



HAL
open science

Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de Zirconium: étude spectroscopique des effets de pression et de température sur différentes Zircons nanométriques.

Pierre Bouvier

► To cite this version:

Pierre Bouvier. Etude Raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de Zirconium: étude spectroscopique des effets de pression et de température sur différentes Zircons nanométriques.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG); Ecole Doctorale "Science et Génie des Matériaux", 2000. Français. NNT: . tel-02559525

HAL Id: tel-02559525

<https://theses.hal.science/tel-02559525v1>

Submitted on 30 Apr 2020

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité: « Science et Génie des Matériaux »

préparée au laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces
LEPMI (UMR 5631 INPG-CNRS associé à l'UJF)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Matériaux et Génie des Procédés »

présentée et soutenue publiquement

par

Pierre BOUVIER

le 8 Décembre 2000

**ETUDE RAMAN DES DISTRIBUTIONS DE PHASE ET DE CONTRAINTE
DANS DES COUCHES D'OXYDATION D'ALLIAGES DE ZIRCONIUM.**

**ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES EFFETS DE PRESSION ET DE TEMPÉRATURE SUR
DIFFÉRENTES ZIRCONES NANOMÉTRIQUES.**

Directeur de thèse: Guy Lucazeau

JURY

M. Alain PASTUREL	Directeur de recherche CNRS	, Rapporteur
M. Philippe PRUZAN	Directeur de recherche CNRS	, Rapporteur
M. Pierre TOLEDANO	Professeur Université Amiens	, Examineur
M. Guy LUCAZEAU	Professeur INPG	, Directeur de thèse
M. Jean-Charles JOUD	Professeur INPG	, Président
M. Joel GODLEWSKI	Ingénieur CEA Cadarache	, Examineur
M. Pierre BARBERIS	Ingénieur CEZUS	, Examineur

Remerciements.

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI UMR 5631 INPG-CNRS associé à l'UJF) dirigé par D.Deroo, professeur à l'INPG, en collaboration avec le laboratoire de Corrosion des Gaines (SH2C/LCG) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Cadarache.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Jean-Charles Joud, professeur à l'INPG, pour avoir présidé le jury de cette thèse. J'ai été touché par l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie très sincèrement Philippe Pruzan ainsi que Alain Pasturel, tous deux directeurs de recherche au CNRS, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leur lecture attentive du manuscrit a permis d'en améliorer le contenu et d'ouvrir certaines perspectives.

Pierre Tolédano, professeur de l'université d'Amiens a accepté de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la chaleur de nos rencontres ainsi que pour son initiation aux beautés de la théorie de Landau.

Mes remerciements s'adressent également à Joël Godlewski, ingénieur au CEA qui a été à l'origine de ce travail. Son enthousiasme et ses connaissances de la corrosion des alliages de zirconium m'ont permis de toujours resituer mes résultats dans une perspective industrielle.

Je remercie également Pierre Barbéris, ingénieur CEZUS qui a bien voulu juger ce travail.

Je tiens à exprimer très chaleureusement ma profonde gratitude à Guy Lucazeau, professeur à l'INPG, qui m'accueilli et formé au sein de son équipe. De par ses compétences scientifiques et son recul, il a toujours su orienter mon travail efficacement tout en me laissant progressivement mener l'étude selon ma volonté. Travailler à ses cotés à été un réel plaisir.

Je remercie aussi toute l'équipe CMESSIE et plus particulièrement Noël Rosman pour sa très humaine et si précieuse collaboration technique ainsi que Louis Abello pour son initiation aux différentes utilisations du spectromètre. Que Thierry Pagnier trouve aussi ici mes plus vifs remerciements pour les conseils qu'il m'a donnés lors de la rédaction de ce manuscrit ainsi que pour sa collaboration à la mise au point du programme de déconvolution des spectres. Enfin je tiens à remercier Michel Mermoux et les autres membres de l'équipe.

Je remercie aussi tous ceux qui ont collaborés au bon déroulement de ce travail: E.Djurado pour la préparation et sa participation à l'étude des zircons nanométriques, T.Le Bihan pour les mesures à l'ESRF, C Ritter pour les mesures à l'ILL, H.C.Gupta de New-Delhi pour les calculs de modes normaux, V.Dmitriev pour sa contribution à la compréhension des transitions de phases et P.Desré pour sa contribution à la modélisation de l'effet de la nanométrie.

Enfin je tiens a remercier mes amis et plus particulièrement Renaud (et sa petite famille).

Je remercie également mes parents, François et Dominique ainsi que mes deux soeurs, Anne et Gwenaëlle qui m'ont apporté l'énergie vitale. Merci enfin à Elodie pour tout le bonheur et le soutien qu'elle m'apporte au quotidien, je lui dédie ce manuscrit.

Table des matières

1	Introduction.	7
1.1	Diagramme Pression-Température de la Zircone.	8
1.2	Description de la couche d'oxyde.	9
	<i>Structure cristallographique de la phase quadratique.</i>	9
	<i>Critères de stabilisation de la phase quadratique.</i>	9
	<i>Taille et morphologie des grains.</i>	10
	<i>Topologie de l'interface.</i>	11
	<i>Fissuration et modélisation mécanique de la couche.</i>	11
1.3	Formation de la couche et cinétiques d'oxydation.	12
1.3.1	Cinétiques d'oxydation.	12
	<i>Alliage Zircaloy-4.</i>	12
	<i>Alliage ZrNb.</i>	12
1.3.2	Interprétations en terme de mécanismes de corrosion.	13
1.3.3	Effet des additifs chimiques: rôle du lithium	14
1.3.4	Objectif de cette étude.	15
2	Conditions Expérimentales.	17
2.1	Description des échantillons étudiés.	17
2.1.1	Couches de zircane formées sur les alliages de Zirconium.	17
	<i>Alliages de Zirconium.</i>	17
	<i>Milieux oxydants et techniques d'oxydation.</i>	17
	<i>Mesure des épaisseurs de zircane formées.</i>	18
	<i>Cinétiques d'oxydation.</i>	18
	<i>Microstructure.</i>	19
2.1.2	Zircones quadratiques nanométriques.	20
	<i>Quantification et transformation de phases.</i>	20
2.1.3	Zircane monoclinique Tosoh.	21
2.2	Techniques expérimentales.	21
2.2.1	Spectroscopie Raman.	21
	<i>Rappels théoriques.</i>	21
	<i>Appareillage.</i>	21
	<i>Imagerie Raman et Spectrométrie confocale.</i>	22
	<i>Préparation des coupes biaisées et analyse en épaisseur.</i>	24
2.2.2	Mesures en température.	24
	Mesures sous haute pression.	25
	Mesures couplées température-pression.	25
2.2.3	Diffraction de RX synchrotron.	26
2.2.4	Diffraction de neutrons à froid.	26

3	Zircons sous pression.	27
3.1	Zircone quadratique sous pression isostatique.	28
3.1.1	Résultats expérimentaux.	28
	<i>Résultats obtenus par Spectrométrie Raman.</i>	28
	<i>Résultats obtenus par Diffraction de RX.</i>	32
3.1.2	Effet de la pression sur les spectres Raman.	36
	<i>Modèle de Grüneisen.</i>	36
	<i>Compressibilité spectroscopique.</i>	37
3.1.3	Transition de phase Quadratique-Cubique.	38
	<i>Présentation du problème.</i>	38
	<i>Calcul de modes normaux et modèle de la chaîne linéaire.</i>	39
	<i>Calcul de modes normaux et modèle à courte distance SRM.</i>	41
	<i>Dépendance des constantes de force avec la pression.</i>	44
	<i>Analyse des différentes phases possibles compatibles avec les observations.</i>	46
	<i>Apport de la théorie de Landau des transitions de phases.</i>	49
	<i>Diagramme de phase de la Zircone et effet de taille.</i>	50
3.2	Zircone Monoclinique sous pression isostatique.	51
3.2.1	Résultats expérimentaux.	51
	<i>Spectres Raman mesurés sous pression.</i>	51
	<i>Evolution des fréquences en fonction de la pression.</i>	51
3.2.2	Effet de la pression sur les spectres Raman.	55
	<i>Compressibilité spectroscopique.</i>	55
	<i>Croisements et non-croisements, notions de symétrie.</i>	56
	<i>Transition de phases monoclinique-orthorhombique.</i>	56
3.3	Zircons monocliniques formés sur alliage zirconium.	57
3.3.1	Résultats expérimentaux.	57
	<i>Comparaison entre des couches adhérentes et décollées.</i>	57
	<i>Etalonnage des déplacements des raies Raman sous pression.</i>	58
3.3.2	Effet de la pression sur les spectres Raman.	60
	<i>Décollement de la couche et relaxation des contraintes.</i>	60
	<i>Influence de la chimie d'oxydation.</i>	60
3.4	Conclusions du chapitre.	61
4	Zircons et effets de température.	63
4.1	Zircone Quadratique et effet de la température.	64
4.1.1	Résultats expérimentaux.	64
	<i>Résultats obtenus par spectrométrie Raman.</i>	64
	<i>Résultats de diffraction de neutrons.</i>	68
4.1.2	Dépendance des fréquences Raman et contributions anharmoniques.	71
	<i>Définition des contributions anharmoniques.</i>	71
	<i>Application aux Zircons nanométriques.</i>	72
4.1.3	Retour sur le diagramme de phase de la zircone.	73
4.2	Zircone Monoclinique et effet de température.	75
4.2.1	Résultats expérimentaux.	75
	<i>Spectres Raman mesurés en fonction de la température.</i>	75
	<i>Evolution des nombres d'onde en fonction de la température.</i>	76
4.2.2	Analyse du spectre Raman de la zircone monoclinique.	77
4.3	Couches de Zircone formées sur les alliages de zirconium.	79
4.3.1	Résultats expérimentaux.	79
	<i>Influence d'une augmentation contrôlée de température.</i>	79

	<i>Influence de la puissance laser.</i>	81
4.3.2	Effet de la puissance Laser sur les spectres Raman.	82
4.4	Exploration du diagramme Pression-Temperature	83
4.4.1	Résultats expérimentaux.	83
	<i>Pression isostatique et température uniforme.</i>	83
	<i>Pression non isostatique et chauffage laser.</i>	86
4.4.2	Transition Monoclinique-Quadratique (M-Q)	87
4.4.3	Transition Monoclinique-Orthorhombique (M-OI)	88
4.4.4	Transition Orthorhombique-Quadratique (OI-Q)	88
4.5	Conclusion du chapitre.	89
5	Zircons formés sur alliages de zirconium	91
5.1	Résultats expérimentaux.	92
5.1.1	Spectres Raman mesurés sur coupe biaisée.	93
	<i>Alliage ZrNb.</i>	93
	<i>Alliage Zircaloy-4.</i>	93
5.1.2	Spectre Raman de l'interface métal/oxyde.	95
5.1.3	Imagerie Raman.	96
5.1.4	Spectrométrie confocale.	97
5.1.5	Oxydation <i>in situ</i> d'un alliage ZrNb en vapeur d'eau.	100
	<i>Caractérisation Raman de la couche en formation.</i>	100
	<i>Résultats obtenus pendant le refroidissement.</i>	101
5.1.6	Décomposition des spectres Raman.	103
	<i>Résultats obtenus sur un alliage Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée.</i>	104
	<i>Résultats obtenus sur les alliages ZrNb.</i>	109
5.2	Analyse des résultats obtenus par spectrométrie Raman.	110
5.2.1	Alliages Zircaloy-4.	110
	<i>Etats de contraintes.</i>	110
	<i>Proportions de phase quadratique.</i>	112
	<i>Désordre structural.</i>	113
	<i>Répartition de la phase quadratique dans l'épaisseur de la couche.</i>	115
5.2.2	Modèle de décomposition des couches non homogènes.	116
	<i>Description théorique.</i>	116
	<i>Etude de cas types.</i>	117
5.2.3	Logiciel de traitement des spectres Raman.	124
	<i>Description du modèle.</i>	124
	<i>Stratégie de minimisation.</i>	124
	<i>Utilisation du logiciel.</i>	125
5.2.4	Distributions de phase, de contrainte et de désordre	126
5.3	Discussion.	129
5.3.1	Phase quadratique et cinétique d'oxydation.	129
	<i>Nature et structure de la zircone quadratique identifiée à l'interface.</i>	129
	<i>Quantification de phase.</i>	131
	<i>Distribution de phases et cinétique d'oxydation.</i>	131
5.3.2	Contraintes et cinétique d'oxydation.	133
	<i>Détermination des états de contrainte.</i>	133
	<i>Contraintes thermoélastiques.</i>	134
	<i>Contraintes et transition cinétique.</i>	135
	<i>Effet de la chimie d'oxydation.</i>	135

Conclusion Générale.	137
Bibliographie	140
Annexes	151
A Evolutions des paramètres spectroscopiques ...	153
A.1 Alliages Zircaloy-4 oxydés en eau pure.	153
A.2 Alliages ZrNb oxydés en eau pure.	155
A.3 Alliages ZrNb oxydés en eau lithiée (70ppm).	156
B Mesure du coefficient d'absorption ...	157
C Spectres Raman mesurés en lumière polarisée ...	159
D Articles publiés.	161

Chapitre 1

Introduction.

Du fait de sa grande transparence aux neutrons, le zirconium est le constituant de base des gaines du combustible nucléaire utilisées dans les réacteurs à eau pressurisée. Le Zircaloy-4 est utilisé depuis plusieurs décennies et a donné entière satisfaction dans des conditions de fonctionnement peu sollicitantes. Actuellement de nouveaux alliages, tels que l'alliage Zr-1%Nb, sont développés dans une volonté de toujours améliorer la résistance de la gaine à la corrosion dans l'eau du circuit primaire, notamment dans des conditions de fonctionnement plus sévères, c'est-à-dire pour des durées d'utilisation plus longues et des concentrations en additifs chimiques plus importantes. En effet l'allongement de la durée des cycles impose une augmentation, en début de cycle, de la concentration en bore (pour des raisons de neutronique) et en lithium (pour contrôler le pH). Or ces additifs chimiques ont une influence importante sur la corrosion des alliages de zirconium.

L'oxydation des alliages de zirconium a fait l'objet de nombreuses investigations depuis plusieurs décennies. Cependant malgré l'importance des données expérimentales recueillies, de nombreuses inconnues relatives à la formation de la couche d'oxyde restent à définir, notamment la distribution de phase et de contrainte dans l'épaisseur de la couche. L'impact de la chimie d'oxydation et de l'incorporation des éléments d'addition sur ces distributions ainsi que sur les valeurs de contrainte identifiées dans l'épaisseur de la couche sont à définir. Le rôle des contraintes sur les ruptures observées dans la cinétique d'oxydation reste un sujet polémique.

Après un rappel des diverses formes structurales de la zircone, les principales caractéristiques des couches d'oxyde formées sur les alliages de zirconium seront présentées. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques générales des cinétiques d'oxydation de ces alliages et notamment de l'influence du lithium dans la chimie d'oxydation.

