistivity measurements, is evidenced by the splitting of some diffraction peaks. No significant hysteresis is observed as the transition is detected at $844 \pm 10 \text{ K}$ upon heating and at $838 \pm 10 \text{ K}$ upon cooling, which fully corroborates the results of DTA and resistivity measurements. The second transition, about 160 K lower in temperature, is not so well-defined. It is characterised by a large angular shift of some reflections with temperature which can hardly be explained by any kind of anisotropic thermal expansion. Again, the in situ neutron diffraction experiment revealed no hysteresis with a transition tempera-

ture, defined as the kink in the position of the reflection at 2θ : 66° (Fig. 5), of $669 \pm 10 \text{ K}$ upon heating and $665 \pm 10 \text{ K}$ upon cooling. These results are fully consistent with the resistivity measurements, the latter temperatures corresponding, within a few degrees, to the onset (offset) of the $\rho(T)$ curve change recorded on cooling (heating) the alloy. Note, in addition, that the temperature intervals in which the above mentioned angular shifts in reflection positions and the change in $\rho(T)$ occur, are almost identical and estimated to $530 \text{ K} \leq T \leq 680 \text{ K}$.

Additional data were therefore collected on D20 at room temperature, 773 and 923 K, i.e. in each temperature domain defined by the transitions, with the aim of gaining further information about the different crystal structures.

3.2. Models for the crystal structures and neutron diffraction profile analyses

3.2.1. 923 K

Most Zr-based equiatomic intermetallic compounds adopt the CsCl- (B2: ZrCu, ZrCo, ZrIr, ZrOs, ZrPd, ZrPt, ZrRh, ZrRu, ZrZn) or the W-type (A2: ZrMo, ZrNb, ZrSc, ZrTi, ZrU) structure at high temperature. However, the diffraction patterns of ZrAu recorded on D1B or D20 above 840 K cannot be indexed using a cubic cell with a translation parameter around 3.3–3.4 Å. First, the positions of the high intensity reflections are not simultaneously accounted for by the value of an hypothetical a parameter and, second, low-angle reflections clearly indicate a larger cell (Fig. 8). Among the possible supercells, the tetragonal one with $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}_c - \mathbf{b}_c$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}_c + \mathbf{b}_c$ and $\mathbf{c}_T = \mathbf{c}_c$ where $\mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_c$ and $\mathbf{c}_c$ are the basis vectors of the cubic lattice, was found compatible with experimental data. The above mentioned low-angle

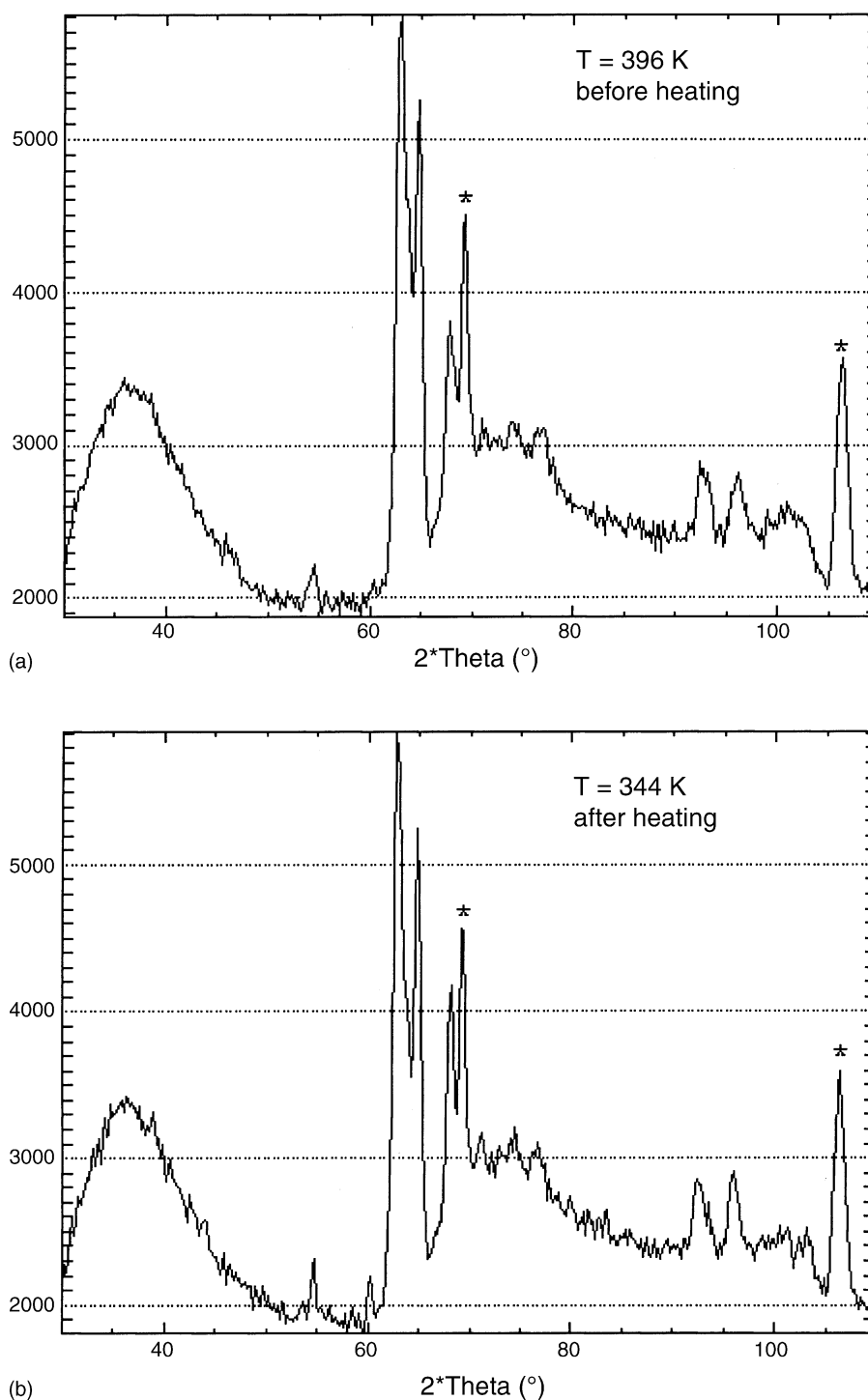


Fig. 5. Low-temperature neutron diffraction patterns before (a) and after (b) the high temperature run (D1B). The stars indicate the diffraction peaks due to W foil.

diffraction peaks are indexed as the (100) and (101) reflections in this tetragonal cell. The new cell parameters were estimated to be $a = 4.832(2)$ Å and $c = 3.420(3)$ Å using the U-fit program [11]. A structure model was derived in space group $P4/mmm$ for Rietveld analysis starting from the A2 structure type. This model yields three metal atom sites, 1(a) (000), 1(c) $((1/2)(1/2)0)$ and 2(e) $((1/2)0(1/2))$,

which must have different Zr–Au occupation ratios to account for all non-zero intensity reflections. In the first stage of the analysis of the two D20 data sets collected at 1.3 and 2.4 Å, the scale factors (ZrAu and W), the cell parameters and the mixing coefficients (pseudo-Voigt profile function) were varied after the background had been set manually in order to better account for the blurred maxima due to quartz.

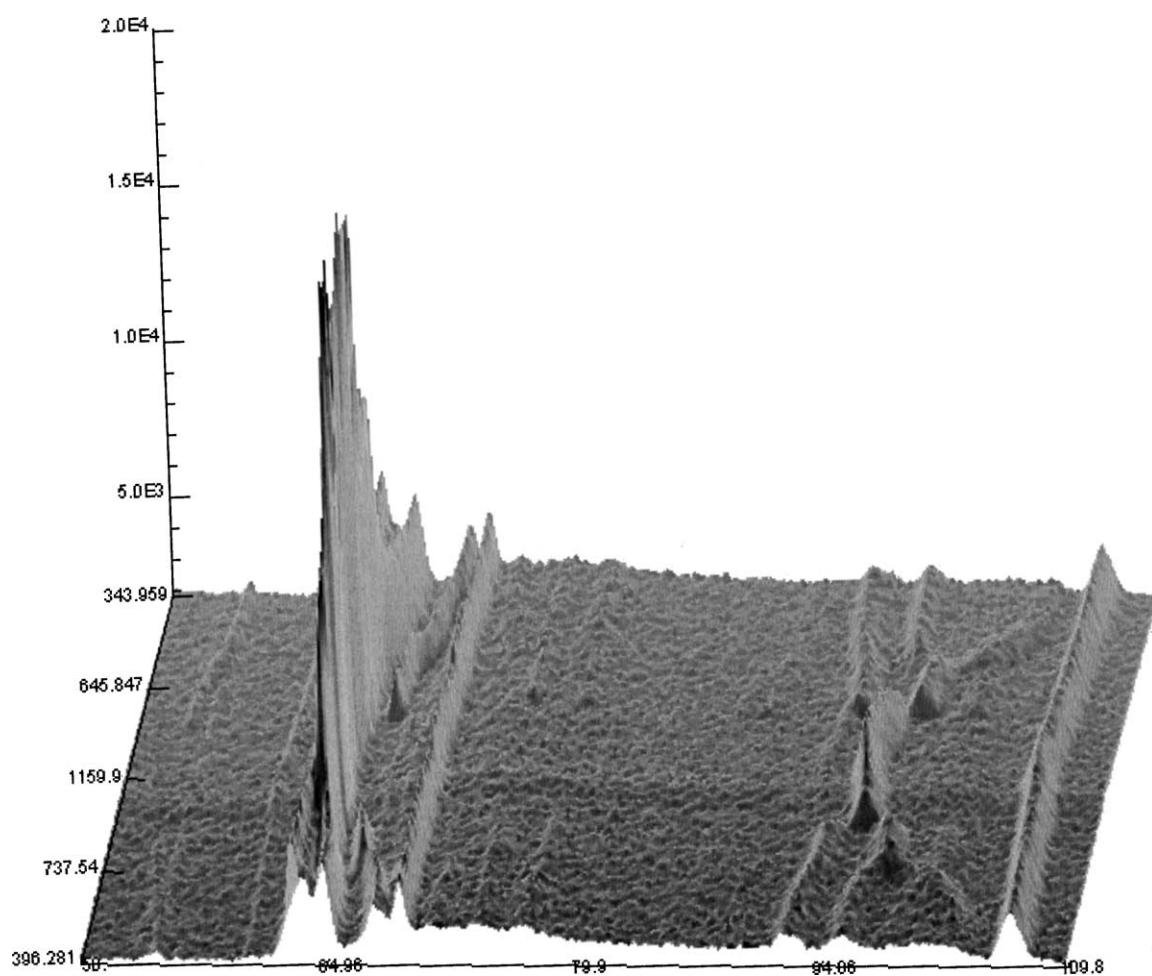


Fig. 6. 3D representation of the variable temperature neutron diffraction experiment (D1B).

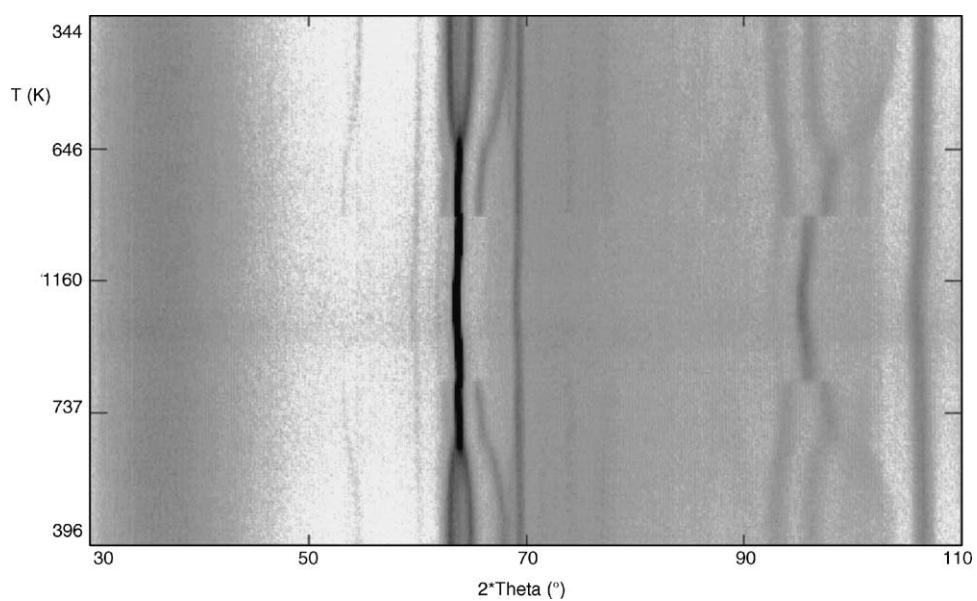


Fig. 7. 2D representation of the in situ neutron diffraction experiment with the Bragg angle as the abscissa and temperature as the ordinate (D1B).

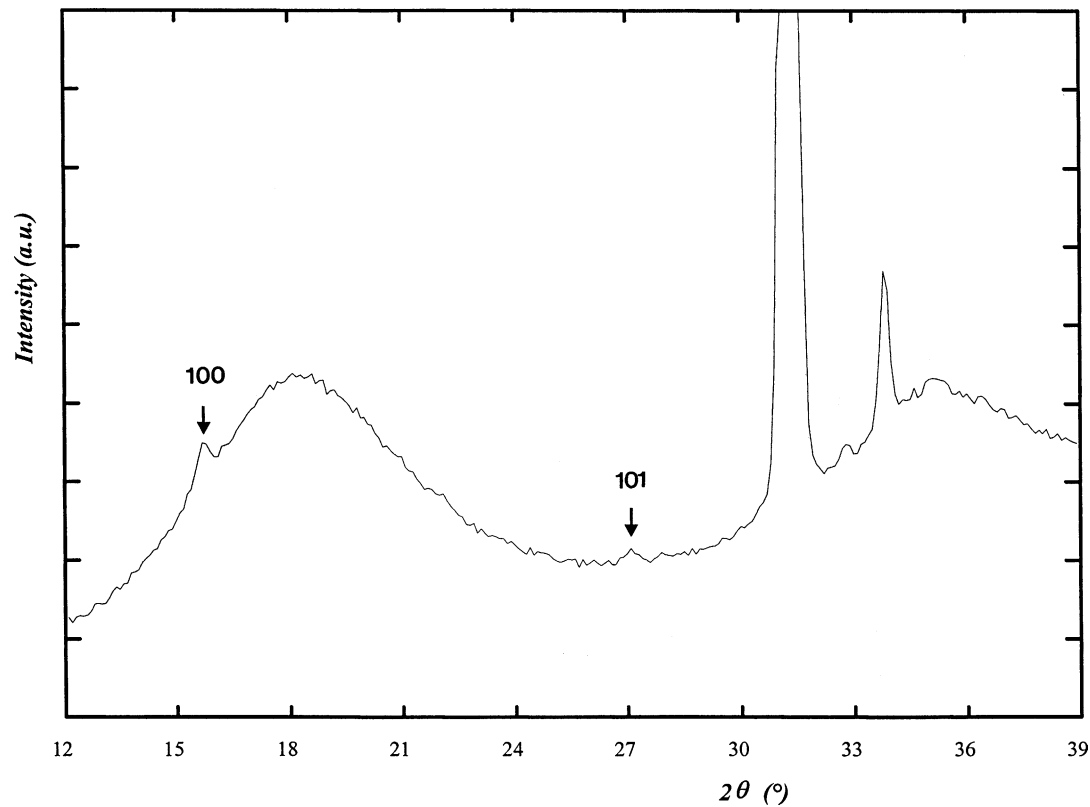


Fig. 8. Low-angle part of the 923 K neutron diffraction pattern ($\lambda = 1.3 \text{ \AA}$) showing superstructure reflections (indicated by vertical arrows) with respect to the CsCl-type structure.

The overall displacement parameter and the occupation factors for the three sites were then allowed to vary starting from complete disorder and with two constraints: (i) each site was considered fully occupied and (ii) the overall composition was fixed to Zr:Au = 50:50. In the final step, the angular regions with reflections arising from W foil were excluded because they could not be fitted satisfactorily and possibly have a non-negligible influence on the refinement of the ZrAu structure. The zero-points were also refined but remained equal to their initial values within standard un-

certainty. The refinement results are given in Table 1. The observed and calculated diffraction patterns at $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$ are shown in Fig. 9. As expected, the Zr/Au ratios for the three distinct sites converged to different values. Although the results at 1.3 and 2.4 $\text{\AA}$ do not compare well, the same tendency is observed. It must be pointed out that the refinement at 2.4 $\text{\AA}$ relies on 22 reflections only, most of them with very small intensity, and should therefore, be considered with extreme caution. The same remark can be made about the *c*-axis lengths which are not found equal within standard

Table 1
Refinement results for ZrAu at $T = 923 \text{ K}$

ZrAu, $T = 923 \text{ K}$, $P4/mmm$ (no. 123), $Z = 2$									
Atom	WP	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occurrence (Zr/Au)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Occurrence (Zr/Au)
M1	1(<i>a</i>)	0	0	0	0.67(4)/0.33(4)	0	0	0	0.54(3)/0.46(3)
M2	1(<i>c</i>)	1/2	1/2	0	0.34(4)/0.66(4)	1/2	1/2	0	0.30(3)/0.70(3)
M3	2(<i>e</i>)	1/2	0	1/2	0.49(4)/0.51(4)	1/2	0	1/2	0.58(3)/0.42(3)
$\lambda = 1.292 \text{ \AA}$					$\lambda = 2.412 \text{ \AA}$				
$a = 4.835(2) \text{ \AA}$					$a = 4.8323(5) \text{ \AA}$				
$c = 3.416(3) \text{ \AA}$					$c = 3.4284(6) \text{ \AA}$				
$V = 79.85(9) \text{ \AA}^3$					$V = 80.06(2) \text{ \AA}^3$				
$B_{\text{ov}} = 3.41(5) \text{ \AA}^2$					$B_{\text{ov}} = 2.58(5) \text{ \AA}^2$				
$R_{\text{wp}} = 2.32\%$					$R_{\text{wp}} = 2.47\%$				
$R_{\text{Bragg}} = 10.6\%$					$R_{\text{Bragg}} = 4.35\%$				
$\chi^2 = 11.6$					$\chi^2 = 6.36$				

The standard uncertainties (SU) resulting from the refinement are multiplied by S.

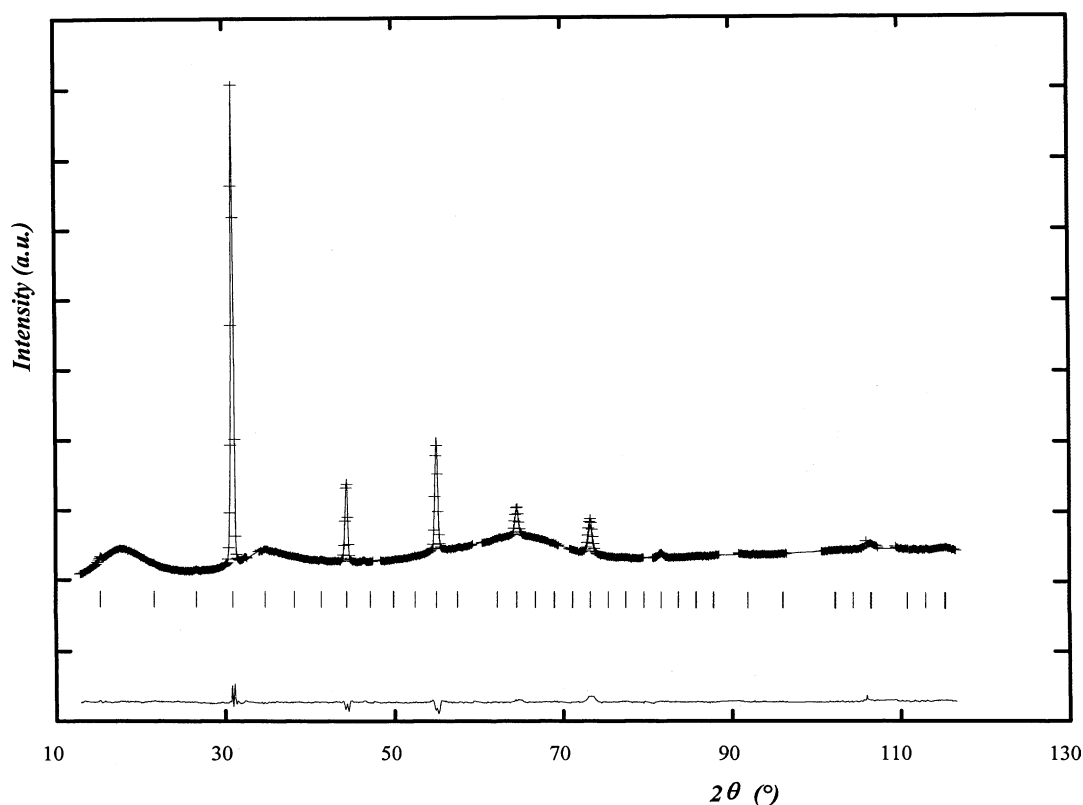


Fig. 9. Observed (+ symbols), calculated (full curve) and difference (bottom) diffraction patterns (D20) for ZrAu at 923 K with $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$.

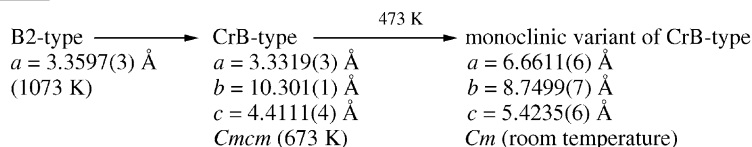
uncertainty. Clearly, the result at $1.3 \text{ \AA}$, $c = 3.416(3) \text{ \AA}$, should be preferred. This structure may be seen as a superstructure of the A2-type structure due to partial ordering of Zr and Au atoms. The DTA of ZrAu samples carried out up to the liquids temperature, 1848 K, had previously revealed unexplained endotherms at about 1750 K [1]. With caution, it can be inferred that these events correspond to a transformation from the tetragonal structure to the A2-type structure.

3.2.2. 773 K

Phase transformations and crystal structures in Zr-based equiatomic compounds have been examined by several authors because many of these compounds undergo a martensitic transformation (MT), accompanied, in some cases,

by a perfect shape memory effect. In his pioneering work, Wang [12] pointed out that ZrPd, ZrRh and ZrRu were structurally related to NiTi. Semenova and Kudryavtsev [13] later showed that, indeed, ZrRh and ZrIr had a NiTi-type (B19') structure at room temperature ($P2_1/m$; $a = 3.31 \text{ \AA}$, $b = 4.32 \text{ \AA}$, $c = 5.31 \text{ \AA}$ and $\beta = 100.4^\circ$ for ZrRh and $a = 3.33 \text{ \AA}$, $b = 4.38 \text{ \AA}$, $c = 5.35 \text{ \AA}$ and $\beta = 99.0^\circ$ for ZrIr) and

a CsCl-type structure above 880 and 1220 K, respectively. Similarly, Zr_2CuCo , Zr_2CoNi and Zr_2CuNi were found to undergo a MT leading to a B19'-type phase at room temperature [14]. For ZrCu, the situation is more complicated. While the alloy has a B2-type structure at equilibrium, rapid cooling below 410 K results in the transformation into a mixture of two phases with a monoclinic structure, one with B19'-type ($a = 3.278(4) \text{ \AA}$, $b = 4.161(9) \text{ \AA}$, $c = 5.245(8) \text{ \AA}$ and $\beta = 103.88^\circ$) and the other with doubled a and b parameters with respect to the first one ($a = 6.316(5) \text{ \AA}$, $b = 8.562(8) \text{ \AA}$, $c = 5.331(8) \text{ \AA}$ and $\beta = 105.27^\circ$) and described in space group Cm [15]. In the case of ZrPd, Bendersky et al. [16] reported, in a recent work, the following sequence of martensitic transformations:



but did not exclude the occurrence of an AuCd-type (B19) phase (or related) in the transformation path as in the case of $\text{Zr}_{50}\text{Pd}_{35}\text{Ru}_{15}$ [17].

None of these models nor models derived from the CrB, the FeB or the R-phase type involved in some of the NiTi transformation paths [18,19] could fit for our ZrAu data at 773 K. Note, in addition, that the martensitic transformation observed in most Zr-based equiatomic compounds have a

ensitic transformation (MT), accompanied, in some cases,

by a perfect shape memory effect. In his pioneering work, Wang [12] pointed out that ZrPd, ZrRh and ZrRu were structurally related to NiTi. Semenova and Kudryavtsev [13] later showed that, indeed, ZrRh and ZrIr had a NiTi-type (B19') structure at room temperature ($P2_1/m$; $a = 3.31 \text{ \AA}$, $b = 4.32 \text{ \AA}$, $c = 5.31 \text{ \AA}$ and $\beta = 100.4^\circ$ for ZrRh and $a = 3.33 \text{ \AA}$, $b = 4.38 \text{ \AA}$, $c = 5.35 \text{ \AA}$ and $\beta = 99.0^\circ$ for ZrIr) and

wide temperature hysteresis which is not the case for ZrAu as proved by neutron, DTA and resistivity measurements. These transformations appear, therefore, different in nature and, as a consequence, are likely to involve different crystal structures.

Nevertheless, the transformation at 835 K is characterised by the abrupt splitting of some diffraction lines suggesting an orthorhombic or a monoclinic Bravais lattice at intermediate temperatures. Our attempts to find an orthorhombic cell of reasonable size compatible with the experimental patterns remained unsuccessful but the patterns are satisfactorily indexed using a monoclinic unit cell ($a = 11.70 \text{ \AA}$, $b = 4.83 \text{ \AA}$, $c = 11.72 \text{ \AA}$, $\beta = 107.1^\circ$) deduced from the high temperature tetragonal cell through the following relations (Fig. 10):

$$a_m = 2a_T + 2c_T$$

$$b_m = b_T$$

$$c_m = -2a_T + 2c_T$$

The atom site positions in this new cell were derived from those of the high temperature structure yielding $P2/m$, Pm and $P2$ as possible space groups. The former was retained after further diffraction profile analysis. It gives 18 inde-

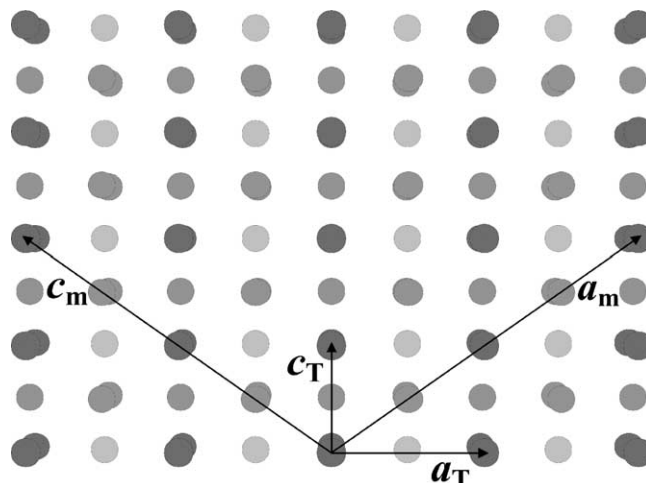


Fig. 10. Two-dimensional projections along $[0\ 1\ 0]$ of the 923 K (a_m , b_m , c_m) and the 773 K (a_T , b_T , c_T) structures. $a_m = 2a_T + 2c_T$; $b_m = b_T$; $c_m = -2a_T + 2c_T$.

pendent atomic sites labelled M1–M18 in Table 2. The first six sites (atoms M1–M6) come from the $1(a)$ site of the 923 K structure, the following four (M7–M10) from the $1(c)$ site and the remaining eight (M11–M18) from the $2(e)$ site. Because of the large number of parameters to be varied,

Table 2

Refinement results for ZrAu at $T = 773 \text{ K}$

ZrAu, $T = 773 \text{ K}$, $P2/m$ (no. 10), $Z = 16$

Atom	WP	x	y	z	Occurrence (Zr/Au)	x	y	z	Occurrence (Zr/Au)
M1	1(a)	0	0	0	0.58(8)/0.42(8)	0	0	0	0.62(6)/0.38(6)
M2	1(g)	1/2	0	1/2	0.58(8)/0.42(8)	1/2	0	1/2	0.62(6)/0.38(6)
M3	2(m)	0.257	0	0.212	0.58(8)/0.42(8)	0.259	0	0.237	0.62(6)/0.38(6)
M4	2(m)	0.247	0	0.779	0.58(8)/0.42(8)	0.243	0	0.765	0.62(6)/0.38(6)
M5	1(d)	1/2	0	0	0.58(8)/0.42(8)	1/2	0	0	0.62(6)/0.38(6)
M6	1(c)	0	0	1/2	0.58(8)/0.42(8)	0	0	1/2	0.62(6)/0.38(6)
M7	2(n)	0.600	1/2	0.382	0.26(8)/0.74(8)	0.607	1/2	0.384	0.19(6)/0.81(6)
M8	2(n)	0.897	1/2	0.119	0.26(8)/0.74(8)	0.894	1/2	0.118	0.19(6)/0.81(6)
M9	2(n)	0.397	1/2	0.118	0.26(8)/0.74(8)	0.401	1/2	0.117	0.19(6)/0.81(6)
M10	2(n)	0.102	1/2	0.382	0.26(8)/0.74(8)	0.103	1/2	0.381	0.19(6)/0.81(6)
M11	2(m)	0.242	0	0.971	0.58(8)/0.42(8)	0.255	0	0.977	0.59(6)/0.41(6)
M12	2(m)	0.248	0	0.514	0.58(8)/0.42(8)	0.237	0	0.525	0.59(6)/0.41(6)
M13	2(m)	0.481	0	0.258	0.58(8)/0.42(8)	0.484	0	0.261	0.59(6)/0.41(6)
M14	2(m)	0.993	0	0.750	0.58(8)/0.42(8)	0.999	0	0.751	0.59(6)/0.41(6)
M15	2(n)	0.163	1/2	0.135	0.58(8)/0.42(8)	0.162	1/2	0.133	0.59(6)/0.41(6)
M16	2(n)	0.652	1/2	0.635	0.58(8)/0.42(8)	0.650	1/2	0.628	0.59(6)/0.41(6)
M17	2(n)	0.342	1/2	0.863	0.58(8)/0.42(8)	0.350	1/2	0.860	0.59(6)/0.41(6)
M18	2(n)	0.145	1/2	0.635	0.58(8)/0.42(8)	0.138	1/2	0.641	0.59(6)/0.41(6)

$$\begin{aligned} \lambda &= 1.292 \text{ \AA} \\ a &= 11.695(16) \text{ \AA} \\ b &= 4.828(3) \text{ \AA} \\ c &= 11.719(18) \text{ \AA} \\ \beta &= 107.090(17)^\circ \\ V &= 632.5(12) \text{ \AA}^3 \\ B_{\text{ov}} &= 2.37(6) \text{ \AA}^2 \\ R_{\text{wp}} &= 2.95\% \\ R_{\text{Bragg}} &= 14.0\% \\ \chi^2 &= 19.2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= 2.412 \text{ \AA} \\ a &= 11.719(9) \text{ \AA} \\ b &= 4.835(2) \text{ \AA} \\ c &= 11.717(9) \text{ \AA} \\ \beta &= 107.097(6)^\circ \\ V &= 634.3(6) \text{ \AA}^3 \\ B_{\text{ov}} &= 1.21(6) \text{ \AA}^2 \\ R_{\text{wp}} &= 2.74\% \\ R_{\text{Bragg}} &= 7.82\% \\ \chi^2 &= 8.36 \end{aligned}$$

The standard uncertainties (SU) resulting from the refinement are multiplied by S.

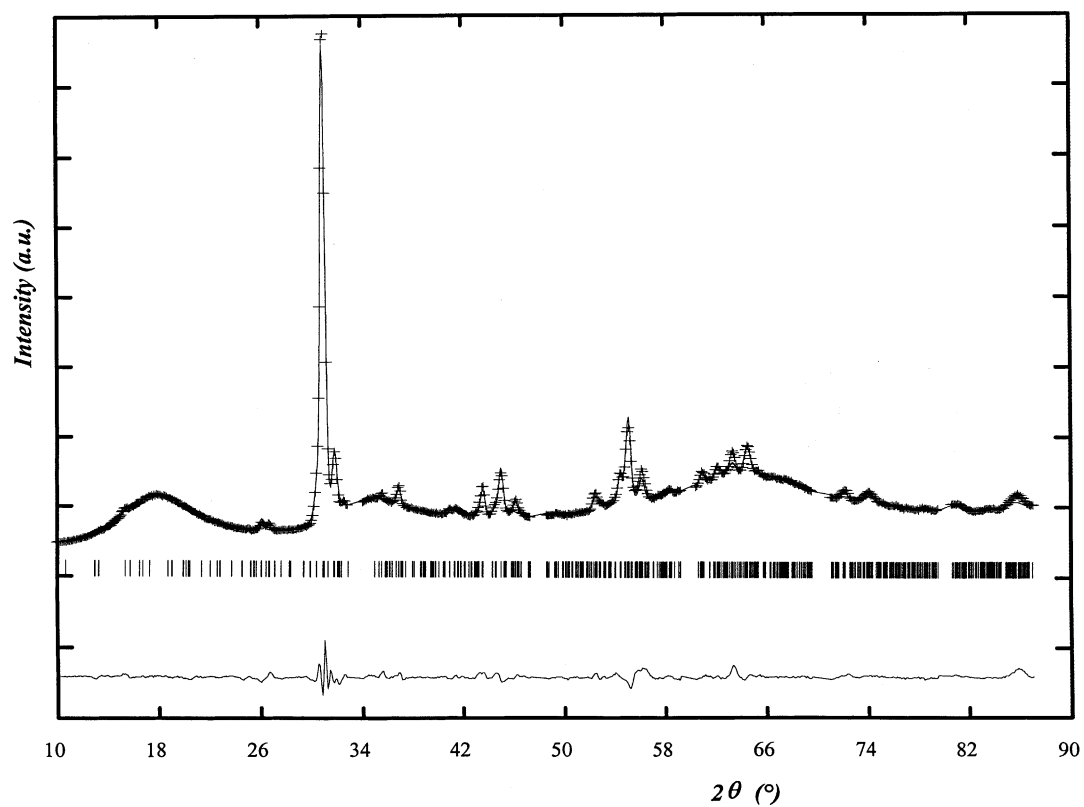


Fig. 11. Observed (+symbols), calculated (full curve) and difference (bottom) diffraction patterns (D20) for ZrAu at 773 K with $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$.

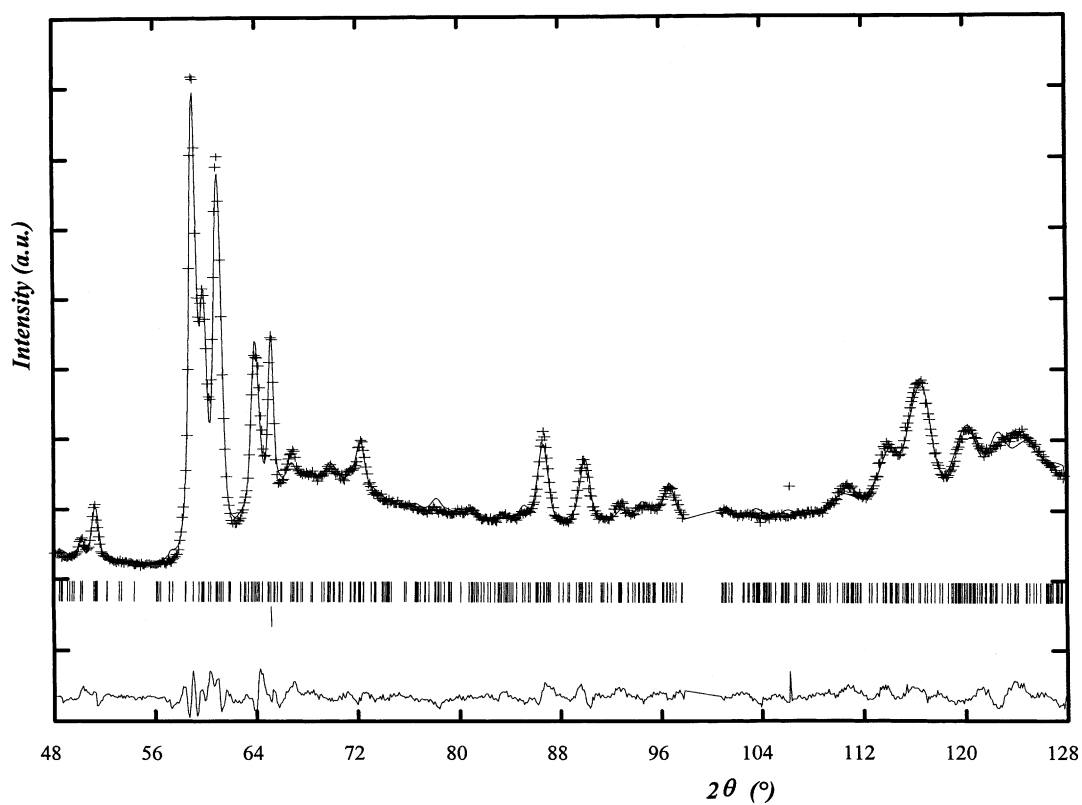


Fig. 12. Observed (+ symbols), calculated (full curve) and difference (bottom) diffraction patterns (D20) for ZrAu at room temperature with $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$.

the atom coordinates were refined successively until convergence was reached. Moreover, additional constraints were put on the occupancy parameters: the Zr/Au ratios for the M1–M6 (respectively, M7–M10 and M11–M18) atom sites were constrained to the same value starting again from complete disorder, i.e. Zr:Au = 50:50. The refinement results are given in Table 2. Note that the standard uncertainties on atom coordinates are not given because these coordinates were not refined simultaneously. The observed, calculated and difference patterns at $\lambda = 1.3$ Å are shown in Fig. 11. Both refinements (at $\lambda = 1.3$ and 2.4 Å) give similar results. The cell parameters are equal within standard uncertainty, the fractional coordinates are also equal or differ only slightly except z(M3) and the occupancies are remarkably close. This gives confidence in the internal consistency of the refinements.

3.2.3. Room temperature

The second transformation, at 665 K, is also characterised by the splitting of some lines. However, in contrast to what is observed at high temperature, the splitting progressively increases from zero to its room temperature value as the sample is cooled down. As previously mentioned, this behaviour could not be modelled by any kind of anisotropic thermal

expansion of the alloy but can be explained by a continuous variation of the angles between the basis vectors leading to a triclinic structure. The room temperature pattern is thus indexed using the following lattice parameters: $a = 11.53$ Å, $b = 4.84$ Å, $c = 11.50$ Å, $\alpha = 87.4^\circ$, $\beta = 104.8^\circ$ and $\gamma = 92.4^\circ$. The 1.3 Å data was not used for refinement because the background could not be modelled unambiguously and strongly affected the results. The refinement at 2.4 Å was carried out in the same way as previously described and especially with the same constraints on the occupations parameters. The results are given in Table 3 and Fig. 12.

The structure models and refinements given above are the best that we could achieve with our powder data. Indeed, the refinement results at three temperatures and two wavelengths lead to consistent results. The fractional coordinates and the cell parameters remained close to those derived from the high temperature structure and the resulting Bragg agreement factors are reasonably low. In addition, the convergence values for the occupancies are similar although a slight tendency towards ordering is observed when the temperature is lowered which is usual.

4. Summary

A variable temperature neutron diffraction experiment performed on a ZrAu ingot showed that this alloy undergoes two structure transformations between room temperature and 1273 K. At room temperature, ZrAu has a triclinic structure ($P\bar{1}$, $a = 11.537(8)$ Å, $b = 4.841(1)$ Å, $c = 11.507(7)$ Å, $\alpha = 87.42(1)^\circ$, $\beta = 104.82(1)^\circ$ and $\gamma = 92.41(2)^\circ$). The angles between the basis vectors strongly vary between 530 and 680 K and the structure becomes monoclinic above the latter temperature ($P2/m$, $a = 11.695(16)$ Å, $b = 4.828(3)$ Å, $c = 11.719(18)$ Å, $\beta = 107.090(17)^\circ$). This transformation was also detected by resistivity measurements but yielded no DTA event. It is most probably a second-order transition. The second transformation occurs at 844 K and results in a high temperature tetragonal structure ($P4/mmm$, $a = 4.835(2)$ Å and $c = 3.416(3)$ Å) which may be seen as a superstructure of the A2-type structure due to partial ordering between Zr and Au atoms. For both transformations, no significant hysteresis could be detected either by in situ neutron diffraction or by resistivity measurements or, for the second transformation, by DTA. These structures are different from those found for other Zr-based alloys, i.e. B2 (CsCl), B19 (AuCd), B19' (NiTi), CrB-type or a monoclinic variant of the latter, which usually undergo martensitic transformations accompanied by shape memory effect.

Acknowledgements

The financial support by the Région Rhône-Alpes through its scientific programme Avenir and an accompanying Ph.D. grant (A.A.C.) is greatly acknowledged.

Table 3
Refinement results for ZrAu at room temperature

ZrAu, $T = 298$ K, $P\bar{1}$ (no. 2), $Z = 16$					
Atom	WP	x	y	z	Occurrence (Zr/Au)
M1	1(a)	0	0	0	0.62(7)/0.38(7)
M2	1(f)	1/2	0	1/2	0.62(7)/0.38(7)
M3	2(i)	0.203	0.883	0.212	0.62(7)/0.38(7)
M4	2(i)	0.768	0.010	0.234	0.62(7)/0.38(7)
M5	1(d)	1/2	0	0	0.62(7)/0.38(7)
M6	1(b)	0	0	1/2	0.62(7)/0.38(7)
M7	2(i)	0.638	0.487	0.390	0.10(7)/0.90(7)
M8	2(i)	0.849	0.548	0.108	0.10(7)/0.90(7)
M9	2(i)	0.363	0.528	0.102	0.10(7)/0.90(7)
M10	2(i)	0.134	0.472	0.391	0.10(7)/0.90(7)
M11	2(i)	0.287	0.007	0.978	0.64(7)/0.36(7)
M12	2(i)	0.269	0.964	0.495	0.64(7)/0.36(7)
M13	2(i)	0.508	0.000	0.242	0.64(7)/0.36(7)
M14	2(i)	0.967	0.994	0.277	0.64(7)/0.36(7)
M15	2(i)	0.103	0.466	0.150	0.64(7)/0.36(7)
M16	2(i)	0.400	0.501	0.369	0.64(7)/0.36(7)
M17	2(i)	0.611	0.450	0.119	0.64(7)/0.36(7)
M18	2(i)	0.101	0.496	0.626	0.64(7)/0.36(7)

$$\begin{aligned}\lambda &= 2.412 \text{ Å} \\ a &= 11.537(8) \text{ Å} \\ b &= 4.841(1) \text{ Å} \\ c &= 11.507(7) \text{ Å} \\ \alpha &= 87.42(1)^\circ \\ \beta &= 104.82(1)^\circ \\ \gamma &= 92.41(2)^\circ \\ V &= 620.4(6) \text{ Å}^3 \\ B_{\text{ov}} &= 0.96(8) \text{ Å}^2 \\ R_{\text{wp}} &= 3.03\% \\ R_{\text{Bragg}} &= 8.74\% \\ \chi^2 &= 9.69\end{aligned}$$

The standard uncertainties (SU) resulting from the refinement are multiplied by S.

References

- [1] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte, J.L. Jorda, *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 215–233.
- [2] N. Sanz, M. Lomello-Tafin, P. Galez, *J. Phys. IV France* 11 (2001) 115–119.
- [3] N. Sanz, M. Lomello-Tafin, J.C. Valmalette, M. Isa, P. Galez, *Mater. Sci. Eng. C* 19 (2002) 79–83.
- [4] J.C. Valmalette, M. Isa, M. Passard, M. Lomello-Tafin, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2048–2054.
- [5] A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H. Kimura, *J. Non-Cryst. Solids* 61–62 (1984) 619–624.
- [6] A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 97 (1993) 286.
- [7] M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, *Chem. Lett.* (1985) 1605.
- [8] A. Baiker, M. Maciejewski, S. Tagliaferri, P. Hug, *J. Catal.* 151 (1995) 407–419.
- [9] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof, Version 3.5d, October 1998, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, France.
- [10] D. Richard, M. Ferrand, G.J. Kearley, Large Array Manipulation Program (LAMP), available at <ftp://ftp.ill.fr/pub/cs>.
- [11] M. Evain, U-fit program, Internal Report, I.M.N., Nantes, France, 1992.
- [12] F.E. Wang, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 822–824.
- [13] E.L. Semenova, Y.V. Kudryavtsev, *J. Alloys Compd.* 203 (1994) 165–168.
- [14] Y.N. Koval, G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, L. Delaey, W.Y. Jang, *J. Phys. IV* 5 (1995) C8-1103–C8-1108.
- [15] D. Schryvers, G.S. Firstov, J.W. Seo, J. Van Humbeeck, Y.N. Koval, *Scripta Mater.* 36 (1997) 1119–1125.
- [16] L.A. Bendersky, J.K. Stalick, R. Portier, R.M. Waterstrat, *J. Alloys Compd.* 236 (1996) 19–25.
- [17] R.M. Waterstrat, L.A. Bendersky, R. Kuentzler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 46 (1992) 115, Materials Research Society, Pittsburgh, PA.
- [18] J. Beyer, *J. Phys. IV* 5 (1995) C2-433–C2-441.
- [19] D. Fruchart, J.L. Soubeyroux, S. Miraglia, S. Obbade, G. Lorthioir, F. Basile, C. Colin, F. Faudot, P. Ochin, A. Dezellus, *Z. Phys. Chem.* 179 (1993) 237–248.

1.4. LES MESURES CALORIMETRIQUES

Vu l'importance que revêt la connaissance des diagrammes de phases pour la maîtrise des procédés de préparation, il est souvent nécessaire de recourir à la modélisation thermodynamique pour établir rapidement de nouvelles données. Comme nous l'avons déjà mentionné, les calculs thermodynamiques requièrent la prise en compte de données expérimentales. En plus des données diagrammatiques, ils nécessitent l'apport de grandeurs permettant de calculer les énergies de Gibbs, elles-mêmes reliées par des relations intégrales et dérivées ($\Delta_f H$, C_P , ...).

1.4.1. La calorimétrie de chute

La mesure de données thermodynamiques dans les systèmes d'alliages de métaux réducteurs nécessite un appareillage spécifique, opérant en atmosphère inerte exempte de toutes traces d'humidité et d'oxygène. En 1997, nous avons démarré une collaboration avec le Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de Nancy, pour mesurer les enthalpies de formation des composés Zr-Au et les enthalpies de mélange du zirconium solide dans l'or liquide à haute température (1200°C).

Pour la détermination des valeurs d'enthalpie de formation d'un composé, la technique consiste à mélanger les poudres finement divisées des éléments constitutifs de l'alliage visé, en proportions adéquates, à homogénéiser et compacter, avant de plonger l'échantillon dans la cellule calorimétrique portée à haute température (fig. 13a). Au cours de sa chute, l'échantillon absorbe de l'énergie durant son réchauffement jusqu'à la température T , à laquelle on considère que seule la réaction de formation du composé a lieu. La qualité des mesures étant étroitement liée à la réactivité des éléments entre eux, les poudres les plus fines sont utilisées (20 microns) pour augmenter la surface d'échange entre les éléments réactifs. Les échantillons doivent être préparés (par pesée) en boîte à gants, puis transférés au calorimètre sous atmosphère contrôlée.

D'après le cycle thermodynamique (fig. 13b) qui permet de calculer l'enthalpie de formation de la phase étudiée, on comprend que toutes réactions parasites, formation de composés voisins, réactivité avec l'oxygène résiduel ($\Delta_f H^\circ(\text{ZrO}_2) \sim 1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$), décomposition de phases péritectiques, doivent être évitées. Par exemple, si a lieu une réaction d'oxydation de l'échantillon ou des éléments simples réducteurs, que sont les réactifs, l'énergie dissipée conduira à surestimer l'exothermicité de la formation du composé. La seule réaction chimique qui doit se produire est donc la formation de la phase visée. Ainsi, la complémentarité des études thermodynamiques et structurales, connaissance du diagramme de phases et mesures calorimétriques, est essentielle, tant pour déterminer les paramètres de l'expérimentation (masse des échantillons, température de la cellule), que pour identifier *in fine* la ou les phases formées.

Pour la détermination des capacités thermiques, c'est la réactivité d'alliages réducteurs avec l'oxygène résiduel qui constitue la difficulté principale. Il s'agit en effet de préparer au préalable un échantillon mono-phasé, lequel sera plongé dans la cellule pour mesurer l'énergie absorbée au cours de son réchauffement. La mesure de l'incrément enthalpique, de T_0 (généralement 273,15 K) à T , sera répétée pour différentes valeurs de la température T , afin d'obtenir la dépendance de l'incrément enthalpique (ΔH°) en fonction de la température. Généralement de

forme polynomiale, cette fonction est ensuite dérivée par rapport à T , pour déterminer la fonction $C_p = f(T)$.

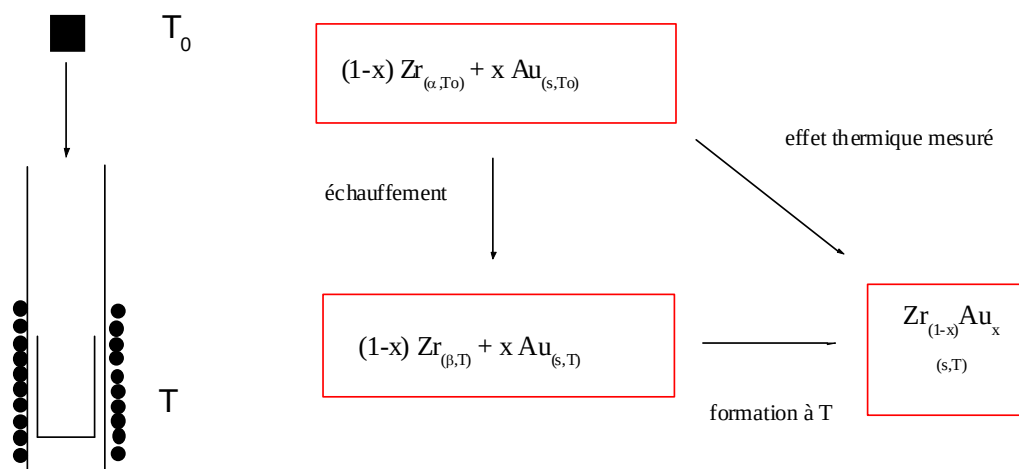


Figure 13 : schéma (a) et cycle thermochimique (b) illustrant la méthode de calorimétrie par réaction directe.

1.4.2. Les mesures d'enthalpie de formation dans le système Zr-Au

L'exemple de l'étude du composé péritectique ZrAu_4 est intéressant pour illustrer le savoir-faire expérimental qu'impose la mesure de l'enthalpie de formation par réaction directe. Pour le composé péritectique ZrAu_4 , plusieurs essais préliminaires ont été nécessaires pour déterminer la température de réaction la plus basse, dans le but d'effectuer les mesures à une température la plus éloignée possible de celle du palier péritectique ($1254 \pm 5^\circ\text{C}$). Notons qu'ici, la granulométrie des poudres des éléments simples est déterminante ; à la plus fine correspondra la température de réaction (de formation) la plus basse. On espère alors que l'exothermicité sera suffisante pour propager la réaction à l'ensemble de l'échantillon, sans, pour autant, porter l'échantillon (auto-chauffé) au-delà de son domaine de stabilité. Cette problématique, ainsi que les résultats des mesures des enthalpies de formation de quelques composés du système Zr-Au, sont exposés en détails dans l'article inséré plus loin. D'après les différentes réponses du calorimètre qui ont été obtenues à 800, 900 et 1000°C, nous avons choisi la température de 900°C, pour laquelle, la proportion de Au n'ayant pas réagi est relativement faible, comparée à celle observée quant les mesures sont réalisées à 800°C et 1000°C. Cependant, l'exothermicité de la réaction de formation de la phase ZrAu_4 porte l'échantillon à une température supérieure à celle du palier péritectique, $\text{ZrAu}_3 + \text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu}_4$. Compte tenu de la contribution endothermique associée à la réaction péritectique (voir fig. 8 de l'article inséré ci-après), la valeur de l'enthalpie de formation de ZrAu_4 est inévitablement entachée d'erreur. Dans cet article, sont reportées également les mesures des enthalpies molaires de mélange de Zr dans Au liquide, qui ont permis d'apporter une contribution supplémentaire à la détermination de l'enthalpie de formation de la phase ZrAu_4 , grâce à un ensemble de facteurs favorables. En effet, la configuration du diagramme de phase, la concordance des valeurs des températures de fusion de l'or (1064°C) et du palier péritectique (1254°C), le fait que l'or liquide soit inerte vis à vis des creusets d'alumine,

ont fait que la technique de dissolution a pu être réalisée à 1200°C, dans le domaine de stabilité de ZrAu₄. Cette technique consiste à plonger de petits morceaux de Zr dans un bain de Au liquide (à 1200°C) : à chaque chute on estime l'enthalpie de dissolution du Zr dans Au liquide. Par addition des effets thermiques enregistrés pour chaque échantillon jusqu'à 20 % at. Zr, nous avons pu déduire une enthalpie de formation de -34 kJ.mole⁻¹ pour ZrAu₄. Cette valeur est tout à fait comparable à l'enthalpie de formation de la phase ZrAu₄, obtenue par réaction directe à 900°C ($\Delta_f H^\circ = -38 \pm 2,5$ kJ.mole⁻¹).

Au-delà de la production de données thermodynamiques nécessaires à la modélisation, ce travail a contribué à l'établissement du système Zr-Au. Il a, par exemple, permis de confirmer la présence de la nouvelle phase ZrAu qui avait été confondue dans les études antérieures avec la phase Zr₅Au₄. Comme nous l'avons déjà décrit dans ce chapitre, cette composition correspond, en réalité, à la solubilité limite de Zr dans le composé ZrAu. Les mesures calorimétriques réalisées à 1100°C ont en effet conduit à des échantillons biphasés, contenant les phases Zr₂Au et ZrAu. La composition de la phase majoritaire, mesurée par microanalyse électronique, est 48 % at. Au, limite du domaine de stabilité de ZrAu. La chaleur mesurée ($\Delta_f H^\circ = -53,5 \pm 2,4$ kJ.mole⁻¹) correspond à la chaleur fournie lors de la formation des deux phases, et ne représente qu'une partie de l'enthalpie de formation de ZrAu ($\Delta_f H^\circ = -59,7 \pm 0,9$ kJ.mole⁻¹).

1.4.3. La mesure de la capacité thermique molaire du composé ZrAu

Les formes cristallines du composé ZrAu ayant été récemment déterminées, nous avons choisi de compléter les données thermodynamiques existantes par la mesure des capacités thermiques des trois formes allotropiques de ZrAu. Ce travail contribuait également à clarifier le type de transition (premier ou second ordre), de la transition cristalline triclinique-monoclinique de ZrAu, qui avait été mise en évidence par DN. Ces études ont été soutenues par le programme ANR-PNANO 2005-2008 (projet CRESS) qui visait à élaborer des nano-composites métal noble / oxyde pour des applications en catalyse. L'objectif étant d'améliorer la connaissance de l'alliage métallique, ZrAu, utilisé comme précurseur dans la préparation de nano-composites, Au/ZrO₂, et de mousses d'or auto-soutenues (partie 2.4.2. page 64). Les mesures de l'incrément enthalpique ont été réalisées jusqu'à 1240 K. La dépendance de l'incrément enthalpique (ΔH°) en fonction de la température est présentée dans la figure 14. La fonction $H = f(T)$ a ensuite été dérivée par rapport à T pour déterminer la capacité thermique, $C_p = f(T)$, de chacune des formes allotropiques (fig. 15).

Les premières mesures des incréments enthalpiques et de la capacité thermique de ZrAu ont ainsi été produites, confirmant l'existence des deux transitions cristallines déjà mises en évidence par DN. Les températures de transition ont été déterminées : 291°C (564 K) et 568°C (841 K), les résultats, détaillés dans l'article inséré ci-après (version révisée), sont en bon accord avec ceux précédemment obtenus. La transition à basse température, de la structure triclinique à la structure monoclinique, semble s'effectuer sans échange de chaleur, suivant un processus du deuxième ordre. La deuxième transition, de la structure monoclinique à la structure tétragonale est, quant à elle, du premier ordre. Elle s'accompagne d'un changement d'enthalpie de 1,55 kJ.mol⁻¹ ; cette valeur a été déduite des valeurs des enthalpies des formes cristallines extrapolées à la température de transition (568°C). L'ensemble de ces résultats est détaillé dans l'article inséré ci-après.

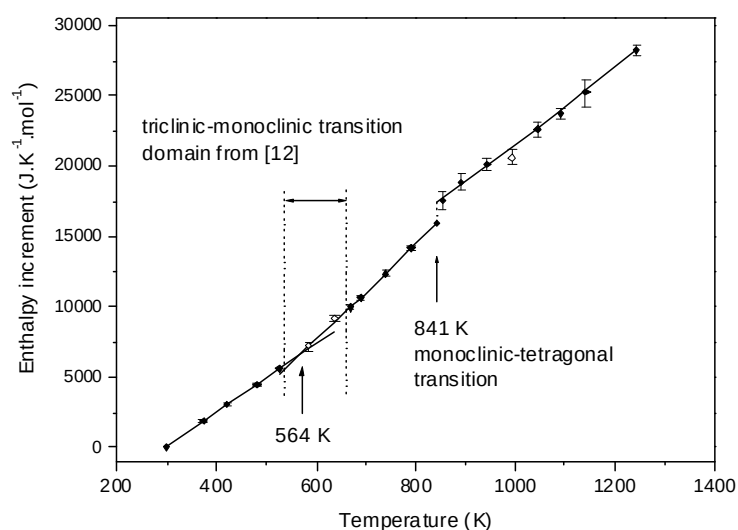


Figure 14 : Incréments enthalpiques (ΔH° de T_0 à T) en fonction de la température pour le composé ZrAu, mesurés entre 298 K et T par calorimétrie à chute. Les symboles ouverts correspondent aux points qui ont été exclus de la modélisation.

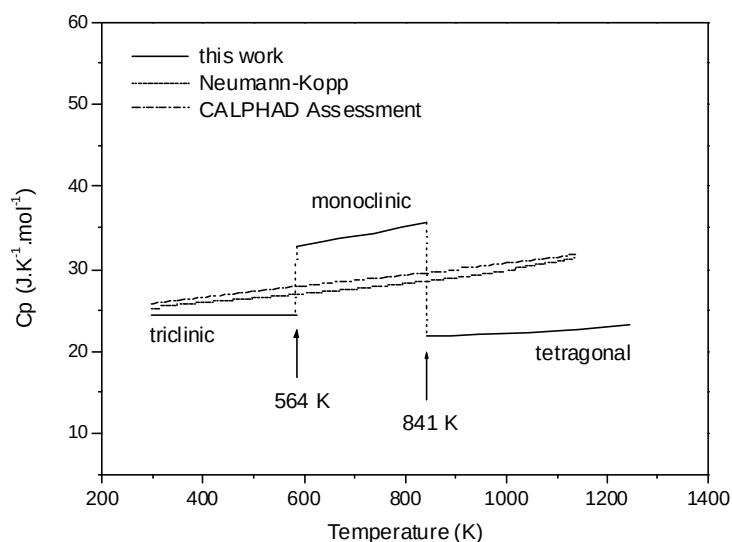


Figure 15 : Variation de la capacité thermique des trois formes cristallines du composé ZrAu en fonction de la température. Sont données pour comparaison, les courbes calculées d'après la règle de Neumann-Kopp et celles d'après les données calculées par Su et coll..

Comme nous l'avons décrit plus haut, la structure triclinique, stable à température ambiante, évolue suivant une variation des angles entre les vecteurs de base pour devenir monoclinique. Aucun changement soudain de positions atomiques n'a été observé par DN, la transformation est diffuse, très étalée en température, de 530 K à 670 K. Compte tenu de la différence significative des valeurs de convergence des taux d'occupations dans les deux

structures, on peut dire qu'une légère tendance vers le désordre est observée quand la température augmente. La transformation à haute température présente également le même caractère. D'un point de vue cristallographique, on observe que les transitions cristallines du composé ZrAu s'apparentent en effet aux transformations de type ordre-désordre. Généralement, la force motrice, dans ces cas, résulte d'une augmentation de l'entropie de configuration. C'est ce que l'on peut également admettre pour ZrAu, en raison du changement significatif des proportions Zr/Au des sites atomiques aux deux transitions.

Concernant la transition à basse température, des réarrangements locaux s'opèrent dans le cristal par une variation continue des angles des vecteurs de base menant à la structure monoclinique. D'un point de vue thermodynamique, on peut imaginer, par conséquent, que l'énergie interne et l'enthalpie varient de façon continue au cours de la transition. C'est pourquoi, il est possible que la transition puisse être du second ordre, comme dans le cas des alliages Cu₃Au et CoPt, par exemple. Ce dernier présente en effet une transition qui suit un processus de nucléation-croissance, dans lequel l'arrangement des atomes de Co et de Pt se déroule sans variation d'enthalpie. La transition à haute température, quant à elle, semble plus commune. Si le composé présente un domaine d'homogénéité pour lequel on s'attend à trouver, pour une transition d'ordre 1, un domaine à deux phases séparant les deux formes cristallines, la transition semble se dérouler de façon « quasi-invariante », comme dans le cas d'une décomposition spinodale. Les compositions des phases basse et haute températures étant en effet très proches, le fuseau biphasé apparaît très mince, et la transition peut ainsi être comparée à une transition invariante.

Cependant, il est difficile, à ce stade, d'affirmer que la transition triclinique-monoclinique de ZrAu, à basse température, est du second ordre. Si l'on compare le comportement de la phase ZrAu avec celui du composé CuAu, qui présente deux transitions du premier ordre, on peut trouver en effet certaines similitudes. La phase CuAu cristallise dans une structure de maille tétragonale (CuAuI), qui se transforme en une surstructure de maille orthorhombique (CuAuII) vers 385°C. Cette dernière adopte, autour de 420°C, une structure cubique faces centrées désordonnée (A1). Les transitions ordre-désordre de CuAu ont largement été étudiées ; si la température du début de la transition (CuAuI) $\leftrightarrow$ (CuAuII) n'est pas clairement définie, tous les auteurs mentionnent que la transformation est diffuse, et proposent une énergie de transition comprise entre 0,3 et 1 kJ.mol⁻¹. La transition à haute température, (CuAuII) $\leftrightarrow$ (A1), au contraire, est moins controversée, elle se déroule suivant une transformation du premier ordre à laquelle correspond une chaleur latente définie, de valeur comprise entre 1,2 et 1,8 kJ.mol⁻¹ pour les données les plus récentes. En supposant que la transition de la phase ZrAu soit d'ordre 1, c'est-à-dire qui présente une discontinuité de la fonction H , l'intégration du signal autour de la déviation endothermique, sur un intervalle de 220°C, donne 0,43 kJ.mol⁻¹. La transition à basse température de ZrAu ressemble ainsi à celle de CuAu : diffuse, consommant peu d'énergie.

Pour les deux structures, on peut admettre que désordonner les phases puisse être relativement lent, bien que les deux structures soient très proches. Compte tenu des températures de transition, 291°C pour ZrAu et 385°C pour CuAu, on admet facilement que la diffusion soit lente. Ainsi, le comportement de ZrAu serait proche de celui du composé CuAu. Il est intéressant de souligner que la première transition de CuAu, au voisinage de 380°C, a été qualifiée de « partiellement du second-ordre » par les auteurs, tant la valeur de l'énergie de transition est faible (0,326 kJ.mol⁻¹).

Enfin, dans quelques cas, certaines transitions ordre-désordre, appelées displacives, s'opèrent avec une diminution de l'ordre à longue distance, sans changement de l'entropie de configuration. Nous pouvons affirmer que ZrAu ne présente pas un tel comportement.

Ci-après sont insérés les articles suivants :

- « Enthalpies of formation of Zr-Au compounds determined by direct reaction calorimetry », M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, P. Feschotte, J.J. Kuntz, J.L. Jorda and J.C. Gachon, JALCOM 267 (1998) 142

- « Heat capacity of the AuZr compound obtained by high-temperature drop calorimetry », M. Lomello-Tafin, M. Y. Benarchid, C. Antion, A. Janghorban and J.M. Moreau, article accepté après révision mineure pour publication dans la revue Intermetallics, la réponse adressée aux referees est donnée en annexe.

Enthalpies of formation of Zr–Au compounds determined by direct reaction calorimetry

M. Lomello-Tafin^{a,b,*}, P. Galez^b, P. Feschotte^a, J.J. Kuntz^c, J.L. Jorda^b, J.C. Gachon^c

^aICMA, Université de Lausanne, BCH, 1015 Lausanne, Switzerland

^bLAIMAN, Université de Savoie, BP 240, F-74942 Annecy-Le-Vieux, France

^cLCSM, Thermodynamique Métallurgique, URA 158, Université de Nancy 1, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-Les-Nancy, France

Received 22 September 1997

Abstract

The enthalpies of formation of $Zr_{(1-x)}Au_x$ compounds, ($x = 1/4, 1/3, 4/9, 1/2, 10/17, 2/3, 3/4, 4/5$) have been measured by direct reaction calorimetry with reference to pure metals taken in their solid states. Mixing calorimetry, solid Zr in liquid Au, was performed at 1473 K. The results are compared to earlier experimental data and values predicted from Miedema's model. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Enthalpies of formation; Mixing calorimetry; Zr–Au alloys

1. Introduction

In the course of calorimetric investigations on transition metal alloys, undertaken by Gachon and coworkers [1], [2], we have measured the enthalpies of formation of some $Zr_{(1-x)}Au_x$ compounds by direct reaction calorimetry, and the partial molar enthalpies of mixing of solid Zr in liquid Au at 1473 K. This work contributed to the general study of the Zr–Au system that we have reinvestigated by means of X-ray diffraction (XRD), differential thermal analyses (DTA) and electron probe microanalyses (EPMA) [3]. The phase diagram is presented in Fig. 1. Our main result concerns the discovery of two new intermetallic compounds: Zr_3Au_2 and $ZrAu$. For Zr_5Au_4 reported as a line compound by Massalski et al. [4], we rather think that it corresponds to the Zr-rich limit of $ZrAu$ [3]. The standard enthalpies of formation of the congruent melting compounds reported in [4] (Zr_3Au , Zr_5Au_4 , $ZrAu_2$ and $ZrAu_3$) have been measured by Fitzner and Kleppa [5].

In this paper, we present our calorimetric results which are compared to earlier experimental data [5] and with predicted values from Miedema's model [6].

2. Experimental

2.1. Preparation of samples

All samples were prepared inside a glove box under purified Ar using powders of 99.7% and 99.99% purity for Zr and Au respectively. The metallic particle size was 25 μm . The samples were prepared by mixing the powders of pure elements in suitable proportions, taking care that homogeneous mixture was reached. This mixture was compacted with a hand-powered press under a few hundred MPa. In order to avoid contact with air, a special Ar-tight container was used to transfer samples from the glove box to the calorimeter.

2.2. Instrumentation and measurements

2.2.1. Enthalpies of formation

A direct reaction calorimeter, described elsewhere [1], was used for this study. The calorimetric cell was heated by a vertical furnace and connected to the special Ar-tight container loaded alternately with alumina pieces and Zr–Au mixtures (of about 50 mg). Calibration of the calorimeter was achieved by dropping alumina into the crucible before and after each Zr–Au sample. The sensitivity of the calorimetric cell was obtained by comparing the calorimetric signals with tabulated data for Al_2O_3 by Ditmars et al. [7].

*Corresponding author.

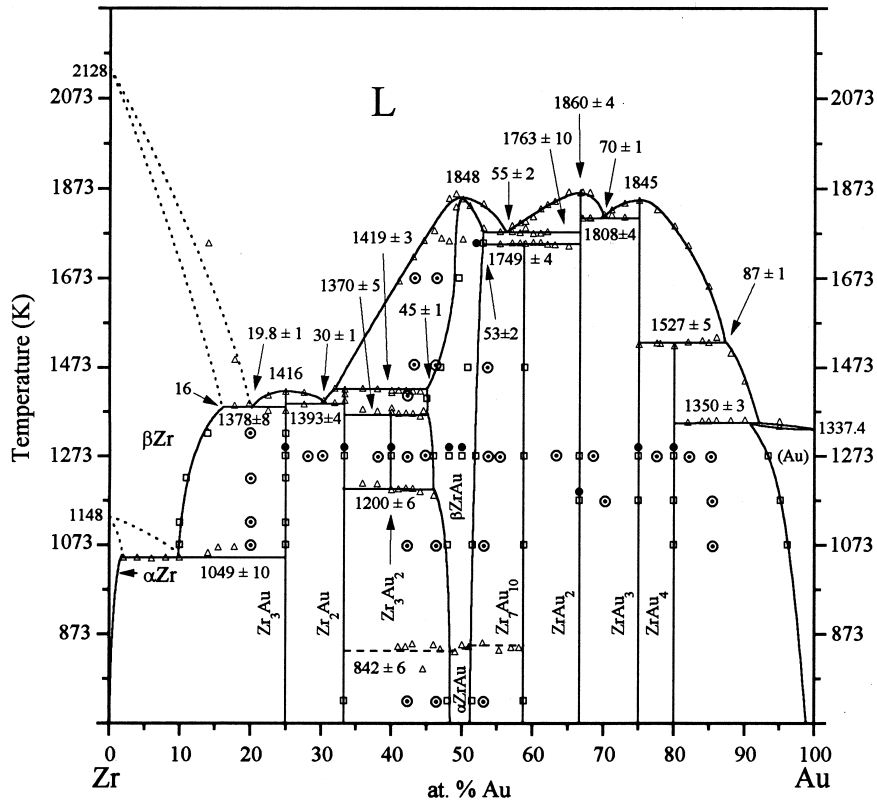
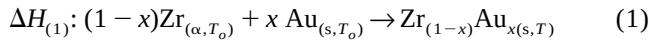
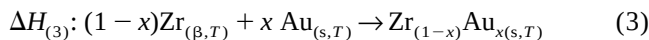
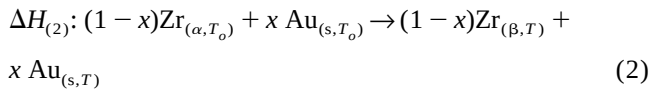


Fig. 1. The Zr–Au system. Δ : DTA, $\square$: phase limits from microprobe, $\circ$: two-phase, $\bullet$: single-phase.