1.1 Diagramme Pression-Température de la Zircone.

La zircone (ZrO_2) présente de nombreuses formes structurales dans le diagramme Pression-Température. La figure 1.1 présente le diagramme Pression-Température (P-T) reconstitué à partir des données de la littérature. A pression atmosphérique et à température ambiante, la zircone adopte une structure monoclinique appelée *baddeleyite* (C_{2h}^5 $P2_1/c$) [92, 136], dont la maille primitive contient quatre molécules de ZrO_2 ($Z=4$). Elle se transforme en une structure quadratique plus dense à 1440K (D_{4h}^{15} $P4_2/nmc$ type fluorine distordue, $Z=2$) [138, 142]. Cette transition structurale présente toutes les caractéristiques d'une transition du premier ordre de type martensitique. A plus haute température la structure évolue vers une structure cubique (O_h^5 $Fm3m$ type fluorine, $Z=1$) [135]. La transformation cubique-quadratique ($c-q$) est généralement associée à une transition du second ordre sans variation de volume. Sous pression et à des températures inférieures à 1000K, la zircone présente principalement deux structures orthorhombiques. La structure orthorhombique basse pression, notée OI ($Pbca$, $Z=8$), est généralement observée à température ambiante pour des pressions comprises entre 3 et 20GPa. La pression de transition est fortement dépendante de la taille des cristallites, elle est observée à 4GPa [4, 76] et jusqu'à 6GPa sur des poudres nanométriques (30nm) [103], de la pureté du composé [83] et du liquide transmetteur de pression [4, 83]. De plus, il n'est pas inhabituel de trouver une hystérésis à la pression de transition voire même un domaine de coexistence entre ces phases [32, 83]. La transition est du premier ordre [103]. Une deuxième phase orthorhombique notée OII à été observée [32, 83, 86, 95] pour des zircons trempés depuis 1000°C et 10GPa ou à température ambiante pour des pressions supérieures à 20GPa [83]. La structure de cette phase est identique à celle de la *cotunnite* PbCl_2 ($Pnam$, $Z=4$). La coordination du zirconium est 9, ce qui correspond à une forme très compacte. A température ambiante, la zircone peut être retenue dans cette structure par une décompression lente jusqu'à la pression atmosphérique.

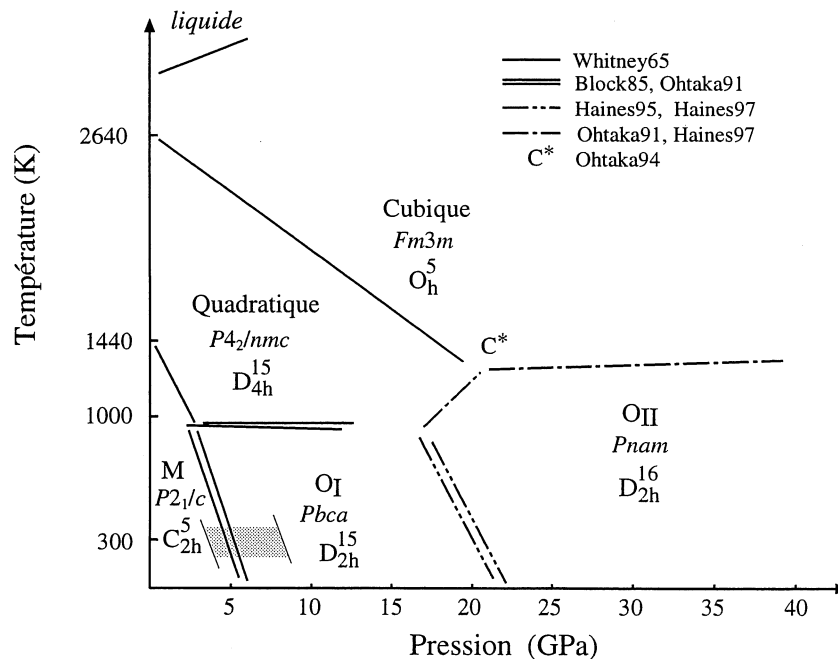


FIG. 1.1 – Diagramme de phase Pression-Température de la Zircone pure.

1.2 Description de la couche d'oxyde.

L'analyse structurale de la couche d'oxyde formée sur les alliages de zirconium a permis de montrer que la couche est constituée de deux variétés allotropiques de la zircone. Une zircone monoclinique qui correspond à la forme structurale thermodynamiquement stable à la température et la pression de fonctionnement des réacteurs et une zircone quadratique dont la stabilisation ne correspond pas aux valeurs de ces pressions et de ces températures. Nous allons donc nous intéresser plus particulièrement à la phase quadratique.

Structure cristallographique de la phase quadratique.

La zircone quadratique cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$ (n° 137 des tables internationales de cristallographie). La maille primitive contient deux unités formulaires ZrO_2 . Les atomes d'oxygène se placent sur les sites 4d (C_{2v} pour la symétrie de site dans la notation de schönflies). Les atomes de zirconium se placent sur les sites 2a (D_{2d}) qui correspondent à des sites octaédriques cubiques ZrO_8 .

Les paramètres de maille montrent que la structure est très proche d'une structure cubique légèrement déformée suivant l'axe de plus grande symétrie (axe c). En effet, dans un système d'axes pseudo-cubiques tels que $a_c = a\sqrt{2}$, le rapport $c/a_c \simeq 1.020$ est proche de l'unité, ce qui définit un sous réseau de zirconium pratiquement cubique. Les atomes d'oxygène se placent sur des positions décalées de $\delta/c = 0.057$ par rapport à la position cubique. La fig. 1.2 fournit une représentation schématique de la maille quadratique. Les sommets du cube dessiné en pointillé correspondent à la position cubique symétrique.

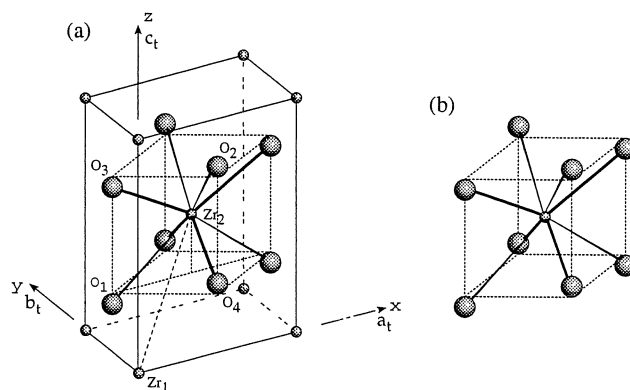


FIG. 1.2 – (a) Maille primitive de la structure quadratique $P4_2/nmc$. (b) polyèdre de coordination autour d'un atome de zirconium. Les atomes d'oxygène se placent sur des positions décalées par rapport à la position cubique qui correspond aux sommets du cube dessiné en pointillé.

Critères de stabilisation de la phase quadratique.

Différents arguments ont été avancés pour expliquer la stabilisation de la phase quadratique de la zircone dans les conditions de fonctionnement des réacteurs :

Les défauts ponctuels : La zircone quadratique peut être stabilisée à température ambiante et pression atmosphérique par l'ajout de dopants cationiques de valence inférieure (Y, Mg, Ca) ou de taille différente (Sn) à celle du zirconium. La stabilisation de la structure quadratique ou de la structure cubique (pour des taux de dopants plus importants) s'interprète classiquement par un effet de désordre due à l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. La zircone formée sur les alliages de zirconium est souvent identifiée comme étant sous-stoechiométrique

(ZrO_{2-x}). Il est généralement admis que la présence d'eau H_2O ou d'ions OH^- accélère la retransformation quadratique/monoclinique par annihilation des lacunes d'oxygène [80]. Cette zircone peut d'autre part contenir des dopants tels que Fe^{3+} , Cr^{3+} ou Nb^{5+} initialement contenus dans les précipités intermétalliques. Le processus d'oxydation de ces précipités est actuellement bien identifié. Ces précipités sont incorporés à l'état métallique dans la couche d'oxyde et s'oxydent à quelques centaines de nanomètres de l'interface métal/oxyde. Une fois oxydés, ces précipités peuvent contribuer à retarder la transformation quadratique/monoclinique soit en induisant des contraintes de compression supplémentaires soit par dopage chimique du fait de la remise en solution du fer [60, 112].

La taille des grains : La structure quadratique présente une énergie de surface plus faible que la structure monoclinique. Une petite taille de grain favorise donc la stabilisation de la phase quadratique. La taille critique au dessous de laquelle la phase quadratique est stabilisée est estimée à une valeur proche de 20 à 30nm [41]. Cette taille est tout à fait compatible avec les tailles de cristallites mesurées par microscopie électronique en transmission (MET) [12, 111] ou par diffraction de RX [6, 91, 108] c'est-à-dire 10 à 30 nm (pour la petite dimension des grains colonnaires) suivant les conditions d'oxydation et les alliages utilisés. Sur cette base, la stabilisation et la déstabilisation de la phase quadratique pourrait s'interpréter en considérant uniquement un effet de taille des cristallites. Barberis montre que les distributions de phase quadratique observées expérimentalement peuvent être modélisées en considérant une loi de croissance des cristallites au fur et à mesure que ceux-ci s'éloignent de l'interface [6].

Les contraintes de compression : D'après le diagramme Pression-Température de la zircone, les contraintes de compression diminuent sensiblement la température de transformation monoclinique/quadratique [142]. Dès les premiers 100nm d'oxyde formé, les contraintes de compression mesurées *in situ* par diffraction de rayons X dans la couche de zircone sont de l'ordre du GPa [120], en accord avec les valeurs obtenues par les modélisations mécaniques [108]. Ainsi certains auteurs pensent que les contraintes peuvent être responsables de la stabilisation de la phase quadratique [12, 46], notamment à l'interface métal oxyde où les contraintes de compression sont susceptibles d'être plus importantes. Les travaux de Godlewski [46, 48] et Garzarolli *et al.* [42] ont montré que la transition cinétique observée à 400°C sur le Zircaloy-4 oxydé en vapeur d'eau pouvait être corrélée avec une relaxation de contrainte et une diminution de la proportion de phase quadratique dans la couche. Cependant, ces résultats ne sont pas reproduits par Beie *et al.* [12] ou récemment par Petigny [120], qui au contraire observent une évolution monotone des contraintes avec le temps d'oxydation. Dans ce cas, ces différences pourraient provenir du fait que les contraintes mesurées à chaud sont différentes de celles mesurées à froid.

Taille et morphologie des grains.

La partie externe des couches d'oxyde est constituée de grains équiaxes (de diamètre 10-20nm) qui présentent une faible cohésion intergranulaire. Ces grains sont associés au début de la croissance de la couche et sont observés sur une épaisseur de l'ordre de 100 à 500nm [12, 42, 111]. En règle générale la couche d'oxyde est majoritairement constituée de grains colonnaires [12, 111]. Les colonnes ont en moyenne un diamètre de 20-40nm et une longueur de 100-300nm. Des zones de grains équiaxes sont également observées dans l'épaisseur de la couche à proximité des fissures [12, 141] (cf. figure 1.3).

Différentes morphologies ont été observées à l'interface métal/oxyde. Selon les conditions d'oxydation ou les alliages étudiés, certains auteurs rapportent la présence d'une fine couche amorphe de 10nm d'épaisseur où se formeraient les colonnes [42]. Cependant, cette couche amorphe n'est pas systématiquement retrouvée. D'autres travaux font état de la présence de sous oxyde de type $\omega-ZrO_x$ (Hexagonal) localisé dans le métal au niveau des retards du front

d'oxydation [18]. Ce sous oxyde n'est pas observé au niveau des avancées du front d'oxydation. D'après Bossis, il existerait donc des différences dans le processus de germination et de croissance des grains de zirconite suivant la topologie de l'interface [18].

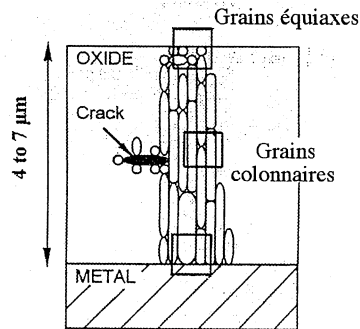


FIG. 1.3 – Morphologie d'une couche d'oxyde formée en eau lithiée schématisée d'après les observations par microscopie électronique en transmission (MET) d'après Pecheur [111].

Topologie de l'interface.

Lors de l'oxydation différents niveaux de rugosité (cf. figure 1.4) se développent successivement après un certain temps de latence [18, 108]. Cette rugosité n'est pas observée en surface, elle est une conséquence du processus d'oxydation. Pendant la phase pré-transitoire, l'amplitude de ces ondulations augmente sans que la période ne soit changée [18]. Bossis montre que le développement de cette rugosité peut être interprétée comme une conséquence de la minimisation des contraintes de croissance [18].

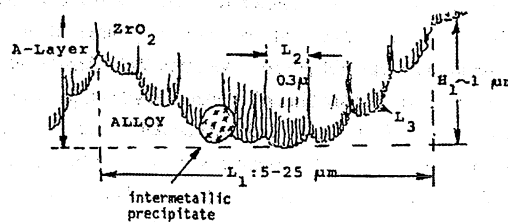


FIG. 1.4 – Différents niveaux de rugosité ($L_1 = 3 - 25\mu\text{m}$, $L_2 = 0.5 - 5\mu\text{m}$ et $L_3 = 0.2 - 2\mu\text{m}$) identifiés à l'interface métal/oxyde d'après Gebhardt [43].

Fissuration et modélisation mécanique de la couche.

Les observations au MEB montrent l'existence de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde généralement localisées au niveau des retards du front d'oxydation [18, 108]. Pour des couches d'épaisseur inférieure à 500nm, ces fissures ne sont pas observées [108]. Elles se généralisent pour des épaisseurs supérieures au micron. En outre, Bossis montre que la localisation en épaisseur de la première population de fissures se corrèle avec l'épaisseur d'oxyde à laquelle se produit la transition cinétique [18]. La faible dispersion en épaisseur de la première population de fissures observée sur le Zircaloy-4 permet d'expliquer que la transition est plus marquée sur le Zircaloy-4 que sur l'alliage ZrNb. Un lien est donc souvent proposé entre cette périodicité et les cinétiques cycliques observées [23]. Finalement, l'observation d'un ralentissement de la cinétique d'oxydation lorsque les premières fissures apparaissent semble suggérer que ces distributions de fissures parallèles à l'interface jouent un rôle de barrière à la diffusion des espèces oxydantes [18, 58].

La modélisation mécanique du système métal/oxyde au niveau d'une ondulation montre que les contraintes normales au plan de l'interface (contraintes radiales) sont de traction au niveau des retards, tandis qu'elles sont de compression au niveau des avancées du front d'oxydation [108] (cf. figure 1.5). De plus, ces contraintes augmentent avec l'amplitude des oscillations et peuvent atteindre plusieurs centaines de MPa. Ainsi, la fissuration de l'oxyde sera favorisée sur les retards (ouverture des fissures) et défavorisée sur les avancées. Cependant, les modèles classiques conduisent à estimer des longueurs de fissure beaucoup plus grandes que celles observées expérimentalement ($\approx 1\mu\text{m}$) [18].

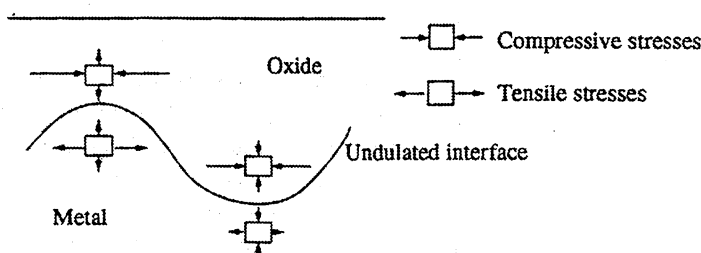


FIG. 1.5 – Distribution schématique des contraintes radiales (perpendiculaires à l'interface) et orthoradiales (parallèles à l'interface) au niveau d'une ondulation de l'interface métal/oxyde d'après [108].