The temperature of the calorimeter was chosen with regards to the signals observed during several preliminary experiments. For measurements performed at temperature lower than the melting point of Au (1337.4 K taken from Barin [8]), the molar enthalpy of formation of the $Zr_{(1-x)}Au_x$ compounds at the reaction temperature (T) is obtained from the enthalpy effects associated with the following reactions:



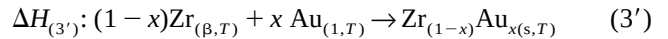
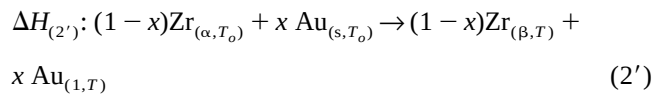
(T_o : room temperature). $\Delta H_{(1)}$ measured with our method, may be decomposed into two contributions:



The reaction (2) represents the increment of enthalpy of Zr and Au powders between T_o and T , already tabulated in [8], including the $\alpha Zr \rightarrow \beta Zr$ transition (reported at 1148 K in [3]). The reaction (3) represents the molar enthalpy of formation of the $Zr_{(1-x)}Au_x$ compound at T . From the set of reactions (1) to (3) we obtain:

$$\Delta H_{(3)} = \Delta H_{(1)} - \Delta H_{(2)} = \Delta_f H \quad (4)$$

For experiments performed at temperature higher than the melting point of Au, the different contributions are:



and then:

$$\Delta H_{(3')} = \Delta H_{(1)} - \Delta H_{(2')} \quad (4')$$

In order to express the molar enthalpy of formation of the $Zr_{(1-x)}Au_x$ compound at T referred to the elements taken in their solid states, we have to introduce the Au molar enthalpy of transition from solid to liquid state at T (reaction 5):



The enthalpy change of liquid Au at T is tabulated in [8]

and the enthalpy of solid Au at T is obtained from the following equation:

$$H_{\text{Au}(s,T)} = H_{\text{Au}(s,T_m)} + \int_{T_m}^T C_p(s, T) dT \quad (6)$$

(T_m : temperature of the melting point of Au; $C_p(s, T)$: heat capacity of solid Au at T). Then:

$$\Delta H_{(5)} = H_{\text{Au}(l,T)} - \left\{ H_{\text{Au}(s,T_m)} + C_p(s, T_m) \int_{T_m}^T dT \right\} \quad (7)$$

Assuming $C_p(s, T) = C_p(s, T_m) = \text{constant}$. With regard to Au molar ratio x , we obtain:

$$\Delta H_{(6)} = \Delta H_{(1)} - \Delta H_{(2')} + x \cdot \Delta H_{(5)} = \Delta_f H \quad (8)$$

2.2.2. Mixing calorimetry

The enthalpies of mixing of solid Zr in liquid Au have been measured at 1473 K. Gold shots, dropped into the calorimetric cell in order to constitute the bath of liquid (~6 g) were used to calibrate the calorimeter. Zirconium pieces (~50 mg) were then introduced into the bath via an alumina tube used as a guide. The partial enthalpy of Zr was obtained by correcting the heat effect from the enthalpy increment of Zr given by Barin [8]. The value of the partial enthalpy is assigned to the middle point of the composition range before and after addition.

After each experiment, the products were checked using XRD and EPMA. XRD analyses were performed using the $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ radiation in a 2θ range 10° – 120° . Si powder was used as an internal standard. EPMA were performed on the $\text{Zr}(\text{L}\alpha)$ and $\text{Au}(\text{L}\alpha)$ radiations using the PAP correction software [9]. The morphology of the samples was observed by optical and electron microscopy.

3. Results

3.1. Enthalpy of formation

Most of the samples contained less than 5% of other equilibrium phases. Our results (mean values from five experiments), compared to the values of Fitzner and Kleppa and to values predicted from Miedema's model, are summarized in Table 1.

3.1.1. Zr_3Au

The enthalpy of formation of $\text{Zr}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ (Zr_3Au) was measured at 1273 K, $\Delta_f H = -39.7 \pm 1$ kJ(mole of atoms) $^{-1}$. Fig. 2 shows the XRD patterns of Zr_3Au obtained by direct reaction (a) compared to the Lazy Pulverix calculation [10] for Zr_3Au (b), using the crystallographic data given in [11]. From this figure, we note that only Zr_2Au was detected as impurity in the major Zr_3Au phase. This result is coherent with the congruent formation of this phase. For experiments performed at 1223 K and 1173 K, the impurity phases were Zr_2Au and pure Zr. It was found that the amount of these impurity phases increases while the experimental temperature decreases.

3.1.2. Zr_2Au

For $\text{Zr}_{0.667}\text{Au}_{0.333}$ (Zr_2Au), the value of the enthalpy, given in Table 1, is only indicative due to the presence of large amounts of Zr_3Au and ZrAu . The non-homogeneity of the sample, checked by electron microscopy, did not allow us to correct the heat effect measured.

3.1.3. ' Zr_5Au_4 '

Due to the lack of crystallographic data in the middle part of the system, $\text{Zr}_{0.555}\text{Au}_{0.445}$ (Zr_5Au_4) was previously reported as a congruent melting compound [4]. This composition corresponds in reality to the Zr-rich limit of ZrAu [3]. The result is confirmed by the calorimetric experiment here undertaken at 1373 K. Indeed, we ob-

Table 1
Enthalpies of formation of Zr–Au compounds in kJ (mole of atoms) $^{-1}$

Phase	Congruent melting or decomposition temperature (K)	Calorimeter temperature (K)	$\Delta_f H^a$ this work	$\Delta_f H$ at 298.15	$\Delta_f H$ predicted from Miedema's model
$\text{Zr}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ (Zr_3Au)	1416	1273	-39.7 ± 1	-30.07 ± 1.92	–71
$\text{Zr}_{0.67}\text{Au}_{0.33}$ (Zr_2Au)	1419	1273	-49.4 ± 3	–	–92
$\text{Zr}_{0.555}\text{Au}_{0.445}$ (Zr_5Au_4)	^b	1373	-53.5 ± 2.4	-47.15 ± 3.04	–109
$\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ (ZrAu)	1848	1373	-59.7 ± 0.9	–	–112
$\text{Zr}_{0.412}\text{Au}_{0.588}$ (ZrAu_{10})	1749	1273	-60.6 ± 2.4	–	–107
$\text{Zr}_{0.33}\text{Au}_{0.67}$ (ZrAu_2)	1860	1273	-59 ± 1.6	-61 ± 2.34	–93
$\text{Zr}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ (ZrAu_3)	1845	1573	-54.7 ± 2.6	-51.41 ± 2.93	–73
$\text{Zr}_{0.20}\text{Au}_{0.80}$ (ZrAu_4)	1527	1173	-38 ± 2.5	–	–59

^a Mean value from 5 experiments, references solid Au and βZr .

^b Corresponds to the Zr-rich limit of ZrAu at 1419 K according to [3].

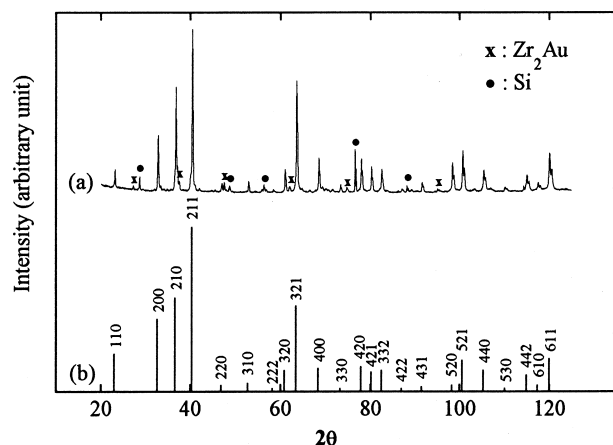


Fig. 2. XRD patterns of a Zr_3Au sample from calorimetry (a), compared to the Lazy Pulverix calculation for Zr_3Au (b). For large 2θ values, the diffraction lines for $\text{Cu}(\text{K}\alpha_1)$ and $\text{Cu}(\text{K}\alpha_2)$ are separated.

tained a two-phase sample and the composition of the major phase was found by means of EPMA to be 48 at % Au. We measured $\Delta H = -53.5 \pm 2.4$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$ which well corresponds to the heat effect due to the major formation of ZrAu (see below).

3.1.4. ZrAu

The enthalpy of formation of $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ (ZrAu) is $\Delta_f H = -59.7 \pm 0.9$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$ at 1373 K. As previously mentioned, ZrAu was recently discovered [3] and its crystal structure is still unknown. The difficulty to solve the crystal structure of this phase arises from the rapid oxidation of the alloy [3]. As a consequence the XRD of the sample obtained by calorimetry could not be used to identify unambiguously ZrAu . However the micrograph, displayed in Fig. 3, reveals that a single-phase was formed, with a composition of 51 ± 1 at % Au measured by EPMA.

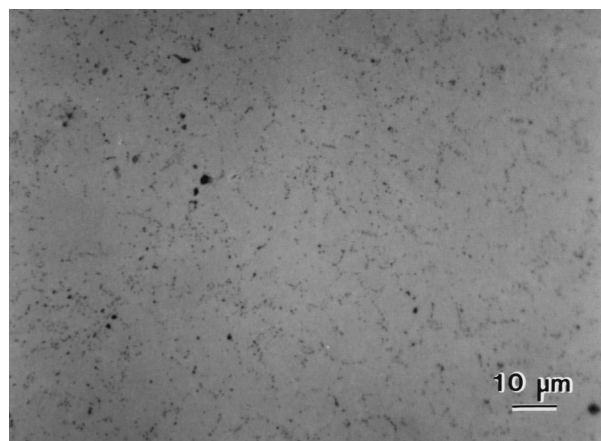


Fig. 3. Micrograph of a ZrAu sample from calorimetry etched in a (HF, HNO_3 , H_2O) solution, showing a single-phase with grain size around 8 μm .

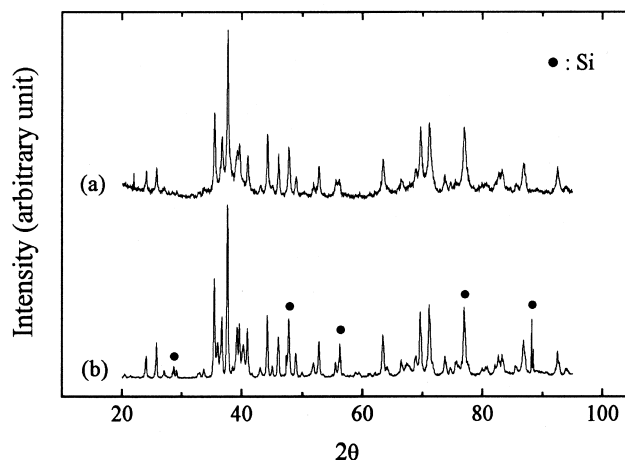


Fig. 4. Comparison of the XRD patterns of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ obtained by calorimetry (a) with that for an arc-melted single $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ annealed 7 days at 1273 K (b).

3.1.5. $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$

The enthalpy of formation of $\text{Zr}_{0.412}\text{Au}_{0.588}$ ($\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$) was found to be $\Delta_f H = -60.6 \pm 2.4$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$ at 1273 K. As for ZrAu , the crystal structure of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ is still not clearly defined. In Fig. 4, we compare the XRD patterns of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ obtained by calorimetry (a) with that for an arc-melted single-phase $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ (b). Obviously $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ was formed. EPMA reveals a composition of 58.7 ± 0.5 at % Au.

3.1.6. ZrAu_2

For $\text{Zr}_{0.333}\text{Au}_{0.667}$ (ZrAu_2), the value of the heat effect was $\Delta H = -59 \pm 1.6$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$. The resulting sample subjected to XRD shows the ZrAu_2 type structure with a few percent of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ impurity. The micrograph displayed in Fig. 5 confirms the XRD diagnostic. The correction due to the formation of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ is included in the standard deviation of the measurement, so that we

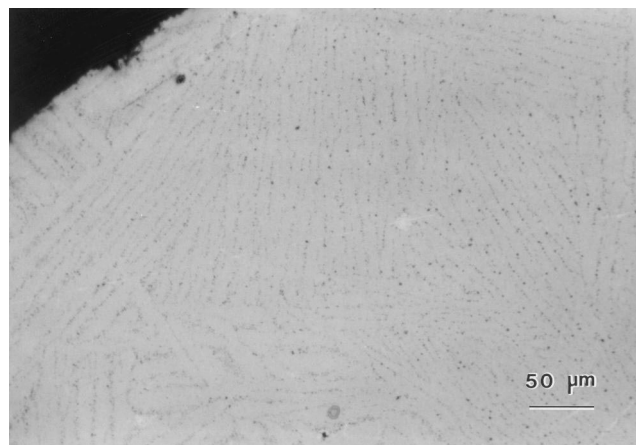


Fig. 5. Micrograph of a ZrAu_2 sample from calorimetry etched in a (HF, HNO_3 , H_2O) solution, showing the presence of $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$ (dark) with ZrAu_2 being the major phase (grey).

attribute for the enthalpy of formation of ZrAu_2 the value $\Delta_f H = \Delta H$.

3.1.7. ZrAu_3

The measurement of the enthalpy of formation of $\text{Zr}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ (ZrAu_3) was undertaken at 1573 K and the heat effect was $\Delta H = -50 \pm 2.6$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$. XRD confirmed the formation of ZrAu_3 and revealed the presence of ZrAu_4 . However, the micrograph of the resulting sample, displayed in Fig. 6, shows mainly the presence of ZrAu_3 with ZrAu_4 as impurity. As deduced from a point counting method, 90% of ZrAu_3 was formed. The heat effect measured was the sum of two enthalpy contributions: the enthalpy of formation of ZrAu_3 and the enthalpy of mixing of Zr in liquid Au at 1573 K corresponding to the composition 13 at % Zr (see the liquidus curve in Fig. 1). The enthalpies of mixing of Zr in liquid Au has been measured at 1473 K up to 20 at % Zr (Fig. 9b). Considering that the enthalpy of mixing behaviour is that of a regular solution, we used the extrapolated value for the composition 13 at % Zr ($\Delta H_m = -17.3$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$). Then the enthalpy of formation of ZrAu_3 is $\Delta_f H = -54.7 \pm 2.6$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$ at 1573 K. Different experiments have been performed at temperature (1373 K) lower than the temperature (1527 K) of the peritectic reaction, $\text{ZrAu}_4 \leftrightarrow \text{ZrAu}_3 + \text{L}$. They conducted to the result given in [12] ($\Delta_f H = -58.6 \pm 3.2$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$ at 1373 K). We understand now this value has to be taken as indicative because of the large amount of ZrAu_4 (30%) obtained with the expected phase.

3.1.8. ZrAu_4

For $\text{Zr}_{0.20}\text{Au}_{0.80}$ (ZrAu_4), several experiments were undertaken to find out the lowest temperature inducing the reaction in order to perform the measurement as far as possible from the temperature (1527 K) of the peritectic decomposition, $\text{ZrAu}_4 \leftrightarrow \text{ZrAu}_3 + \text{L}$. With regards to the

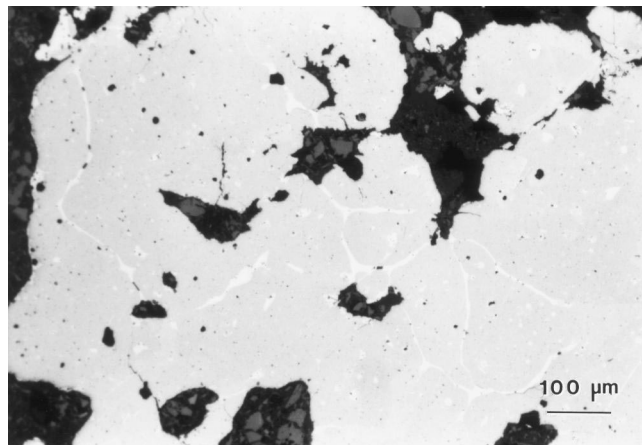


Fig. 6. Micrograph of ZrAu_3 obtained by calorimetry etched in a (HF , HNO_3 , H_2O) solution which confirms the major formation of ZrAu_3 (grey) with ZrAu_4 as impurity (white).

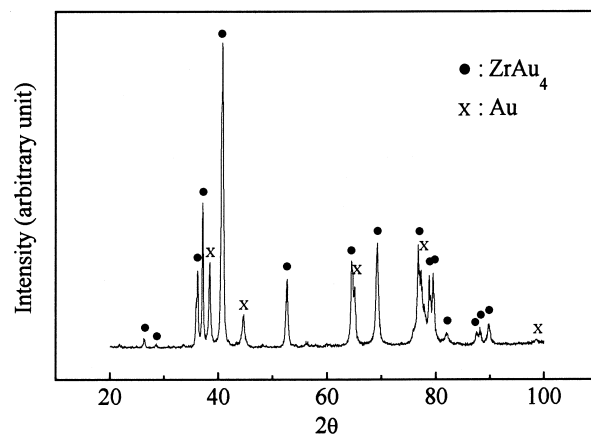


Fig. 7. XRD pattern of a ZrAu_4 sample from calorimetry showing the presence of the Au solid solution with the expected ZrAu_4 phase.

heat effects observed at different temperatures (1073, 1173 and 1273 K), we chose 1173 K and we obtained $\Delta_f H = -38 \pm 2.5$ kJ (mole of atoms) $^{-1}$. Fig. 7 displays the XRD of the resulting sample which shows the presence of Au solid solution with the expected ZrAu_4 phase. This result is coherent with the type of formation of ZrAu_4 , in contrast with those obtained for the congruent melting compounds studied in the system. Indeed, the response of the calorimetric cell displayed in Fig. 8 confirms that the sample selfheated by the exothermic formation of ZrAu_4 crossed the peritectic plateau ($\text{ZrAu}_4 \leftrightarrow \text{ZrAu}_3 + \text{L}$ at 1527 K). That may explain the high relative scatter (6.5%) that we obtained, as for Zr_2Au (6%) which is peritectically formed too.

3.2. Mixing calorimetry, solid Zr in liquid Au

The partial (a) and integral (b) molar enthalpies of mixing of solid Zr in liquid Au at 1473 K are represented in Fig. 9. Around the composition of 12 at % Zr, the

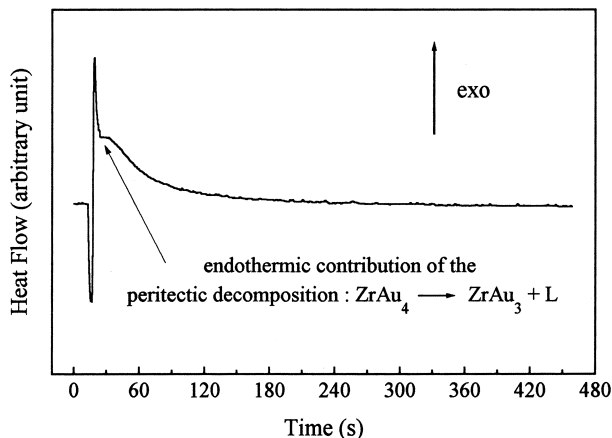


Fig. 8. Heat flow response of the calorimetric cell corresponding to the enthalpy of formation measurement for ZrAu_4 at 1173 K.

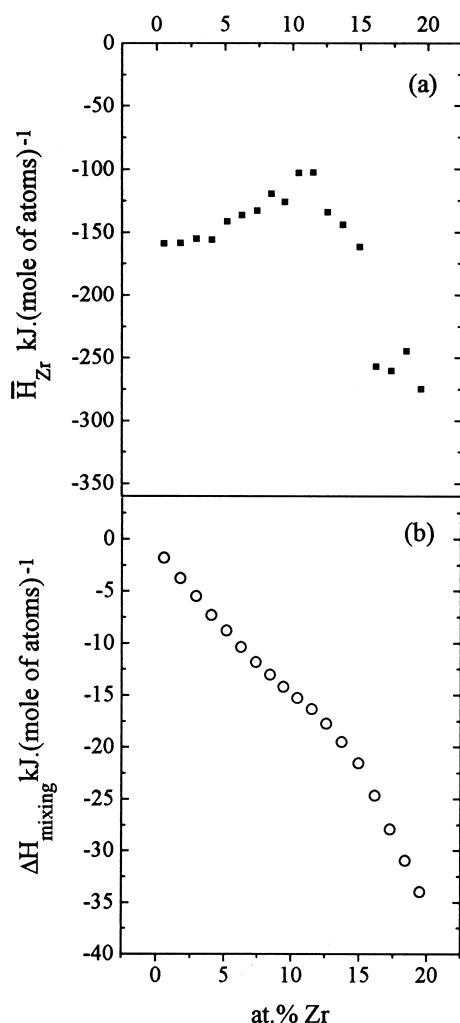


Fig. 9. Partial (a) and integral (b) molar enthalpies of mixing of solid Zr in liquid Au at 1473 K.

measurements are not very accurate because of the phase fluctuations which appear close to the liquidus curve. This is in good agreement with the liquidus composition (~ 11 at % Zr) at 1473 K (Fig. 1). By adding the individual heat effects for all samples up to 20 at % Zr, we deduce an enthalpy of formation of $-34 \text{ kJ (mole of atoms)}^{-1}$ for ZrAu_4 , which is coherent with the value of the enthalpy of formation of ZrAu_4 obtained by direct reaction at 1273 K ($\Delta_f H = -38 \pm 2.5 \text{ kJ (mole of atoms)}^{-1}$).

4. Discussion and conclusion

This work has contributed to the general study of the Zr–Au system. In that sense that the stronger enthalpies of formation (negative) correspond to the higher congruent melting points or decomposition temperatures.

The enthalpies of formation of $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Au}_x$ compounds as a function of the Au atomic ratio are presented in Fig. 10 and are compared with the values of Fitzner and Kleppa [5] and with predicted values from Miedema's model [6].

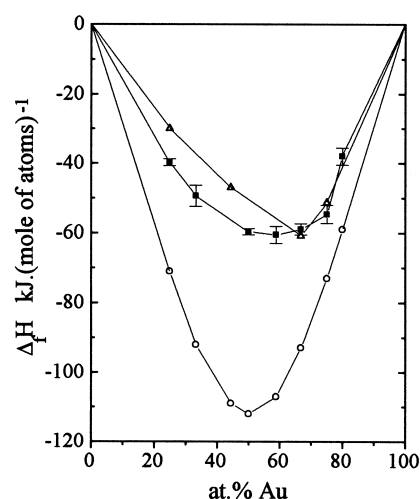


Fig. 10. Enthalpies of formation of $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Au}_x$ compounds as a function of Au atomic ratio. $\triangle$: experimental values from Fitzner and Kleppa at 298.15 K [5]; $\circ$: predicted values from Miedema's model [6]; $\blacksquare$: our experimental values at high temperatures.

Our results are in rather good agreement with previous experimental values at 298.15 K, but most of the absolute values are higher. This may be explained by the difference in heat capacities when measured at the different temperatures. The heat of formation of a binary alloy deduced from the semi-empirical scheme developed by Miedema et al. [6] is proportional to: $\{-P(\Delta\varphi^*)^2 + Q(\Delta n_{w,s}^{1/3})^2\}$ where φ^* is the chemical potential for free electrons and $n_{w,s}$ the free electron density at the boundary of the Wigner–Seitz atomic cell. The respective proportional factors P and Q are kept constant for all transition metals (Cu, Ag and Au included). This is obviously a crude approximation especially when the alloy involves a metal from the end of a transition row. In fact, P is not absolutely constant for such systems and Miedema et al. reported that the calculated values are significantly too exothermic [6]. Several authors, reporting on the heat of formation of binary alloys implying a metal from the left of the transition block and a noble metal, observed a large difference between experimental and calculated values [2,5,13]. The $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Au}_x$ compounds have a similar behaviour. For instance, the deviation from the Miedema's predicted values for the equiatomic phases ZrAu , ZrPd and ZrPt is in an order of $60 \text{ kJ (mole of atoms)}^{-1}$.

Acknowledgements

We gratefully thank M. Loïc Perring and Dr. Kamal Mahdouk for acquisition program development.

References

- [1] J.C. Gachon, J. Hertz, CALPHAD 7(1) (1983) 1.
- [2] J.C. Gachon, J. Charles, J. Hertz, CALPHAD 9(1) (1985) 29.

- [3] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte, J.L. Jorda, J. Alloys Comp. 257 (1997) 215–223.
- [4] T.B. Massalski, H. Okamoto, J.P. Abriata, Bull. Alloy Phase Diagrams 6(6) (1985) 519.
- [5] K. Fitzner, O.J. Kleppa, Metall. Trans. A. 23A (1992) 997.
- [6] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, Cohesion in Metals Alloys, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [7] D.A. Ditmars, S. Ishihara, S.S. Chang, G. Bernstein, E.D. West, J. Res. N.B.S. 87 (1982) 159.
- [8] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, third edition, parts 1 and 2, VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [9] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Recherche Aéronautique 3 (1984) 167.
- [10] K. Yvon, W. Jeischko, E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. 10 (1977) 73.
- [11] M.V. Nevitt, Trans. Metall. Soc. of AIME 212 (1958) 350.
- [12] M. Lomello-Tafin, P. Galez, P. Feschotte, J.L. Jorda, J.C. Gachon, J. Chim. Phys. 94 (1997) 1014.
- [13] L. Topor, O.J. Kleppa, Metall. Trans. A 19A(7) (1988) 1827.

AUTHOR QUERY FORM

 ELSEVIER	Journal: META Article Number: 4464	Please e-mail or fax your responses and any corrections to: E-mail: corrections.esch@elsevier.tnq.co.in Fax: +31 2048 52789
---	---	---

Dear Author,

Please check your proof carefully and mark all corrections at the appropriate place in the proof (e.g., by using on-screen annotation in the PDF file) or compile them in a separate list.

For correction or revision of any artwork, please consult <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

Any queries or remarks that have arisen during the processing of your manuscript are listed below and highlighted by flags in the proof.

Location in article	Query / Remark: click on the Q link to go Please insert your reply or correction at the corresponding line in the proof
Q1	The decimal comma has been changed to decimal point through out the text. Please check, and correct if necessary.
Q2	Please note that as per the journal style, if there are more than 6 authors/editors, the first 6 author names are listed followed by 'et al.' if the author group consists of 6 authors or fewer, all author names should be listed. Therefore, in Ref(s). [1]; please list all names for up to 6 authors/editors. For more than 6 authors/editors, use 'et al.' after the first 6 authors/editors.

Thank you for your assistance.



Contents lists available at ScienceDirect

Intermetallics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/intermet

Heat capacity of the AuZr compound obtained by high-temperature drop calorimetry

M. Lomello-Tafin*, M.Y. Benarchid, C. Antion, A. Janghorban, J.M. Moreau

Laboratoire SYMME, Polytech Annecy Chambéry - Université de Savoie, BP. 80439, 74944 Annecy-Le-Vieux Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2010

Received in revised form

23 August 2010

Accepted 11 October 2010

Available online xxx

Keywords:

A. Intermetallics

B. Phase transformation

B. Thermodynamic and thermochemical properties

F. Calorimetry

ABSTRACT

The enthalpy increments of the $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ phase have been measured by high-temperature drop calorimetry in the temperature range 372–1245 K. From these results, heat capacities of ZrAu have been derived and two changes of the C_p values have been observed, in agreement with the existence of three crystalline forms of ZrAu. No latent heat was observed for the low-temperature (564 K) transition, whereas the enthalpy change at high temperature (841 K) was estimated at 1.55 kJ mol^{-1} , from enthalpy increments obtained by drop calorimetry. These results are discussed in relation to the crystal modifications already reported for the ZrAu compound.

© 2010 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The thermodynamic properties of the Zr–Au alloys are of great interest both in an academic point of view, i.e. phase transformation studies or modelling of phase diagrams, and in industrial purposes, i.e. the recent interest of hydrogen absorption properties of the intermetallic compounds in the Zr–Au system [1], and the use of Zr–Au alloys as catalysts. Indeed, the oxidation of glassy Zr–Au [2] and Zr–Au–Ag [3] alloys has been shown to result in high surface catalysts for CO hydrogenation and oxidation. Recently, we have shown that a mixture of both gold and zirconia nanoparticles (Au/ZrO_2 catalysts) can be prepared by low-temperature ($T < 100^\circ\text{C}$) oxidation of crystalline Zr–Au alloys [4–6]. We have shown that an intimate mixture of a skeletal gold structure with ZrO_2 nanoparticles obtained by oxidation of a $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ alloy at room temperature turns out to be an efficient catalyst for the selective oxidation of CO in the presence of hydrogen [5]. Then, the knowledge of equilibrium phase diagram, thermodynamics data and structural properties of Zr–Au intermetallic alloys are of great interest because it contributes to the complete understanding of their oxidation mechanism.

First investigations of the Zr–Au system are due to Stolz and Schubert who found seven intermetallic compounds, Zr_3Au , Zr_2Au ,

Zr_5Au_4 , $\text{Zr}_7\text{Au}_{10}$, ZrAu_2 , ZrAu_3 and ZrAu_4 [7]. However, although the structure of most of the compounds was known, neither their types of formation nor their stability range have been well defined. In 1997, we have re-investigated the Zr–Au system [8] showing the existence of two new phases, Zr_3Au_2 and ZrAu. We precised that the Zr_5Au_4 phase, which has been previously reported, was mixed up with the solubility limit of Zr in the equiatomic compound. We found that ZrAu is a congruent compound, which melts at 1848 K and exhibits a homogeneity domain from 45 at.% Au at the temperature (1419 K) of the peritectic reaction, $\text{L} + \beta\text{-ZrAu} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Au}$, to 53 at.% Au at the temperature (1763 K) of the eutectic reaction, $\text{L} \leftrightarrow \text{ZrAu} + \text{ZrAu}_2$. This work showed that the crystallographic study of the ZrAu phase is almost impossible with X-ray laboratory tools because of the rapid oxidation of the samples, which arises from room temperature. The crystal structure determination was later achieved using high-temperature neutron powder diffraction [9]. Few thermodynamic data are available concerning the ZrAu phase. The standard enthalpies of formation of some Zr–Au intermetallic compounds (including Zr_5Au_4) have been measured by Fitzner and Kleppa [10]. Since the discovery of the equiatomic compound, no thermodynamic data was reported, except a value of the enthalpy of formation ($\Delta_f H = -59.7 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) measured at 1373 K by drop calorimetry [11]. Recently, Xuping Su et al. [12] have assessed the Zr–Au phase diagram. Although the ZrAu phase has been modelled as a line compound, both calculated phase equilibria and enthalpy of formation values agreed well with the reported experimental data.

* Corresponding author. Tel.: +33 4 50 09 65 13; fax: +33 4 50 09 65 43.

E-mail address: Marc.Lomello@univ-savoie.fr (M. Lomello-Tafin).

In this paper, we report on the experimental measurements of high-temperature molar enthalpy increments and deduced heat capacities of the ZrAu compound. The results are discussed with regards to the crystalline transitions of ZrAu recently reported [9].

2. Experimental

2.1. Sample preparation and characterization

The $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ samples were prepared by arc-melting under purified argon in water-cooled copper crucible, starting from zirconium and gold wires with a purity of 99.8% and 99.95%, respectively. Since Zr and Au do not exhibit a high vapour pressure, small weight losses (less than 0.1%) observed after melting can be neglected. As-cast ingots were embedded in tantalum foils and sealed in quartz tubes under argon and then annealed (for homogenization) at 1273 K for 10 days. Afterwards, the samples were slowly cooled to room temperature. In order to check the formation of single ZrAu, the microstructure was observed by optical (after etching in a $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ solution) and electron microscopy. The composition of the samples was estimated by electron dispersive X-ray spectroscopy (EDX) operating at 20 kV using pure Zr ($L\alpha = 6.07415 \text{ \AA}$) and pure Au ($L\alpha = 1.28206 \text{ \AA}$) as standards. The accuracy of the composition was found to be less than 1 at.%.

The micrograph presented in Fig. 1 confirms the formation of ZrAu with large grains (100 μm), in agreement with its congruent melting formation [8]. The composition of ZrAu was found to be 50.9 at.% Au. After experiments, systematic metallographic analyses were performed on the dropped samples, neither oxidation of the samples nor reaction between samples and crucibles were observed.

2.2. Instrumentation and measurements

The high-temperature enthalpy increments of $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ phase were measured using an isothermal MHTC-96 SETARAM calorimeter, operating up to 1700 K. Experiments were performed in flowing argon, which was purified by passing through an O_2 and H_2O getter (Subtronic, model 500N) reaching to impurity content

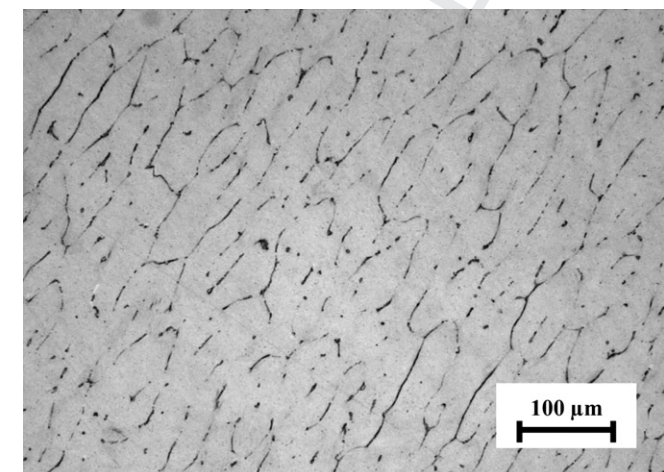


Fig. 1. Optical micrograph of as-cast $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$. The polished sample has been etched in a ($\text{HF, HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$) solution that is generally used to reveal grain boundaries (black lines) of single-phase sample. No secondary phase was detected; this is in agreement with the composition (50.9 at.% Au) and the type of the formation (congruent) of the sample taking into account that ZrAu presents an homogeneity domain ranging from 48 to 52 at.% Au [8].

being lower than 0.1 and 0.4 ppm, respectively. Measurements were achieved with a SETARAM drop sensor using alumina as reference material. Samples were dropped into an alumina crucible, which does not react with the ZrAu phase below 1473 K [8].

In order to prevent any oxidation with air atmosphere, a special Ar-tight container was loaded with $\sim 150 \text{ mg}$ samples in a glove box under a purified argon atmosphere. The temperature has been calibrated by heating pure standard metals (Sn, Pb, Zn, Al, Ag, Au and Ni) in alumina crucible using various heating rates ($r = 1, 2, 5$ and 10 K min^{-1}). The difference ($\Delta T = T_m - T_r$) between the measured onset temperature T_m and the reference melting temperature T_r was expressed as a function of the heating rate (r) and of the temperature of the calorimetric cell (T): $\Delta T = b_0 + b_1 T + b_2 r$. Finally, the temperature and thermopile fluctuations of all isotherms are $\pm 0.03 \text{ K}$ and $\pm 1 \text{ } \mu\text{V}$, respectively. The caloric calibration of the apparatus was achieved by dropping α -alumina standards (40–60 mg) before and after each sample drop. The room temperature (T_0) has been measured prior each drop. The sensitivity of the calorimeter was deduced by comparing the heat exchange with tabulated data for $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by Dittmars et al. [13]. The enthalpy increments were determined by time integration of the instantaneous heat flow. 20 min were found to be sufficient for the stabilization of the signal for either calibrations or sample measurements. The enthalpy increments measured for each isotherm have been calculated by averaging the values of at least five individual sample drops. The baseline treatment and the peak integration were done using the SETSOFT Setaram software. It is generally safe to assume a normal distribution by considering all measurements driving to the same contribution to the uncertainty even if the drops were done successively. The relative deviations, obtained from the expanded uncertainty ($U = 2u = 2\sigma/\sqrt{N}$ with $N = 5$) that is based on the standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2$, were generally less than 4% to provide a coverage interval at the 95% level of confidence. Then, C_p versus temperature were estimated using a standard procedure earlier described in [14,15] by calculating the first derivative of the polynomial $\Delta H = f(T)$ fitted to the enthalpy increment values.

Complementary differential scanning calorimetry (using a drop sensor) has been used to estimate the enthalpy of crystal transitions. The experiment was performed under purified argon on a 614.2 mg $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ sample with a heating rate of 2 K min^{-1} . The sensitivity factor around the temperature (841 K) of the first-order transition (monoclinic–tetragonal) was estimated by calibrating the apparatus using both enthalpies of melting of Zn and Al tabulated in [16,17] ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Zn}) = 107.4 \pm 1.3 \text{ J g}^{-1}$ at $T_m(\text{Zn}) = 692.71 \text{ K}$, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ(\text{Al}) = 401.3 \pm 1.6 \text{ J g}^{-1}$ at $T_m(\text{Al}) = 933.48 \text{ K}$). A first estimation of the enthalpy change of the high-temperature transition has been done assuming the variation of the sensitivity as linear in the temperature range 700–940 K.