1.3 Formation de la couche et cinétiques d'oxydation.

Il est généralement admis que la croissance de la couche d'oxyde se fait à l'interface métal/milieu oxydant par diffusion des anions oxydant (ou des lacunes) à travers la couche de zircone [49]. La formation de la couche de zircone fait intervenir une réaction de réduction de l'oxygène à l'interface oxyde/milieu oxydant et une réaction d'oxydation du zirconium à l'interface métal/oxyde. L'oxyde jouant le double rôle d'électrolyte solide et de conducteur électronique.

1.3.1 Cinétiques d'oxydation.

Alliage Zircaloy-4.

La cinétique d'oxydation du Zircaloy-4 à haute température et sous pression de vapeur d'eau se décrit par une succession de deux régimes cinétiques distincts. Le premier type de régime est appelé phase pré-transitoire. Ce régime correspond à une loi d'augmentation du gain de masse de type parabolique ou cubique. Le second type de régime est appelé phase post-transitoire. Ce régime se caractérise par une succession de lois paraboliques identiques à celle observée dans la phase pré-transitoire. Entre chaque régime, il se produit une transition cinétique caractérisée par une accélération de la vitesse d'oxydation (cf. figure 1.6).

Alliage ZrNb.

Sur l'alliage ZrNb, après une phase d'oxydation décrite par une loi de croissance parabolique identique à celle observée sur le Zircaloy-4, il se produit un changement de cinétique d'oxydation sans accélération. La vitesse d'oxydation devient constante. Le passage vers une phase post-transitoire est observée dans une chimie contenant 10ppm de lithium et 650ppm de Bore après 380 jours d'oxydation [47].

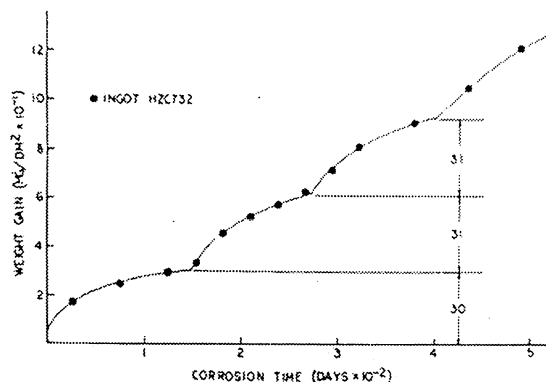


FIG. 1.6 – Cinétique d'oxydation d'un alliage Zircaloy-4 à 633K en eau [117].

1.3.2 Interprétations en terme de mécanismes de corrosion.

Les interprétations classiques du régime d'oxydation parabolique identifié dans la phase pré-transitoire font intervenir un contrôle diffusionnel des espèces oxydantes à travers une couche dense dont l'épaisseur évolue avec le temps d'oxydation. Cependant, le suivi des cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium a fait apparaître que la loi parabolique observée pour des temps d'oxydation faibles tend vers une loi plutôt cubique (qui ne satisfait pas à la théorie de l'oxydation de Wagner [79]). De plus, certains résultats expérimentaux tendent à montrer que l'oxydation des alliages de zirconium est sensible à l'environnement oxydant (pression partielle d'oxygène ou de vapeur d'eau [18,120]).

Les calculs de coefficient de diffusion menés par Cox *et al.* montrent que la diffusion de l'oxygène se fait préférentiellement aux joints de grains [30]. Cette diffusion préférentielle a été confirmée par Godlewski *et al.* à partir de l'analyse des profils de diffusion de l'oxygène mesurés par SIMS et par microanalyse nucléaire [48]. La diffusion aux joints de grains dépend fortement de la microstructure des couches formées, notamment de la fraction de joints de grains et donc de la taille des grains. Les travaux de Garcia et Kovacs [40] montrent que l'évolution de la vitesse d'oxydation peut être correctement reproduite en tenant compte d'une évolution du coefficient de diffusion avec la taille des grains et de la recristallisation de la zircone dans le temps. D'autre part, les analyses par spectrométrie d'impédance réalisées soit en milieu liquide conducteur (H_2SO_4) [8,91] soit en atmosphère humide [140] sur des alliages Zircaloy-4 ou Zr-Nb, montrent que la couche de zircone est constituée d'une couche externe poreuse et d'une couche interne dense. Dans le régime pré-transitoire, ces analyses montrent que l'épaisseur de la couche interne augmente alors que l'épaisseur de la couche externe reste constante [8]. Cependant les épaisseurs de couche barrière déterminées dépendent fortement des modèles utilisés pour interpréter les mesures d'impédance. Elles varient entre quelques nm [43] et quelques micron [8,140]. Les travaux Garcia *et al.* montrent que l'accélération de la vitesse d'oxydation peut être correctement reproduite en considérant le passage d'une couche dense présentant une porosité isolée vers une couche poreuse présentant une porosité interconnectée lors de la transition cinétique [37].

D'autre part, lors de l'oxydation, les volumes molaires de l'oxyde V_{ox} et du métal V_m étant différents, des contraintes de compression se développent dans la couche de zircone (rapport de Pilling Bedworth $R_{PB} = V_{ox}/V_m = 1.56$). En moyenne, ces contraintes augmentent avec l'épaisseur d'oxyde jusqu'à la transition cinétique où elles sont maximales [22,127,128]. Une approche fondamentale visant à corrélérer ces contraintes avec le passage progressif d'un régime initialement parabolique vers un régime cubique a été proposée par Evans *et al.* [38]. Ces auteurs considèrent que le potentiel chimique des lacunes d'oxygène est modifié par un terme correctif égal au produit

de la contrainte isostatique locale par le volume libre associé à l'espèce diffusante. Dollins et Jurish [36] proposent un modèle pour lequel la contrainte de compression isostatique réduit le coefficient de diffusion d'un facteur égal à $\exp(-V\sigma/kT)$ avec V le volume d'activation de l'espèce diffusante, σ la contrainte isostatique moyenne, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. En considérant que la contrainte moyenne augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche, l'intégration des équations de diffusion permet alors de reproduire correctement le passage vers une loi d'oxydation cubique. La transition cinétique pourrait donc être due à une accumulation des contraintes et à une rupture mécanique de la couche à proximité de l'interface métal/oxyde. Cependant, il n'existe pas de réel consensus concernant l'évolution des contraintes à la transition cinétique.

Finalement, la transformation polymorphique monoclinique-quadratique pourrait être à l'origine de la création de porosité [31]. Cependant, il n'existe pas non plus d'accord concernant l'évolution de la proportion de phase quadratique avec le temps d'oxydation. D'après Godlewski [48], la couche est séparée en trois zones. Chaque zone étant associée à une proportion de phase quadratique différente (i.e. 40, 15 et 3%). La transition cinétique serait alors associée à une déstabilisation de la phase quadratique à l'interface [42, 46, 48, 91]. Certains auteurs observent au contraire une diminution continue de la fraction de phase quadratique avec le temps d'oxydation. La transition cinétique n'est pas associée à une discontinuité nette dans l'évolution de la fraction de phase quadratique [6, 10–12, 45, 108, 120].

Nous retiendrons à ce stade que les différents mécanismes proposés pour expliquer la cinétique d'oxydation reposent principalement sur des caractéristiques structurales (fissuration et contrainte) ou microstructurales (nature cristallographique de la zircone, taille des cristallites, porosité).

1.3.3 Effet des additifs chimiques: rôle du lithium

La lithine (LiOH) accélère la cinétique d'oxydation des alliages de Zirconium. Elle agit sur les différentes phases d'oxydation (pré et post-transitoire) et génère une accélération de la corrosion. D'autre part, l'effet du lithium sur la corrosion dépend de la température [116].

Les caractérisations par SIMS montrent qu'avant l'accélération de la cinétique, la couche barrière bloque la diffusion du lithium à travers la couche. Les concentrations mesurées à proximité de l'interface restent inférieures à 20ppm [47, 111]. Godlewski *et al.* montrent qu'il n'existe pas de corrélation nette entre la concentration de lithium incorporé dans la couche dense et la vitesse d'oxydation [47]. L'accélération de la cinétique se caractérise par la disparition de la couche barrière et une augmentation de la concentration en lithium à l'interface (250ppm). La microstructure des grains formés avant la transition cinétique n'est pas modifiée. Les grains présentent une structure colonnaire identique à celle observée en eau pure. Les profils de concentration de cations déterminés par SIMS montrent que l'hydrogène et le lithium se trouvent en forte concentration dans la couche externe poreuse. Ces ions sont, d'autre part, distribués de manière homogène [111]. Pêcheur *et al.* montrent que la concentration en lithium mesurée dans la couche externe dépend du temps d'exposition, de la chimie de l'eau environnante et de la vitesse d'oxydation [111]. D'autre part, une partie des ions incorporés dans cette couche externe semble être très peu liée à la matrice de zircone et peut s'échanger très rapidement avec le milieu environnant.

La phase d'oxydation accélérée est observée en présence de fortes teneurs en lithium dans l'eau et en l'absence de bore. L'accélération de la cinétique conduit à observer la formation de grains équiaxes à l'interface métal/oxyde présentant une faible cohésion intergranulaire [12, 111]. Jeong *et al.* montrent en comparant les cinétiques d'oxydation pour différentes chimies comportant des ions LiOH, NaOH ou KOH que cette modification de la microstructure n'est

pas liée à une variation du pH de la solution oxydante [64]. Par contre, elle semble être liée à l'incorporation du lithium dans la couche. En effet, les profils de pénétration déterminés par SIMS permettent d'identifier des profondeurs de pénétration très différentes suivant la taille du cation [64].

1.3.4 Objectif de cette étude.

Les mécanismes proposés pour expliquer les cinétiques d'oxydation des alliages de zirconium reposent en général sur le caractère protecteur de la couche barrière qui gouverne la diffusion des espèces oxydantes. Ce caractère protecteur dépend de la nature de l'alliage, de la microstructure et de la nature cristallographique de la zircone formée, de la présence d'un réseau porosité ou d'une distribution de fissures, des contraintes de croissance et des précipités intermétalliques. Cependant, l'identification et le rôle de cette couche barrière est encore mal définie.

L'objectif de ce travail est de caractériser les distributions de phase et de contrainte dans les couches de zircone en fonction de la cinétique d'oxydation. La spectroscopie Raman est une technique très adaptée pour caractériser les différentes phases de la zircone. De plus, elle permet d'accéder à une mesure de l'état de contrainte. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette technique. Les conditions expérimentales ainsi que les cinétiques d'oxydation associées aux alliages étudiés au cours de cette étude sont présentées dans le chapitre 2. Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression, puis dans le chapitre 4 à l'effet de la température sur différentes zircons nanométriques. Nous examinerons en particulier l'influence de la taille des cristallites sur le diagramme Pression-Température de la zircone. A partir des informations spectroscopiques obtenues sur ces composés de référence, il a été possible d'appliquer cette analyse aux couches de zircone formées lors de l'oxydation de deux alliages Zircaloy-4 et ZrNb à 360°C en eau pressurisée. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 5 et nous permettront de discuter:

- de la nature et du rôle la couche dense,
- du rôle des contraintes,
- des critères de stabilisation de la phase quadratique,
- de l'influence de la chimie d'oxydation.

Techniques	Phases	Morphologie	Taille des grains	Porosité	Fissuration	Contrainte
DRX	<ul style="list-style-type: none"> • Mono. majoritaire • Quad. minoritaire Zy-4 \approx 10/15% ZrNb \approx 5/8% • Mono. Texturée 	<ul style="list-style-type: none"> • Réécement 1998 • Quad. localisée vers l'interface m/o • Gradient de phase 	<ul style="list-style-type: none"> • Zy-4 \approx 15-20nm • ZrNb \approx 10-25nm • taille \nearrow avec le temps et l'épaisseur 			<ul style="list-style-type: none"> • Oxyde en comp. Zy-4 \approx 0.2-1.1GPa ZrNb \approx 0.4-1.4GPa • Métal en tension Zy-4 \approx 400MPa
S.Raman	<ul style="list-style-type: none"> • Mono. majoritaire • Quad. minoritaire Zy-4 \approx 15/30% • Mono. Texturée 	<ul style="list-style-type: none"> • Quad. localisée à l'interface m/o • Gradient de phase 	<ul style="list-style-type: none"> • Mono. désordonnée à l'interface • Quad. ordonnée à l'interface 			<ul style="list-style-type: none"> • Oxyde en comp. Zy-4 \approx 0.4-1.2GPa ZrNb \approx 0.5-1.5GPa • Gradient
Impédance		<ul style="list-style-type: none"> • Double couche • Couche interne dense Zy-4 \approx 0.5/1.2μm ZrNb \approx 0.4/0.8μm 		<ul style="list-style-type: none"> • Couche externe poreuse : l'épaisseur augmente à la transition cinétique 		
SIMS	<ul style="list-style-type: none"> • ZrO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Couche barrière localisée à l'interface Zy-4 \approx 0.5/1.0μm ZrNb \approx 0.4/0.8μm • Barrière disparaît = oxydation accélérée 		<ul style="list-style-type: none"> • Couche externe poreuse avec une incorporation des ions présents dans la chimie d'oxydation 	<ul style="list-style-type: none"> • Surconcentrations associées à la présence de fissures 	
MEB	<ul style="list-style-type: none"> • ZrO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Grains colonnaires • Oxydation retardée des précipités inter-métalliques (FeCr). 		<ul style="list-style-type: none"> • Micro-porosité 	<ul style="list-style-type: none"> • Ondulation et fissures parallèles à l'interface m/oxyde • fissures périodiques 	
MEP	<ul style="list-style-type: none"> • Mono. Quad. • Epitaxiales • Oxyde amorphe 	<ul style="list-style-type: none"> • Grains équiaux • Grains colonnaires • Oxyd. accélérée = grains équiaux 	<ul style="list-style-type: none"> • 10-20nm • 15x100nm • 50nm 	<ul style="list-style-type: none"> • Micro- et nano-porosités localisées 	<ul style="list-style-type: none"> • Fissures locales entre grains 	

TAB. 1.1 – Bilan des caractérisations des couches de Zirconne d'après la littérature.

Chapitre 2

Conditions Expérimentales.

2.1 Description des échantillons étudiés.

2.1.1 Couches de zircone formées sur les alliages de Zirconium.

Alliages de Zirconium.

Parmi les différents alliages de zirconium, nous avons étudié un alliage Zircaloy-4 (AFA2G) et un alliage Zirconium Niobium Zr-1%Nb-0.12%O₂ (M5). Ces alliages sont fournis par Framatome et se présentent sous forme de gaine. La composition chimique de ces alliages ainsi que leur état métallurgique sont reportés dans le tableau 2.1.

Alliage	%Sn	%Fe	%Cr	%Nb	%O ₂	%Zr	Etat métallurgique
AFA2G	1.3	0.2	0.1	-	0.13	bal	détendu
M5	-	-	-	1	0.12	bal	recristallisé

TAB. 2.1 – Composition chimique (% en masse) et état métallurgique des alliages étudiés.