3. The crystal structures of ZrAu

Two structural transitions of ZrAu have been evidenced between room temperature and 1273 K by neutron diffraction [9]. In the temperature range [298–670 K], the structure of (α -ZrAu) is triclinic (space group $P\bar{1}$, No. 2, $Z = 16$), and the lattice parameters are $a = 11.537 \text{ \AA}$, $b = 4.841 \text{ \AA}$, $c = 11.507 \text{ \AA}$, $\alpha = 87.42^\circ$, $\beta = 104.82^\circ$, $\gamma = 92.41^\circ$ at 300 K. Between 665 K and 841 K, the structure of (β -ZrAu) is monoclinic (space group $P2_1/m$, No. 10, $Z = 16$), and the lattice parameters are $a = 11.695 \text{ \AA}$, $b = 4.828 \text{ \AA}$, $c = 11.719 \text{ \AA}$, $\beta = 107.090^\circ$ at 773 K. Above 841 K, the structure of (γ -ZrAu) is tetragonal (space group $P4/mmm$, No. 123, $Z = 2$), closely related to the A2-type structure, with $a = 4.835 \text{ \AA}$, $c = 3.416 \text{ \AA}$. These structural transitions were also investigated by differential thermal analysis (DTA) and electrical resistivity measurements [9]. The

transition, occurring at 841 K and showing a large endothermic effect, is first-order. The transformation occurring in the temperature range [550–670 K] was proposed as a second-order transition because it does not yield to any DTA event and because high temperature neutron diffraction was characterized by a large angular shift of reflections with temperature, which could not be explained by anisotropic thermal expansion. Thus that is supported by the continuity of the lattice parameters during the transformation [9], whereas a change of the heat capacity (C_p) of ZrAu is expected.

4. Results

4.1. Enthalpy increments

The enthalpy increments of $Zr_{0.50}Au_{0.50}$ in the temperature range [372–1245 K] are listed in Table 1 and represented versus temperature in Fig. 2. From this figure, one can observe that the curve shows a deviation of the base line (see fitted lines) at low temperature (close to 600 K) and a gap at 841 K, corresponding to the triclinic–monoclinic and monoclinic–tetragonal transitions of the ZrAu compound, respectively. These results are in good agreement with those obtained previously by DTA. Fig. 3 illustrates the DTA curve of a $Zr_{0.50}Au_{0.50}$ sample, which shows a peak at 839 K associated to the high-temperature transition (monoclinic–tetragonal) and a slight endothermic deviation due to the triclinic–monoclinic transition appearing in a large temperature range 570–680 K. This is in agreement with [9] where the authors proposed a second-order transition type, as no thermal event had been associated to the low-temperature transition. However, from these measures, it is difficult to distinguish between an effect associated to an enthalpy change (first-order transition) or a slight deviation as expected for a change in C_p . In any case, we have chosen two polynomials to fit enthalpy increment data obtained in the temperature range 300–800 K in order to take into account the triclinic–monoclinic transition. Selective drops (a in Table 1) belonging to the temperature range of the transformation have been excluded. This leads to two different tendencies separating the triclinic and monoclinic structures. The temperature of the transition, estimated by fitting the curves of the

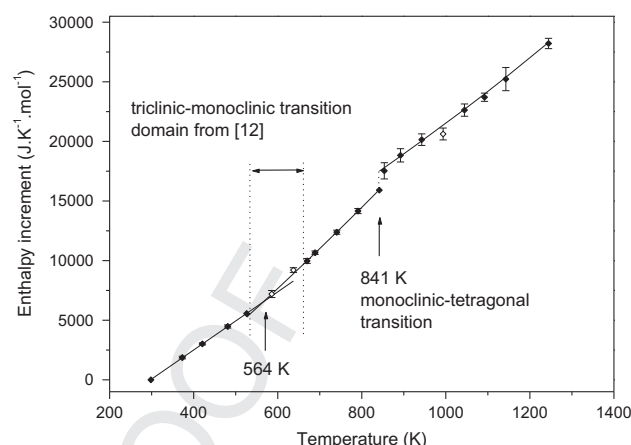


Fig. 2. Enthalpy increments $H(T_c) - H(T_0)$ of $Zr_{0.50}Au_{0.50}$ compound as a function of temperature. One can see three tendencies of enthalpy increments corresponding to each crystalline forms of ZrAu. Note that open symbols have been excluded from fitting: both first ones, which belong to the temperature range of the lower transition, the last one (at 1000 K) giving unsatisfying value.

enthalpy increments, was found to be 564 K, in agreement with the temperature of the transition quoted in [9].

The temperature dependence of experimental heat capacity values for temperatures above 300 K is often described by polynomial

$$C_p = a + b.T + c.T^{-2}$$

evaluated by calculating the first derivative of polynomial fit of enthalpy increment data.

$$H(T_c) - H(T_{298\text{ K}}) = a_0 + a_1.T + (b/2).T^2 - c.T^{-1}$$

The parameter “a” reflects the value of C_v near 300 K that is about $3R$ ($\sim 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) considering the rule of Dulong-Petit. The last terms, “b.T” and “c.T⁻²” (the latter being an extrapolation of the T³-law of Debye), are related to electronic and phonon

Table 1

Enthalpy increments $H(T_c) - H(T_0)$ in kJ mol^{-1} of triclinic, monoclinic and tetragonal $Zr_{0.50}Au_{0.50}$ obtained by drop calorimetry. The expanded uncertainty U is given for 95% of LC.

Structure	T_c (K)	T_0 (K)	$H(T_c) - H(T_0)$ (kJ.mol^{-1})		$U = 2\sigma/\sqrt{N}$ (kJ.mol^{-1})	N drop
			Experimental	Calculated ^a		
triclinic	372.90	301.64	1.869	1.89	0.110	5
	420.70	300.00	3.014	3.14	0.085	5
	481.03	301.10	4.475	4.72	0.129	5
	526.00	301.63	5.563	5.91	0.123	4
monoclinic	585.73 ^a	302.90	7.198	7.50	0.296	5
	637.29 ^a	303.86	9.206	8.90	0.200	5
	669.90	302.78	9.974		0.206	6
	688.80	303.54	10.663	10.30	0.144	5
	732.80	302.56	11.869	11.52	0.110	5
	740.50	300.78	12.384		0.172	5
tetragonal	790.90	300.80	14.158	13.14	0.215	5
	841.75 ^a	302.72	15.914	14.59	0.465	5
	853.60	301.97	17.531	16.43	0.681	4
	892.10	301.92	18.834	17.52	0.557	5
	942.70	303.98	20.149	19.01	0.483	5
	993.50 ^a	303.52	20.625	20.50	0.501	5
	1044.10	305.60	22.630	22.03	0.513	6
	1092.00	299.84	23.708	23.53	0.346	5
	1142.8	303.62	25.230	25.01	0.971	4
	1244.40	304.08	28.218		0.431	5

^a Excluded drops.

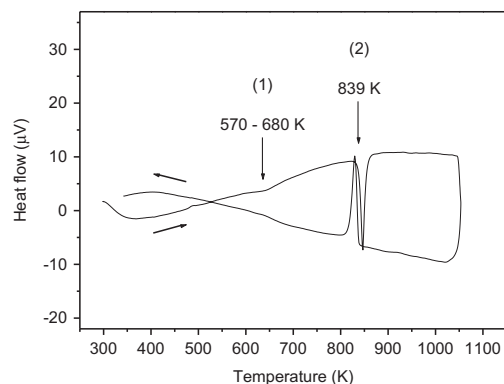


Fig. 3. DTA curve of $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ performed under purified argon in alumina crucible (with a heating rate of 5 K min^{-1}), (1): triclinic–monoclinic transition, (2) monoclinic–tetragonal transition.

contributions, for which very low values are expected as they are efficient at very low temperature ($T < 300 \text{ K}$). In some cases, an additional quadratic term is added in order to well approximate a strong rise of C_p at high temperature leading to the formulae

$$C_p = a + b.T + c.T^{-2} + d.T^2$$

from polynomial fit of enthalpy increment data.

$$H(T_c) - H(T_{298 \text{ K}}) = a_0 + a.T + (b/2).T^2 - c.T^{-1} + (d/3).T^3$$

As already reported by Flandorfer and Ipsier [18] for Ni-based alloys, we observed that least-square fits based on these polynomials resulted in an unsatisfying modelling at low temperature, as well as up to 1240 K for our measurements. The same tendency was observed: the a -parameter turned into unreasonably high values ranging from 30 to 50 J/K mol . For all calculations, removing the “ $c.T^{-2}$ ” term gave solutions justified by physical arguments (i.e. acceptable value of a -parameter close to $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Then, high-temperature enthalpy increment data were fitted to a 3-order polynomial ($\Delta H = a_0 + a.T + (b/2).T^2 + (c/3).T^3$) that results in a satisfying approximation at high temperature, whereas best fits were obtained using a 2-order polynomial for $\Delta H = f(T)$ under 800 K . Actually, enthalpy increment values at low temperature follow a linear behaviour for both triclinic and monoclinic structures (Fig. 2). It could be interesting to note that using the T^3 -parameter for the fitting of the values under 800 K decrease the reliability of the results by expanding the number of solutions. That also gives a quantitative statement on the reliability. So removing the term “ $(c/3).T^3$ ” to fit the low-temperature data gives a significant and unique solution supplied below.

The three smoothed curves of enthalpy increment data obtained by the least-squares fits are:

$$H(T_c) - H(T_0) = -7241 + 24.362 T + 2.3 \times 10^{-11} T^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ for the low-temperature triclinic } (\alpha\text{-ZrAu}) \text{ polymorph between } 298 \text{ and } 564 \text{ K,}$$

$$H(T_c) - H(T_0) = -10122 + 26.339 T + 5.5 \times 10^{-3} T^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ for the monoclinic } (\beta\text{-ZrAu}) \text{ polymorph. For the high-temperature tetragonal phase formed above } 841 \text{ K, using an additional } T^3 \text{ term, the result is}$$

$$H(T_c) - H(T_0) = -3249 + 27.472 T - 6.8 \times 10^{-3} \times T^2 + 4.1 \times 10^{-6} \times T^3 \text{ J mol}^{-1}$$

While the low transition (triclinic–monoclinic) does not yield to any heat effect, the enthalpy change of the transition (monoclinic–tetragonal) at 841 K has been estimated from smoothed

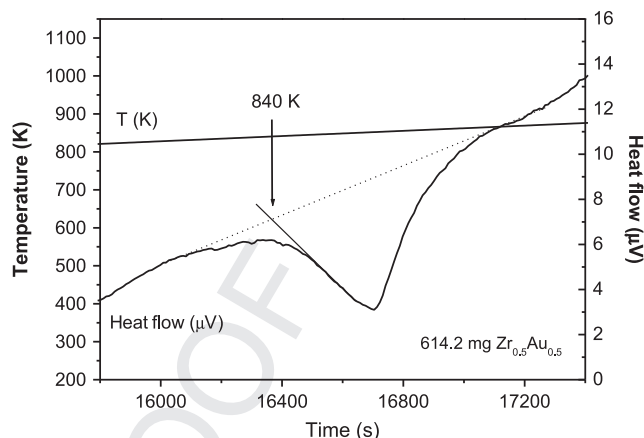


Fig. 4. Heat flow curve measured on a $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ sample using the drop sensor (with a heating rate of 2 K min^{-1}).

curves and we obtained $\Delta_{tr}H^\circ = 1.55 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is very close to that estimated by DSC (using the drop sensor) performed under purified argon on a $614.2 \text{ mg Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ sample ($\Delta_{tr}H^\circ = 1.50 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, Fig. 4). Obviously, this latter value must be refined by further measurements using a DSC sensor.

4.2. Heat capacity

Heat capacities (C_p) of the crystalline forms of the $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ compound were determined by calculating the first derivative of the enthalpy polynomial function, which generates: $C_p = 24.362 + 4.6 \times 10^{-11} T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the triclinic ($\alpha\text{-ZrAu}$), $C_p = 26.339 + 1.1 \times 10^{-2} T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the monoclinic ($\beta\text{-ZrAu}$) and $C_p = 27.472 - 1.36 \times 10^{-2} \times T + 8.2 \times 10^{-6} \times T^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the tetragonal ($\gamma\text{-ZrAu}$). The polynomial coefficients for C_p are listed in Table 2. An increase of the heat capacity around 600 K is observed corresponding to the transformation from the triclinic to the monoclinic structure as expected. For all the crystalline forms, the calculations gave an acceptable value of the a -parameter and the value of C_p at room temperature ($C_{p,298 \text{ K}} = 24.362 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), which is close to that expected from the Dulong-Petit rule ($3R = 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). The variation of C_p versus temperature is given in Fig. 5 where it is compared with those deduced from the Neumann-Kopp rule, calculated from the element data (hcp and bcc-Zr and fcc-Au) tabulated in Barin [23], and that calculated using the CALPHAD method [12]. For the temperatures up to 600 K , the experimental C_p values of the triclinic ($\alpha\text{-ZrAu}$) slightly increase up to 3–10% and 5–14% less than those of the Neumann-Kopp rule and thermodynamic assessment, respectively.

5. Discussion

5.1. The low-temperature transition

The triclinic–monoclinic transition has been proposed to be a second-order transition [9], whereas the monoclinic–tetragonal

Table 2
Polynomial coefficients for $C_p = a + b.T + c.T^2$ in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Structure	a	b	c	Temperature range of validity
triclinic	24.362	4.6×10^{-11}	—	298–564 K
monoclinic	26.339	1.1×10^{-2}	—	564–841 K
tetragonal	27.472	-1.36×10^{-2}	8.2×10^{-6}	841–1245 K

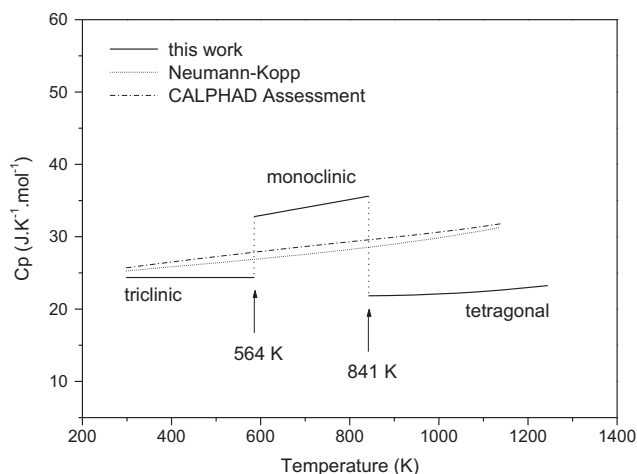


Fig. 5. Heat capacity curve of ZrAu. C_p calculated curves using the Neumann-Kopp rule and the thermodynamic assessment in [12] are plotted for comparison.

is a first-order one; the difference in behaviour can be seen as a consequence of the different atomic configuration in the two lattices. Crystal transitions might be seen as ordering-like transformations. Indeed, at room temperature, ZrAu has a triclinic structure of which angles between the basis vectors vary between 530 K and 665 K to become monoclinic. A slight tendency towards disordering is observed when the temperature is increased because the convergence values for the occupancies of the two structures are significant different. Generally the driving force of order-disorder transitions arises from the increasing configurational entropy that is observed for ZrAu due to significant change of the Zr/Au ratios for atom sites M11–M18. Thus no sudden change in the atomic position was observed by neutron diffraction as reported in [9] and the transition may be understood as a gradual transformation of the structure within increasing temperature. From the triclinic structure (with $\alpha = 87.4^\circ$, $\beta = 104.8^\circ$ and $\gamma = 92.4^\circ$) there are local rearrangements occurring throughout the crystal by a continuous variation of the angles of the basis vectors leading to the monoclinic structure (with $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.09^\circ$ and $\gamma = 90^\circ$) and consequently internal energy and enthalpy are continuous over the transition. These observations suggest that this transformation is a second-order transition with similar mechanism as reported in [19], e.g. in the case of Cu_3Au . One could imagine that the atomic arrangement may take place by a process of nucleation and growth, as reported for CoPt. Disordering ZrAu is relatively slow although the two structures are closely related. Indeed, the transformation takes place at low temperature (564 K) where the lower temperature the weaker atomic diffusion. In some cases, order-disorder transitions called displacive transitions may be caused by the lowering of the energy by deforming the structure, i.e. by decreasing the degree of long-range order, without changing the configurational entropy [20]. We can assume that ZrAu do not have such a behaviour.

Since the structural study demonstrates that the transformation is diffuse and suggests that is a second-order transition, a detailed calorimetric investigation to determine unambiguously this order is lacking. A further measurement of heat capacity of ZrAu would be worthwhile to ascertain the kind of order of the transition, i.e. by checking the lambda-like shape of the C_p curve around the temperature (564 K) of the transformation. Indeed, the determination of C_p values by means of DSC must be preferred to lower temperature measurements, whereas drop calorimetry is recommended for high temperature ones.

5.2. The high-temperature transition

Since a substantial change in order takes place discontinuously, there will be a discontinuous change in H and the transition is first-order. This concerns generally alloys of stoichiometric composition being equivalent to spinodal decomposition. The case of ZrAu is rather different because the compound presents a homogeneity domain and a two-phase region at non-stoichiometric compositions is expected for a first-order transition. This implies a change in composition and atom diffusion must be involved. However, the compositions of the monoclinic and tetragonal phases are very close because the two-phase field is very thin over the homogeneity domain of ZrAu. Thus the high temperature transition of ZrAu is believed to be more common and may be compared with invariant transition. The high-temperature tetragonal structure may be seen as a structure due to partial ordering between the Zr and Au atoms [9]. Thus since the transformation needs activation energy, both nucleus and matrix have rather the same composition so no large energy should be needed to overcome and one can assume that the enthalpy change ($\Delta_{tr}H^\circ = 1.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) of the transition can be compared with latent heat values already measured in similar cases, i.e. for equiatomic AuCu alloy ($1.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [21], $2.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is reported for transitions from $L1_0$ to fcc in [22], see also previous values quoted in [21]). Note that second-order transformations on the other hand do not involve a two-phase region at non-stoichiometric compositions.

6. Conclusion

This investigation presents the first measurements of the molar enthalpy increments and heat capacity of the $\text{Zr}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ compound. The existence of two structural transitions of this phase has been confirmed. A second-order transition from triclinic to monoclinic structure is inferred for the first one. The second from monoclinic to tetragonal structure is first-order. Both temperature transitions has been determined at 564 K and 841 K in good agreement with the temperature previously reported and the enthalpy change of the high-temperature transition was estimated from smoothed curves: $\Delta_{tr}H^\circ = 1.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This value is very close to that estimated by DSC using the drop sensor ($\Delta_{tr}H^\circ = 1.50 \pm 0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), but further calorimetric investigations aiming at refining this value of the enthalpy change and at identifying the kind of order of the transition, which has been evidenced at low temperature.

Acknowledgements

The financial support by the National Agency of Research PNANO is greatly acknowledged. The authors would like also to acknowledge J.C. Marty for his help in technical supports.

References

- [1] Endo N, et al. *J Alloys Compd.* 2009; doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.032.
- [2] Shibata M, Kawata N, Masumoto T, Kimura H. *Chem Lett*; 1985:1605.
- [3] Baiker A, Maciejewski M, Tagliaferri S, Hug R. *J Catal* 1995;151:407.
- [4] Sanz N, Lomello-Tafin M, Galez P. *J Phys IV France* 2001;11:115.
- [5] Lomello-Tafin M, Ait Chaou A, Morfin F, Caps V, Rousset JL. *Chem Commun*; 2005:388.
- [6] Lomello-Tafin M, et al. US Patent US-0298683–A1. 2009
- [7] Stolz E, Schubert K. *Z Metallkd* 1962;53:433 [In German].
- [8] Lomello-Tafin M, Galez P, Gachon JC, Feschotte P, Jorda JL. *J Alloys Comp* 1997;257:215.
- [9] Moreau JM, Isa M, Ait Chaou A, Lomello-Tafin M, Jourdan J, Galez P, et al. *J Alloys Comp* 2004;373:16.
- [10] Fitzner K, Kleppa OJ. *Metall Trans A* 1992;23A:997.
- [11] Lomello-Tafin M, Galez P, Feschotte P, Kuntz JJ, Jorda JL, Gachon JC. *J Alloys Comp* 1998;267:142.

- [12] Su X, Yin F, Li Z, Shi Y. *Z Metallkd* 2000;91:9.
- [13] Ditmars DA, Ishihara S, Chang SS, Bernstein G, West ED. *J. Res. N.B.S* 1982;87:159.
- [14] Legendre B, de Girolamo D, Le Parlouer P, Hay B. *Rev Fr Metrol* 2006;5:23.
- [15] Kleykamp H. *Thermochem Acta* 1996;287:191.
- [16] Standard Reference Materials 2221a, National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.
- [17] Certificate of measurement LGC 2612, Laboratory of the Government Chemist (LGC), UK.
- [18] Flandorfer H. *Intermetallics* 2003;11:1047.
- [19] Porter DA, Easterling KE. *Phase transformation in metals and alloys*. Van Nostrand Reinhold; 1981. UK 5.
- [20] Hillert M. *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations*. UK: Cambridge University Press; 1998.
- [21] Feutelais Y, Legendre B, Guymont M. *Acta Mater* 1999;47:2539.
- [22] Battezzati L, Belotti M, Brunella V. *Scripta Mater* 2001;44:2759.
- [23] Barin I. In: *Thermochemical data of pure substances*. 3rd ed. Weinheim, Germany: VCH; 1995. Part 1 and 2.

CONCLUSION

Les exemples qui ont été présentés dans ce chapitre illustrent parfaitement le besoin de développer une méthodologie propre à chaque système pour l'étude expérimentale des diagrammes de phases. Les solutions qui ont été choisies restent pourtant simples et ont été facilement mises en œuvre. Bien heureusement, nous n'avons pas cumulé les difficultés, n'étant pas confrontés à des problèmes plus sournois : comme les questions de métastabilité de composés intermétalliques, qui apparaissent, ou pas, suivant les conditions de préparation (vitesse de refroidissement), comme les retards à la cristallisation qui rendent hasardeuse l'interprétation des courbes d'ATD au refroidissement, ou comme les phénomènes de ségrégation de phases, qui conduisent à des courbes de liquidus erronées¹⁹. Nous retiendrons cependant que c'est, d'une part, la confrontation des résultats de plusieurs techniques d'analyse qui a permis l'établissement des systèmes que nous avons étudiés, et d'autre part, qu'il faut raison garder dans la comparaison avec les systèmes homologues, pour ne pas suivre une voie erronée. L'étude du système Ce-Pt en est un exemple, nos résultats s'écartent clairement de la version antérieure et tout particulièrement du système homologue Nd-Pt. Rappelons que le diagramme Nd-Pt, sur lequel Massalski s'est appuyé pour proposer une première version de Ce-Pt, est en partie hypothétique. Il a en effet été proposé par le même auteur à partir d'une première version de Kolesnichenko et coll.²⁰, à laquelle quelques modifications ont été apportées : remplacement de Nd_5Pt_2 par Nd_7Pt_3 , ajout de Nd_3Pt_2 ²¹, ajout d'une solution solide allant de NdPt_2 à NdPt_3 et suppression corrélative de NdPt_3 ²², et enfin, ajout d'une transformation allotropique à 650°C pour le composé équiatomique.

En évitant les écueils, liés principalement à la réactivité des alliages vis à vis de l'oxygène, ces avancées par rapport aux études antérieures ont offert différentes perspectives d'application. Tout d'abord, les connaissances nouvelles ouvrent la voie vers la modélisation des diagrammes. Notre travail en amont a fourni en effet aux chercheurs « des calculs » des données thermodynamiques fiables. S'agissant du système Zr-Au, il est heureux de constater que la version calculée du diagramme de phase du système, réalisée par Xuping et coll.²³ à l'aide de nos données expérimentales (équilibres entre phases et mesures calorimétriques), est en parfait accord avec la version que nous avons publiée. Pour les systèmes Hf-Au, Ce-Au, Ce-Pt et Zr-Ce-Pt, l'appui de la modélisation doit permettre de combler les lacunes qui subsistent dans les diagrammes : en particulier, l'utilisation des calculs peut permettre d'affiner la détermination des courbes de liquidus à haute température. Dans le cas du composé CePt_x , ils permettraient de confirmer les équilibres entre phases et les températures de transition de phases détectées au-delà de 1700°C. Notre travail constitue également un apport essentiel, de par la diversité des équilibres rencontrés dans les diagrammes. Par exemple, l'identification de phases stœchiométriques, ou de composés possédant un domaine d'homogénéité, représente une donnée fort utile aux chercheurs qui travaillent à l'optimisation des différents modèles de structure.

Outre la production de données thermodynamiques et structurales nouvelles, l'ensemble de ces travaux contribue à démontrer que la connaissance des diagrammes de phases est source

¹⁹ : A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Gauthier-Villars 1972

²⁰ : V.E. Kolesnichenko et coll., *Diag. Sost. Met. Sistem*, Nanka Publishers (1971) 174

²¹ : Le Roy J, Moreau JM, Paccard D, Parthé E. *Acta Cryst*, B34 (1978) 3315e8

²² : I.R. Harris, *Journal of the Less-Common Metals*, 14 (1968) 459

²³ : Su Xuping, Yin Fucheng, Li Zhi, Shi Ying, *Zeitschrift-fur-Metallkunde*, 91(9) (2000) 744

d'innovation, toujours d'actualité pour la mise au point et l'optimisation des procédés. Dans la perspective de préparation de systèmes ternaires, quaternaires, et éventuellement d'ordre supérieur, l'établissement des diagrammes de phases des systèmes Zr-Au, Ce-Au et Ce-Pt offre un plus large panel de formulations et ouvre le champ des applications. La maîtrise des propriétés des précurseurs métalliques ternaires Zr-Ce-Pt et quaternaires Zr-Ce-Au-Pt est maintenant réalisable avec l'appui de la modélisation thermodynamique. Cependant, rappelons que si les conditions thermodynamiques de préparation des alliages binaires ou d'ordre supérieur sont connues, il faudra préciser les conditions techniques de fabrication industrielle d'alliages aussi réducteurs, et maîtriser l'étape de nano-structuration. Si une composition particulière est propice à l'obtention de nano-composite, il faut ajouter à la connaissance des équilibres celle des cinétiques d'oxydation pour élaborer un procédé industriel de fabrication.

2. ELABORATION DE NANO-COMPOSITES A BASE DE METAUX NOBLES POUR LA CATALYSE ET L'INSTRUMENTATION

INTRODUCTION

L'accès à des structures nanométriques nouvelles, de types nano-composites métal/oxyde, fortement chargé ou de mousses métalliques, présente un fort intérêt de par leurs applications potentielles en catalyse. La détection et la séparation de gaz, la libération lente de médicaments dans l'industrie pharmaceutique en sont des exemples.

Cependant, nous allons voir, dans la première partie de ce chapitre, que les différentes méthodes de synthèse, connues à ce jour, présentent de nombreux inconvénients.

Dans la deuxième partie, je présente l'intérêt technologique de la transformation des alliages métalliques Zr-Au, et comment mon travail, réalisé en amont sur les alliages métalliques, apporte une contribution à la recherche de nouvelles techniques de préparation des nano-composites.

Au travers de quelques exemples, les propriétés morphologiques et catalytiques des systèmes Au/ZrO₂ et Au/ZrO₂/CeO₂ qui nous intéressent, pour la fabrication de capteurs de CO, sont présentées dans la partie suivante.

Très récemment, le développement de systèmes métalliques méso ou nanoporeux autosupportés a pris de l'ampleur et un effort considérable a été fait pour la synthèse de ce type de matériaux²³. Les méthodes existantes ne parviennent pas, pour l'instant, à produire des systèmes métalliques purs, et sont loin de pouvoir nano-structurer tous les types de métaux. Nos premières synthèses de nano-mousses d'or ont été réalisées avec succès. Ces premiers résultats, qui sont présentés à la fin de ce chapitre, ont donné lieu à une thèse de doctorat (Thierry Déronzier, allocation MNRT), qui a débuté en septembre 2009, et dont Jean-Luc Rousset m'a confié la co-direction.

2.1. LA PREPARATION DE CATALYSEURS A BASE D'OR SUPPORTE SUR UN OXYDE

Les catalyseurs à base d'or ont été largement étudiés depuis que Haruta et coll. ont découvert que l'or possède une forte activité catalytique pour l'oxydation du CO, à une température aussi basse que 200 K, lorsqu'il est déposé sous forme de nanoparticules sur un oxyde métallique²⁴. Depuis, l'intérêt et le nombre grandissant des études concernant l'élaboration et l'activité des catalyseurs du type Au/oxyde n'ont fait que croître, en raison de leur fort potentiel d'utilisation. Les méthodes chimiques, sol-gel et co-précipitation, sont les plus

²³ : "Nanoporous Metal Foams", B. C. Tappan, S. A. Steiner III and E. P. Luther, *Angew. Chem. Int.* 49 (2010) 4544 – 4565, DOI: 10.1002/anie.200902994 ; "Nanoporous Au: An Unsupported Pure Gold Catalyst?", A. Wittstock et al., *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 14 (2009) 5593-5600 ; "Dealloying Shows the Way to New Catalysts", G. J. Hutchings, *ChemSusChem*, 3 (2010) 429 – 430

²⁴ : « Advances in the catalysis of Au nanoparticles », M. Haruta and M. Daté, *Applied Catalysis A : General* 222 (2001) 427-437

couramment employées pour fabriquer ce type de structures, mais elles nécessitent des températures de traitement élevées, qui induisent une coalescence des nanoparticules métalliques. Ces méthodes conduisent inévitablement à des nano-composites limités à une faible concentration en nanoparticules. Dans le cas spécifique de l'or, notons que ces dernières utilisent le seul précurseur d'or actuel, l'acide chloraurique (HAuCl_4) qui présente quelques inconvénients. Déjà très coûteux, son emploi ajoute au procédé de fabrication plusieurs étapes de lavage, de séchage et d'activation du catalyseur. Son utilisation impose également le traitement des effluents, ce qui conduit à des coûts de production très élevés. En marge des méthodes « chimiques » conventionnelles, une autre technique consiste à utiliser des alliages métalliques amorphes comme précurseurs dans la fabrication de catalyseurs. Le catalyseur Au-Ag/ ZrO_2 est utilisé dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. Il est activé in situ, à partir du précurseur métallique amorphe $\text{Au}_5\text{AgZr}_{14}$, et révèle une activité supérieure à celle du catalyseur Pd/ ZrO_2 , préparé de manière similaire²⁵. La phase Zr_3Au amorphe, pour la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, a été employée par Shibata et coll.²⁶. Les auteurs précisent que Zr_3Au amorphe présente une meilleure activité pour ce type de réaction que les alliages amorphes Zr_3M , avec $\text{M} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Os}, \text{Ir}$ et Pt . La méthode permet d'augmenter sensiblement la quantité d'or (25 % atomique pour Zr_3Au et $\text{Au}_5\text{AgZr}_{14}$), mais le procédé de fabrication comprend une étape d'activation à haute température, qui conduit à la coalescence des particules. En 2004, Van Der Lingen et coll. ont déposé un brevet mondial²⁷ protégeant la préparation d'un catalyseur à base d'or, qui comprend plusieurs étapes. La première consiste à fabriquer un alliage précurseur de l'or contenant un ou plusieurs métaux moins nobles que Au, comme l'aluminium ou un alliage d'aluminium. La méthode consiste ensuite à éliminer seulement le métal le plus réducteur par des techniques chimiques ou électrochimiques, pour conduire à de l'or finement divisé. Finalement, on constate que l'ensemble des différents procédés, décrits ci-dessus, cumulent plusieurs inconvénients, un coût élevé (étapes multiples, précurseurs chimiques onéreux), une charge métallique relativement faible (de l'ordre de 10 %), le rejet d'effluents (procédé peu écologique). On peut souligner qu'au printemps 2004, le Dr. V. Arunajatesan (Applied Research & Development, Degussa Corporation, USA) dénonçait déjà les coûts élevés et le manque de reproductibilité associés à la préparation des catalyseurs par la méthode chimique la plus répandue (déposition-précipitation)²⁸. Dans cet article, le Dr. V. Arunajatesan rappelle en effet la nécessité, pour l'industrie entre autres, de consacrer des efforts importants à la recherche de nouvelles techniques de préparation (sans précurseur halogéné et coûteux) adaptables à la production industrielle.

Comme je l'ai mentionné en avant-propos, nous avons déposé un premier brevet en 1998, en collaboration avec le L2MP, décrivant une nouvelle méthode de préparation de nano-composites à base d'or et de métaux de transition. En 2007, la méthode a été adaptée pour la synthèse de nouvelles formulations, à base d'oxyde de terres rares²⁹. Du point de vue des applications, les résultats qui ont été obtenus, en collaboration avec IRCELYON, ont permis de confirmer l'efficacité de notre méthode de préparation. Les perspectives de valorisation de nos travaux sont en effet importantes. Outre le fait que notre procédé permet de répondre au

²⁵ : T. Tabakova et al., *App. Catal. B : Environmental* 49 (2004) 73 ; A. Baiker et al. *J. Catal.*, 151 (1995) 407

²⁶ : Shibata M., Kawata N., Masumoto T., Kimura H., *Chem. Lett.* 11 (1985) 1605

²⁷ : Van Der Lingen et coll., WO 03/059507

²⁸ : *CatGold News*, issue n°6, Spring 2004

²⁹ : Lomello-Tafin et coll., WO/2007/080275

durcissement des normes environnementales de production industrielle (sans solvants ni étape de traitement d'effluents), il offre un large panel de formulations et ouvre ainsi le champ des applications.

2.2. L'APPORT DE LA CONNAISSANCE DES DIAGRAMMES DE PHASES POUR LA SYNTHÈSE DE NANO-COMPOSITES

Les composites, issus de l'oxydation de précurseurs métalliques, sont constitués d'un mélange intime de nanoparticules de métal noble et d'oxyde. Ils présentent un fort intérêt dans le domaine de la catalyse car l'association métal/oxyde constitue un site catalytique préférentiel. Le choix des constituants de l'alliage précurseur se détermine par le type de support, par le ou les métaux nobles, qui fonctionnaliseront le catalyseur : l'or pour les réactions d'oxydation, le palladium et/ou le platine pour les réactions d'hydrogénation. Le système Zr-Au, dont l'étude se trouve à l'origine du procédé de fabrication des nano-composites, constitue un système particulièrement intéressant pour l'étude de la formation et de la croissance des agrégats d'or. C'est en effet sur ce système que j'ai focalisé mon attention, et initié, en 1998, une collaboration avec le L2MP, pour comprendre le mécanisme de nano-structuration oxydante de la phase ZrAu à l'air à température ambiante. L'objectif était d'élargir notre méthode à d'autres systèmes binaires ou d'ordre supérieur. Dans le même temps, je recherchais, en étroite collaboration avec IRCÉLYON, des systèmes métalliques homologues qui présentent un intérêt pour la catalyse, en particulier autour des réactions d'oxydation, conversion du CO, en présence ou non d'hydrogène. J'ai ainsi porté un projet commun aux trois laboratoires (LAIMAN-L2MP-IRCÉLYON), qui a démarré en 2002, dans le cadre d'un programme Région (programme Avenir 2002-2005, projet NACRE), pour l'étude du composé ZrAu et des systèmes Ce-Au et Zr-Ce-Au.

2.2.1. Intérêt technologique apporté par la transformation des alliages métalliques Zr-Au

1) Une nouvelle méthode d'élaboration de composites nanométriques Au/ZrO₂

De nombreux travaux révèlent la forte activité catalytique des nanoparticules de métaux nobles (Au, Pd, Pt) supportées par un oxyde de métal de transition et/ou de terres rares, notamment pour la réaction d'oxydation de CO en CO₂. Si la spécificité du métal est primordiale, plusieurs études s'accordent sur le fait qu'une même particule de métal noble ne présente pas la même activité suivant le type de support. En particulier, l'association de l'or et de la zircone présente une forte activité pour certaines réactions d'oxydation. Par exemple, le composite Au/ZrO₂ présente un intérêt particulier, de par son activité catalytique supérieure à celle de Pd/ZrO₂, pour la conversion de CO, comme l'a reporté Baiker²⁴. On voit ici l'intérêt que représente le remplacement (ou la substitution) du palladium par l'or, compte tenu de leur différence de prix, permettant ainsi d'abaisser les coûts de production.