Milieux oxydants et techniques d'oxydation.

Des oxydations sont réalisées en autoclave statique à 360°C sous une pression de 186bar (18.6MPa). Différentes chimies d'oxydation sont testées de manière à quantifier l'influence de la concentration en lithium sur les cinétiques de corrosion des alliages de zirconium (tableau 2.2).

Chimie	Température (°C)	Pression (bar)	[Li] (ppm)	[B] (ppm)	pH (à 300°C)
A	360	186	0	0	5.7
B	360	186	70	0	9.3
D	360	186	10	650	7.5

TAB. 2.2 – Milieux oxydants étudiés. Le pH à 300°C est indiqué d'après [47].

Les échantillons sont préparés par le CEA DRN/DEC/SH2C/LCG Cadarache et Framatome MC/TC le Creusot pour la chimie A. Les gaines sont découpées par tronçon de 5cm et sont nettoyées aux ultra-sons dans une solution d'acétone. Dans les autoclaves, les échantillons sont totalement immergés dans la solution oxydante. Le chauffage de l'autoclave est arrêté à différentes durées d'oxydation choisies. Après une période de refroidissement de 16heures, les échantillons sont sortis de l'autoclave, rincés à l'eau déminéralisée et placés dans une étuve à 40°C avant d'être pesés. La composition chimique de la solution oxydante est contrôlée avant et après oxydation des échantillons.

Mesure des épaisseurs de zircone formées.

L'épaisseur de la couche de zircone formée peut être obtenue soit à partir d'observations métallographiques sur des fractures soit à partir de la mesure du gain de masse par unité de surface. Généralement, un facteur de conversion de $15\text{mg}/\text{dm}^2$ pour $1\mu\text{m}$ d'oxyde ZrO_2 est utilisé. Cependant, les tests de corrosion en autoclave conduisent à oxyder simultanément les surfaces externe et interne de la gaine ce qui peut fausser la mesure des épaisseurs de couche formées. Les épaisseurs externes sont systématiquement contrôlées par métallographie optique. L'épaisseur de la couche de zircone dépend du temps d'oxydation et de la solution oxydante. Elle est comprise entre 1 et $19\mu\text{m}$.

Cinétiques d'oxydation.

Alliage Zircaloy-4. Quelle que soit la chimie considérée, les cinétiques d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 AFA2G reportées dans la figure 2.1 présentent toutes un caractère cyclique prononcé.

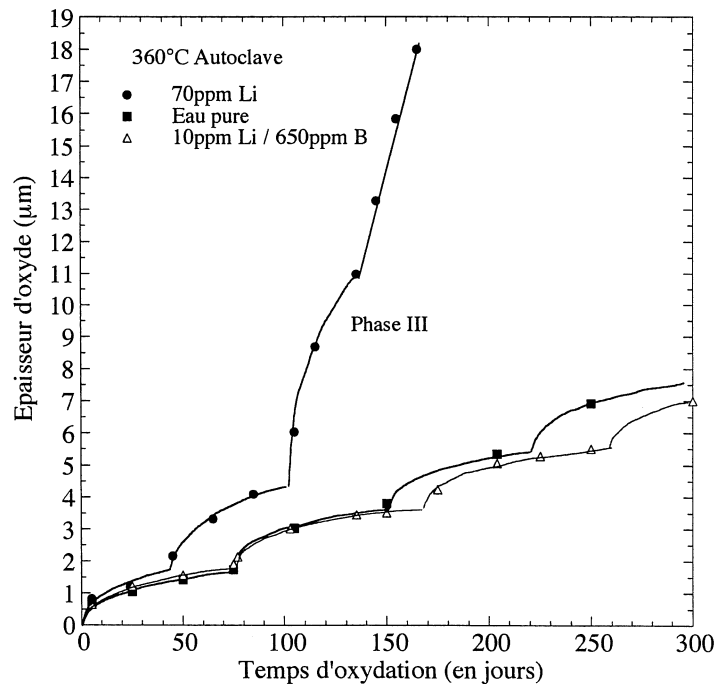


FIG. 2.1 – Cinétiques d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 (AFA2G) dans les différentes chimies.

Pour une chimie donnée, les cycles d'oxydation peuvent être décrits par une cinétique parabolique identique à celle décrivant la phase pré-transitoire [47]. L'épaisseur d'oxyde mesurée entre chaque cycle est égale à $1.8\mu\text{m}$ contre 2 à $2.3\mu\text{m}$ pour les épaisseurs habituellement reportées sur ce type d'alliages. Le temps d'oxydation nécessaire pour atteindre cette épaisseur critique est plus court (45 jours) dans la chimie à 70ppm Li comparé aux autres chimies (75 jours).

La comparaison entre les différentes chimies testées montre que l'ajout de 70ppm de Lithium augmente la constante de vitesse de 63% par rapport à une chimie en eau pure, tandis que l'addition de 10ppm de lithium et 650 de bore induit une augmentation de 2% [47].

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que les couches formées sur cet alliage sont stratifiées quelle que soit la chimie. La distance interstrate mesurée est de l'ordre de $1.7(2)\mu\text{m}$ [47] ce qui s'accorde parfaitement avec les épaisseurs critiques identifiées sur les cinétiques d'oxydation. En présence de 70ppm de Lithium, après la seconde transition, la cinétique d'oxydation augmente progressivement jusqu'à l'obtention d'un régime d'oxydation très accéléré que l'on appellera phase III.

Alliage ZrNb. Les cinétiques d'oxydation mesurées sur l'alliage ZrNb sont reportées dans la figure 2.2 pour les différentes chimies testées. Comme pour l'alliage Zircaloy-4, les cinétiques d'oxydation adoptent une dépendance parabolique avec le temps.

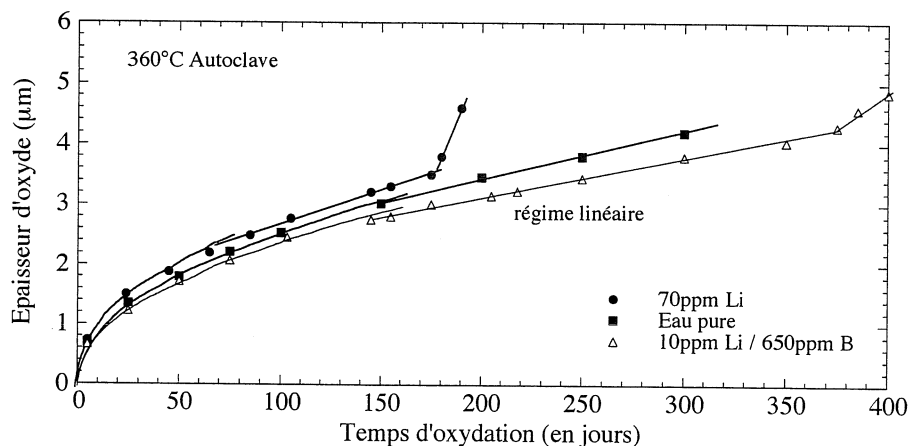


FIG. 2.2 – Cinétiques d'oxydation de l'alliage ZrNb (M5) dans les différentes chimies.

Cependant, suivant les chimies testées, une rupture de comportement est observée et correspond au passage vers une loi linéaire. Cette rupture est observée à 150 jours en eau pure, vers 135 jours en présence de bore et à 43 jours dans la chimie à 70ppm de Lithium. Les épaisseurs d'oxyde formées à la transition cinétique varient entre 2.7 et 2.2 µm. Le passage à une loi de croissance linéaire s'accompagne d'une diminution discontinue de la constante de vitesse.

Une transition cinétique équivalente à celle identifiée sur les alliages Zircaloy-4 est observée vers 165 jours dans la chimie à 70ppm de Lithium. La comparaison entre les différentes chimies testées montre que l'ajout de 70ppm de Lithium augmente la constante de vitesse pré transitoire de 100% par rapport à une chimie en eau pure, par contre l'addition de bore diminue la constante de vitesse de 15% [47].

Microstructure.

L'analyse par microscopie électronique à effet de champ de fractures réalisées sur les couches permet d'identifier une microstructure colonnaire des grains d'oxyde (cf. figure 2.3). Proche de l'interface métal/oxyde, la microstructure des couches évolue vers une géométrie équiaxe après 200 jours en eau lithiée (70ppm) sur Zircaloy-4 [47].

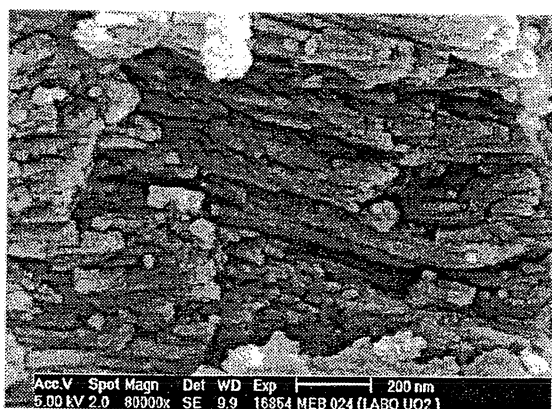


FIG. 2.3 – Microstructure observée au microscope électronique à effet de champ (zone fracturée).

2.1.2 Zircones quadratiques nanométriques.

Des poudres polycristallines de zircon sont synthétisées par un procédé pyrosol. Les synthèses ont été réalisées par E.Djurado et E.Menier [35]. Ces échantillons se présentent sous la forme de grains sphériques d'une taille moyenne de $2\mu m$, constitués de nanocristallites monodispersés dont les tailles sont mesurées soit à partir des élargissements des raies de diffraction, soit à partir d'observations par microscopie électronique à transmission (MET).

Cette technique permet d'obtenir des cristallites de taille nanométriques, permettant de stabiliser la phase quadratique de la zircon à température ambiante. Deux séries d'échantillons, dont les tailles de cristallites moyennes sont évaluée à 7 et 13nm, ont été synthétisées. Deux séries de tailles croissantes sont ensuite obtenues par des recuits contrôlés en atmosphère déshydratée. Les quantités initiales d'eau absorbée, (respectivement 5% et 1% en masse) sont mesurées par analyse thermique différentielle (ATD) sur les deux séries d'échantillons. Ces poudres sont analysées par spectrométrie Raman et diffraction de rayons X (cf. [34] et Annexe D).

Quantification et transformation de phases.

La proportion relative des phases monoclinique et quadratique est mesurée à partir de la mesure des intensités intégrées (Raman et DRX). En ce qui concerne la mesure par spectrométrie Raman, de nombreuses formules ont été proposées [74,75]. Ces formules présentent le désavantage de n'utiliser que les raies monoclinique à 190cm^{-1} et quadratique à 145cm^{-1} , la raie la plus intense du spectre quadratique à 260cm^{-1} n'étant pas utilisée. D'après une étude sur des mélanges étalons de phase monoclinique et quadratique comportant des proportions de phase monoclinique inférieures à 30%, Kim *et al.* [68] propose une formule empirique dont la précision est évaluée inférieure à 1%. Cette formule est comparée avec les résultats de quantification obtenus par diffraction de rayon X dans la figure 2.4 d'après [34].

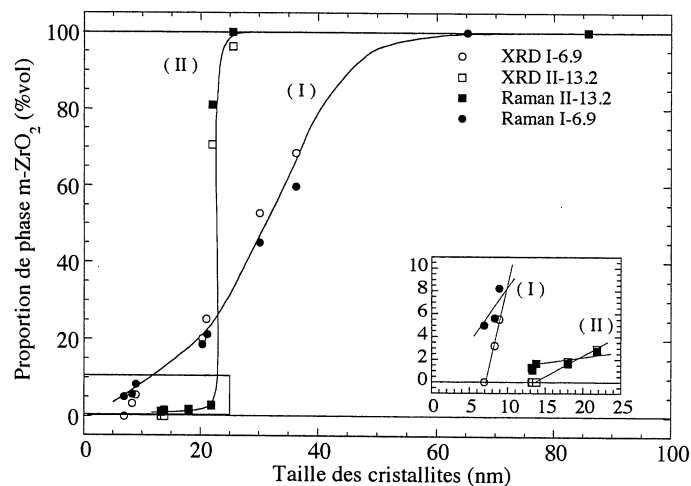


FIG. 2.4 – Proportion de phase monoclinique déterminée par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman sur les échantillons 7 et 13nm en fonction de la taille des cristallites.

La transformation vers la phase monoclinique se fait progressivement sur un intervalle de taille compris entre 20 et 43nm pour la zircone initialement 7nm tandis qu'elle est observée entre 21 et 25nm pour la zircone initialement 13nm (cf. figure 2.4). Le zoom présenté dans l'insert de la figure 2.4 permet d'appréhender les limites de détection des deux techniques utilisées (1% pour la spectrométrie Raman contre 5% en masse pour la diffraction de rayons X).

2.1.3 Zircone monoclinique Tosoh.

Cette zircone monoclinique de référence est une zircone commerciale Tosoh de grande pureté. La poudre est compactée à 450MPa sous la forme d'une pastille et recuite à 900°C pendant 5 heures en atmosphère déshydratée. Ce traitement garantit une grande homogénéité de la pastille ainsi qu'une excellente réponse Raman. La taille des cristallites est évaluée à 35nm à partir des élargissements des raies de diffraction de rayon X.

2.2 Techniques expérimentales.

2.2.1 Spectroscopie Raman.

Rappels théoriques.

La spectrométrie Raman est une technique efficace de caractérisation des contraintes dans un matériau. En effet, cette technique fournit des renseignements sur l'ordre à courte distance dans un édifice moléculaire en fonction de sa géométrie et des forces interatomiques qui s'y développent. L'influence d'une contrainte sur l'édifice moléculaire modifie sa géométrie en rapprochant les atomes. Ainsi, les constantes de forces sont modifiées, ce qui se traduit par un déplacement des fréquences vibrationnelles.

A la différence des rayons X, la longueur de cohérence des contraintes mesurées peut être très courte. L'ajout d'un microscope à l'entrée du spectromètre, permet de réaliser la cartographie d'un échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre du micron, d'où l'intérêt de cette technique dans l'étude des champs de contraintes. De plus la spectrométrie Raman peut permettre de caractériser l'ordre ou le désordre à courte distance (50Å). Les manifestations du désordre vont de l'élargissement des raies jusqu'à l'apparition de spectres de densité d'états. Dans cet ordre d'idée, l'effet de taille finie d'un cristal contribue à l'élargissement des raies. Il se manifeste différemment suivant la portée des forces interatomiques.

Le logiciel Peakfit de Jandel permet de décomposer les spectres Raman expérimentaux. Une forme de raie en lorentzienne est choisie. Le fond continu est évalué sous la forme d'un polynôme en fréquence de degré un. Pour des faibles épaisseurs d'oxyde, il est nécessaire d'ajouter au spectre une composante exponentielle aux faibles nombres d'onde pour représenter la contribution élargie de la raie Rayleigh du côté Stokes.

Appareillage.

Les mesures Raman sont réalisées à l'aide d'un spectromètre XY Dilor équipé d'un détecteur CCD. La raie verte 514.53nm d'un laser argon est utilisée comme longueur d'onde excitatrice.

Stabilité du spectromètre dans le temps. Pendant les mesures sur les coupes biaisées, nous mesurons régulièrement le spectre Raman de la pastille de zircone monoclinique Tosoh de référence. Les raies Raman sont intenses et fines et peuvent être mesurées avec une précision de 0.05cm^{-1} . La faible absorption de ce matériau dans le domaine visible, nous autorise à travailler avec des puissances laser égales à 50mW en sortie laser sans induire d'échauffements. Les évolutions avec le temps de la raie à 189cm^{-1} de la pastille permettent d'apprécier les décalages dus aux fluctuations mécaniques du spectromètre. Dans la suite de ce travail, les spectres Raman sont corrigés des perturbations mécaniques de l'appareillage. Nous estimons qu'il est possible de suivre des déplacements de fréquence supérieurs ou égaux à 0.15cm^{-1} .

Imagerie Raman et Spectrométrie confocale.

L'imagerie Raman utilise un balayage continu du faisceau laser sur une ligne (direction x) définie au préalable sur l'échantillon. Ce balayage est obtenu par la synchronisation de deux miroirs oscillants (cf. figure 2.5 d'après [90]). Pour chaque point de la ligne, visité par le laser, un spectre Raman est enregistré. Un déplacement, dans la direction y de l'échantillon, est obtenu par l'intermédiaire d'un moteur modifiant l'orientation d'un des miroirs. Ainsi, il est possible de réaliser des images spectrales à deux dimensions, pour lesquelles chaque point de l'image est associé à un spectre Raman.

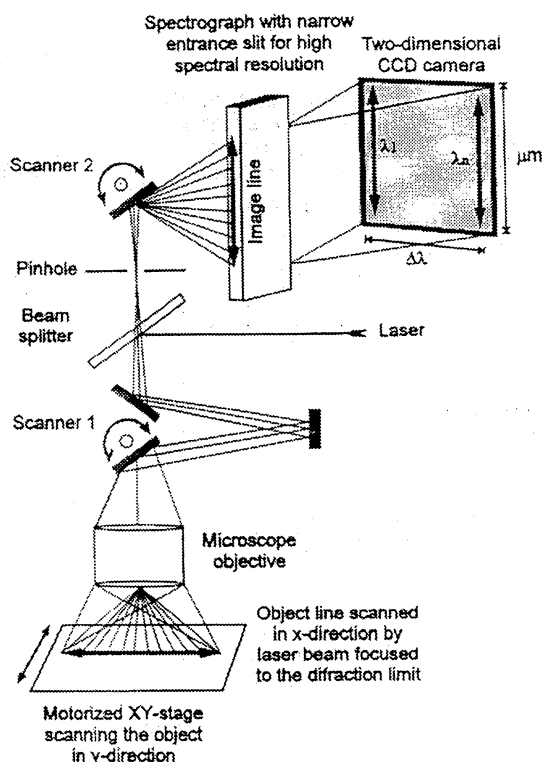


FIG. 2.5 – Représentation schématique du système d'imagerie confocale à deux dimensions d'après [90].

La puissance laser est fixée à 70mW en sortie laser. Le balayage du laser permet d'augmenter sensiblement les puissances laser d'analyse sans induire d'échauffement de l'échantillon. Le temps d'acquisition est de 3600s et le spectre Raman est la moyenne de deux acquisitions. Le dispositif d'imagerie permet de réaliser des images Raman à deux dimensions avec une précision de positionnement de l'ordre du micron (cette précision étant déterminée par le diamètre du point de focalisation laser, lui-même déterminé par l'objectif choisi).

La configuration confocale consiste à réduire la profondeur du volume analysé en intercalant un diaphragme sur le trajet optique. L'utilisation d'un trou confocal de diamètre $130\mu\text{m}$ (soit un volume d'analyse inférieur au micron) a permis de réaliser une image Raman de la surface brute d'une couche puis de l'interface métallique en traversant les premiers microns de la couche.

Caractère spatial de la sonde. Il est couramment admis que l'intensité d'un faisceau laser possède un profil transversal gaussien. Lorsque le faisceau laser est focalisé par des optiques conventionnelles, le profil du faisceau peut être approximé par une hyperboloïde définie par deux paramètres. Le diamètre transversal du point de focalisation, noté d_{foc} , et la profondeur axiale, notée $z_{foc} = 4n\lambda/\pi NA^2$, où le signal reste partiellement efficace.

D'autre part, il est possible d'obtenir une quantification expérimentale de cette profondeur d'analyse en utilisant une source spatialement confinée comme par exemple une fine lamelle de silicium. La fonction de réponse optique est mesurée lorsque la source du signal (la lamelle de silicium) est déplacée de part et d'autre du point de focalisation. La fonction de réponse optique s'écrit avec w la taille de la section circulaire du laser.

$$I_{exp}(\omega) = \frac{2P(\infty)}{\pi w^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp -2 \frac{r^2}{w^2} dr = \frac{2P(\infty)}{\pi w^2} w \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (2.1)$$

En utilisant, l'expression conventionnelle de w nous pouvons écrire.

$$I_{exp}(\omega) = \frac{P(\infty)}{w_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[1 + \left(\frac{z}{z_{foc}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (2.2)$$

Nous reportons dans le tableau 2.3 les valeurs de d_{foc} et z_{foc} calculées pour les différents objectifs utilisés au laboratoire. La figure 2.6 présente la réponse expérimentale obtenue respectivement pour les objectifs x100 et x50 pour différents diamètres de trou confocal ϕ (en μm et reporté entre parenthèse).

Objectifs	x50	x100
Ouverture numérique NA	0.55	0.95
Angle de collection 2θ (deg.)	67°	140°
$\lambda = 514.53\text{nm}$		
d_{foc} théorique $n=1$ (μm)	1.18	0.68
z_{foc} théorique $n=1$ (μm)	4.33	1.45
z_{foc} expérimental (μm)	4.51	1.04

TAB. 2.3 – Caractéristiques géométrique de deux objectifs utilisés au laboratoire.

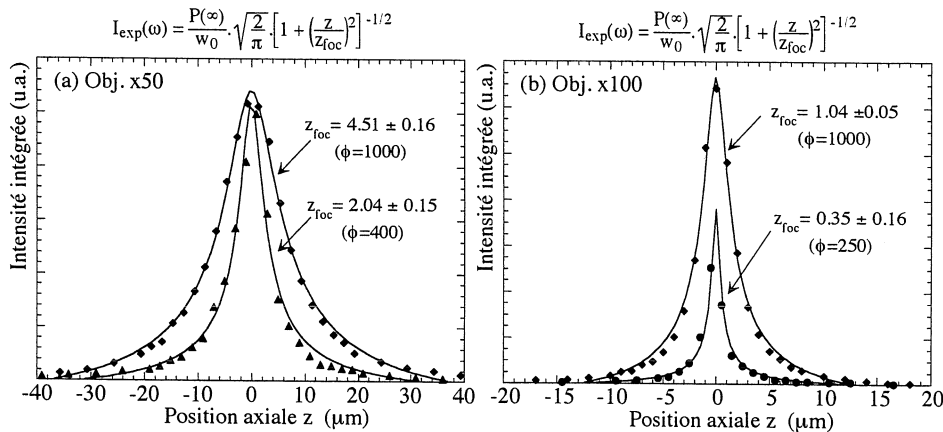


FIG. 2.6 – Profondeurs d'analyse déterminées expérimentalement pour deux objectifs (a) x50, (b) x100.

Les différences entre les valeurs obtenues expérimentalement peuvent être liées à des déviations de la théorie optique géométrique dues à des effets de diffraction [90]. En général, suivant le grossissement et l'ouverture numérique de l'objectif, la résolution spatiale due aux phénomènes optiques est de l'ordre de 3 à $4\mu\text{m}$ dans les meilleures conditions. Elle pourra donc être négligée au profit de la résolution due à l'absorption.

L'incorporation d'un trou confocal sur le trajet optique permet de diminuer sensiblement le volume de matière sondé par le laser. La figure 2.6 présente une détermination expérimentale de

cette profondeur de champ pour un objectif 100x et un trou confocal variable. Ces mesures sont réalisées en déplaçant un plaquette de silicium de part et d'autre du point de focalisation laser. Nous pouvons définir la profondeur de champ comme étant la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité Raman mesuré (profondeur sur laquelle le faisceau laser reste partiellement efficace). Il est important de remarquer que la diminution de la profondeur de champ (jusqu'au micron dans notre cas) s'accompagne d'une diminution importante du signal Raman collecté du fait de l'augmentation des pertes par diffraction.

Préparation des coupes biaisées et analyse en épaisseur.

Les coupes biaisées sont préparées par polissage mécanique suivant un angle de 4° par rapport à la surface métallique. Cette préparation permet une analyse précise en épaisseur sans détériorer l'information contenue dans la couche d'oxyde. La surface est d'abord polie au papier abrasif de granulométrie 1200 pour dégrossir la coupe. Un polissage final est obtenu sur feutre avec une suspension diamantée de $1\mu\text{m}$ diamètre. Après être rincées à l'eau distillée, les coupes biaisées sont séchées sous air sec. La surface polie est placée sous le microscope perpendiculairement au faisceau laser incident. Le substrat métallique présente une rugosité initiale de quelques micromètres, cette rugosité peut être responsable d'incertitudes de mesures de l'épaisseur de la couche.

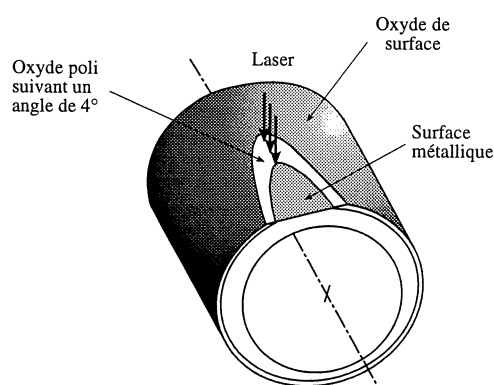


FIG. 2.7 – Représentation schématique d'une coupe biaisée.

Nous avons travaillé, sur les coupes biaisées, en configuration micro-Raman avec un objectif 50x longue frontale (50lf). La tâche de focalisation est de $1.2\mu\text{m}$. Une puissance laser de 20mW en sortie laser (soit 5mW sur l'échantillon) est choisie de manière à limiter l'échauffement de l'échantillon. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1200s et le spectre résultat est la moyenne sur deux acquisitions successives.

Les couches de zirconium formées sur les alliages de zirconium sont examinées sur coupe biaisée suivant une excursion longitudinale allant de l'interface métallique dans la surface externe de l'oxyde par pas de $2\mu\text{m}$. Dans la zone proche de l'interface métal/oxyde et jusqu'à une épaisseur réelle de l'ordre de 1 à $2\mu\text{m}$, des trajectoires latérales sont systématiquement réalisées afin de s'affranchir des incertitudes liées aux rugosités de surface.

2.2.2 Mesures en température.

Les échantillons sont portés de manière homogène à haute température dans une cellule conçue au laboratoire et permettant d'appliquer des températures comprises entre la température de l'azote liquide (-177°C) et une température de 600°C . Dans ce cas, l'échantillon est chauffé par l'intermédiaire d'une lampe basse tension incorporée dans la cellule. Les spectres Raman sont mesurés sur les échantillons à travers une lamelle de verre (silice fondue). La température

est mesurée à partir de thermocouples positionnés dans la cellule et à partir de la variation de fréquence mesurée sur un éclat de silicium positionné dans le four et tout proche de la zone analysée.

Dans un deuxième temps, nous examinerons les effets thermiques induits par la puissance laser choisie pour l'analyse Raman. Dans ce cas, la température de l'échantillon est mesurée à partir de la mesure des rapports d'intensités Stokes et Anti-Stokes. Cette mesure permet d'obtenir une assez bonne estimation de la température de l'échantillon analysé dans une gamme de températures comprises entre 150 et 500°C.

Mesures sous haute pression.

Les étalonnages en pression sont obtenus à l'aide d'une cellule haute pression à enclume de diamant (DAC). Un mélange éthanol:1-méthanol:4-eau est utilisé comme liquide transmetteur de pression. La pression appliquée est déterminée à partir du déplacement des raies de fluorescence de grains de rubis répartis dans la chambre [123]. Les intervalles de pression explorés varient entre 1atm (0.1MPa) et 30GPa avec des incréments de pression de 5kbar (1kbar=0.1GPa=106kg/cm²). Les spectres Raman sont mesurés avec un objectif x20 super longue frontale (20slf). La diffusion de la lumière à travers la cellule diminue la densité de photon au point analysé. L'obtention d'un signal Raman nécessite des puissances laser plus fortes (60mW à 100mW en sortie laser) sans provoquer un échauffement du matériau.

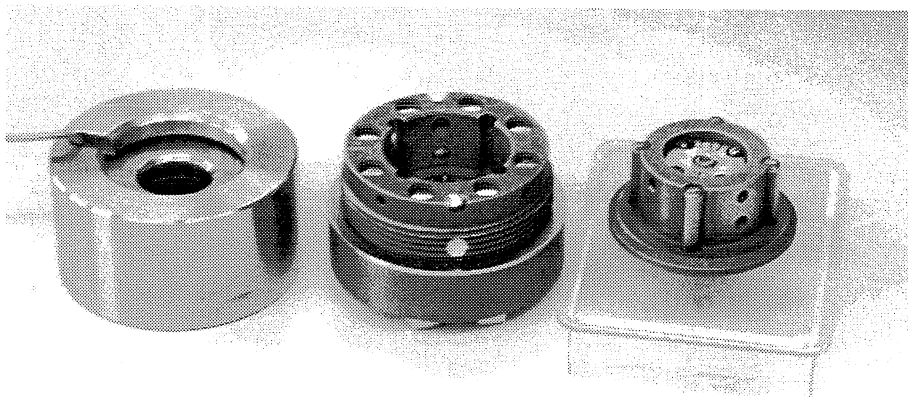


FIG. 2.8 – Cellule haute pression utilisée au laboratoire.

Des mesures sous pression non-isostatique ont été réalisées dans la cellule haute pression à enclume de diamant en comprimant directement l'échantillon préalablement broyé sans milieu transmetteur de pression. Le matériau est chauffé par le faisceau laser. L'élévation locale de température est mesurée par le rapport des raies Raman stokes et antistokes.

Mesures couplées température-pressure.

Des mesures sous haute pression isostatique et haute température sont menées dans une cellule à enclume de diamant comportant un joint chauffant appartenant au CEA Valduc [124]. Le milieu transmetteur de pression est un gaz argon comprimé à 2.5kbar. La pression et la température de l'échantillon sont mesurées à partir des déplacements en fréquence des raies de fluorescence de grains de rubis et de borate de strontium (SrB₄O₇:Sm²⁺) dispersés dans la chambre. Le borate permettant de mesurer la pression et le rubis la température. La pression et la température sont mesurés à ±0.1GPa et ±5K.

2.2.3 Diffraction de RX synchrotron.

Les mesures de diffraction de rayons X sous pression sont réalisées à température ambiante sur le ligne ID30 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) de Grenoble. Les diffractogrammes sont mesurés sur un détecteur plan placé à 450mm de la cellule haute pression dans une géométrie de type Bragg-Brentano. Les temps d'exposition sont fixés à 300s. Le logiciel FIT2D est utilisé pour convertir les diagrammes de diffraction mesurés en diffractogrammes linéaires.