Au-delà de l'intérêt porté au composé ZrAu, nous avons montré que l'oxydation contrôlée d'un alliage constitué d'or et d'un métal réducteur (Zr, Hf, lanthanides, actinides) conduit à un mélange de nanoparticules d'or et d'oxyde (ZrO₂, HfO₂, CeO₂, ...), lorsque l'opération est réalisée à basse température (T<100°C). Le nano-composite Au/ZrO₂ se présente sous la forme d'une

poudre constituée de grains poreux de granulométrie contrôlée (entre 10 et 100 microns, fig. 16) eux-mêmes constitués d'agglomérats nanométriques de Au et de ZrO_2 (fig. 17). Si la poudre obtenue se compose d'agglomérats de taille très dispersée, ces agglomérats présentent une forte porosité, la taille des domaines de cohérence de l'or et de l'oxyde qui les composent est comprise entre 5 et 10 nm. Suivant la composition du précurseur métallique, l'or présente différentes morphologies : fils de diamètre inférieur à 10 nm, agglomérat de nano-particules de taille inférieure à 10 nm, comme l'illustre la figure 18. Cette subdivision des agglomérats confère au matériau d'intéressantes propriétés : surface spécifique de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, offrant des sites catalytiques préférentiels. Une particularité du produit réside dans la forte concentration en particules métalliques (60 % massique environ), qui peut être obtenue par notre procédé, comparée à celle des catalyseurs usuels préparés par voies chimiques (sol-gel, co-précipitation). L'innovation la plus remarquable réside dans la simplicité du procédé de fabrication. En effet, il ne comprend que deux étapes et n'utilise pas de solvant, donc ne comporte aucune étape post-synthèse de traitement d'effluents. Le composite obtenu est sec. Aucun traitement d'activation n'est nécessaire pour son utilisation dans le domaine de la catalyse. La première étape du procédé consiste à synthétiser un alliage métallique dont la formation exothermique peut être auto-entretenue, ce qui permet de limiter la consommation d'énergie. Le précurseur métallique peut être synthétisé par fusion au four à arc ou par métallurgie des poudres. La deuxième étape consiste à oxyder l'alliage métallique, à basse température, pour limiter la coalescence des nanoparticules. La technique permet de préparer des catalyseurs fortement chargés en métaux nobles, tout en offrant un large choix de formulations. Les spécificités de ces matériaux ouvrent ainsi de nombreuses perspectives d'applications industrielles qui concernent principalement :

- la synthèse et la purification de gaz,
- la détection de gaz toxiques et/ou explosifs,
- l'énergie (pile à combustible),
- la synthèse organique,
- la métallurgie des poudres, la synthèse de céramiques.

Concernant l'application capteur de CO, de fortes possibilités d'innovation existent, et les perspectives de valorisation de nos travaux (voir projet CAPCO, page 67) sont importantes pour plusieurs raisons :

- le durcissement des normes nécessite à court terme le remplacement de l'oxyde d'étain (SnO_2 , matériaux le plus utilisé pour la détection de gaz),
- l'utilisation de notre poudre permettrait de détecter le CO à température ambiante, contrairement au capteur SnO_2 qui ne fonctionne qu'à haute température ($>400^\circ\text{C}$) et nécessite donc un système de chauffage,
- notre méthode de synthèse offre un large choix de formulation.

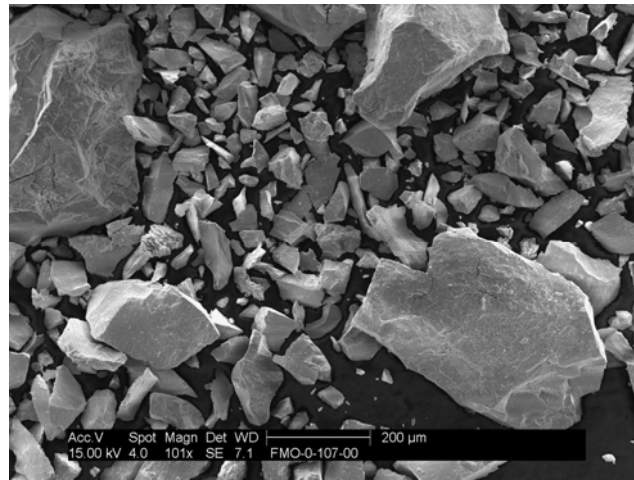


Figure 16 : Agglomérats de nano-particules $\text{Au}+\text{ZrO}_2$ issus de l'oxydation du précurseur ZrAu , réalisée à l'air ambiant à 25°C .

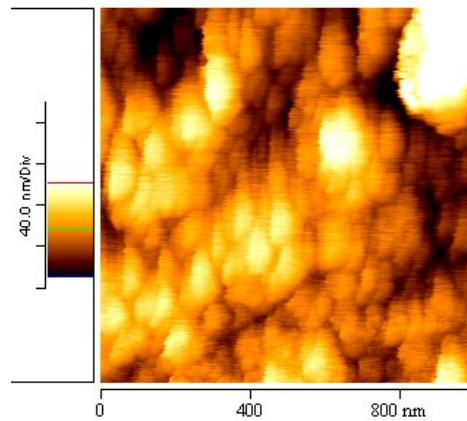


Figure 17 : Image AFM en mode contact réalisée à la surface d'un agglomérat $\text{Au}+\text{ZrO}_2$ de grande taille ($100\ \mu\text{m}$), comme ceux présentés dans la figure 16.

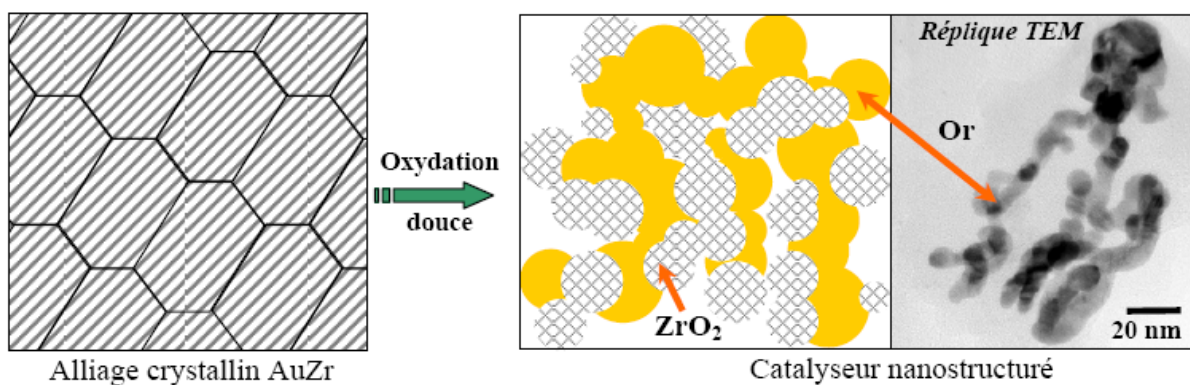


Figure 18 : Obtention d'un catalyseur nano-structuré à partir d'un alliage cristallin ZrAu .

2) Mécanisme de nano-structuration oxydante du composé Zr-Au

L'étude du mécanisme de nano-structuration oxydante du composé ZrAu a été réalisée par DRX, spectroscopie IR et DRIFTS, et par microscopie électronique Haute Résolution. Menée en collaboration avec le L2MP, cette étude nous a permis de proposer un nouveau mécanisme d'oxydation du composé ZrAu, qui se détache de celui observé pour le zirconium et ces alliages.

En suivant l'évolution des raies de diffraction des rayons-X de la phase ZrAu et des produits de la réaction d'oxydation à 25°C, on constate que les réflexions correspondant à l'alliage métallique initial ont totalement disparu, après 40h d'exposition à l'air, sous une humidité relative HR de 65 ± 5 %. Au cours de cette transformation, les intensités relatives de la phase ZrAu disparaissent, tandis que celles de ZrO_2 et de Au émergent du fond continu. L'évolution des profils de raies a montré que la croissance cristalline des particules d'or n'est pas linéaire avec le temps : la croissance initiale est rapide (3,5 nm en 24h), pour atteindre 7 nm après deux ans. La taille des domaines de cohérence de la zircone monoclinique reste comprise entre 4 et 8 nm. Contrairement aux alliages à base de zirconium, connus pour leur résistance à la corrosion, le composé ZrAu ne présente pas de phénomène de passivation, il subit une oxydation à cœur, par l'air ambiant, en quelques heures à 25°C. Pourtant, ce comportement peut surprendre, si l'on s'en tient à la valeur du coefficient de Pilling-Bedworth³⁰ de ZrAu (1,35 environ), proche de celles des coefficients du zirconium (1,28) et de l'aluminium (1,38). En effet, il est généralement admis qu'une valeur du coefficient comprise entre 1 et 2 se traduit par la formation d'une couche d'oxyde passivante. Si la valeur du coefficient de Pilling-Bedworth est inférieure à 1 ou supérieure à 2, la couche d'oxyde formée est cassée, dans le premier cas, ou s'écaille, dans le second. Dans le cas du zirconium pur, la formation de la couche d'oxyde (ZrO_2) suit initialement une cinétique parabolique, contrôlée par la diffusion, qui tend rapidement vers un régime asymptotique. On observe premièrement la saturation de la solution solide Zr-O puis la formation de ZrO_2 monoclinique passivante. Pour ZrAu, l'évolution de l'épaisseur (e) de la couche formée suit une loi linéaire en fonction du temps ($e=k.t$), ce régime se poursuit jusqu'à la transformation totale du lingot. Le composé ZrAu présente là une particularité. La constante de vitesse est très sensible au taux d'humidité ainsi qu'à la température ($k \sim 4 \text{ mm.jour}^{-1}$ sous 65% HR à 25°C). Dans le cas de ZrAu, la formation de ZrO_2 est associée à la ségrégation d'or, formant des clusters de petite taille dans les premiers stades de l'oxydation. Notons qu'aucune solution solide Au-ZrO₂ n'a jamais été observée. Cette hypothèse est, par ailleurs, difficilement concevable, compte tenu de la différence des propriétés physico-chimiques des éléments Au et Zr (électronégativité, potentiel d'oxydo-réduction³¹). La présence des clusters d'or a plusieurs conséquences, qui permettent de comprendre la cinétique d'oxydation particulière de ZrAu. D'une part, la couche de surface (Au + ZrO_2) est poreuse (fig. 17, page précédente), ce qui rend la couche perméable aux gaz. La couche formée est conductrice, elle peut en effet être assimilée à un nano-composite isolant/métal dont la fraction volumique de métal est bien supérieure à la fraction critique de percolation. D'autre part, les clusters d'or, du fait de leur petite taille, semblent catalyser la réaction d'oxydation, en abaissant le niveau d'énergie de l'étape limitante. Plusieurs auteurs ont en effet démontré que les très petits agrégats d'or étaient capables de catalyser certaines réactions d'oxydation, à des températures inférieures à la température

³⁰ : le coefficient de Pilling-Bedworth est le rapport du volume molaire de l'oxyde par celui du métal.

³¹ : $\chi(\text{Au}) = 2,4$; $\chi(\text{Zr}) = 1,33$; $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}) = -1,45 \text{ V}$

ambiante³². L'analyse de la surface par spectroscopie infrarouge, menée au L2MP par Jean-Christophe Valmalette et Michaël Isa, a permis de mettre en évidence la présence de groupements -OH, provenant de la formation d'hydroxydes de zirconium, lesquels se transforment rapidement en zircone cristallisée. Ces observations permettent de comprendre pourquoi la cinétique de transformation présente une grande sensibilité au taux d'humidité. Au travers de la couche formée, poreuse et conductrice, toutes les espèces réactives peuvent atteindre l'interface réactionnelle : les électrons empruntent les chemins de percolation, les ions (oxydes et/ou hydroxydes) diffusent à la surface des particules. Ce processus, décrit plus en détail dans l'article inséré ci-après, peut expliquer le régime linéaire et relativement rapide qui est observé. On pourrait le comparer à une cellule électrochimique, dont la force électromotrice est induite par la large différence entre les valeurs des potentiels électrochimiques de l'oxygène et du zirconium :

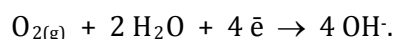
- réaction à l'anode :



- électrolyte :

ZrO_{2-x} avec un groupement hydroxyde adsorbé

- réaction à l'anode :



Ce processus pourrait également expliquer pourquoi les autres composés intermétalliques du système Zr-Au, plus riches en Zr, sont plus stables, vis à vis de l'air ambiant : la teneur en or serait insuffisante pour permettre la percolation du courant électronique à l'intérieur de la couche oxydée.

Ci-après est inséré l'article suivant :

"Ultra-Fast nanostructuring oxidation of crystallized intermetallic ZrAu at 25°C", J.C. Valmalette, M. Isa, M. Passard et M. Lomello-Tafin, Chemistry of Materials 14 (2002)

³² : M. Haruta, Catalysis Today, 36 (1997) 153-166

Ultrafast Nanostructuring Oxidation of Crystallized Intermetallic ZrAu at 25 °C

J.-Ch. Valmalette,^{*,†} M. Isa,[†] M. Passard,[‡] and M. Lomello-Tafin[‡]

Laboratoire Matériaux Microélectronique de Provence (L2MP), CNRS, UMR 6137, Université de Toulon-Var, B.P. 132, F-83957 La Garde Cedex, France, and Laboratoire d'Instrumentation et des Matériaux d'Annecy (LAIMAN), Université de Savoie, B.P. 240, F-74942 Annecy-Le-Vieux, France

Received July 19, 2001. Revised Manuscript Received November 30, 2001

In this study we first report the elaboration of gold and zirconia clusters (ranging from 3.5 to 7 nm in size) obtained by air oxidation of crystallized ZrAu at 25 °C within a few hours. This transformation was observed using X-ray diffraction, infrared spectroscopy (transmission and DRIFTS), and electron microscopy (SEM and HREM) techniques. This solid-state nanostructuring is interpreted as a consequence of combined mechanisms: adsorption and diffusion of oxygen, segregation of gold atoms from ZrAu alloy onto Au clusters, and acceleration of the process by internal residual stress and percolation of the electronic current via gold-cluster chains. The gaseous species adsorption by very small gold clusters supported by zirconia formed at the initial step of this oxidation could induce “catalytically assisted nanostructuring oxidation”. Large amounts of gold and zirconia nanoparticles are obtained at the end of this process.

Introduction

Noble metal clusters dispersed in very fine metal oxide powders are being intensively studied since it has been shown that highly divided solids enhance many physical and chemical properties. These nanostructured materials show promising catalytic and nonlinear optical properties. Both physical and chemical methods are commonly used to obtain various sizes, shapes, orientations, and concentrations of noble metal clusters.^{1–3} Currently, the elaboration of very small particles with a large volume fraction of noble metal through large-scale and low-cost processes remains an unresolved problem. In chemical methods involving thermal decomposition of precursors, the high temperature required for total transformation induces cluster growth at a high volume fraction of noble metal. While extensively used, coprecipitation of noble metal with a variety of metal oxides is also restricted to low concentrations of noble metals to avoid coalescence. At higher concentration levels, stabilization of clusters can be achieved by adsorption of large molecules, which modifies the surface properties. Chemical processes generally involve a liquid medium and/or thermal treatment, which, in turn, create cluster motion, coalescence, and growth. The oxidation of glassy ZrAu and ZrPd alloys^{4–6} at a

temperature above 300 °C has been shown to be an interesting method for obtaining high surface catalyst.

In this paper, we demonstrate that thermal treatment is not necessary to oxidize ZrAu alloys if they are crystallized. Indeed, we previously established a new version of the Zr–Au phase diagram showing the presence of eight crystallized intermetallic compounds and several solid-state transformations (allotropic, martensitic) occurring in the equiatomic region.⁷ We indicated that the oxidation behavior of these crystallized Zr/Au alloys is related to the composition and microstructure, which depend on the synthesis conditions.⁸ In contrast with the oxidation of amorphous Zr/Au alloys presented by Shibata et al., the oxidation of crystallized alloys in the equiatomic region starts at room temperature to form gold and zirconia nanoparticles.⁹ The aim of this work was to investigate low-temperature synthesis of noble metal clusters mixed with solid-state metal oxide clusters. The high instability of crystallized ZrAu alloys is of great interest both for the synthesis of nanostructured materials¹⁰ and for understanding an unusual oxidation mechanism.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: valmalette@univ-tln.fr.

† Université de Toulon-Var.

‡ Université de Savoie.

(1) Goia, D. V.; Matijevic, E. *Colloids Surf. A* **1999**, *146*, 139–142.
(2) Zhou, Y. C. Y.; Zhu, Y. R.; Chen, Z. Y. *Commun. Chem. Mater.* **1999**, *11* (9), 2310, 3.

(3) Goia, D. V.; Matijevic, E. *New J. Chem.* **1998**, *22* (11), 1203.

(4) Shibata, M.; Kawata, N.; Masumoto, T.; Kimura, H. *Chem. Lett.* **1985**, 1605–1608.

(5) Baiker, A.; Maciejewski, M.; Tagliaferri, S. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3, 286–292.

(6) Baiker, A.; Maciejewski, M.; Tagliaferri, S.; Hug, P. *J. Catal.* **1995**, *151*, 407–419.

(7) Lomello-Tafin, M.; Galez, P.; Gachon, J. C.; Feshotte, P.; Jorda, J. L. *J. Alloys Compd.* **1997**, *257*, 215–223.

(8) Valmalette, J.-C.; Lomello-Tafin, M.; Galez, P.; Jorda, J.-L. Communication, 4th International Conference on Nanostructural Materials, NANO'98, Stockholm, Sweden, 1998.

(9) Valmalette, J.-C.; Isa, M.; Stadelmann, P.; Lomello-Tafin, M.; Passard, M.; Jorda, J.-L. Oral Communication, 5th International Conference on Nanostructural Materials, NANO'2000, Sendai, Japan, 2000.

(10) Lomello-Tafin, M.; Valmalette, J. C.; Jorda, J. L.; Galez, Ph. Patent FR-98 08343, 1998.

Experimental Section

Initial crystallized $\text{Zr}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ ingots were prepared by arc-melting under an Ar atmosphere from Zr and Au wires of 99.7% and 99.99% Au purity, respectively. The initial Zr:Au atomic ratio measured by X-ray emission analysis (EDAX) was found to be uniform and equal to 1.02 ± 0.07 . These observations are consistent with the congruent formation of the equiatomic compound. Samples obtained are about 1 cm^3 and show metallic luster on the surface. Subsequently, ZrAu alloy ingots were cut into 1 mm thick slices using a diamond saw, mechanically polished, and placed in sealed quartz tubes under vacuum to prevent oxidation. Microstructural investigations were made after chemical etching of the surface in aqua regia for 20 s. Nanostructuration experiments on the samples were performed in air at a regulated temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ with different relative humidities ($65 \pm 5\%$ and 100% RH).

X-ray diffraction patterns were collected on a Siemens-Bruker D5000 diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation (35 mA, 45 kV) with a back monochromator over a 2θ range of $5\text{--}120^\circ$ and a position-sensitive detector using a step of 0.01° and a step time ranging from 1 to 24 s according to the diffracted intensity. The mean crystallite sizes were estimated from reflections fitted by mixed Gaussian and Lorentzian functions. Investigations of the surfaces of the samples were performed using a Philips XL 30 scanning electron microscope operating with an accelerating voltage of 25 kV. As for the metallic samples, surface metallization of corroded slices was not necessary. EDAX was used to determine the elemental composition using standards and the classical ZAF corrections. High-resolution electron microscopic (HREM) investigations were carried out using a Philips EM 430 ST operating with an accelerating voltage of 300 kV with a LaB_6 source. Powders resulting from the oxidation reaction at the surfaces of the slices were dispersed by ultrasonic treatment in purified water. The complete nanostructuring oxidation of the ZrAu samples is achieved very rapidly in air and leads to the formation of ZrO_2 and gold. The powder obtained at the end of the process contains only Zr^{4+} and Au^0 , and no further oxidation is expected during its dispersion in water. Suspensions were then dropped onto the carbon-coated copper grids and used for the investigations. The specific surface area measurements were made by nitrogen adsorption evaluated using a Brunauer–Emmett–Teller (BET) model with a Micromeritics Gemini 2375 instrument. Prior to the measurement, about 80 mg of powder resulting from the surface oxidation was dried under flowing nitrogen at 40°C for 14 h and at 110°C for 1 h to investigate the influence of temperature and time on the physisorption and possible cluster growth. S_{BET} values were calculated in a relative pressure range of $0.05 < p/p_0 < 0.3$ assuming a cross-section area of 0.162 nm^2 for the N_2 molecule. The FT-IR spectroscopy measurements were carried out with a Mattson-Nicolet RS spectrometer in transmission and diffuse reflectance modes (DRIFTS) in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ spectral range. Observations in the transmission mode were made by the classical KBr pellet technique, whereas DRIFTS measurements were performed on the surface of the sample submitted to oxidation.

Results

Micrographic observations of freshly prepared and chemically etched ZrAu samples show a characteristic martensitic microstructure with large and elongated grains, orientated in the same direction as illustrated in Figure 1a. The internal microstructure of these large grains shows very small and parallel domains (Figure 1b), which are also evidenced by their optical contrast (Figure 1c).

The visual aspect of the surfaces of the samples rapidly transforms within a few hours in air at room temperature, from metallic luster to dull black purple. After a few days, black pulverulent powder is projected

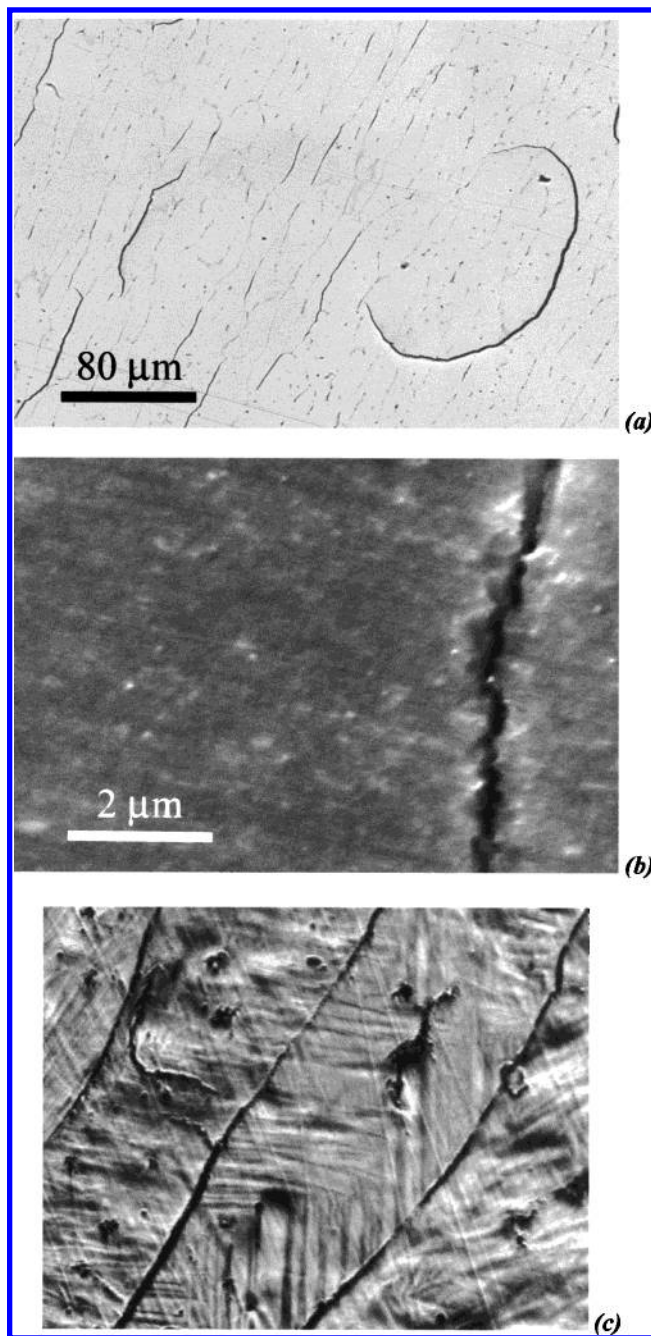


Figure 1. BSE micrograph of arc-melted ZrAu after etching in aqua regia (a), SE micrograph at higher magnification (b), and optical micrograph of $75 \times 50 \mu\text{m}$ size (c).

around the sample. X-ray diffractograms of samples exposed in air at room temperature with $65 \pm 5\%$ RH show strong modifications after only a few hours (Figure 2). The relative intensity of all the diffraction peaks rapidly decreases, whereas new broad peaks appear. We should note here that the crystallographic structure of ZrAu is still unknown. However, the indexation of diffraction peaks with different structures of homologous intermetallics (ZrPd, ZrAg, and TiAu) suggests the presence of at least two crystallographic forms of ZrAu in the as-cast samples. The d spacing list and the related intensities, presented in Table 1, appear to be very similar for all samples analyzed, whereas the relative intensities tend to vary significantly. The rates of intensity decrease with oxidation (Figure 3) are not the same for all reflections: The first category (A), corresponding

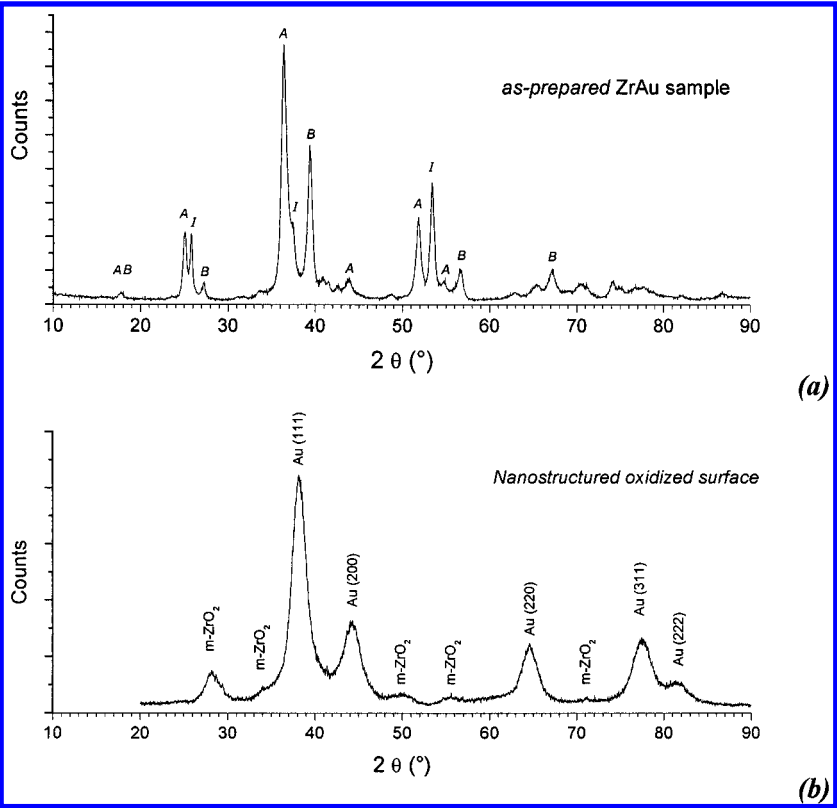


Figure 2. XRD pattern of freshly prepared ZrAu ingots (a) and after oxidation in air at 25 °C for 72 h (b).

Table 1. Experimental *d* Spacing and Intensities of As-Prepared ZrAu Samples

refln no.	<i>d</i> spacing (Å)	<i>I</i> _{exp}	refln no.	<i>d</i> spacing (Å)	<i>I</i> _{exp}
1	5.62	1	19	1.715	46
2	5.00	3	20	1.676	7
3	3.77	1	21	1.625	11
4	3.56	26	22	1.476	3
5	3.45	25	23	1.425	6
6	3.28	6	24	1.394	8
7	2.88	2	25	1.359	3
8	2.81	2	26	1.336	6
9	2.66	3	27	1.325	6
10	2.47	100	28	1.279	7
11	2.41	30	29	1.265	5
12	2.29	60	30	1.242	5
13	2.21	9	31	1.228	5
14	2.167	7	32	1.216	2
15	2.124	5	33	1.174	2
16	2.066	8	34	1.122	2
17	1.869	2	35	1.119	2
18	1.763	32			

to the peaks, shows a rapid evolution characterized by an onset time $t_{\text{onset(A)}}$ of about 14 h. The second category (B) corresponding to the peaks is characterized by a slower evolution with a $t_{\text{onset(B)}}$ of about 22 h. Finally, a few peaks show intermediate rates (category I).

After 40 h in air at 25 °C, all the initial reflections have totally disappeared and we observe five new broad peaks and modulations in the background. These peaks are attributed to the (111), (200), (220), (311), and (222) reflections of gold. Additional modulations could be assigned to the monoclinic ZrO_2 , with the strongest peak at $2\theta = 28.30^\circ$ associated with the (-111) reflection. Zirconia particle sizes estimated from XRD profiles and HREM images range from 4 to 8 nm. The estimated mean crystallite size of gold clusters formed during this transformation was estimated from (111), (200), (220),

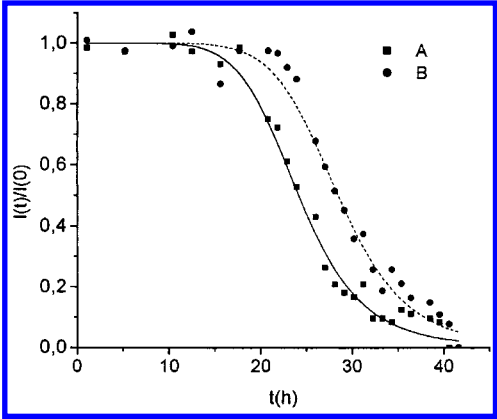


Figure 3. Evolution over time of the normalized intensity of diffraction peaks from category A and from the second category (B).

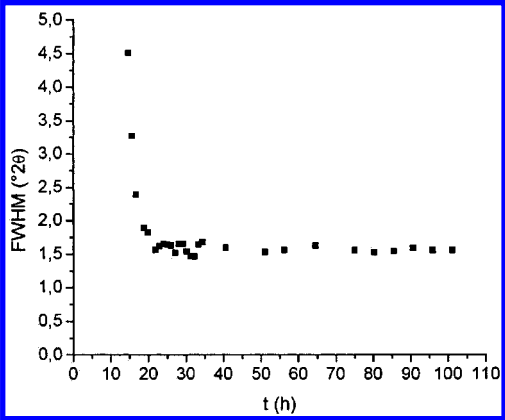


Figure 4. Evolution of the (111) Bragg reflection breadth of gold at 25 °C.

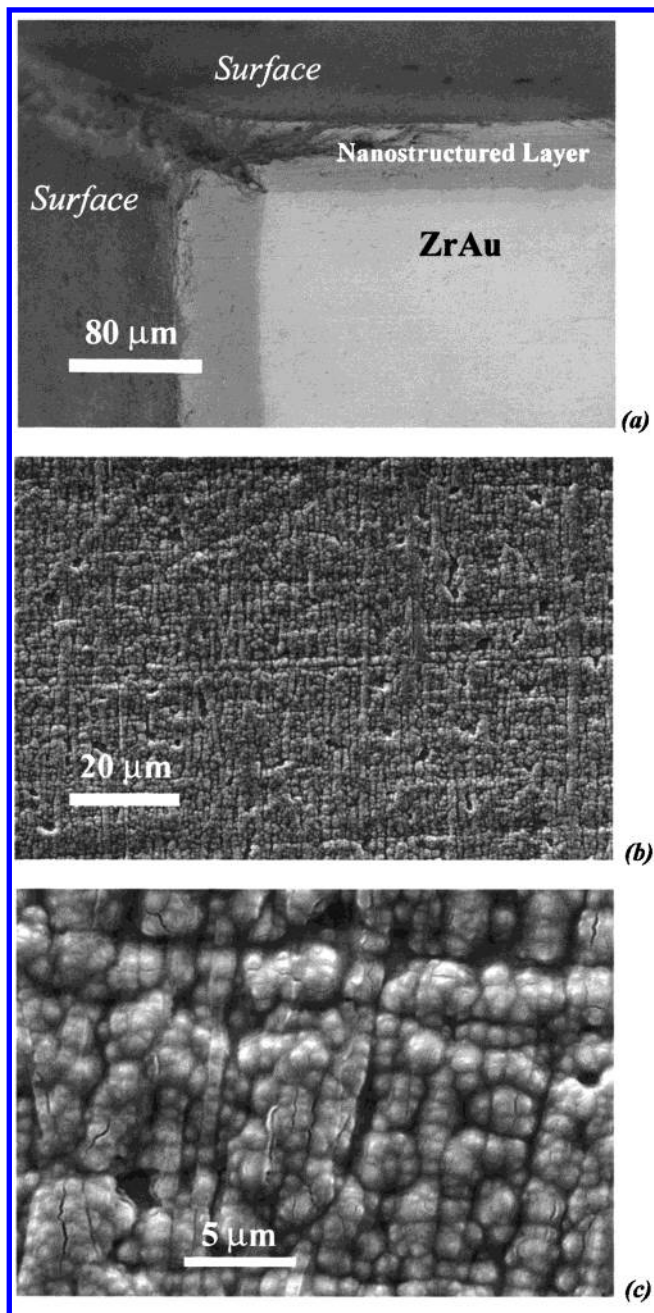


Figure 5. SEM micrographs of arc-melted ZrAu after oxidation for 10 days in an air laboratory: BSE image of the profile (a), SE image of the globular lined roughness of the surface (b), details in the SE mode of globules and cracks at the surface (c).

(311), and (222) reflections fitted by Pseudo-Voigt functions. The evolution of the peak profiles (Figure 4) over time indicates a significant cluster growth at the very beginning of the oxidation mechanism. Gold cluster growth is not linear over time: the initial growth is fast (3.5 nm in 24 h) and rapidly slows (7 nm after two years). Mechanical energy induced by manual milling in an agate mortar for a few seconds causes important crystal growth associated with the formation of reflecting gold coating of the surface of the mortar.

The surfaces of the samples exposed for 10 days in air at 25 °C with 65% RH were observed by electron microscopy. The BSE image in Figure 5a of the slice profile is represented as a side view. It reveals the formation of a continuous and homogeneous layer at the

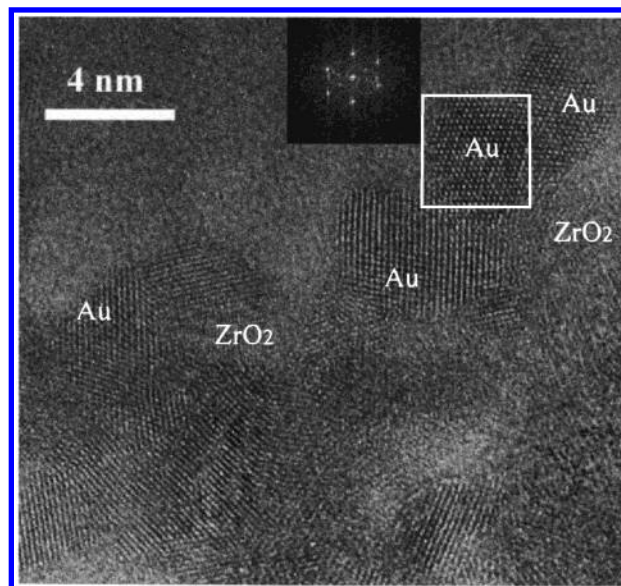


Figure 6. HREM of the nanostructured Au–ZrO₂ layer.

sample surface with lower density (light gray) than bulk ZrAu (dark gray). This contrast results from the presence of oxygen in this layer, confirmed by EDAX analyses. The concentrations of Zr, Au, and O are uniform in the light gray area and, respectively, equal to about 25, 25, and 50 atom % with variations lower than 2.7 atom %. With the spatial resolution allowed by this technique (about 1 μm), we cannot observe a concentration gradient that would correspond to a diffusion front. The interface between the oxidized layer and ZrAu is fairly linear and does not follow the contour of the large grains described in Figure 1a. The SE images of the surface represented in Figure 5b,c show a surprising globular lined roughness in two directions. The orientations have been shown to be independent of the polishing direction but related to the direction of the initial grain boundaries revealed by chemical etching (Figure 1a). At higher magnification, we can observe that each globule shows a crack on its surface.

After a few days, the nanostructured layer formed at the surface of the samples transforms into a black pulverulent powder, which is projected all around the sample. HREM images of this powder show a mixture of crystallized domains with sizes of about 4–6 nm (Figure 6). Analyses by EELS confirm the presence of two types of nanocrystals: gold and zirconia as indicated in the figure. This result closely matches the XRD experiments presented in Figure 2b. Domain sizes observed on HREM images are very similar to those deduced from the profile analyses of diffraction peaks. Identification of gold nanocrystals from HREM images was also made by FFT of selected areas. They correspond to the electron diffraction patterns of gold with the [1,1,0] zone axis. But a few gold clusters show additional spots (indicated in the square in Figure 6) which cannot be indexed in the fcc structure. Identification of monoclinic zirconia domains is not deduced from HREM images alone, because only one plane is observable in each area of these images, so correlation with HREM and EELS was used.

The infrared spectrum (Figure 7a) of the nanopowders analyzed in the transmission mode shows strong absorption bands at 498 and 577 cm^{-1} and a weaker one

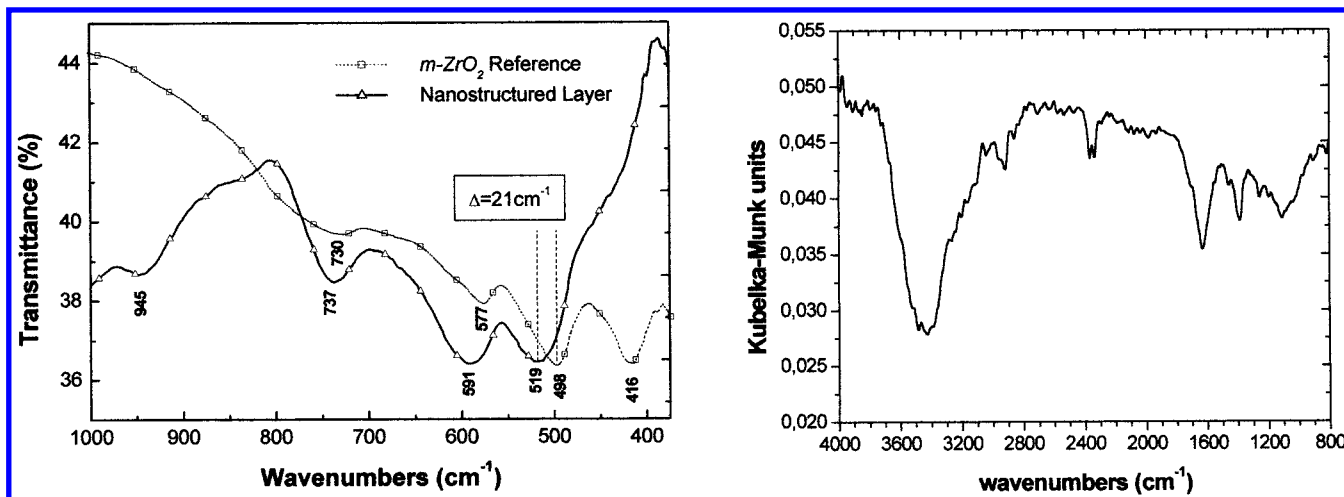


Figure 7. Infrared spectra of the nanostructured layer in the transmission mode (left), and in the DRIFTS mode (right).

at 730 cm^{-1} . Comparison with a zirconia spectrum obtained by sol-gel shows an important blue shift of the 498 and 577 cm^{-1} bands, whereas the 730 cm^{-1} band is more intense in sol-gel zirconia. The DRIFTS spectrum (Figure 7b) in the $4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ range in air shows a strong absorption band at about 3450 cm^{-1} , and additional bands at low frequencies in the 1600 and 1100 cm^{-1} regions.

Specific surface measurements were carried out on the powder resulting from oxidation after one month. The results are very sensitive to powder treatment before BET analysis: $S_{\text{BET}} = 21.0\text{ m}^2/\text{g}$ and $S_{\text{BET}} = 25.7\text{ m}^2/\text{g}$ are obtained after drying at 40 and $110\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Assuming that all the powder is transformed into gold and zirconia, the equivalent spherical agglomerate diameter is about 27 nm .

Discussion

Metallic ingots are stable in argon atmosphere or in a vacuum. Oxidation occurs very rapidly in air at room temperature. The novel mechanism of this nanostructuring oxidation is complex and cannot be described through a classical corrosion model. Indeed, the Pilling-Bedworth ratio Δ for ZrAu is about 1.35 (similar to that of aluminum, 1.38), and we should expect the formation of a thin protective film described by parabolic law followed by an asymptotic tendency. Nevertheless, the continuous formation over time of the nanostructured layer at the sample surfaces can be described by a linear law as follows:

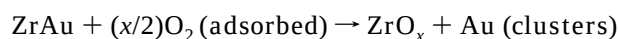
$$d_{\text{layer}} = kt$$

where d_{layer} is the thickness of the layer, t is time, and k is a constant depending on the oxidation conditions ($k = 170\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ in air with 65% RH at $25\text{ }^\circ\text{C}$) and is very sensitive to the conditions in which initial intermetallic ingots are developed. The oxidation kinetics of ZrAu does not depend on the nanostructured layer thickness. The reaction products are gold and zirconia clusters showing increasing sizes over time at room temperature. Water pressure has been shown to accelerate this transformation drastically. Conversely, experiments in pure O_2 show that no oxidation was observed after one month at the observation scale of the electron microscope.

The IR absorption band of adsorbed molecular dioxygen on oxide surfaces is characterized by the $\nu_{\text{O-O}}$ doublet vibration centered at 1610 cm^{-1} for $[\text{O}_2]_{\text{ads}}$ at $20\text{ }^\circ\text{C}$ on TiO_2 and 1605 cm^{-1} for $[\text{O}_2]_{\text{ads}}$ at $20\text{ }^\circ\text{C}$ on SnO_2 . The first step involves the dissociative adsorption of dioxygen and/or water molecules followed by its reduction toward forming oxide ions whereas zirconium is oxidized. This is consistent with DRIFT measurements showing a strong absorption band at 1619 cm^{-1} . The formation of Zr-oxygen groups on the zirconia surface is equivalent to the appearance of oxygen ions adsorbed on zirconium cations. The broad and poorly resolved band observed at about 1100 cm^{-1} could be related to the radical ion $\pi\text{-O}_2^-$ form which appears in the $1040\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$ range for both TiO_2 and SnO_2 . The presence of peroxide radical O_2^{2-} is not observed in the DRIFT spectra.

The relative humidity sharply increases the oxidation rate. This rate is multiplied by 2 when RH varies from 65% to 100% at $25\text{ }^\circ\text{C}$. However, oxidation of ZrAu alloys in pure boiled water under argon atmosphere is strongly reduced, as is the case in many other alloys. The combination of $-\text{OH}$ groups and oxygen molecules accelerates oxidation by forming an intermediate zirconium hydroxide. The large absorption band at 3450 cm^{-1} in the DRIFTS spectrum confirms the formation of hydroxyl groups at the surface of the alloy. However, an amorphous layer is not observed by HREM, indicating that this layer is very thin and/or only made of adsorbed $-\text{OH}$ groups. Capillary condensation of water and pore filling are also expected for these surface areas.

In the case of pure zirconium, oxidation involves the movement of oxide ions inward through the film toward the metal. The large oxygen solubility (approximately $30\text{ atom } \%$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$) leads to the formation of a ZrO_x layer on the surface which turns into $\text{ZrO}_2(\text{t})$ and then $\text{ZrO}_2(\text{m})$. However, in the gold-containing zirconium alloy, the movement of oxide ions through the surface should be associated with the segregation of gold atoms out of the ZrO_x area formed during the first step. Indeed, Au-ZrO₂ solid solution has never been observed and is unlikely.



The second hypothesis could be the segregation of zirconium out of the ZrAu intermetallic phase toward

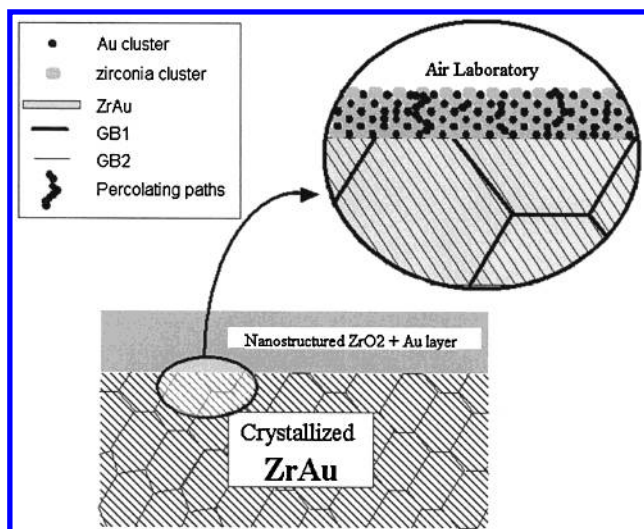


Figure 8. Schematic representation of cross-sections of ZrAu samples exposed to an air laboratory for 1 day.

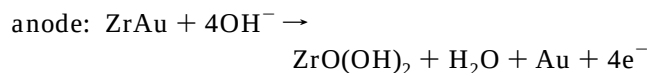
the oxygen-rich region associated with the decrease of the Zr:Au ratio. However, XRD experiments did not reveal the formation of any additional Au-rich intermetallic compound. Fourier transforms of high-resolution images of gold clusters show, in small areas, additional spots that could be interpreted as a superstructure. Further investigations on this hypothesis are in progress.

Electron transfer from zirconium to adsorbed oxygen through the passivation layer is very low at room temperature for pure zirconium alloy due to the insulator properties of its oxides. Unlike pure zirconium, this layer is an insulator–metal nanocomposite with electronic conduction depending on the volume fraction of gold and topological parameters. When the transformation of ZrAu into Au and ZrO₂ is completed, the theoretical volume fraction of gold clusters in this layer is about $\Phi_{\text{layer}}[\text{Au}] = 0.33$. This value is higher than the percolation threshold of the fcc compact network of conducting particles (equal to 0.19) and near the percolation threshold deduced from the Monte Carlo simulation¹¹ equal to 0.31 for a three-dimensional bcc network. The percolation threshold of the electronic current through the nanostructured layer enhances the oxidation process (Figure 8). This mechanism could also explain why Zr₃Au with theoretical $\Phi_{\text{layer}}[\text{Au}]$ equal to 0.14 is stable in air at room temperature whereas Zr₂Au with $\Phi_{\text{layer}}[\text{Au}] = 0.20$ oxidizes in the same conditions. These observations are consistent with results obtained by Kimura et al. with amorphous Zr_xAu_y in which an increase of the noble metal content favors high-temperature oxidation.

The presence of large amounts of water molecules in air accelerates the nanostructuring oxidation by increasing the ionic conductivity, mainly on the surface of the zirconia particles. X-ray diffractograms of the nanostructured layer do not clearly show the most intense peaks of ZrO₂(t) expected for very small particles.¹² Asami et al. has also observed that water accelerates the structural transformation of very small

zirconia clusters from metastable tetragonal to monoclinic zirconia in the oxidation of Zr₄₀Cu₆₀.¹³

The nanostructuring oxidation of crystallized ZrAu alloy observed at room temperature could be compared with an operating electrochemical cell continuously formed during the oxidation process (due to the overpotential induced by the strong difference in electrochemical potentials between dioxygen and zirconium).



electrolyte: ZrO_x with a –OH group on the surface

external circuit: percolating network of Au clusters



This mechanism cannot explain the huge difference in the oxidation rates at the same composition between crystallized ZrAu (a few hours) and amorphous ZrAu (a few years). Additional effects are necessary to explain this unexpected chemical reactivity.

(1) Ultrafast Reactive Diffusion of Oxygen. As we mentioned in a previous work,⁷ the morphology of the ZrAu phase may be understood as a double microstructure organization. The first type of grain boundary, noted GB1, results from the crystallization of large grains (100 μm) in accordance with the congruent formation of the equiatomic compound. The second type, noted GB2, characteristic of the transformation in the solid state (probably martensitic) generates smaller grains (100 nm) aligned in the same direction and related to important residual stress contained in ZrAu samples. Indeed, during cutting, sub-millimeter-size slices bend strongly to acquire a cylinder-like aspect. The rapid oxidation observed at 25 °C is probably exacerbated by internal residual stress associated with a martensitic-type transformation. Indeed, GB2 could accelerate species diffusion at room temperature, whereas internal stress is minimized by increasing the solid–gas interface area. These oriented structure defects, usually considered as preferential nucleation sites for segregation of atoms, could explain the resulting aligned roughness observed on the nanostructured layer (Figure 5b,c).

The hypothesis of the presence of at least two crystallographic forms of ZrAu could be supported by the two different oxidation kinetics observed for the intensity decreases of the diffraction peaks (categories A and B). One of these two phases is necessarily metastable, and its solid-state transformation occurring at the interface could induce ultrafast reactive diffusion of oxygen assisted by the collective displacement of Zr and Au atoms during this relaxation.

(2) Autocatalytic Nanostructuring Reaction. Very small gold nanoparticles deposited on selected metal oxides exhibit unusual catalytic activity in oxidation reactions at low temperature.^{14–16} A. Cros et al.¹⁷ have

(13) Asami, K.; Kikuchi, M.; Hashimoto, K. *Corros. Sci.* **1997**, 39, 95–106.

(14) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, 281, 1647.

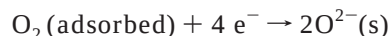
(15) Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O. S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A. *J. Catal.* **1999**, 186, 458–469.

(16) Bollinger, M. A.; Vanice, M. A. *Appl. Catal. Environ.* **1996**, 8, 417.

(11) Ziff, R. M.; Stell, G. *Physical Review Letters LaSC (Ann Harbor, Michigan)*; Report No. 88-4, 1988.

(12) Chraska, T.; King, A. H.; Berndt, C. C. *Mater. Sci. Eng., A* **2000**, 286, 169–178.

shown that predeposition of gold atoms on the Si(111) surfaces considerably enhances the silicon oxidation process due to the catalytic action of gold at low temperature (<400 °C) whereas gold atoms have no influence at higher temperature on the oxidation process. We generally consider that O₂ gas does not readily dissociatively adsorb on Au, but Bondzie et al.¹⁸ have shown that the Au–O chemisorption bond strength on thin gold islands is greater than on thick gold islands and should promote dissociative O₂ adsorption, which they postulate as a critical step in oxidative catalysis over Au/TiO₂. In the crystallized ZrAu sample, ultrafast reactive diffusion of oxide ions is associated with segregation of gold atoms to form very small Au clusters. Their size is limited by the room temperature; consequently, they can interact with gaseous species by dissociative adsorption. This interaction increases the oxidation rate by decreasing the energy of this intermediate state of the cathodic reaction.



This mechanism could be called “autocatalytic nanostructuring oxidation”.

(17) Cros, A.; Derrien, J.; Salvan, F. *Surf. Sci.* **1981**, 110, 471–490.

(18) Bondzie, V. A.; Parker, S. C.; Campbell, C. T. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1999**, 17 (4), 1717–1720.

Conclusion

This preliminary study has shown that small zirconia and gold clusters are obtained spontaneously within a few hours from oxidation of crystallized ZrAu at room temperature. This unexpected reactivity appears for the first time in ZrAu. The mechanism involves a topological feature (percolation of gold clusters through the nanostructured layer) and a microstructure feature (residual internal stress and grain boundary). An interpretation is proposed to explain the huge difference in the oxidation rate between amorphous and crystallized ZrAu alloys:

(1) ultrafast reactive diffusion of oxygen assisted by stress relaxation,

(2) autocatalytic nanostructuring reaction involving very small gold clusters.

We may expect that ultrafast nanostructuring oxidation will be observed soon in other combinations of intermetallic compounds.

Acknowledgment. We thank P. Bowen and R. Oesch of the Powder Technology Laboratory (EPFL) for BET measurements and P. Stadelmann for his assistance with the HREM observations at the CIME, Swiss Federal Institute of Technology.

CM011184Z

2.2.2. Etude des diagrammes de phases des systèmes à base d'or et de terres rares

1) Etude du système binaire Ce-Au

Le système Ce-Au a été étudié de par l'influence de la cérine dans la conversion du CO. Andreeva et coll.³³ et Di Monte³⁴ ont en effet montré que l'oxyde de cérium (CeO_2), qui est un excellent réservoir d'oxygène ($2\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$), est particulièrement adapté pour les réactions d'oxydation. Les résultats remarquables, obtenus sur le nano-composite Au/ CeO_2 – 95% de conversion en CO à 300°C avec une charge massique en or de 5%³³ – sont particulièrement intéressants en vue de la fabrication de capteurs de CO, ce qui a ajouté une motivation supplémentaire à l'étude du système Ce-Au. Pour chaque nouvelle formulation, la connaissance des composés intermétalliques (stœchiométriques ou non) présents dans les systèmes précurseurs métal noble-métal réducteur, l'identification des types de formation et de la composition des points eutectiques, permettra d'établir le procédé de fabrication.

Si la taille des agglomérats – composés eux-mêmes de nanoparticules – n'a que peu d'influence sur l'activité catalytique (comparée à la quantité d'or par exemple), elle joue un rôle crucial dans la mise en forme de la poudre, pour optimiser les propriétés catalytiques (limiter la diffusion de surface) d'une part, et d'autre part, pour l'intégration du nano-composite actif dans un micro-capteur catalytique. La découverte de la nouvelle phase $\text{Ce}_9\text{Au}_{11}$ dans le système Ce-Au³⁵, la détermination de la limite de solubilité du composé voisin CeAu (fig. 19), sont en effet des paramètres déterminants pour la maîtrise de la morphologie des poudres. Par exemple, on observe dans le précurseur métallique $\text{Ce}_{0,46}\text{Au}_{0,54}$ la formation d'aiguilles de phase $\text{Ce}_9\text{Au}_{11}$, qui précipitent au sein des grains primaires de la phase équiatomique au cours du refroidissement, comme l'illustre la métallographie de la figure 20. La maîtrise de la composition et de la vitesse de refroidissement – c'est à dire la maîtrise de la taille des précipités –, permet de préparer un précurseur métallique « pré-divisé » ; ensuite, l'étape d'oxydation divise encore le matériau par l'expansion volumique, liée aux transformations suivantes : $\text{CeAu} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Au} + \text{CeO}_2$, pour la phase équiatomique, et $\text{Ce}_9\text{Au}_{11} + 9 \text{O}_2 \leftrightarrow 11 \text{Au} + 9 \text{CeO}_2$, pour $\text{Ce}_9\text{Au}_{11}$. Ce facteur de division supplémentaire peut avantageusement être exploité en vue de l'intégration de la poudre dans un micro-capteur catalytique. Cette notion s'applique à l'évidence aux microstructures eutectoïdes et/ou eutectiques, comme le montre la métallographie d'un précurseur métallique Ce-Au illustrée dans la figure 21. On observe la cristallisation primaire de grains (gris) d'une dizaine de microns, suivie de celle du mélange eutectique constitué de grains (blancs et gris) d'une taille inférieure à un micron – soit un facteur de division de 10 par rapport à la taille des grains primaires –. Ces exemples illustrent l'importance de la détermination des compositions des points eutectiques, et de l'identification des phases impliquées pour la préparation des précurseurs métalliques.

³³ : D. Andreeva et coll., *Catalysis Today*, 72 (2002) 51-57

³⁴ : R. Di Monte et coll., *JALCOM*, 275-277 (1998) 877-885

³⁵ : Abdel Ait Chaou "Etudes thermodynamique et structurale des alliages Ce-Au et Zr-Ce-Au pour la fabrication de catalyseurs à base d'or : application à l'oxydation sélective du monoxyde de carbone en présence d'hydrogène », Thèse de doctorat de l'Université de Savoie, soutenue le 12 décembre 2005.

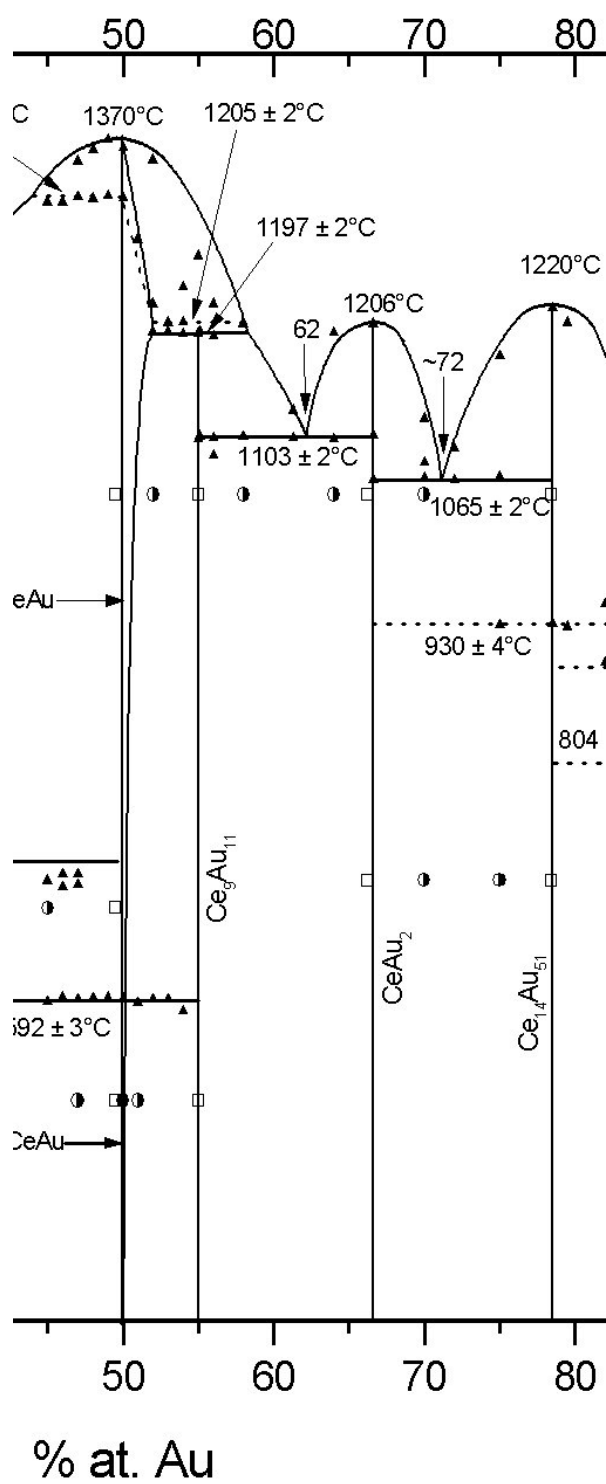


Figure 19 : Région équiatomique du système Ce-Au.

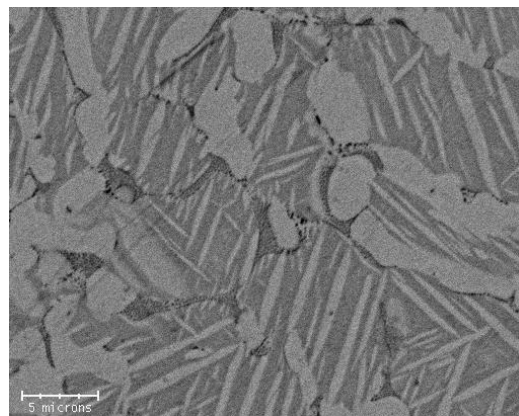


Figure 20 : Image BSE de l'alliage Ce_{0.46}Au_{0.54}.

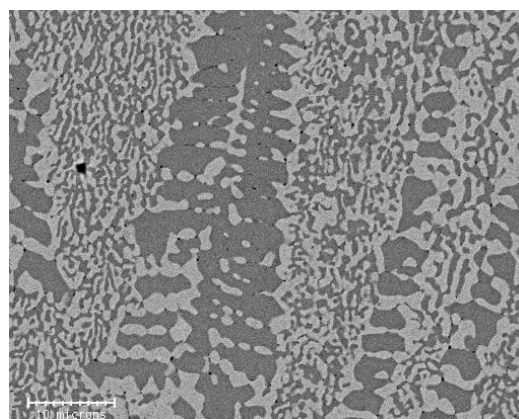


Figure 21 : Image BSE de l'alliage Ce_{0.39}Au_{0.61}.

2) Etude du système ternaire Zr-Ce-Au

Concernant toujours la conversion de CO, en présence (PROX³⁶) ou non d'hydrogène, plusieurs travaux ont également montré l'intérêt d'utiliser un oxyde mixte $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ comme support de catalyseurs. Ozawa a également montré que les oxydes mixtes du système Ce-Zr-O sont d'excellents réservoirs d'oxygène pour les catalyseurs de platine, notamment en catalyse trois voies pour l'oxydation du CO et la réduction des NO_x ³⁷. L'activité catalytique en conversion de CO du catalyseur $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ est nettement supérieure à celle du catalyseur $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ou Pt/CeO_2 . L'oxydation sélective de CO en présence d'hydrogène, sur des catalyseurs à base de Pt ou CuO supportés par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ préparés par imprégnation, est supérieure à celle obtenue par les mêmes catalyseurs supportés par des oxydes simples Al_2O_3 , ZrO_2 ou CeO_2 . Ces résultats ont ainsi motivé l'étude thermodynamique et structurale du système ternaire Zr-Ce-Au pour la fabrication des composites à base de Au supporté par un oxyde mixte $\text{Au/Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$.

L'établissement de la section à 50 % atomique Au dans le système ternaire Zr-Ce-Au (fig. 2 de l'article inséré ci-après) a permis de comprendre les propriétés catalytiques des nano-composites mixtes $\text{Au/ZrO}_2\text{/CeO}_2$. La connaissance des équilibres entre phases est en effet cruciale, elle permet de situer les domaines d'existence d'éventuels composés ternaires. L'objectif était, par exemple, de transformer par oxydation un composé intermétallique ternaire Zr-Ce-Au, qui peut conduire à un nano-composite de type $\text{Au/Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$, c'est à dire, dont le support se compose de l'oxyde ternaire $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$. En effet, il est possible d'imaginer cette issue pour un composé intermétallique ternaire $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Au}$, car les oxydes ZrO_2 et CeO_2 présentent une solubilité totale dans la structure cubique à haute température ($>1400^\circ\text{C}$), sur tout le domaine de composition du système $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ³⁸. Cette affinité pourrait en effet subsister à basse température, à l'échelle nanométrique, bien que les solutions terminales dans le système massif, soient limitées. L'existence d'un oxyde ternaire, $\text{Zr}_3\text{Ce}_2\text{O}_{10}$ ³⁹, malgré les controverses qui persistent sur sa stabilité, nous a confortés dans cette direction. L'étude de la section isoplétique à 50 % atomique Au – cette composition ayant été choisie pour préparer des catalyseurs fortement chargés en or – a révélé la présence d'une phase ternaire $(\text{Zr,Ce})_9\text{Au}_{11}$, en très faible proportion ($<5\%$), en équilibre avec les phases ZrAu et CeAu majoritaires. Si ce résultat s'éloigne fortement de celui escompté, il a cependant permis d'expliquer les résultats des tests catalytiques menés sur les composites mixtes $\text{Au/ZrO}_2\text{/CeO}_2$, préparés à partir d'alliages ternaires $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Au}$ ($0 \leq x \leq 1$). Comme l'illustre la coupe à 50 % atomique Au du système Zr-Ce-Au, qui montre que les précurseurs métalliques $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Au}$ se composent majoritairement des phases ZrAu et CeAu , on comprend pourquoi l'oxydation des alliages métalliques conduit à un nano-composite formé du mélange des composites « élémentaires », Au/ZrO_2 et Au/CeO_2 . Ainsi, on explique aisément les propriétés catalytiques des composites mixtes $\text{Au/Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2$, semblables finalement à celles du mélange « mécanique » : $(1-x) \text{Au/ZrO}_2 + x \text{Au/CeO}_2$.

³⁶ : preferential oxidation of CO in the presence of H_2

³⁷ : M. Ozawa, JALCOM, 275-277 (1998) 886-890

³⁸ : M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc., 77 [7] (1994) 1869-1874

³⁹ : P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure, J.R. Jurado, C. Pascual, J. Mater. Sci., J. Mater. Sci., 25 [12] (1990) 5001-5006

Ci-après est inséré l'article :

"Contribution to the study of the Ce-Zr-Au system", A. Ait Chaou, P. Lejay, Ph. Galez, and M. Lomello-Tafin, J. Phys. IV France 122 (2004) 29

Contribution to the study of the Ce-Zr-Au system

A. Ait Chaou¹, P. Lejay², Ph. Galez¹ and M. Lomello-Tafin¹

¹ *Laboratoire d'Instrumentation et des Matériaux d'Annecy, Université de Savoie, ESIA, BP. 806, 74016 Annecy, France*

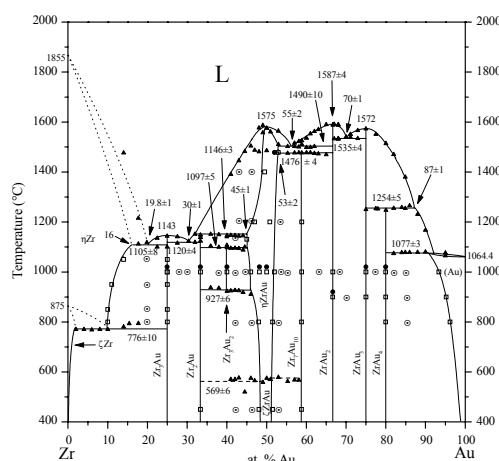
² *Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, CNRS, 25 Av. des Martyrs, BP. 166, 38042 Grenoble, France*
e-mail: marc.lomello@esia.univ-savoie.fr

Abstract. The equilibrium phase diagram of the Ce-Zr-Au system was studied by differential thermal analysis, X-ray diffraction and electron probe microanalysis along the isoplethic section at 50 at. % Au. Our main result concerns the discovery of a new ternary phase and a ternary invariant. The polymorphic transitions of the ZrAu phase, previously reported, was confirmed and we precised the melting and the polymorphic transition temperatures of the CeAu phase. A schematic representation of the isoplethic section is given.

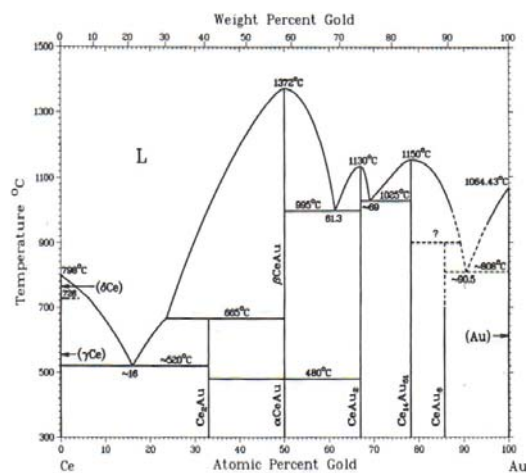
1 INTRODUCTION

The study of the isoplethic section ZrAu-CeAu (at 50 at. % Au) follows our previous works on the Zr-Au system [1] and the determination of the crystal structures of the equiatomic compound, ZrAu [2]. No experimental investigation of phase equilibria in the Ce-Zr-Au ternary system has been published. Assuming similarity between the Ce-Zr and Ce-Ti systems, Moffatt has first drawn a hypothetical phase diagram without any intermediate phases, as later confirmed by Harris *et al.* [3]. No phase diagram has been clearly established for the Ce-Zr system. On the contrary, the Zr-Au and Ce-Au binary systems are well known. The Zr-Au system presents eight intermetallic compounds (Zr₃Au, Zr₂Au, Zr₃Au₂, ZrAu, Zr₇Au₁₀, ZrAu₂, ZrAu₃, ZrAu₄) and the solid-liquid equilibria has been determined by differential thermal analysis (DTA) in the whole composition range (fig. 1a). Recently, we have determined the three polymorphic forms of the congruent melting compound ZrAu by means of neutron powder diffraction [2]. At high temperature, ZrAu has a tetragonal structure (*P4/mmm*, $a=4.835(2)$ Å and $c=3.416(3)$ Å) related to the CsCl structure, leading to a monoclinic structure (*P2/m*, $a=11.695(16)$ Å, $b=4.828(3)$ Å, $c=11.719(18)$ Å, $\beta=107.090(17)^\circ$) at 569°C. A new transformation, which had not been detected in our previous work using DTA, leads to a triclinic structure (*P-1*, $a=11.537(8)$ Å, $b=4.841(1)$ Å, $c=11.507(7)$ Å, $\zeta=87.42(1)^\circ$, $\eta=104.82(1)^\circ$ and $\nu=92.41(2)^\circ$) around 380°C. The assessed diagram for the Ce-Au system by Gschneidner *et al.* (fig. 1b, [4]) is primarily based on the work of Vogel *et al.* [5] with modifications based on the work of Mac Masters *et al.* concerning the Au-rich side [6]. Five intermetallic compounds have been identified: Ce₂Au, CeAu, CeAu₂, Ce₁₄Au₅₁, CeAu₆. The congruent melting compound, CeAu, presents two crystalline structures, orthorhombic with FeB-type (*Pnma*) below 480°C and orthorhombic with CrB-type (*Cmcm*) at high temperature [6].

The purpose of this study is to establish the phase equilibria along the isoplethic section between the two congruent melting compounds, ZrAu and CeAu (at 50 at. % Au).



(a) From [1]



(b) From [5]

Figure 1. Equilibrium phase diagrams of Zr-Au system (a) and Ce-Au system (b).

2 EXPERIMENTAL

All samples were prepared by arc-melting under an Ar atmosphere, from zirconium and gold wires of 99.8 % and 99.99 % purity, respectively and from cerium metal pieces of 99.99% purity. Then, the ingots were annealed (for homogenisation) at 950°C under ultra-high vacuum (2.10^{-10} mbar).

Phase transitions were detected by DTA with heating and cooling rates of 10°C/min between 25°C and 1600°C. Alumina crucibles could be used up to 1000°C whereas, for higher temperatures, we preferred tungsten (W) crucibles in order to avoid reaction with the sample.

The main difficulty of this work arose from the rapid oxidation of the alloys in air at room temperature. For this reason, X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on polished samples, for which the kinetic for oxidation is expected to be slower than that for the powder. XRD collections were conducted using a diffractometer (Co K ζ) equipped with a position sensitive detector 5°-120° (INEL-CPS 120), allowing to limit the exposure time. For the cerium-rich samples, XRD were performed under He flow.

Electron probe microanalyses (EPMA) were performed on a Cameca SX50 device using the PAP correction software [7] and pure Au, Zr₂Ni₇ and CePO₄ as standards with the Au(L ζ) ($\zeta=1.28206$ Å), Zr(L ζ) ($\zeta=6.07415$ Å), and Ce(L ζ) ($\zeta=2.5615$ Å) radiations. The morphology of the sample was checked by optical and electron microscopies.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Our main result concerns the discovery of a new ternary phase and a ternary invariant. From all equilibrium temperatures, we were able to propose a schematic representation of the isoplethic section at 50 at. % Au (fig. 2), including the liquidus surface.

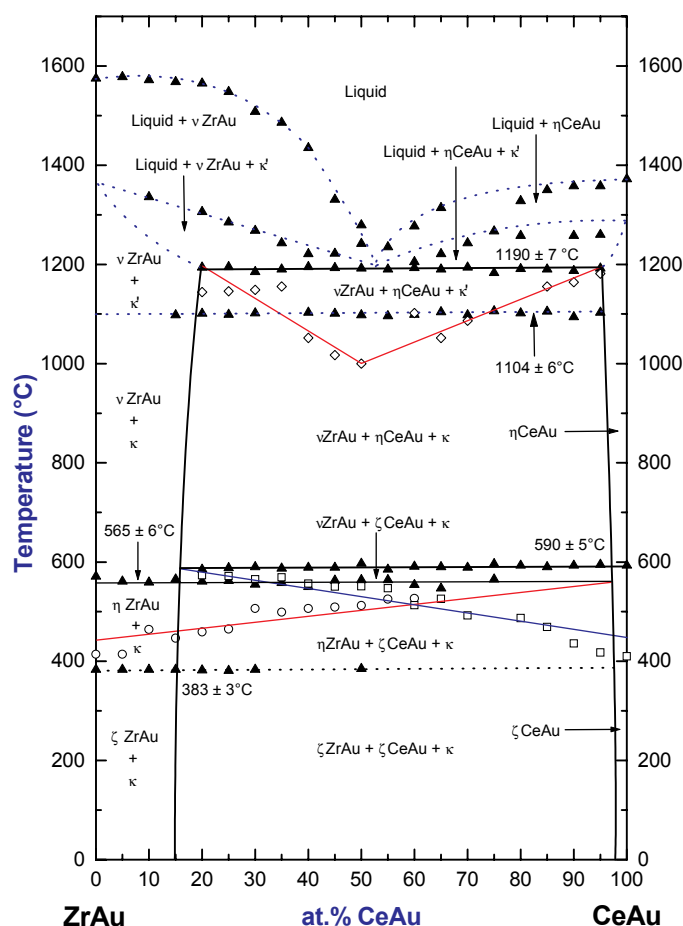


Figure 2. Schematic representation of the isoplethic section at 50 at. % Au (▲ : heat effect detected by DTA ; ◇, ○, □ : Tammann analysis estimated from DTA).