Deux expériences sont réalisées dans deux cellules différentes. La première entre 1 et 20GPa dans la cellule haute pression conçue pour la spectrométrie Raman. Dans cette cellule l'angle de collection est limité à 15° et les longueurs d'onde utilisées sont fixées à $\lambda = 0.2022\text{\AA}$. Le liquide transmetteur de pression est un mélange éthanol:1-méthanol:4-eau. La seconde entre 20 et 40GPa dans la cellule spécialement conçue pour les expériences de diffraction de rayons X. Le liquide transmetteur de pression est de l'azote liquide. Les longueurs d'onde utilisées sont fixées à $\lambda = 0.3066\text{\AA}$ de manière à augmenter la résolution sur le doublet 002 et 110 de la structure quadratique. La pression appliquée est déterminée à partir du déplacement des raies de fluorescence de grains de rubis répartis dans la chambre [123].

2.2.4 Diffraction de neutrons à froid.

Les diagrammes de diffraction de neutrons sont mesurés sur la ligne D1B ($\lambda = 1.28\text{\AA}$) à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. Les mesures à basse température sont réalisées en continu depuis la température ambiante jusqu'à la température de l'hélium liquide. Pendant l'abaissement de température les diffractogrammes sont mesurés en continu sur un temps d'exposition de 3000s, ce qui correspond à un écart de température de l'ordre de $\Delta T = 9-10\text{K}$. Les échantillons sont placés dans une chambre en Vanadium. La gamme angulaire balayée comprise entre $2\theta = 22.06$ à 101.86° par pas de 0.2° .

Les affinements Rietveld sont réalisés avec le logiciel Fullprof [126] Les paramètres affinés sont le facteur d'échelle, les paramètres de maille, les positions de atomes d'oxygène (leur déplacements par rapport à la position cubique), et les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes de zirconium et d'oxygène. Le profil de raies est décrit par des fonctions pseudo-voigt.

Chapitre 3

Zircons sous pression.

Dans ce chapitre nous examinons le comportement sous pression de différentes zircons nanométriques. Les résultats obtenus par spectrométrie Raman et par diffraction de rayons X sur une zircone quadratique nous amèneront à discuter des mécanismes microscopiques qui sont à l'origine de la transition de phase quadratique-cubique. Nous présenterons une description unifiée de cette transition de phase dans un formalisme de Landau. Nous discuterons des attributions des différents modes de vibrations de la structure quadratique à partir des résultats obtenus par des calculs de modes normaux.

Le comportement sous pression d'une zircone monoclinique nanométrique sera ensuite exposé. Nous discuterons de l'effet de taille des cristallites sur la pression de transition monoclinique-orthorhombique. Nous montrerons que les déplacements des raies Raman permettent de définir des compressibilités spectroscopiques remarquablement proches des compressibilités volumique macroscopiques. Finalement, nous examinerons le comportement sous pression des zircons monocliniques issues de l'oxydation des alliages Zircaloy-4 et ZrNb de manière à réaliser des étalonnages précis des déplacements de fréquence attribués à un effet de contrainte afin de sélectionner les raies Raman les plus sensibles. Ces raies seront ensuite utilisées comme jauge de contrainte lors de l'analyse de l'épaisseur des couches d'oxydes formées lors de l'oxydation de ces alliages.

3.1 Zircon quadratique sous pression isostatique.

3.1.1 Résultats expérimentaux.

Résultats obtenus par Spectrométrie Raman.

Les spectres Raman mesurés sous pression isostatique entre 1atm et 31GPa sur une zircon quadratique nanométrique (18nm) sont présentés sur la figure 3.1. A Patm, les 6 raies caractéristiques de la phase quadratique sont observées à 150, 270, 320, 460, 602 et 648 cm^{-1} .

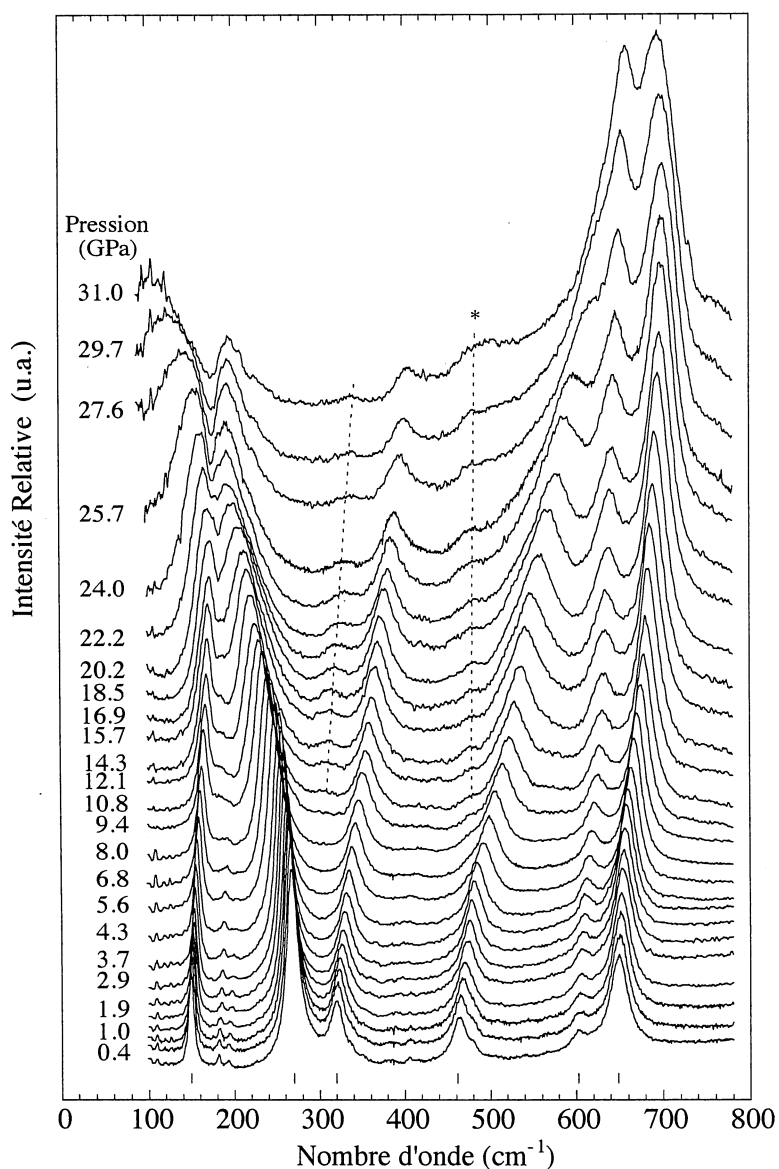


FIG. 3.1 – Spectres Raman mesurés sous pression isostatique sur une zircon quadratique (18nm) . Les pressions sont indiquées pour chaque spectre. Les six raies de la phase quadratique sont repérées par des petits batonnets. La raie repérée par un astérisque correspond à un artefact dû au spectromètre.

Lorsque la pression croît jusqu'à 10GPa, les raies se déplacent vers les hauts nombres d'onde à l'exception de la raie à 270 cm^{-1} qui, au contraire, se déplace vers les bas nombres d'onde. Au delà de 10GPa, la raie vers 150 cm^{-1} commence à baisser en fréquence et l'intensité des raies basse fréquence diminue fortement. Le spectre évolue vers un unique massif vers 700 cm^{-1} .

Evolution des nombres d'onde. La figure 3.2 présente les évolutions des nombres d'onde des raies Raman mesurés en fonction de la pression. A basse pression, les raies se déplacent linéairement avec la pression. A 10GPa, une rupture de pente est observée. A 22GPa, les raies à 150 et 270 cm^{-1} se sont rapprochées à moins de 30 cm^{-1} . Pour des pressions supérieures, les deux raies se repoussent et changent de comportement. Au contraire, les raies haute fréquence convergent vers une raie unique. La raie à 648 cm^{-1} s'amollit légèrement à haute pression.

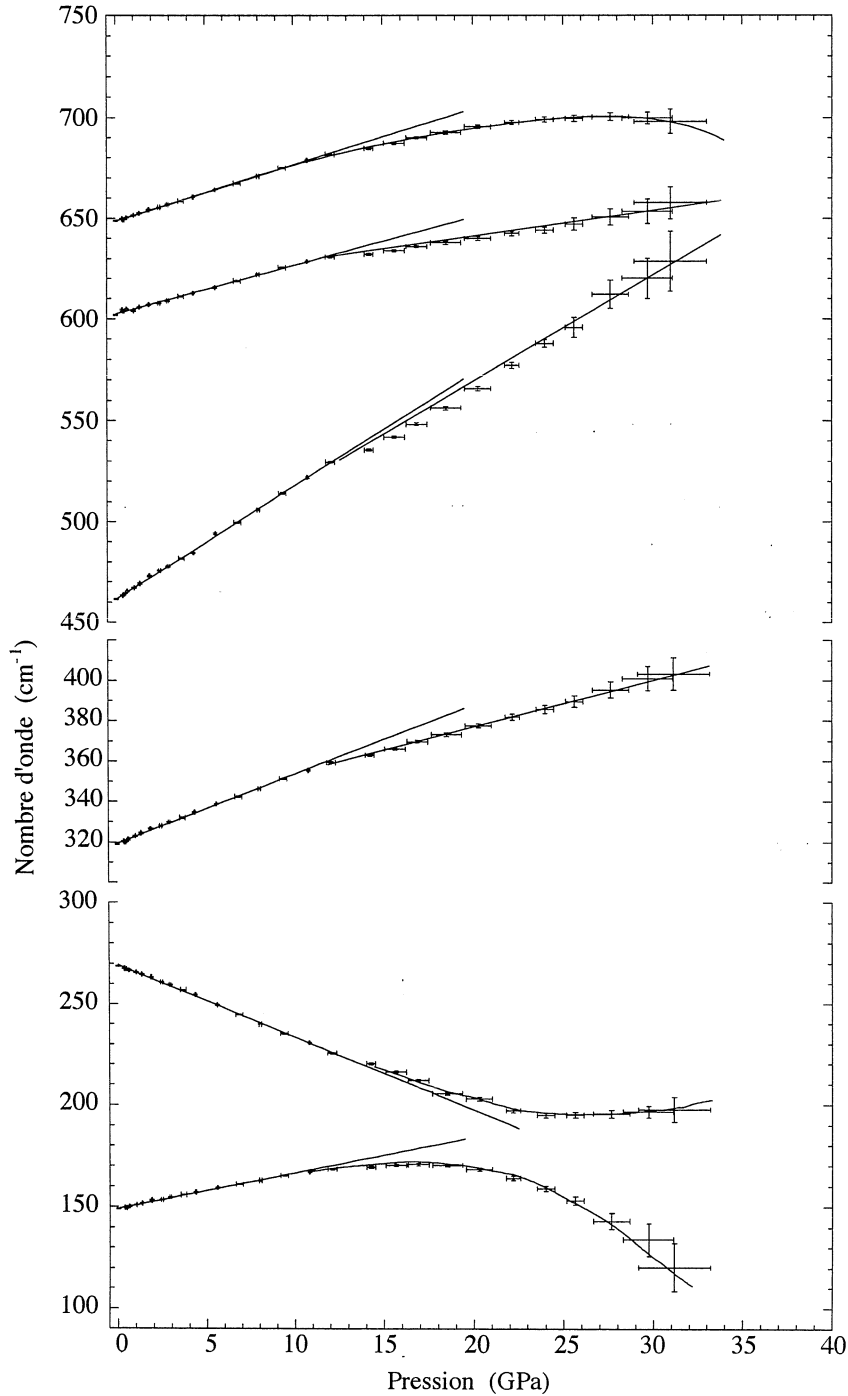


FIG. 3.2 – Evolution en fonction de la pression des nombres d'onde des raies Raman d'une zircone quadratique (18nm). Pour $P \leq 10$ GPa, les nombres d'onde évoluent linéairement avec la pression. Pour chaque raie, les coefficients de Grüneisen sont obtenus par des régressions linéaires (cf. Tableau 3.1). Les raies basse fréquence présentent un phénomène de répulsion caractéristique d'un non-croisement.

Le Tableau 3.1 reporte les nombres d'onde et les déplacements des nombres d'onde mesurés sous pression isostatique entre 0 et 10GPa pour les raies de différentes zircons nanométriques.

Taille des cristallites					
18nm		13nm		8nm	
ν_0	$d\nu/dP$	ν_0	$d\nu/dP$	ν_0	$d\nu/dP$
(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
147.2(1)	+1.75(3)	148.0(1)	+1.90(2)	148.0(3)	+1.89(8)
267.4(2)	- 3.59(4)	268.3(1)	- 3.57(3)	269.0(4)	- 3.2(2)
317.4(2)	+3.43(4)	318.3(1)	+3.63(3)	317.8(3)	+3.8(1)
459.6(3)	+5.58(7)	460.4(1)	+5.85(4)	460.9(8)	+6.3(5)
600.5(3)	+2.41(6)	601.7(1)	+2.43(3)	596.9(9)	+2.6(3)
646.5(2)	+2.79(3)	647.4(1)	+2.99(3)	644.7(4)	+3.1(1)

TAB. 3.1 – Nombres d'onde ν_0 et déplacements $(d\nu/dP)_T$ mesurés sous pression isostatique pour des zircons quadratiques nanométriques de tailles de cristallites égales à 18nm, 13nm et 8nm.

La diminution des tailles de cristallites se traduit par un déplacement des nombres d'onde des raies Raman et par une augmentation des déplacements induit par la pression. Cet effet est d'autant plus important que les raies sont localisées à haute fréquence.

Evolution des intensités. La figure 3.3 présente les évolutions de l'intensité intégrée des raies à 150, 270 cm^{-1} et du massif compris entre 500 et 740 cm^{-1} en fonction de la pression. Les intensités sont rapportées à l'intensité mesurée à pression atmosphérique sur la raie à 270 cm^{-1} .

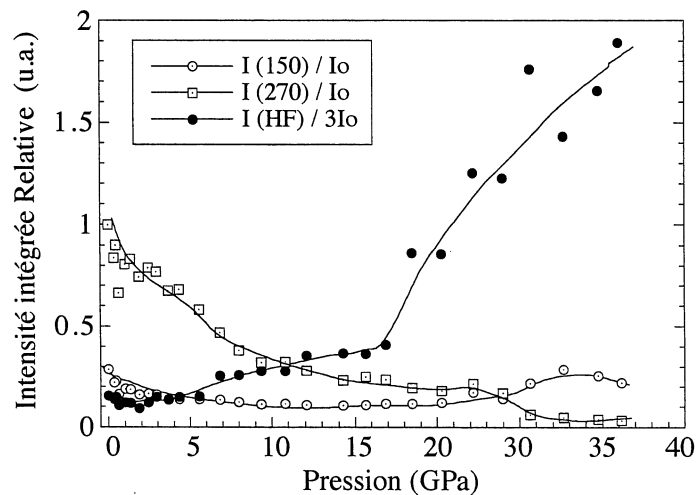


FIG. 3.3 – Evolutions sous pression de l'intensité intégrée des raies Raman à 150, 270 cm^{-1} et du massif à haute fréquence (HF) compris entre 602 et 650 cm^{-1} . Les intensités des raies sont renormalisées par rapport à l'intensité mesurée à pression atmosphérique sur la raie à 270 cm^{-1} et notée I_0 .