3.1 Isoplethic section at 50 at. % Au

No solid solution of Ce in the ZrAu phase have been found from EPMA performed on the samples annealed at 950°C. This result is coherent with regards to the respective atomic radii of Zr (1.60 Å) and Ce (1.81 Å), then the solubility of Ce in ZrAu is not expected. On the contrary, the solubility of Zr in CeAu was found to be 2 at. % at the annealing temperature (950°C). The maximum solubility of Zr in CeAu at the temperature (1190±7°C) of the ternary eutectic do not exceed 3 at.%. Indeed, endothermic effects, associated to the invariant plateau at 1190°C, are still detected by DTA for the samples with a composition of $(\text{ZrAu})_{0.05}(\text{CeAu})_{0.95}$.

DTA showed the presence of solid state reactions corresponding to the polymorphic transitions of the ZrAu and CeAu binary phases. The first one, detected at $383\pm 3^\circ\text{C}$, is related to the triclinic-monoclinic transition of ZrAu observed around 400°C by neutron diffraction experiments [2]. It is interesting to note that this is most probably a second-order transition as no endothermic peak is detected by DTA. Indeed, the DTA curve presents a discontinuity as consequence of the change in heat capacity associated to the triclinic-monoclinic transition. The second at $565\pm 6^\circ\text{C}$ is related to the monoclinic-tetragonal transition of ZrAu [1]. A polymorphic transition of the CeAu phase was first detected at 480°C (on cooling) by Mc Masters *et al.* [6]. We found $590\pm 5^\circ\text{C}$ by DTA on heating and the temperature measured on cooling was found to be 460°C , in agreement with the work of Mc Masters *et al.*

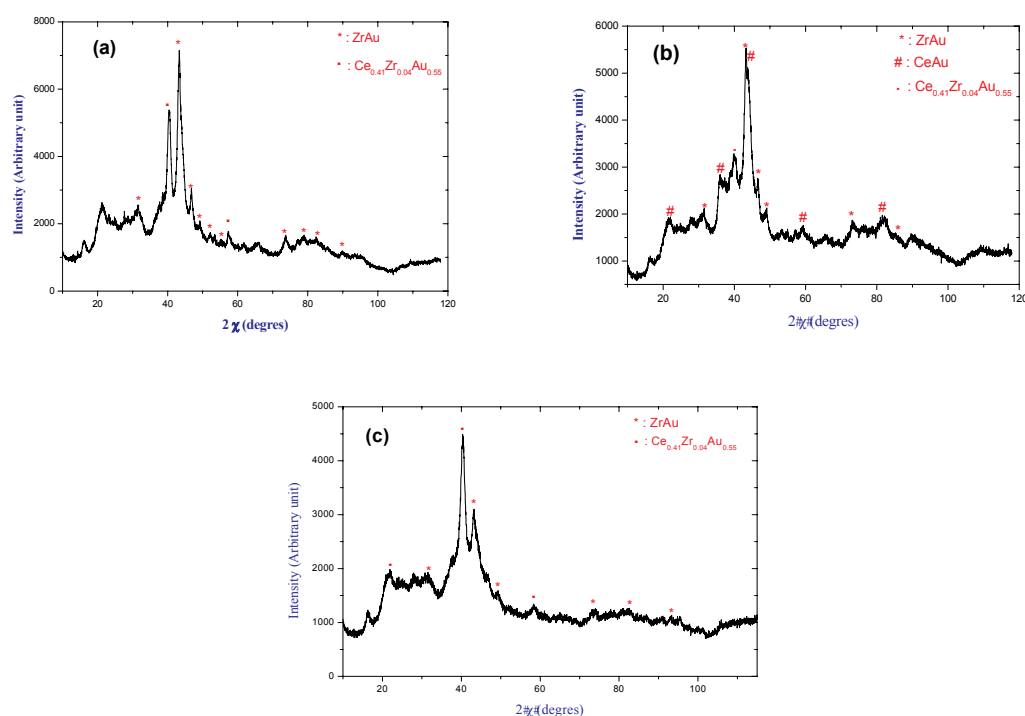


Figure 3. XRD patterns of Ce(12,5%)Zr(37,5%)Au(50%) annealed for 13 days at 1000°C (a), as cast arc-melted Ce(25%)Zr(25%)Au(50%) (b) and as cast arc-melted Ce(24%)Zr(24%)Au(52%) (c).

At higher temperatures, DTA measurements revealed the presence of two invariant plateau at $1104\pm 6^\circ\text{C}$ and $1190\pm 7^\circ\text{C}$. The first one, represented as dotted lines in Figure 2, is probably due to a polymorphic transition of a new ternary phase (composition close to $\text{Ce}_{41}\text{Zr}_4\text{Au}_{55}$) with regards to DTA experiments performed on several ternary samples. We observed that the peak area associated to this transition is clearly related to the amount of the new phase (κ). The thermodynamic properties of the later are still under investigations. The invariant reaction, occurring at 1190°C , unambiguously implies ZrAu, CeAu and κ . Indeed, XRD of the Ce(25%)Zr(25%)Au(50%) sample annealed under ultra-high vacuum at 950°C (fig. 3b) revealed an equilibrium between $\text{Zr}_{48}\text{Au}_{52}$, $\text{Ce}_{48}\text{Zr}_2\text{Au}_{50}$ and κ . Figure 4 shows a schematic representation of the phase equilibria counted in the proximity of the ZrAu-CeAu section at 950°C . From the liquidus surface (fig.2), we suggest that the invariant may be a ternary eutectic. However, more work has to be done in order to precise the nature of this invariant which depends on the formation type of κ , still unknown. Details in the ternary phase field will be published elsewhere.

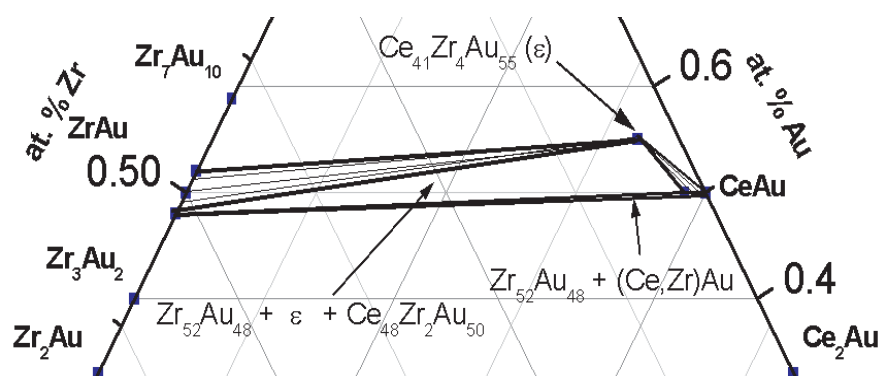


Figure 4. Equilibria at 950°C in the proximity of the ZrAu-CeAu section.

In spite of the determination of the liquidus curves thanks to the use of W crucibles, the phase equilibria implying the liquid phase are not yet clearly established and appear as dotted lines in the isopleth section. Heat treatments performed in a high-frequency furnace followed by argon jet quenching are still under work in the laboratory, in order to precise the phase equilibria at high temperature.

3.2 The new ternary phase κ

The presence of κ has been observed in samples annealed under ultra-high vacuum (2.10^{-10} mbar) at 950°C during 15 days. The composition of κ was estimated from EPMA and we obtained $\text{Ce}_{41}\text{Zr}_4\text{Au}_{55}$. In order to characterise the structural and thermodynamic properties of the new phase, we have prepared several samples with a composition close to that measured by EPMA. Figure 5 shows a optical micrograph of as cast arc-melted $\text{Ce}_{39}\text{Zr}_4\text{Au}_{57}$, which reveals the primary crystallisation of κ (grey). The XRD pattern of as cast $\text{Ce}_{39}\text{Zr}_4\text{Au}_{57}$ (fig. 6) reveals a characteristic diffraction peak ($2\theta=40^\circ$) which can not be attributed to ZrAu and CeAu nor to the neighbouring binary phases. The determination of the crystal structure of κ is still under work.

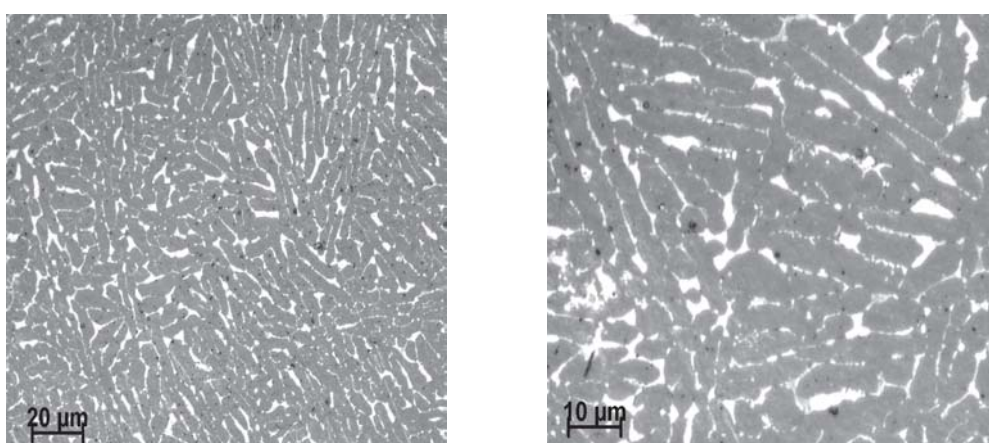


Figure 5. Micrographs of as cast arc-melted Ce(39%)Zr(4%)Au(57%) sample.

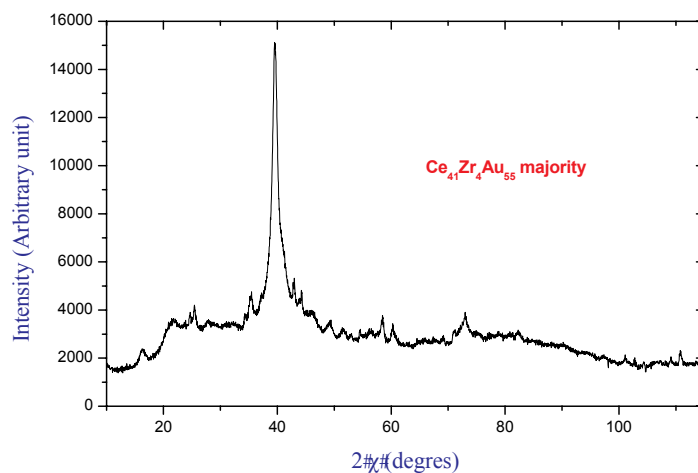


Figure 6. XRD pattern of as cast arc-melted Ce(39%)Zr(04%)Au(57%).

Acknowledgements

We gratefully thank Dr. Florence Robaut (Consortium des Moyens Technologiques Communs, Institut National Polytechnique de Grenoble) for her help during the electron probe microanalysis. The financial support by the Région Rhône-Alpes (program Avenir and an accompanying Ph.D. grant) is greatly acknowledged.

References

- [1] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte, J.L. Jorda, *J. All. Comp.* **257** (1997) 215
- [2] J. M. Moreau, M. Isa, A. Ait Chaou, M. Lomello-Tafin, J. Jourdan, Ph. Galez, J.C. Valmalette, J.L. Soubeyroux, *J. All. Comp.* **373** (2004) 16
- [3] I.R. Harris and G.V. Raynor, *J. Less Com. Met.* **6** (1964) 70
- [4] K.A. Gschneidner *et al.*, Binary Alloys Phase Diagrams, (2^d edition) **Vol. 1** (1990) 352
- [5] L. Rolla, A. Jandelli, G. Canneri und R. Vogel, *Z. Metallkd.*, **29** (1943) 35
- [6] O.D. McMasters, K.A. Gschneidner, Jr., G. Bruzzzone, A. Palenzona, *J. Less-Com. Met.*, **25** (1971) 135
- [7] J.L. Pouchou and F. Pichoir, *La recherche Aérospatiale*, **3** (1984) 167

1) Propriétés morphologiques et activité catalytique des nano-composites Au/ZrO₂ en conversion de CO

Il est connu que l'or, de taille nanométrique supporté par un oxyde, catalyse de nombreuses réactions chimiques, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Cependant, on dénombre de plus en plus d'études dont l'objectif est de comprendre l'origine de la différence de comportement catalytique entre l'or massif et l'or supporté finement divisé, notamment pour la conversion du monoxyde de carbone. En effet, les paramètres influençant l'activité catalytique de l'or sont encore mal connus (taille de particules, nature du support, méthodes de préparation des catalyseurs, etc.), et nombre de questions restent encore en suspens. Quels sont les sites actifs ? Quelle est la contribution du support ? La surface des particules d'or – paramètre fondamental pour l'activité catalytique – est-elle affectée par les interactions avec le support ? Pour tenter de répondre à ces questions, nos collègues de IRCELYON, Jean-Luc Rousset, Franck Morfin, réalisent la synthèse de catalyseurs modèles par voie laser⁴⁰ et étudient leur réactivité vis à vis de l'oxydation du monoxyde de carbone. C'est ainsi que, partageant le même intérêt pour la réaction d'oxydation du CO, j'ai initié une collaboration entre IRCELYON et le LAIMAN en 2002. Le premier objectif concernait l'étude des propriétés catalytiques des composites Au/ZrO₂ en conversion de CO, pour la fabrication d'un capteur de CO. De leur côté, nos partenaires pouvaient étudier un nouveau type de catalyseurs, apportant ainsi une contribution à la compréhension du comportement de l'or vis à vis de cette réaction et de l'oxydation sélective de CO en présence d'hydrogène.

2.3.2. Propriétés du système Au/ZrO₂ :

L'oxydation contrôlée de la phase ZrAu conduit à un mélange d'or et de zircone, la composition massique en or est de 61,5 %, soit environ 10 fois supérieure à celle de catalyseurs usuels produits par voie chimique. A partir du précurseur ZrAu, le composite Au/ZrO₂ obtenu est constitué d'or apparaissant sous forme de nanoparticules connectées entre elles pour donner des structures 2D filamenteuses de plusieurs dizaines de nanomètres de long. La taille et la morphologie des cristallites d'or et de zircone ont été estimées respectivement à partir de la largeur des pics de diffraction X et par microscopie électronique. Les caractéristiques du composite sont bien connues, les propriétés morphologiques sont parfaitement reproductibles : la taille moyenne des cristallites d'or est de 7 nm, la taille des cristallites de zircone est comprise entre 4 et 8 nm.

Le système a été testé en oxydation préférentielle en présence de H₂, en oxydation de CO et de H₂. Les propriétés catalytiques du système Au/ZrO₂ préparé par oxydation de l'alliage Zr-Au sont détaillées dans l'article inséré ci-après. Pour la réaction de conversion de CO, en présence ou non d'hydrogène, nous avons montré que la poudre nanométrique Au/ZrO₂ présente d'excellentes propriétés catalytiques : réactivité dès la température ambiante, sélectivité pour le CO, réversibilité (aspect catalytique de l'interaction entre le gaz et la poudre). Les résultats obtenus se sont avérés être tout à fait similaires, conversions de CO comparables et augmentation de la conversion de CO en présence d'hydrogène (fig. 22), à ceux obtenus pour les catalyseurs Au/ZrO₂ synthétisés par vaporisation laser par nos collègues de IRCELYON.

⁴⁰ : S. Arrii, F. Morfin, A.J. Renouprez, J.L. Rousset, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 1199.

Finalement, nous avons montré le potentiel de l'oxydation spontanée d'alliage pour produire des catalyseurs d'or très fortement chargés et actifs. Cette méthode de synthèse, qui ne nécessite ni solvants, ni traitements thermiques post synthèse, pourrait être, dans certain cas, une voie alternative de production de catalyseurs en termes de coût et d'environnement. L'ensemble de nos travaux, menés en étroite collaboration avec l'équipe de IRCELYON, a permis d'envisager des applications industrielles à court terme et de susciter de nouvelles collaborations. Ce travail a conduit à un dépôt de brevet en décembre 2006 (15/12/2006, n° PCT/FR2006/002746).

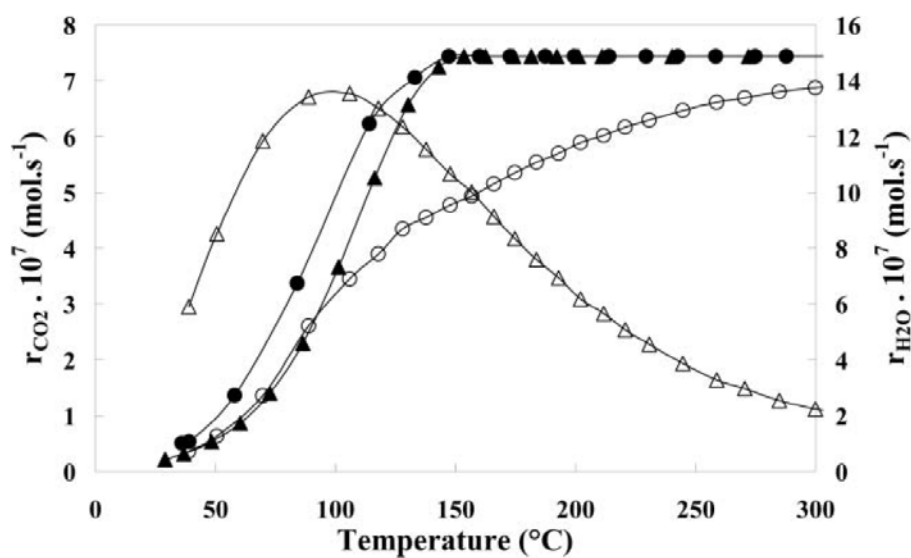


Figure 22 : Taux de conversion du CO (triangle) et de H₂ (cercle) sur le catalyseur Au/ZrO₂ en fonction de la température. Les symboles pleins indiquent les conversions obtenues pour l'oxydation de CO et de H₂ indépendamment. Les symboles ouverts correspondent à la conversion du CO en présence de H₂ (PROX). Conditions d'analyse : 10 mg de catalyseur, flux de gaz = 50 ml.min⁻¹ avec 2% CO (ou 2% H₂), 2% O₂ dans He. En condition PROX : 2% CO, 48% H₂, 2%O₂ dans He.

2.3.3. Propriétés du système Au/ZrO₂/CeO₂ :

Il est clairement établi que l'activité des catalyseurs à base d'or est étroitement liée à la taille des particules métalliques. Et pourtant, bien que nos catalyseurs (Au/ZrO₂, Au/CeO₂, Au/ZrO₂/CeO₂) soient composés de particules d'or de taille supérieure à celle des particules d'or de catalyseurs synthétisés par les méthodes usuelles (sol-gel, co-précipitation), ils présentent une activité comparable. Il semble donc que notre méthode de préparation, qui conduit à la nano-structuration à la fois des particules de métal et à celles de l'oxyde support, modifie les interactions or-support, ce qui pourrait expliquer leur forte activité. On peut rappeler ici l'importance de l'effet du support que nous avons tenté d'exploiter en fabriquant des catalyseurs mixtes Au/(ZrO₂,CeO₂). Ces derniers présentent une activité moyenne entre celles des Au/CeO₂ et de Au/ZrO₂ (fig. 23) : ce résultat est en parfait accord avec l'étude réalisée en amont sur les précurseurs métalliques (page 58). Le composite mixte est issu de l'oxydation des

d systèmes binaires ZrAu et CeAu, et se compose donc d'un mélange intime des systèmes Au/CeO₂ et Au/ZrO₂.

Les activités catalytiques des deux systèmes, Au/ZrO₂ et Au/CeO₂, en conversion de CO en présence d'hydrogène, étant très différentes, le mélange intime de ces deux systèmes peut avantageusement être exploité pour étendre en température le domaine de conversion du CO. Dans ce cas, plusieurs applications sont visées : la détection du CO dès la température ambiante et à plus haute température en sortie de brûleurs industriels, la production d'énergie par piles à combustible, dans lesquelles l'hydrogène est produit par reformage du méthanol. Dans cette réaction, une impureté de CO se forme inévitablement, conduisant à l'arrêt de la pile. En effet, les catalyseurs utilisés actuellement sont des catalyseurs à base de platine qui s'empoisonnent au CO. Ainsi, le platine n'est plus disponible pour catalyser la réaction électrochimique.

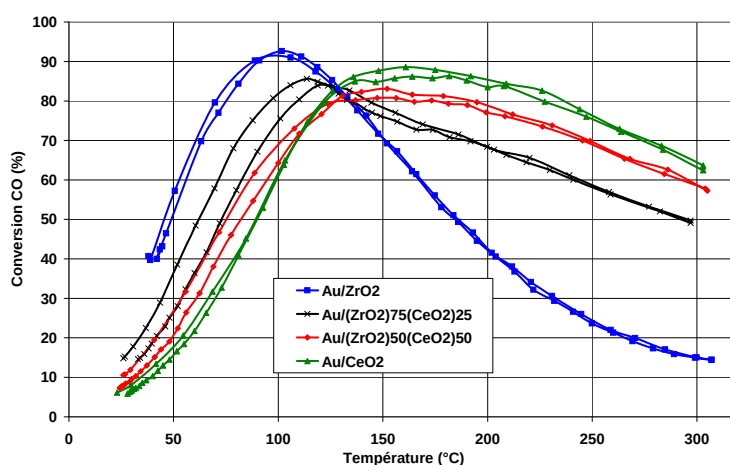


Figure 23: Conversion de CO en fonction de la température sur les catalyseurs mixtes Au/ZrO₂/CeO₂, en conditions PROX (0,74 à 0,76% massique en or, 2% CO, 2% O₂ et 48% H₂ dans l'hélium, 50 ml.min⁻¹).

Une étude prospective a également été réalisée de façon empirique dans le but d'étudier l'activité catalytique de nouveaux composites, composés de différents métaux précieux (Au, Ag, Pd, Pt) supportés par des oxydes autres que ZrO₂ et CeO₂. Ce travail a permis de tester les réactivités de différents systèmes, et de cibler les systèmes les plus pertinents. L'objectif de ces études est double. Il consiste, d'une part, à lever un verrou technologique, en utilisant des catalyseurs bi-métalliques (Au, Pt) qui ne s'empoisonnent pas au CO, et de produire, d'autre part, des catalyseurs modèles pour l'étude des mécanismes catalytiques (voir Projets de recherche page 70).

Ci-après est inséré l'article :

"Preferential Oxidation of CO in H₂ over Highly Loaded Au/ZrO₂ Catalysts Obtained by Direct Oxidation of Bulk Alloy", M. Lomello-Tafin , A. Ait Chaou , F. Morfin , V. Caps, J.L. Rousset, Chemical Communications, 3 (2005), 388 – 390

Preferential oxidation of CO in H₂ over highly loaded Au/ZrO₂ catalysts obtained by direct oxidation of bulk alloy

Marc Lomello-Tafin,^a Abdel Ait Chaou,^a Franck Morfin,^b Valérie Caps^b and Jean-Luc Rousset^{*b}

Received (in Cambridge, UK) 7th September 2004, Accepted 19th October 2004

First published as an Advance Article on the web 30th November 2004

DOI: 10.1039/b413646b

The intimate mixture of a skeletal gold structure with ZrO₂ nanoparticles obtained simply by oxidation of Au_{0.5}Zr_{0.5} alloy at room temperature turns out to be an efficient catalyst for the selective oxidation of CO in the presence of hydrogen.

Interest in the catalytic potential of metal oxide-supported gold materials has been growing significantly in the last few years. Various hydrogenation and oxidation reactions, such as the oxidation of CO,¹ the water gas shift reaction,² the epoxidation of propylene,³ the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂⁴ are now known to be catalysed by gold. Moreover, the ability of some supported gold-based catalysts to perform preferential CO oxidation in the presence of hydrogen (PROX)⁵ makes gold very attractive from the perspective of hydrogen purification for fuel cell technology. However, although extensive work was initially devoted to the preparation and characterisation of such gold catalysts on various supports, most of the current preparation methods cannot easily be scaled-up.⁶ Indeed, the ones derived from the usual chemical routes (deposition–precipitation, co-precipitation...) generally use the chlorinated HAuCl₄ precursor which implies either extensive washing or the application of post-synthetic heat treatments to remove the chlorides. The others, derived from physical routes, such as laser vaporisation⁷ or oxidation of glassy Zr–Pd, Zr–Au and Zr–Au–Ag alloys,⁸ are simply too costly to be considered from an industrial point of view.

Recently, some of us have re-investigated the Zr–Au system, which has led to a more complete version of the phase diagram, and it has been shown that the rapid oxidation of Zr–Au alloys at low temperature, which can be related to the presence of solid-state transformations occurring in the composition range 35–55 at.% Au, leads to an intimate mixture of gold and monoclinic zirconia particles (< 10 nm).⁹

Here, we report on the catalytic properties of this Au/ZrO₂ material, obtained simply by oxidation of the Zr_{0.5}Au_{0.5} alloy at room temperature, in the oxidations of CO, H₂ and the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. The manner in which the oxidation of CO is affected by the presence of H₂ will be discussed. Finally, by comparing the activity of this new catalyst to those synthesised by the traditional chemical or physical methods, we will show that this preparation method could be an alternative route to prepare highly loaded and active PROX gold catalysts.

The metallic precursor Zr_{0.5}Au_{0.5} is obtained by arc-melting of Zr and Au wires under an Ar atmosphere. The metallic sample is then roughly ground and oxidised in air at 298 K during one

month, which leads to the formation of an intimate mixture of nanostructured gold and zirconia, as was previously shown.⁹ The size of both the gold and zirconia crystallites, estimated from the broadening of X-ray diffraction peaks using the Scherrer formula, is found to be about 7 nm after one month, in agreement with TEM observations. New characterisation of the material indicates that this solid is essentially mesoporous with a specific surface area of 82 m² g^{−1}. TEM studies using replicas (selective dissolving of the zirconia) give an insight into the morphology of the gold (Fig. 1), which appears as nanoparticles, mostly connected and arranged in 2D filament-like structures, with diameters higher than 5 nm and lengths of tens of nanometers. Since our Au/ZrO₂ material is ligand-free, no post-synthetic calcination or reduction steps are needed. Here, all the catalytic tests have been performed on the fresh materials without any pretreatment.

Considering the current state of knowledge in gold catalysis, it was interesting to find that this material (with gold entities larger than the usual active gold catalysts for CO oxidation) was actually active in CO oxidation (2% CO, 2% O₂ in He), as can be seen in Fig. 2. Some additional stability tests have shown that the catalyst is stable under CO oxidation conditions for 20 h at 383 K (temperature of half-conversion). The activity of our Au/ZrO₂ material is found to be 0.025 mmol g_{Au}^{−1} s^{−1} at 350 K (25% CO conversion), which compares well with the activity of other Au/ZrO₂ catalysts described in the literature and prepared by very different methods (Table 1). We suggest that, although the gold “particle” size is higher than in the other catalysts, the peculiar structure of our oxide “support” (7 nm, nanocrystalline ZrO₂) could account for the activity observed. It has indeed recently been reported that a nanocrystalline ceria support enhances the activity of a Au/CeO₂ catalyst in CO oxidation by two orders of

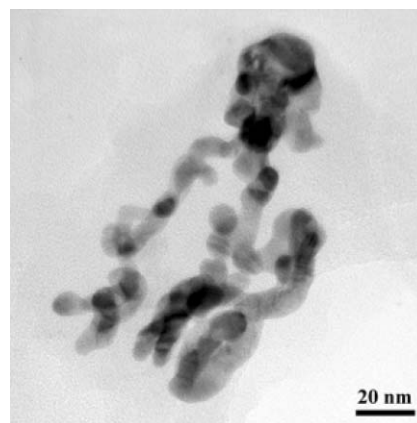


Fig. 1 TEM micrograph of a Au/ZrO₂ replica.

*rousset@catalyse.cnrs.fr

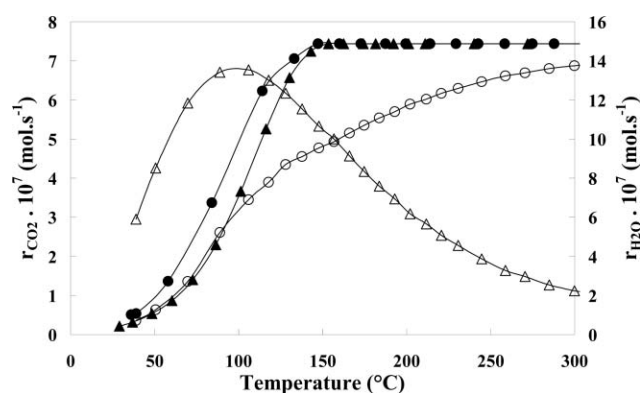


Fig. 2 CO oxidation rate (triangle) and H₂ oxidation rate (circle) over Au/ZrO₂ catalyst as a function of the reaction temperature. Testing conditions: 10 mg catalyst, total flow rate 50 sccm (standard cubic centimeter per minute), 2% CO (or 48% H₂), 2% O₂ in He for the H₂-free (or CO-free) mixture (dark symbols) or 2% CO, 48% H₂, 2% O₂ in He for the PROX mixture (open symbols). In the H₂-free and CO-free mixtures, maximum conversions are reached (100% for CO and 8.3% for H₂) when the oxidation rates become constant above 150 °C.

magnitude.¹² The catalytic properties of this material indicate that small gold particle size is, in some cases, not essential to achieve high activity in gold-catalysed CO oxidation and that structuration of the oxide support could play a so far underestimated role in this reaction.

In the oxidation of hydrogen (48% H₂, 2% O₂ in He), which was carried out in a large excess of H₂, the catalyst is more active than in the oxidation of CO (Fig. 2). Of course the large partial pressure of hydrogen could contribute to this phenomenon. Generally, the catalyst ability to oxidise CO more readily than H₂ is thought to be a prerequisite for selective CO oxidation in the presence of H₂.¹³ Considering that the temperature corresponding to the conversion of 25% of O₂ is about 30 K lower in the H₂ oxidation reaction than in CO oxidation, our Au/ZrO₂ catalyst was not expected to be an ideal candidate for selective oxidation of CO in presence of a large excess of H₂.

However, the CO conversion is actually largely enhanced at low temperature ($T < 398$ K) when H₂ is present in the reactive mixture while the conversion of H₂ is at the same time decreased (Fig. 2). The actual selectivity is hence found to be much higher than that expected from the results obtained for the oxidations of CO and H₂ when O₂ is the only counterpart reactant gas. It reaches 87% at 35 °C (when 40% CO is converted) and decreases with increasing temperature to 55% at 100 °C (when 92% CO is converted) down to 10% at 300 °C. Furthermore, some stability tests have shown that the catalyst is stable under PROX conditions for 70 h at 366 K. The above results seem surprising since, for most Au supported catalysts,^{5,13,14} the CO conversion is generally

reported to decrease when H₂ is introduced in the reaction mixture, due to the competition of adsorption between H₂ and CO, as described by Schumacher *et al.* in the pressure range 0.03 kPa < P_{CO} < 2 kPa.¹⁴ The only observed beneficial effects of H₂ on gold catalysis relate mostly to the prevention of deactivation and/or regeneration of deactivated catalysts.¹⁵

On the other hand, it has been shown recently, first, that addition of water in CO + O₂ mixtures accelerated the CO oxidation rate over gold catalysts¹⁶ and, second, that the effect of the H₂ co-reactant on the kinetics of the reaction over Au/TiO₂ was closely related to the partial pressure of CO and H₂.¹⁴ This would explain why no general trend exists in the literature with respect to an amplification or a decrease of the CO oxidation rate in the presence of hydrogen. In the CO + O₂ + H₂ mixture under our conditions, the enhancement in CO oxidation could be due to the oxidation of H₂, which gives water (Fig. 2). This water product would then react as previously described, resulting in an increase in the CO oxidation rate without modification of the reaction pathway (activation energies unchanged).¹⁶ However, we do not exclude the possibility of the formation, from the reaction of H₂ with O₂, of hydroperoxy-like intermediate species¹⁷ which can oxidise CO.¹⁸ This has already been invoked in the direct vapour-phase selective oxidation of propylene to propylene oxide over gold catalysts, using both molecular hydrogen and molecular oxygen,¹⁹ and would account for the fact that the presence of H₂ in our CO + O₂ mixture does not only prevent deactivation but also enhances the CO oxidation rate.

In summary, we have shown that materials other than the state-of-the-art CO oxidation catalyst Au/TiO₂ can be used for the PROX reaction, by taking advantage of the beneficial effect of H₂ on the CO oxidation rate. We have demonstrated the potential of the spontaneous oxidation method to produce such highly loaded and active gold catalysts *via* the oxidation of a Zr_{0.5}Au_{0.5} single-phase alloy in air at 293 K. This solvent-free method, which requires neither costly post-synthetic heat treatments nor the costly set-ups involved in the physical routes of preparation, is thought to be an alternative route in terms of cost and environment. This could be indeed a suitable method for the preparation of active gold catalysts on a large scale.

The authors would like to acknowledge the financial support of this work by Région Rhône-Alpes (Programme Avenir N° 02 018136 01) and CNRS.

Marc Lomello-Tafin,^a Abdel Ait Chaou,^a Franck Morfin,^b Valérie Caps^b and Jean-Luc Rousset^{a,b}

^aLaboratoire d'Instrumentation et de Matériaux d'Annecy, Ecole Supérieure d'Ingénieurs d'Annecy, Université de Savoie, BP 806, F-74016 Annecy Cedex, France

^bInstitut de Recherches sur la Catalyse (CNRS), 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France.

E-mail: rousset@catalyse.cnrs.fr; Fax: +33 472 445 399; Tel: +33 472 445 434

Table 1 Activity of various Au/ZrO₂ catalysts in the oxidation of CO (2% CO, 2% O₂ in He)

Preparation	Au (wt%)	<i>d</i> (nm)	P_{CO} (mbar)	P_{O_2} (mbar)	CO oxidation rate (mmol _{CO} g _{Au} ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
Laser vaporisation	0.05	2.9	20	20	0.078	7
Colloid deposition	1.7	2	2.5	2.5	0.008	10
Coprecipitation	1.0	4	2.5	2.5	0.027 ^a	11
Oxidation of ZrAu alloy	61.5	> 7	20	20	0.025	This work

^a Extrapolated from the temperature of 30% conversion to a reaction temperature of 350 K assuming an energy of activation of 30 kJ mol⁻¹.

Notes and references

- 1 G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1999, **41**, 319.
- 2 D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos and A. Travlos, *Catal. Today*, 2002, **72**, 51.
- 3 A. K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota and M. Haruta, *Appl. Catal., A*, 2003, **240**, 243.
- 4 P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1917; M. Okumura, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, T. Akita, S. Tsubota and M. Haruta, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 822.
- 5 M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche and R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 2001, **76**, 3; R. J. H. Grisel, C. J. Weststrate, A. Goossens, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan and B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, 2002, **72**, 123.
- 6 V. Arunajatesan, *CatGoldNews*, 2004, (6), 2.
- 7 S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez and J. L. Rousset, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1199.
- 8 C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koepfel and A. Baiker, *J. Catal.*, 1997, **166**, 36.
- 9 M. Lomello-Tafin, Ph. Galez, J. C. Valmalette and J. L. Jorda, Patent FR98 08343, Université de Savoie, 1998; J. C. Valmalette, M. Isa, M. Passard and M. Lomello-Tafin, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2048.
- 10 J. D. Grünwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Catal.*, 1999, **186**, 458.
- 11 A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker and A. Wokaun, *J. Catal.*, 1992, **137**, 306.
- 12 S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto and V. F. Puntes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2538.
- 13 R. J. H. Grisel and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 2001, **199**, 48.
- 14 B. Schumacher, Y. Denkwitz, V. Plzak, M. Kinne and R. J. Behm, *J. Catal.*, 2004, **224**, 449.
- 15 C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang and H. H. Kung, *Appl. Catal., A*, 2002, **232**, 159.
- 16 M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota and M. Haruta, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2129.
- 17 C. Sivadinarayana, T. V. Choudhary, L. L. Daemen, J. Eckert and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 38.
- 18 M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim and J. A. Dumesic, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1140.
- 19 T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta, *J. Catal.*, 1998, **178**, 566 and refs. cited therein; T. V. Choudhary and D. W. Goodman, *Top. Catal.*, 2002, **21**, 35.