Evolution des demi-largeurs à mi-hauteur. La figure 3.4(a) présente l'évolution sous pression de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de fluorescence R_1 du rubis utilisée pour mesurer la pression dans la cellule haute pression. Jusqu'à 10GPa la raie reste fine (cf. figure 3.4(b)) et la pression peut être mesurée à $\pm 0.1\text{GPa}$. A plus haute pression, la raie s'élargit et devient fortement asymétrique (cf. figure 3.4(c)). Le liquide transmetteur de pression n'est plus parfaitement isostatique. Dans l'hypothèse où cet élargissement est uniquement due à une distribution inhomogène de pression nous montrerons au chapitre 5 que cette distribution de

pression peut être déterminée en ajustant le spectre expérimental avec un spectre recalculé. L'insert 3.4(d) représente la distribution de pression résultant d'un tel ajustement.

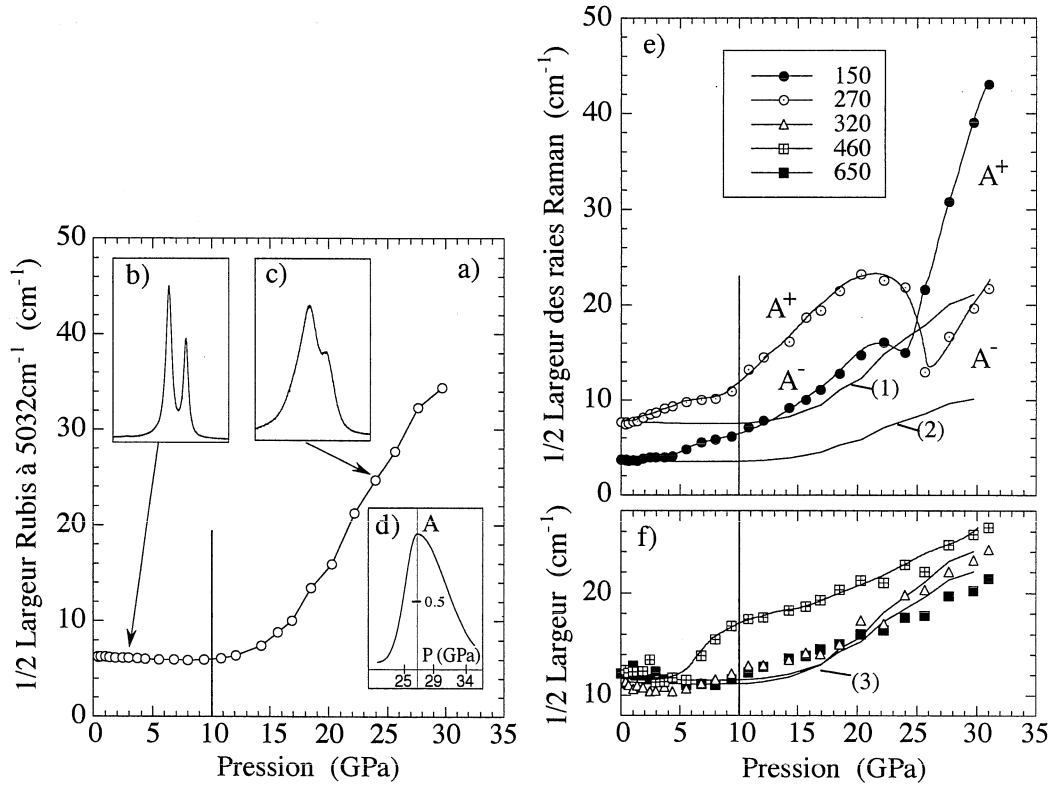


FIG. 3.4 – (a) Dépendance en pression de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie de fluorescence du Rubis. (b) Spectre de fluorescence mesuré à 3GPa. (c) Spectre à 27GPa. (d) Distribution de pression autour de 27GPa déduite de l'analyse du profil asymétrique du spectre (c). (e) Dépendance en pression de la demi-largeur à mi-hauteur des raies Raman à 150, 270cm⁻¹ et (f) 320, 460 et 650cm⁻¹. Les élargissements attribués à la perte d'isostaticité du milieu transmetteur de pression et mesurés à partir des raies de fluorescence du Rubis sont représentés pour différentes raies (1-3) en trait continu.

L'évolution sous pression de la demi-largeur à mi-hauteur des raies Raman à 320 et 650cm⁻¹ présentée sur la figure 3.4(f) se corrèle parfaitement avec un élargissement due à la perte d'isostaticité du milieu transmetteur de pression. Au contraire, les raies basse fréquence s'élargissent dès que la pression est augmentée. Un premier élargissement brutal est observé à $P \geq 5$ GPa bien avant la perte d'isostaticité du milieu transmetteur de pression. Un second élargissement important est observé au début de l'hybridation des deux raies basse fréquence vers 13GPa. A 22GPa, les largeurs se stabilisent puis le mode à 260cm⁻¹ s'affine brutalement tandis que celui à 150cm⁻¹ s'élargit. Les deux modes se sont hybridés (même intensité, même largeur) et échangent leur caractère de sorte que si l'on note A⁺ la coordonnée de symétrie associée au mode de plus haute fréquence et A⁻ celle associée au mode de plus basse fréquence, après l'interaction le mode de basse fréquence possède le caractère A⁺ tandis que celui à haute fréquence est A⁻.

Résultats obtenus par Diffraction de RX.

Les figures 3.5 et 3.6 présentent les diffractogrammes obtenus sur une zircone quadratique nanométrique respectivement entre 1 et 20GPa dans un milieu transmetteur de pression alcool/eau et entre 20 et 40GPa dans un milieu transmetteur de pression azote.

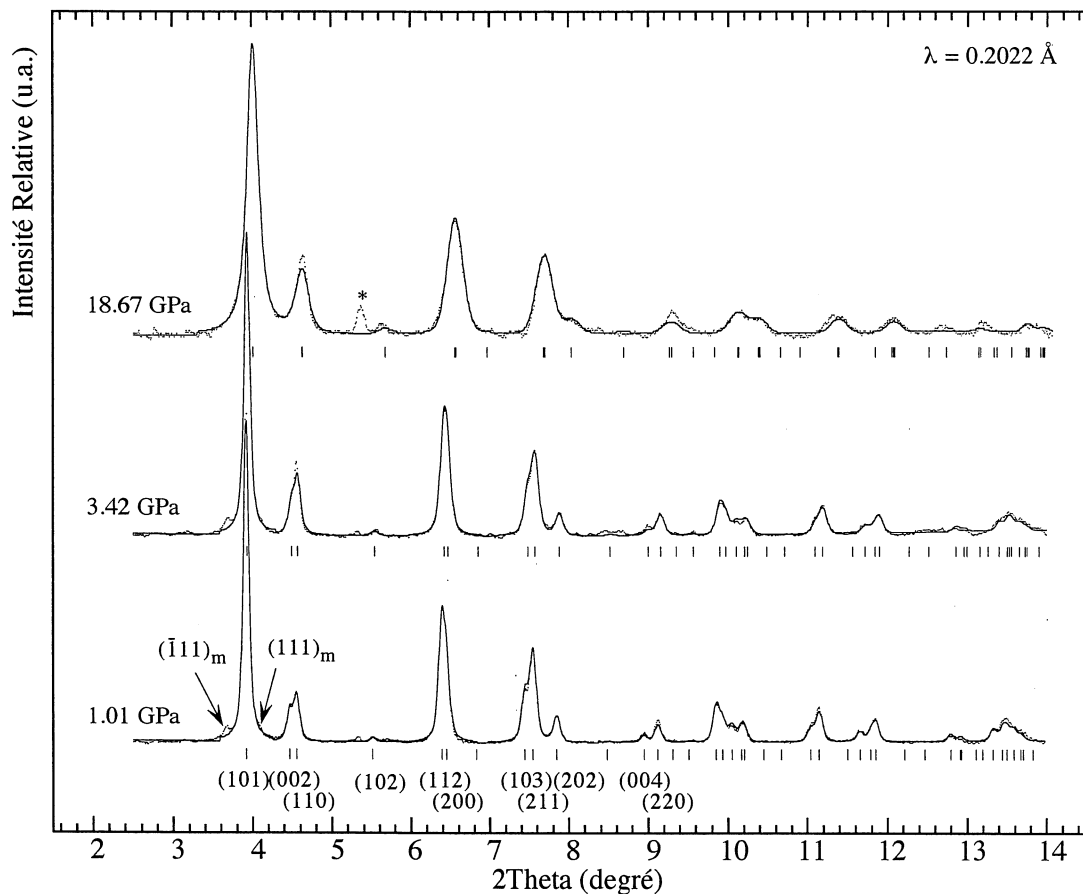


FIG. 3.5 – Diagrammes de diffraction mesurés sur la zircone nanométrique entre 1 et 20GPa dans un milieu transmetteur de pression alcool/eau. Les diagrammes théoriques calculés dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$ sont reportés en traits pleins. Les indices hkl des principaux plans de diffraction sont indiqués. La raie de diffraction associée au joint en acier inoxydable est repérée par un astérisque.

A 1 et 3.4GPa, les raies peu intenses localisées à $2\theta \approx 3.5$ et 4° sont attribuées aux raies $\bar{1}11$ et 111 de la zircone monoclinique. Cette phase est présente sous forme de traces. La comparaison des diagrammes à 1 et 18GPa montre un déplacement des raies et la disparition des doublets à $2\theta \approx 4.5$, 7.5 et 9° . Entre 3 et 15GPa, une orientation préférentielle a été introduite de manière à reproduire l'intensité de la raie 110 .

Les raies fines entre 6 et 9° (fig 3.6) correspondent à la phase ϵ ($R\bar{3}c$) de l'azote utilisé comme milieu transmetteur de pression. Cette phase est généralement identifiée entre 16 et 50GPa [52]. Les structures de la zircone sont affinées en introduisant la contribution de cette phase. Les volumes molaires obtenus sont en très bon accord avec les courbes pression-volume déterminées par Olijnyk *et al* [106]. A 42GPa, le diffractogramme est très proche de celui attendu pour une structure cubique parfaite (type fluorine). Les raies de diffraction attendues dans les deux structures quadratique et cubique sont reportées dans la figure 3.6. La raie localisée à $2\theta \approx 7^\circ$ est beaucoup trop fine pour être reproduite par un doublet 002 et 110 quadratique.

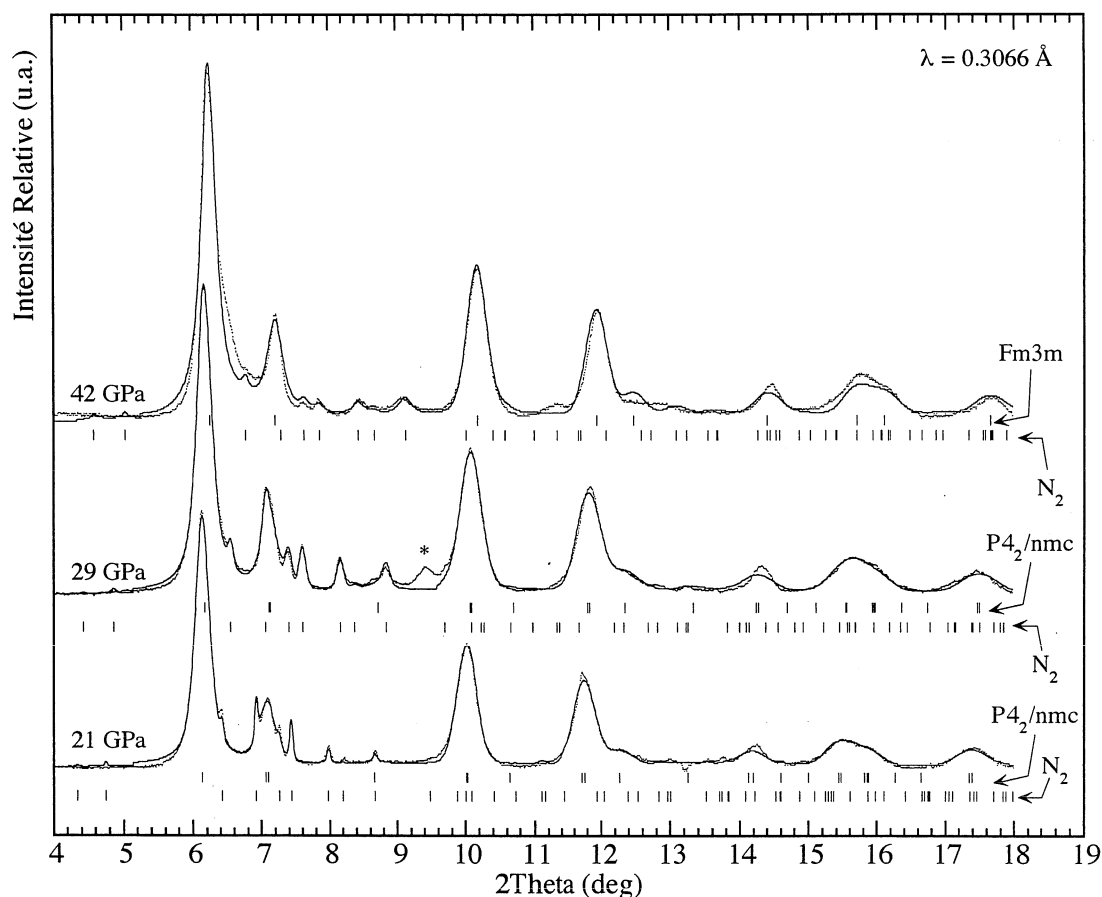


FIG. 3.6 – Diagrammes de diffraction mesurés sur la zircone nanométrique entre 20 et 40 GPa dans un milieu transmetteur de pression azote. Les diagrammes théoriques calculés dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$ et $Fm3m$ sont reportés en traits pleins. Les raies fines entre 6 et 9° correspondent à la phase ϵ ($R\bar{3}c$) de l'azote. La raie associée au joint en acier inoxydable est repérée par un astérisque.

Evolution des paramètres de maille. Les évolutions des paramètres de maille obtenus à partir des affinements Rietveld sont tracées en fonction de la pression dans les figures 3.7 et 3.8. A $P=8$ GPa, l'évolution du rapport d'anisotropie $c/a\sqrt{2}$ présente une discontinuité due au fait que les paramètres de maille c et $a\sqrt{2}$ deviennent très proches. Cette discontinuité est aussi observée dans l'évolution du volume de la maille à cette pression. Cette discontinuité est aussi observée par spectrométrie Raman à $P=12$ GPa.

Si cette discontinuité indique une transition de phase possible, il faut admettre que la structure de la nouvelle phase est encore une phase quadratique. Le spectre Raman comporte toujours six raies et la raie de diffraction 102 associée au plan des oxygènes est toujours observée jusqu'à 29 GPa. En tout cas, la structure n'est pas cubique à 8 GPa, les atomes d'oxygène sont toujours déplacés par rapport à leur position cubique, la coordonnée fractionnaire δ associée à ce déplacement des atomes d'oxygène est égale à 0.07 à 10 GPa (cf. Tableau 3.2).