2.4. SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES ORIGINALES

Ce volet a été mené en étroite collaboration avec IRCELYON, et concerne l'élaboration de nano-mousses d'or pur auto-supportées. Un effort considérable a très récemment été fait pour la synthèse par dissolution électrochimique d'or nano-poreux et auto-supporté. De nombreuses publications récentes montrent un regain d'intérêt pour la synthèse de métaux nano-poreux, en vue d'applications en catalyse, mais également pour la détection ou la séparation de gaz.

2.4.1. Contexte scientifique

Cet intérêt soudain, noté par Haruta⁴¹, est gouverné par une question fondamentale de la catalyse par l'or : l'or non supporté est-il actif dans le mécanisme catalytique ? Cette question découle d'une recherche intensive dans le domaine de la catalyse par l'or supporté, pour comprendre la grande activité de celui-ci vis-à-vis de plusieurs réactions importantes. Parmi elles, l'oxydation de CO, l'époxydation du propylène, la synthèse directe de H₂O₂ ... sont connues pour être catalysées par l'or. En dépit de toutes ces recherches, le débat continue sur l'effet de la taille et/ou de la charge des nanoparticules d'or, sur l'effet de support ou encore sur la nature du site actif. Sur l'activité de l'or pur, l'opinion générale est qu'un agrégat neutre d'or seul ne peut activer l'oxygène sans l'influence d'un support via des transferts de charges ou des sites spécifiques à l'interface. Réfuter ou confirmer cette hypothèse sans équivoque nécessite de synthétiser de l'or pur non supporté à grande surface spécifique, ce qui n'a pas été encore réalisé à ce jour malgré de nombreuses tentatives⁴².

Déjà, depuis les années 1920, une méthode développée par M. Raney permet d'obtenir des métaux de grandes surfaces dont la structure nanoporeuse rappelle celle d'une éponge. Cette méthode consiste à allier le métal désiré avec un métal réducteur, comme l'aluminium par exemple, puis à dissoudre ce dernier dans une solution basique. Les avantages des catalyseurs métalliques auto-supportés ainsi obtenus (souvent nickel, cuivre, fer, cobalt ...) résident, non seulement dans leur tenue mécanique, mais également dans les transferts de chaleur et de masse offerts par ces systèmes. Notons également que l'érosion sélective d'un des deux composants d'un alliage homogène a été récemment exploitée pour la synthèse de matériaux nanoporeux⁴³. Les alliages Cu-Zn⁴⁴ (10), Cu-Au⁴⁵ (11) et Ag-Au⁴⁶ (5) sont des exemples de systèmes dans lesquels la dissolution sélective a été observée. Néanmoins cette méthode de « dé-alliage » (dealloying) électrochimique reste limitée, puisque l'alliage de départ doit comporter certaines caractéristiques. Par exemple, la différence entre les potentiels électrochimiques requis pour dissoudre les métaux purs, constituant l'alliage, doivent être séparés d'au moins plusieurs centaines de millivolt. De plus, tous ces alliages possèdent une limite de séparation, une composition en métal le plus noble au dessus de laquelle la dissolution ne peut se produire. Ainsi, dans les méthodes précitées (type Raney et dissolution sélective électrochimique) il est extrêmement difficile d'obtenir des systèmes de haute surface spécifique et de grande pureté. Ainsi, notre nouvelle méthode de synthèse de composites constitue une voie

⁴¹ : M. Haruta, ChemPhysChem, 8 (2007) 1911

⁴² : V. Zielasek, B. Jurgens, C. Schulz, J. Biener, M.M. Biener, A. V. Hamza, M. Baumer, Angew. Chem. Int. 45 (2006) 8241.

⁴³ : J. Yu, Y. Ding, C. Xu, A. Inoue, T. Sakurai, M. Chen., Chem. Mater. 20 (2008) 4548.

⁴⁴ : Pickering, H. W.; Wagner, C. J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 698.

⁴⁵ : Moffat, T. P.; Fan, F. R.; Bard, A. J. J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3224.

⁴⁶ : J.D. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, Nature, 410 (2001) 450.

originale pour synthétiser des catalyseurs métalliques auto-supportés. Premièrement, le composite Au/ZrO₂ est obtenu par oxydation du précurseur métallique ZrAu. Ensuite, on utilise la différence de solubilité de l'or et de la zircone dans certains acides pour les séparer. Les poudres de Au ou de ZrO₂ pures sont obtenues par lixiviation du composite Au/ZrO₂ dans l'acide adéquat. C'est dans ce contexte concurrentiel, dans lequel notre démarche nous confère une avance certaine, que nous appliquons notre méthode de synthèse à divers métaux et alliages, dans l'objectif d'obtenir des matériaux nano-structurés (hautes surfaces spécifiques) et de grande pureté.

2.4.2. Préparation de catalyseur d'or pur auto-supporté

En suivant la méthodologie décrite ci-dessus, nous avons réalisé pour la première fois la synthèse d'une nano-éponge d'or pur par oxydation d'un précurseur métallique (fig. 24). Le précurseur métallique ZrAu (50 % at.) a été synthétisé par fusion au four à arc sous argon. Le lingot a ensuite été broyé grossièrement et a subi une oxydation douce (air à 25°C sous une HR de 60%). A ce stade, le nano-composite est formé d'un mélange intime d'or (taille voisine de 7 nm) et de zircone (taille voisine de 6 nm). Le nano-composite d'or est ensuite obtenu par dissolution de la zircone dans l'acide fluorhydrique (HF). Il prend finalement la forme d'une éponge nanométrique possédant une ramification de filaments d'or pur d'un diamètre inférieur à 100 nm (fig. 24). La nano-éponge d'or présente une surface spécifique de 10 m².g⁻¹, cette valeur est du même ordre de grandeur que celles qui sont généralement obtenues (de 3 à 18 m².g⁻¹). L'analyse de surface par XPS a confirmé la pureté de la mousse. En revanche, les tests catalytiques en conversion CO, réalisés à IRCELYON, ne témoignent pas d'une forte activité, comme cela est généralement reporté pour les mousses d'or, préparées par d'autres techniques. Ce résultat controversé représente une importante avancée dans la compréhension des mécanismes réactionnels de l'oxydation du CO. Rappelons que les méthodes existantes ne parviennent pas, pour l'instant, à produire des systèmes métalliques purs. On peut ainsi penser que l'activité des systèmes non purs, reportée dans la littérature, puisse être exacerbée par les modifications des réactivités de surface, liées au phénomène d'alliage dont dépend le mécanisme catalytique. Nous venons de soumettre ces premiers résultats à la revue Faraday Discussions⁴⁷, et nous poursuivons les synthèses d'autres formulations.

⁴⁷ : "New synthesis route of pure nanoporous gold", Th. Déronzier et coll., soumis à Faraday Discussions 2010.

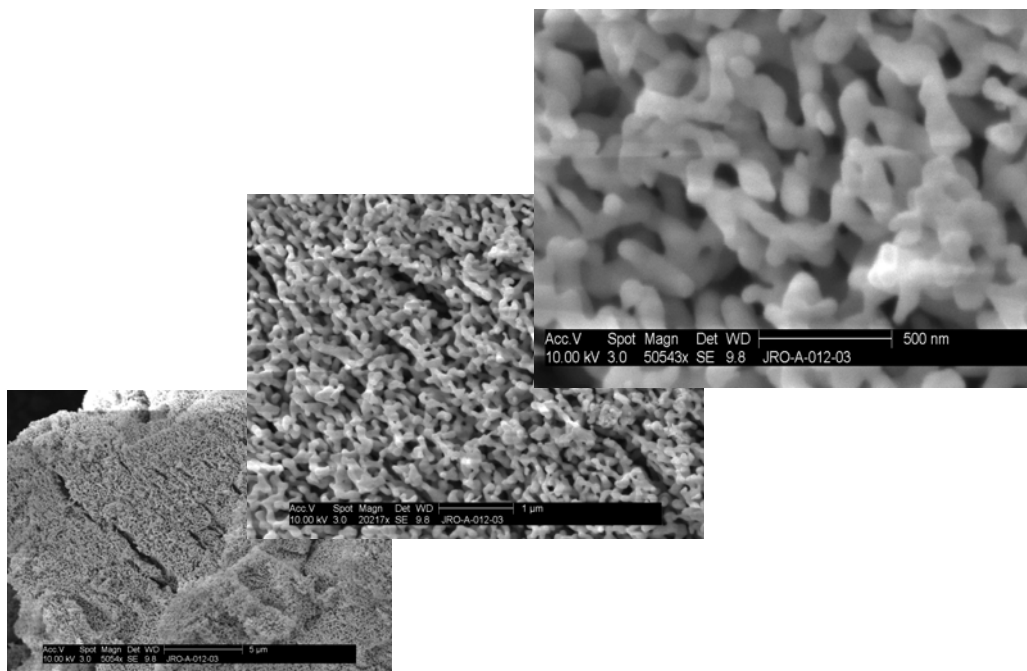


Figure 24 : Images de microscopie électronique à balayage d'une nano éponge d'or pur obtenue à partir du composé équiatomique ZrAu.

CONCLUSION

L'expérience acquise au cours de l'étude des précurseurs métalliques pour la préparation de nanomatériaux m'a conduit à initier plusieurs collaborations. La première avec le L2MP (maintenant IM2NP) a permis l'identification du mécanisme de nano-structuration oxydante du composé équiatomique ZrAu. Cette étude a permis de déterminer les paramètres clés pour la transformation des précurseurs métalliques, que nous avons ensuite appliqués à un grand nombre d'alliages à base d'or et de métaux de transition. En collaboration avec IRCELYON, les résultats catalytiques obtenus pour la conversion du CO et pour l'oxydation préférentielle du CO en présence de H₂ sur le catalyseur Au/ZrO₂ ont permis de confirmer l'efficacité de notre méthode de préparation brevetée par le laboratoire. Compte tenu du besoin pour l'industrie de rechercher de nouvelles méthodes de synthèse de catalyseurs, l'ensemble de nos résultats présente un fort potentiel d'industrialisation, tant par l'originalité du procédé, que par les perspectives d'applications. Notre nouvelle voie de synthèse a d'ailleurs été récemment citée dans la revue Cat Gold News⁴⁸ du Word Gold Council.

Les résultats que nous avons obtenus conjointement avec IRCELYON sur la synthèse de nano-mousses d'or sont particulièrement intéressants pour la compréhension des phénomènes catalytiques impliquant l'or seul. Ils présentent également un fort intérêt de par l'originalité du procédé de fabrication. En effet, seuls des procédés de préparation par voies chimiques sont utilisés pour la synthèse de nano-poudres d'or pur, de taille inférieure à 100 nm, mais ces

⁴⁸ : Cat Gold News, Issue n°8, Spring 2005

procédés ne sont pas respectueux de l'environnement. Quant aux procédés impliquant la transformation d'un précurseur métallique, type méthode de Raney, ils ne permettent pas d'atteindre une telle pureté.

Enfin, l'aspect transversal et le caractère fédérateur de ce travail ont contribué à renforcer la cohésion entre les membres de notre jeune laboratoire. Au cours de ces trois années de fonctionnement, ce travail a permis de générer une association de plus en plus forte des compétences ; le projet CAPCO (valorisation de la recherche GRAVIT-Innovation), présenté dans la partie suivante, en est une illustration.

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Depuis mon arrivée au LAIMAN en septembre 2000, l'ensemble de mes activités de recherche a conduit principalement à la fabrication de nano-composites, de morphologie contrôlée et possédant les propriétés recherchées. Malgré l'obtention assez rapide de résultats satisfaisants, liés principalement à l'originalité du procédé de fabrication et au fort potentiel d'applications, plusieurs années ont été nécessaires pour parvenir à convaincre certains partenaires industriels. Avec l'aide de la cellule de valorisation de l'UDS, et du soutien financier de la structure GRAVIT⁴⁹ (Grain-Grenoble), dont le rôle est de réunir des groupes industriels, des laboratoires et des start-ups qui souhaitent développer de nouvelles collaborations, nous travaillons à la réalisation d'un capteur de CO (projet CAPCO), en collaboration avec la société NEROXIS⁵⁰ (Neuchâtel, groupe Veolia Water). Ce projet reçoit également le soutien de l'ANR-P3N (projet PEPS 2010-2013), qui vise à concevoir et réaliser un nouveau moyen de transduction en rupture technologique avec les procédés conventionnels pour la détection du CO. Les deux projets bénéficient de financements croisés, notamment pour la mise au point d'un banc de test au CO, et la mesure des performances des capteurs.

L'objectif du projet CAPCO est de fabriquer un démonstrateur pour des applications domestiques : surveillance des systèmes de chauffage et de production d'eau chaude, surveillance des pièces de vie, ... La réalisation d'un démonstrateur possédant les performances souhaitées nécessite un grand nombre de champs disciplinaires, tels que ceux de la Science des Matériaux, de la Catalyse, de la Mécatronique et de l'Instrumentation. L'ensemble de ces compétences est représenté au sein de l'équipe, dont les membres et leurs spécialités sont listées dans le tableau 3, page 69. Ci-après, sont brièvement décrits les points forts du projet CAPCO, ainsi que les facteurs clés de la réussite de cette valorisation.

- *Caractères innovant et différenciateur :*

Lorsque le CO envahit un espace de vie, il entraîne chez les occupants une hypoxie, une perte de conscience et même la mort (après 4 à 5 h d'exposition à 2000 ppm, après 20 minutes à 5000 ppm). Le CO se fixe en effet sur les globules rouges pour former la carboxyhémoglobine et bloque ainsi le transport d'oxygène dans l'organisme. Le danger d'intoxication est important dès l'exposition à 100 ppm de CO pendant quelques minutes. D'où l'importance de disposer de capteurs sensibles permettant une détection rapide du CO présent.

⁴⁹ : <http://www.gravit-innovation.org/>

⁵⁰ : <http://www.neroxis.ch/en/>

Aujourd'hui, la mesure de CO est réglementée et les capteurs utilisés doivent répondre aux normes ci-dessous, listées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Comparaison des normes européenne et américaine pour la détection de CO

NBN EN 50291 (Europe)		UL 2034 (Etats-Unis)	
Concentration CO (ppm)	Temps de réaction (mn)	Concentration CO (ppm)	Temps de réaction (mn)
55	60 – 90	70	60 - 240
110	10 - 40	150	10 -50
330	< 6	400	4 -15

Une campagne du Ministère Belge de l'Economie en 2006 a montré que 5 capteurs sur 6 étaient jugés « dangereux », et que seul un des 6 produits commercialisés à l'époque correspondait à la norme européenne EN 50291. Ce dernier ne pourra plus répondre à l'évolution de la norme de détection de CO, dont la révision est prévue en 2010 par l'AFNOR. Il faut préciser toutefois que tous ces produits répondent en fait à la norme américaine UL 2034 qui est moins sévère. D'où l'importance de mettre au point des capteurs ayant une sensibilité améliorée par rapport à l'existant. Les piètres résultats des capteurs actuels sont dus aux faibles performances du matériau actif utilisé : l'oxyde d'étain (SnO_2). Ce dernier présente en effet plusieurs inconvénients : il est peu sélectif, il fonctionne à haute température (risques de défaillance), il est facilement empoisonné par d'autres espèces chimiques et ne fonctionne qu'une seule fois. Notre matériau contourne tous ces inconvénients car il transforme le CO en CO_2 par une action catalytique. Les espèces réactives et le CO_2 produit ne restent pas adsorbés à la surface des nano-composites Au/ ZrO_2 , que nous fabriquons. Le matériau actif peut donc être réutilisé. Les premiers résultats des simulations numériques⁵¹ réalisées par Laurent Goujon, Maître de Conférences au laboratoire SYMME, ont montré que notre capteur détecte 100 ppm de CO en moins d'une seconde, soit avec une rapidité 500 fois supérieure aux performances du meilleur capteur actuellement sur le marché. Notre technologie est ainsi porteuse d'une innovation de rupture qui permet de réelles avancées :

- un abaissement du seuil de détection grâce à la forte réactivité du nanocomposite,
- une durabilité et une fiabilité car le catalyseur ne s'empoisonne pas et fonctionne à basse température,
- une ouverture vers la détection d'autres gaz (hydrocarbures HC, H_2) en choisissant la formulation du catalyseur,
- un procédé de fabrication « propre » et bas coût.

▪ *Les facteurs clés de la réussite de cette valorisation*

- *la maîtrise de la propriété intellectuelle* : les performances du capteur sont étroitement liées aux propriétés du matériau actif qui est intégré, et dont nous possédons le brevet de fabrication. L'exploitation de ce brevet nécessite aussi un savoir-faire que nous avons acquis tout au long de nos travaux.

⁵¹ : Les simulations par éléments finis sont réalisées avec le logiciel Ansys (annexe 1)

- *la pluridisciplinarité* : la réussite du projet nécessite des compétences variées dans différents domaines : les Matériaux, l'Instrumentation, l'Electronique et la Catalyse. Aujourd'hui, la totalité des champs nécessaires à la réussite du projet sont couverts par les compétences des membres de l'équipe CAPCO, comme le montre les spécialités de chacun (Tableau 3 ci-dessous).

Tableau 3 : membres de l'équipe CAPCO et spécialités

Laboratoires	Nom	Prénom	Emploi actuel	Spécialités
SYMME Equipe Matériaux	LOMELLO	Marc	MCF	Thermodynamique Cristallographie
SYMME Equipe Matériaux	MAZINGUE	Thomas	MCF	Sciences des Matériaux Instrumentation
SYMME Equipe Matériaux	LOUCHE	Hervé	MCF	Mécanique Thermique
SYMME Equipe Matériaux	MARTY	Jean- Christophe	Assistant Ingénieur	Elaboration et Contrôle des Matériaux
SYMME Equipe Systèmes	GAUTIER	Gérard	PRAG	Instrumentation Capteurs
SYMME Equipe Systèmes	PASSARD	Michelle	MCF	Instrumentation Capteurs
SYMME Equipe Systèmes	GOUJON	Laurent	MCF	Instrumentation Simulations
SYMME Equipe Systèmes	BERNON	Anthony	Ingénieur CDD 12 mois	Instrumentation Capteurs
IRCE LYON	ROUSSET	Jean-Luc	DR CNRS	Catalyse Réactivité de surfaces
IRCE LYON	MORFIN	Franck	Ingénieur d'Etudes	Catalyse Réactivité de surfaces
IRCE LYON	DANIEL	Marlène	Assistant Ingénieur	Microscopie électronique

- *la faisabilité industrielle et la réponse à un besoin du marché* : au-delà des industriels d'ores et déjà intéressés (voir Tableau 4), les systèmes choisis pour le mode de transduction sont des dispositifs éprouvés et fiables (NEROXIS), afin d'assurer une industrialisation à très court terme du produit.

Tableau 4 : Entreprises intéressée (* : impliquées) dans les projets CAPCO et ANR PEPS et applications envisagées.

Entreprises	Applications envisagées
NEROXIS* (VEOLIA Water)	Capteurs de gaz (CO, HC, H ₂ , ...)
THALES Optronique	Capteurs optiques et catalytiques (détection de gaz)
KLOE*	Capteurs optiques et catalytiques (détection de gaz)
OLDHAM	Capteurs de CO
FAURECIA	Détection du CO, notamment dans l'habitacle l'automobile
Austrian BioEnergy Centre GmbH	Capteur de CO robuste et bas coût, en sortie de brûleurs de biomasse

Outre la satisfaction de voir aboutir une recherche en amont sur les matériaux, ces travaux s'inscrivent pleinement dans le projet de recherche du laboratoire SYMME. Ils constituent également une motivation tant par leur apport en terme de connaissances, issues des études en science des matériaux et en instrumentation, que par leur fort potentiel d'applications industrielles.

PROJETS DE RECHERCHE

Le laboratoire SYMME est construit sur une pluralité de compétences et mène une activité de recherche autour de deux thématiques principales, matériaux spécifiques et systèmes innovants. Les projets que j'ai proposés se sont inscrits parfaitement dans le projet du laboratoire, leur aspect transversal ayant conduit à une association de plus en plus forte des compétences. Dans les projets proposés ci-après, il s'agira pour les laboratoires SYMME et IRCELYON de poursuivre leur collaboration pour synthétiser de nouvelles formulations de métaux nobles ou d'alliage de métaux nobles, supportés ou non, à l'état massif et en couches minces. Dans cette perspective, nous poursuivrons les études thermodynamiques et structurales, menées en amont sur les précurseurs métalliques, qui seront ensuite transformés par le procédé que nous avons développé. L'étude des systèmes précurseurs nécessitera l'appui de la modélisation thermodynamique afin d'accélérer l'établissement des diagrammes de phases. Pour cela, il faudra compléter les bases de données thermodynamiques, enthalpies de formation, capacités thermiques, que nous proposons de mesurer par calorimétrie de chute et DSC, et réaliser les modélisations thermodynamiques des systèmes. Dans les applications capteurs, la recherche de nouvelles formulations permettra de réaliser différents types de capteurs de gaz, sensibles à l'H₂ et/ou aux hydrocarbures par exemple. Concernant les applications potentielles des mousses métalliques, des chercheurs américains et allemands⁵² ont démontré très récemment que la chimie de surface d'un système d'or nano-poreux à haute surface spécifique (10 m².g⁻¹) suffit à induire, par adsorption de différents gaz, des contractions et/ou dilatations réversibles du système métallique. En d'autres termes, l'énergie chimique d'adsorption est transformée directement en une réponse mécanique, ouvrant ainsi la porte à une toute nouvelle technologie de détecteurs.

- *Etudes de systèmes ternaires métalliques pour la synthèse de catalyseurs fortement chargés ou auto-supportés*

Dans ce projet, l'éventail des études sera volontairement restreint à quatre métaux largement étudiés en catalyse : le nickel, l'or, le palladium et le platine ainsi que leur alliages. L'objectif de ce projet est double : synthétiser les catalyseurs métalliques fortement chargés, pour les études de l'activité catalytique, et, par un choix judicieux des acides, procéder à la lixiviation de la phase oxyde pour obtenir des nano-mousses de métaux purs ou d'alliages auto-supportés.

Etude du système Zr-Ce-Pt : synthèse de Pt supporté sur un oxyde mixte (Pt/ZrCeO_x)

Des résultats encourageants ont été obtenus avec les nano-composites à base de Pt sur cérine (Pt/CeO₂) dans le cadre du projet CHESS (ANR PNANO 2005-2008). Des expériences de catalyse concernant l'hydrogénation du butadiène (en phase liquide) ont été réalisées par nos partenaires de l'Institut Français du Pétrole (IFP). Les catalyseurs bruts (non optimisés) à base de platine que nous avons synthétisés par oxydation de la phase CePt sont moins actifs que le

⁵² : J. Biener, A. Wittstock, L. A. Zepeda-Ruiz, M. M. Biener, V. Zielasek, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, M. Bäumer and A. V. Hamza, Nature Materials 8 (2009) 47-51

catalyseur de Pt de référence, mais présentent une meilleure sélectivité. Il serait donc intéressant de poursuivre les synthèses de platine supporté sur CeO_2 , et, également de tenter de préparer des nano-particules de Pt supportées sur un oxyde mixte à partir d'un précurseur ternaire Zr-Ce-Pt.

Récemment, nous avons montré que seule une phase ternaire Zr-Ce-Pt (encore non identifiée), impliquée dans les équilibres présents au voisinage de la composition $\text{Zr}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Pt}$, s'oxyde à des températures suffisamment basses, pour limiter la coalescence des particules de platine. L'analyse thermogravimétrique (TG) d'un échantillon de composition $\text{Zr}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{Pt}$, contenant une phase ternaire (non identifiée) et les phases binaires, ZrPt et $\text{Zr}_9\text{Pt}_{11}$, révèle que l'alliage ne s'oxyde pas en totalité. La prise de masse ne représente que 60 % de celle attendue pour l'oxydation totale de l'échantillon. L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon oxydé révèle la présence des phases binaires ZrPt et $\text{Zr}_9\text{Pt}_{11}$, celle de platine pur et des oxydes CeO_2 et ZrO_2 . Ces résultats indiquent que seule la phase ternaire s'est transformée. En revanche, les premières caractérisations ont montré qu'aucun oxyde ternaire Zr-Ce-O ne semble s'être formé. Une perspective à ce travail consistera à définir le domaine de stabilité du composé ternaire, à déterminer sa structure cristalline et à identifier son mécanisme d'oxydation. L'objectif est de préparer un catalyseur fortement chargé en Pt, supporté sur un oxyde mixte. La connaissance de la structure cristalline de ce composé ternaire ouvrira également la voie vers la synthèse de composés homologues à base d'or et de palladium.

Etude des systèmes Zr-Pt-Au, Zr-Pd-Au et Zr-Pd-Ni : synthèse de nano-mousses bi-métalliques

Nous avons récemment⁵³ montré l'existence de la solution solide $\text{ZrPt}_x\text{Ni}_{1-x}$ sur tout le domaine de composition ($0 < x < 1$). Les études porteront sur la transformation de ces alliages pour étudier les propriétés des composites formés. Est-il possible de former un alliage (Pt,Ni) nanométrique supporté sur la zircone ? Quelle sera son activité catalytique ? Comment varie l'activité suivant la composition de nanoparticules métalliques ? Autant de questions que l'on peut décliner aux systèmes à base d'or et de palladium, auxquelles on ne pourra répondre qu'en maîtrisant la préparation des systèmes métal/oxyde.

▪ Préparation d'oxyde nanométrique modèle :

Nous avons récemment préparé de l'oxyde ZrO_2 pur nanométrique, possédant les mêmes caractéristiques (structure monoclinique, taille des domaines de cohérence de 4 à 8 nm) que celles du support des particules d'or. L'oxyde pur est en effet utile pour les études de mécanismes réactionnels menées par nos collègues de IRCELYON. On a vu que les performances des catalyseurs à base d'or dépendent du type de support. Ainsi, la préparation de l'oxyde pur permettrait d'étudier séparément l'activité catalytique du support, ce qui contribue à la compréhension du mécanisme catalytique lié à l'interaction métal/support.

La synthèse de la poudre nanométrique ZrO_2 peut se réaliser en trois étapes. La première consiste à synthétiser au four à arc l'alliage ZrAu , la deuxième est une oxydation à basse température du précurseur métallique ZrAu , qui conduit au composite Au/ZrO_2 . La troisième étape consiste à dissoudre sélectivement l'or dans l'eau régale (qui ne solubilise pas la zircone). Il est alors possible de séparer totalement l'or de la zircone. Il est intéressant de noter ici que notre méthode permet à la fois, de préparer un oxyde modèle pur, mais, également, de jouer sur

⁵³ : « Lattice parameters of isotypical $\text{ZrPt}_x\text{Ni}_{1-x}$ compounds », A. Janghorban, J.M. Moreau, M. Lomello-Tafin, SCTE 2010, 5-10 septembre, Annecy

le temps d'immersion dans l'acide pour contrôler la charge en or. Cette méthode de synthèse permettrait d'étudier les interactions or-support originales que présentent nos poudres, car l'étude de l'activité catalytique pourrait être menée dans un large domaine de composition en or.

Par ailleurs, ce projet apporterait également une contribution aux nombreuses études menées sur la zircone qui est largement utilisée dans l'industrie. Nous avons en effet obtenu des résultats surprenants, en synthétisant une zircone de forme monoclinique possédant une taille de domaines de cohérence inférieure à 7 nm ; à température ambiante, la forme stable des particules de zircone de taille 5 nm est la structure tétragonale. Une adaptation des modèles thermodynamiques a été proposée par nos collègues du IM2NP, à partir de nano-poudres synthétisées au laboratoire SYMME, pour tenter d'expliquer ce résultat qui pouvait sembler surprenant⁵⁴. Parmi les nombreuses études menées sur ce sujet, on trouve récemment les travaux de Li et coll.⁵⁵ qui ont montré la dépendance de la température de la transition monoclinique-tétragonale en fonction de la taille des particules et de la pression. En appliquant différentes contributions de tensions à l'énergie de surface, qui participe à l'énergie libre (G) totale, les auteurs ont montré, par calculs, que l'évolution de la température de transition diffère suivant le type de mise en forme, films minces, nanoparticules, ou nanomatériaux massifs.

▪ *Synthèse de nano-composites Au/ZrO₂ en couches minces pour la réalisation de capteurs de CO :*

Pour la mise en forme de micro-capteurs catalytiques, nous avons débuté une étude de la formation de nano-composés Au/ZrO₂ en couches minces. Il s'agissait dans un premier temps de déposer par pulvérisation cathodique (PVD) des couches alternées de zirconium et d'or, d'une épaisseur inférieure à 2 microns, puis de former l'alliage métallique par réaction directe à haute température. Puis, le précurseur métallique est nano-structuré par oxydation à base température.

Une première série de tests de dépôts successifs de zirconium pur et d'or pur a été réalisée, sur différents types de substrat (verre, Si, W), pour définir les temps de dépôt et maîtriser les épaisseurs. On obtient un film épais constitué de quatre couches successives (fig. 25), la maîtrise des épaisseurs permettant de contrôler la composition globale du film. La température de formation de l'alliage intermétallique a été mesurée par analyse thermique différentielle, réalisée sous atmosphère inerte. Indépendamment du type de substrat, la réaction de formation de l'alliage démarre autour de 500°C. L'exothermicité de la réaction de formation de la phase ZrAu ($\Delta_f H^\circ = -59,7 \pm 0,9$ kJ.mole⁻¹) contribue à l'échauffement de l'échantillon, la formation de l'alliage étant ainsi auto-entretenu. Cependant, il est apparu que le film de ZrAu s'est oxydé dès sa formation (à 500°C) à cause de la présence d'oxygène résiduel dans l'analyseur.

Une première étude se focalisera autour de la formation du précurseur métallique ZrAu après le dépôt des couches successives. Cette opération devra être réalisée dans un environnement exempt d'oxygène et de vapeur d'eau, soit sous ultra-vide lors de la première étape de dépôt, soit *a posteriori* par réaction directe, éventuellement sous atmosphère réductrice pour éviter d'oxyder le précurseur à haute température.

⁵⁴ : J. C. Valmalette and M. Isa, "Size Effects on the Stabilization of Ultrafine Zirconia Nanoparticles", Chem. Mater. 14 (2002) 5098.

⁵⁵ : S. Li, W.T. Zheng, Q. Jiang, Scripta Materialia 54 (2006) 2091.

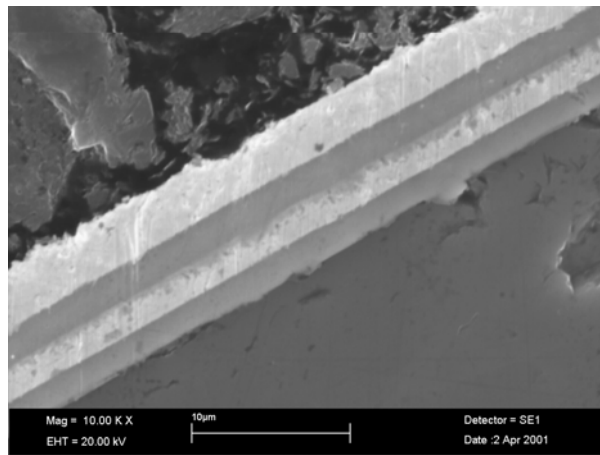


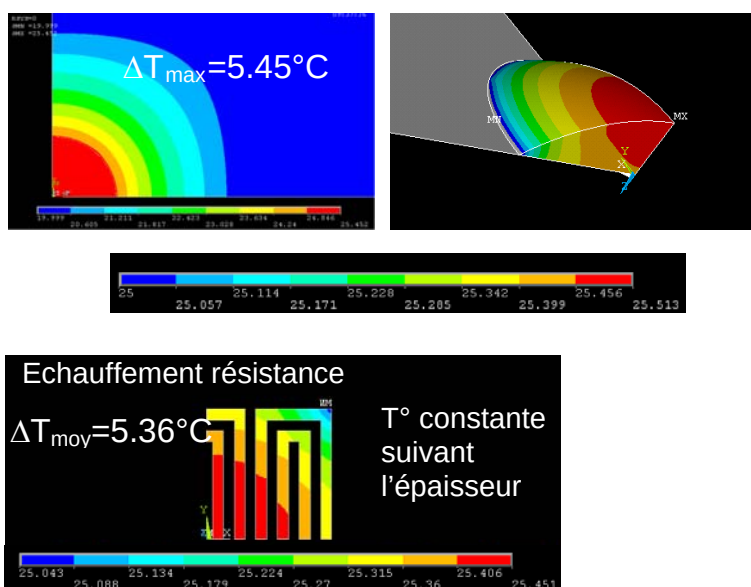
Figure 25 : Dépôts successifs de zirconium et d'or sur un substrat de silicium (image BSE au MEB).

Le choix du substrat sera également déterminant. Dans l'optique de réaliser des dépôts pour l'intégration de notre composite dans un capteur de gaz, il sera en effet primordial de contrôler l'accroche du film métallique sur le substrat, puis celle du nano-composite. Des échantillons sur substrat de silicium ont été portés à haute température ($\sim 1200^\circ\text{C}$) puis analysés par microscopie électronique à balayage. On observe une diffusion du substrat dans la couche conduisant à la formation d'un alliage de composition voisine de SiZrAu_2 . L'analyse a également révélé la formation de la phase Si_2Zr à l'interface Zr/substrat de Si. Cette réactivité pourrait être utilisée avantageusement pour assurer une bonne accroche du film au substrat. Dans ce but, l'étude se poursuivra par l'optimisation de l'épaisseur de la première couche de zirconium qui, par réaction avec Au d'un côté et avec Si de l'autre, jouerait un double rôle : former un alliage Zr-Si pour l'accroche, et servir de barrière de diffusion pour le silicium.

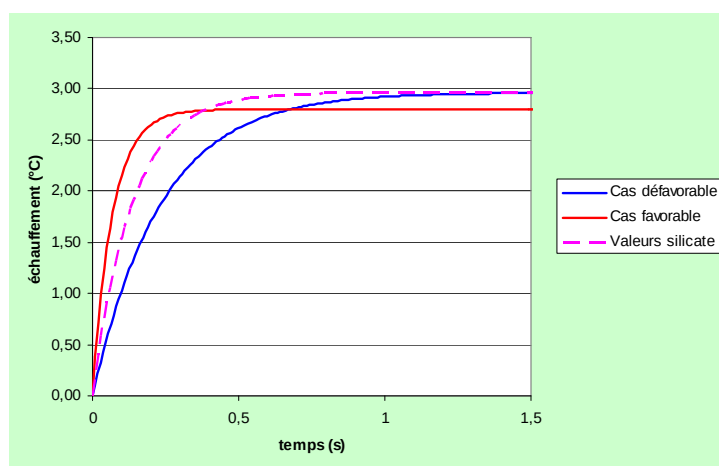
Ce travail ouvre également la voie vers l'étude thermodynamique des alliages métalliques en couches minces (point de fusion, transition de phase). L'étude thermodynamique pourrait être menée en utilisant les dépôts réalisés sur substrats de tungstène, avec lesquels aucune réaction avec le film n'a été observée.

ANNEXE

Résultats des simulations de réponse du capteur de CO (par éléments finis), réalisées par Laurent Goujon, MCF SYMME (projet CAPCO) :



L'échauffement (due à l'exothermicité de l'oxydation du CO) est largement mesurable par le capteur ($\Delta T_{\text{mini}} = 1 \text{ m}^\circ\text{C}$).



Dans le cas défavorable (fonction des différents types de matériaux utilisés pour imprégner la poudre active), l'échauffement de 1m°C est obtenu après 90μs pour la détection de 100 ppm de CO.