Au dessus de 30 GPa, il devient difficile de choisir entre une structure quadratique et une structure cubique sans considérer attentivement les paramètres R_{Bragg} et χ^2 qui traduisent la qualité de l'affinement Rietveld. Pour chaque pression entre 20 et 40 GPa, les deux groupes d'espace $P4_2/nmc$ et $Fm3m$ sont systématiquement testés. Le paramètre R_{Bragg} est identique dans les deux structures à 29 GPa. Il devient plus faible dans la structure cubique pour des pressions supérieures à 37.3 GPa. Dans le même temps, la position adoptée par les atomes d'oxygène tend vers la position cubique idéale (δ tend vers zéro). Les paramètres d'agitation thermique dimi-

nuent aussi sensiblement dans la structure cubique. Ces résultats montrent donc que le composé évolue à haute pression vers une structure cubique de type fluorine.

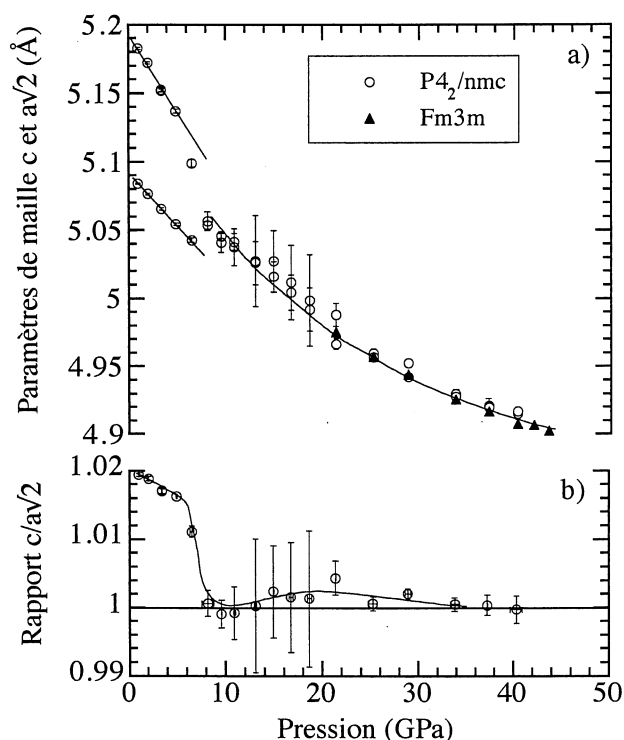


FIG. 3.7 – Dépendance sous pression (a) des paramètres de maille c et $a\sqrt{2}$ et (b) du rapport anisotrope $c/a\sqrt{2}$ extraits des affinements Rietveld dans les groupes d'espace $P4_2/nmc$ et $Fm3m$.

Pression (GPa)	1	10.9	21.4	28.9		33.8		37.3	
Groupe d'espace	$P4_2/nmc$			$Fm3m$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$	$P4_2/nmc$
$a(\text{Å})$	3.5948(2)	3.565(2)	3.512(3)	3.495(1)		3.484(1)		3.478(2)	
$c(\text{Å})$	5.1824(7)	5.037(2)	4.988(8)	4.947(2)	4.952(3)	4.925(2)	4.930(4)	4.916(2)	4.921(5)
$c/a\sqrt{2}$	1.0194(2)	0.999(4)	1.004(2)	1	1.002	1	1.000	1	1.000
$Zr^{4+} \quad xyz$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	000	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	000	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	000	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
$Zr^{4+} \quad B_{iso}$	1.33(1)	3.51(2)	3.25(5)	3.1(2)	3.1(2)	3.1(2)	3.2(3)	3.3(2)	3.4(2)
$O^{2-} \quad xy$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$
$O^{2-} \quad z$	0.057(2)	0.069(5)	0.055(4)	$\frac{1}{4}$	0.057(10)	$\frac{1}{4}$	0.022(26)	$\frac{1}{4}$	0.019(39)
$O^{2-} \quad B_{iso}$	1.66(1)	3.91(2)	4.5(4)	5.6(2)	5.8(2)	5.7(1)	6.5(9)	8.2(4)	10.0(9)
R_{bragg}	5.36	5.65	3.27	3.94	3.45	4.29	5.32	3.71	5.35
khi^2	0.086	0.110	0.101	0.319	0.219	0.461	0.368	0.335	0.425

TAB. 3.2 – Comparaison entre les paramètres structuraux associés aux différents groupes d'espace testés pour affiner les diffractogrammes mesurés sous pression. Les facteurs thermiques isotropes B_{iso} sont indiqués pour les atomes d'oxygène et de zirconium. Les paramètres R_{bragg} et khi^2 sont définis par les relations $R_{bragg} = [\Sigma(y_{obs} - y_{calc})^2 / \Sigma(y_{obs})^2]^{1/2}$ et $khi^2 = [\Sigma(y_{obs} - y_{calc})^2 / (N - P)]^{1/2}$ avec N le nombre de points, et P le nombre de paramètres affinés.

Détermination de la compressibilité structurale. Dans le domaine des basses pressions ($P \leq 8 \text{ GPa}$), les compressibilités linéaires κ_a et κ_c mesurées suivant les axes cristallographiques a et c de la structure quadratique sont égales à $1.41(5) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ et $2.24(6) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$. La structure quadratique est donc plus molle suivant l'axe c . La compressibilité volumique obtenue à partir de la variation de volume est égale à $\kappa = 5.2(2) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \approx 2\kappa_a + \kappa_c$. A $P \approx 8 \text{ GPa}$, le sous réseau des zirconium devient cubique ($c/a=1$) et les compressibilités linéaires et volumiques mesurées sont égales à $\kappa_a = \kappa_c = 0.9(1) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ et $\kappa = 2.7(3) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \simeq 3\kappa_a$.

La figure 3.8 présente la dépendance sous pression du volume des structures quadratique et cubique obtenue à partir des affinements Rietveld. Le volume initial est égal à 67.3 \AA^3 . L'utilisation de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [14] permet d'accéder à une mesure du module d'incompressibilité K défini comme l'inverse de la compressibilité volumique κ . Ce module est considéré comme linéairement dépendant avec la pression, si bien que la détermination de K^0 et de $K' = (\partial K / \partial P)_T$ permet de connaître K quelque soit P . Dans la procédure d'optimisation de l'équation de Birch-Murnaghan, les rapports V/V_0 mesurés pour $P \geq 35 \text{ GPa}$ ne sont pas pris en compte puisqu'ils conduisent à des valeurs de K^0 trop faibles (153 GPa) et des valeurs de K' irréalistes (12). Sur ce point particulier Hofmeister [57] montre que les valeurs de K' en dehors du domaine 3.8-8.0 conduisent à des potentiels qui ne sont pas physiquement acceptables. Le module d'incompressibilité $K^0 = 172(6) \text{ GPa}$ avec $K' = 8.5(5)$ est obtenu en écartant les valeurs mesurées à haute pression qui comme nous l'avons noté correspondent à une structure cubique.

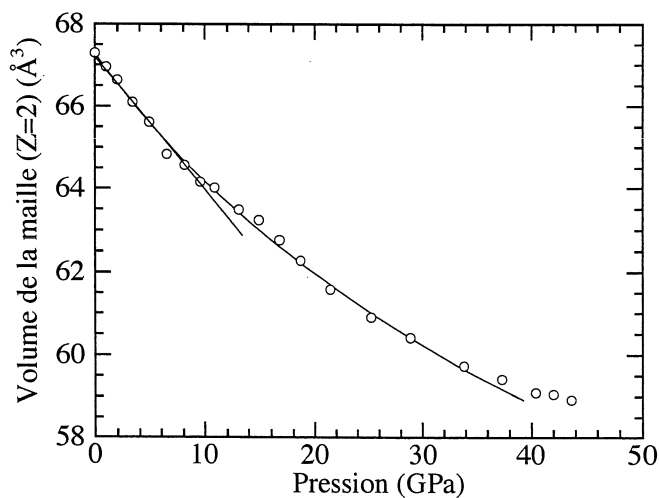


FIG. 3.8 – Evolution du volume des structures quadratique et cubique mesuré sous pression. La régression linéaire représentée à basse pression permet de mesurer une compressibilité volumique. La courbe en trait continu traduit la dépendance du volume suivant l'équation d'état de Birch-Murnaghan $P = \frac{3}{2} K^0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$ avec K^0 , et K' le module d'incompressibilité et sa dérivée, V_0 le volume à pression atmosphérique et V le volume mesuré sous pression.

Le module d'incompressibilité mesuré sur une zirconé quadratique nanométrique est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature, sachant qu'il n'existe pas de données expérimentales précises pour la structure quadratique. Ce module d'incompressibilité peut être calculé à partir des relations suivantes lorsque les constantes élastiques sont connues.

$$\kappa_a = (C_{33} - C_{13}) / [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] \quad (3.1)$$

$$\kappa_c = [(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}] / [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] \quad (3.2)$$

$$K = 1/\kappa = 1/(2\kappa_a + \kappa_c) \quad (3.3)$$

Les constantes élastiques obtenues à partir de modélisations dynamiques [28, 33, 87, 97–99] per-

mettent d'obtenir des valeurs comprises entre 170 et 200 GPa. Les constantes élastiques mesurées par Kisi *et al.* par diffraction de neutron sous contrainte sur un zircon quadratique dopée [73] conduisent à estimer un module d'incompressibilité proche de 148 GPa. En outre, le tracé dans le plan paramétrique (K^0, K') de la distance des moindres carrés entre l'équation d'état utilisée et les données expérimentales montre que la forme du minimum est élargie et donc que la valeur du module d'incompressibilité obtenue peut être fortement dépendante de l'algorithme utilisé pour déterminer ce minimum (cf. figure 3.9).

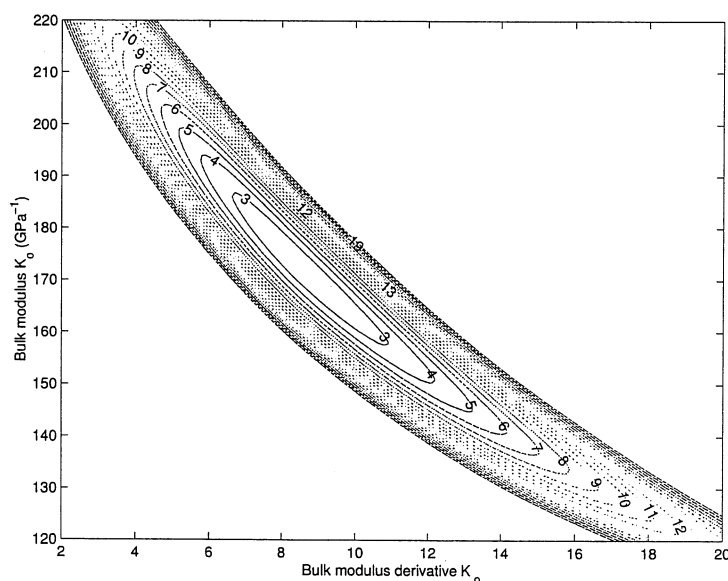


FIG. 3.9 – Courbes de niveau de la distance des moindres carrés entre l'équation d'état de Birch-Murnaghan utilisée et les données expérimentales tracées dans le plan paramétrique (K^0, K') .

3.1.2 Effet de la pression sur les spectres Raman.

Modèle de Grüneisen.

Le coefficient de Grüneisen isotherme γ_i traduit la dépendance en volume de la fréquence d'un mode de vibration i à température constante.

$$\gamma_i = - \left(\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \right)_T = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{d \ln \nu_i}{d P} \right)_T \quad (3.4)$$

Avec ν_i le nombre d'onde du mode de vibration i , V le volume du cristal, κ la compressibilité volumique et P la pression. La relation originelle de Grüneisen propose une relation entre le coefficient d'expansion thermique β , la compressibilité volumique κ et la chaleur spécifique à volume constant C_v .

$$\beta = \kappa \gamma C_v \quad (3.5)$$

$$\beta = +(d \ln V / d T)_P \quad (3.6)$$

$$\kappa = -(d \ln V / d P)_T \quad (3.7)$$

Cette relation découle d'une relation plus générale

$$\beta = (\kappa / V) \sum_i C_i \gamma_i \quad (3.8)$$

où C_i traduit la contribution d'un mode i à la chaleur spécifique. Ces coefficients varient avec la température puisqu'ils traduisent la population des différents niveaux vibrationnels.

Dans un modèle simplifié d'un cristal monoatomique, le volume s'écrit $V = Ar^3$ avec r la distance entre deux atomes. Dans l'approximation harmonique où la fréquence d'un mode s'écrit $\nu = Bk^{1/2}$, le coefficient de Grüneisen s'écrit $\gamma_i = -(r/6k)(dk/dr)$. Si l'on considère maintenant que la position d'équilibre résulte de la compétition entre un potentiel attractif de la forme $V_A = -C(r+x)^{-n}$ et un potentiel répulsif de la forme $V_R = +D(r+x)^{-n}$, l'expression de la constante de force proche de la position d'équilibre r s'écrit $k \simeq k_o[1 - (n+m+3)(x/r)]$ [131]. Dans ces conditions le coefficient de Grüneisen s'écrit.

$$\gamma_i = \frac{(n+m+3)}{6} \quad (3.9)$$

Un potentiel de type Lennard-Jones (6-12) conduit à un coefficient de Grüneisen égal à $\gamma_i = 3.5$. Pour un cristal ionique, le coefficient de Grüneisen sera proche de $\gamma_i = 2.2$ et pour des liaisons covalentes $\gamma_i = 1$ [131]. Les coefficients de Grüneisen mesurés sur la zircone quadratique nanométrique en utilisant comme valeur de compressibilité volumique celle mesurée par DRX sous pression soit $\kappa = 5.2(2) \cdot 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ pour $P \leq 10 \text{GPa}$, conduisent à des valeurs proches de 2.2, en accord avec celles attendues pour un cristal ionique. Les modes à haute fréquence conduisent à des valeurs plus faibles, ce qui n'est pas étonnant, étant donné qu'à température ambiante seuls les modes dont la fréquence est inférieure à 400cm^{-1} sont peuplés.

Compressibilité spectroscopique.

Étant donné que les coefficients de Grüneisen mesurés sont différents suivant le mode de vibration considéré, il est plus aisé de définir un coefficient $\gamma_{j,q}$ par mode où j correspond à la branche et q au point de la zone de Brillouin. Dans l'hypothèse où la relation originelle de Grüneisen est vraie, c'est-à-dire que pour chaque mode de vibration correspond un coefficient de Grüneisen unique égal à $\gamma = N/6$ avec N un paramètre fixé relié à la forme du potentiel d'interaction (généralement $N=13$ pour des liaisons ioniques), il est possible de définir une compressibilité spectroscopique.

$$\kappa_{\Delta\nu}^{j,\Gamma} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{d \ln \nu_j}{dP} \right)_T = \frac{6}{N} \left(\frac{d \ln \nu_j}{dP} \right)_T \quad (3.10)$$

Cette compressibilité spectroscopique présente l'avantage de définir un coefficient de Grüneisen unique et indépendant du mode considéré en traduisant le type d'interaction mis en jeu et d'attribuer les écarts observés à des différences de compressibilité de polyèdres, certains modes peuvent faire intervenir par exemple une respiration de polyèdre dont la compressibilité n'est qu'une fraction de la compressibilité totale.

Dans ce cadre, les valeurs de compressibilité spectroscopique qui permettent d'obtenir un bon accord avec celles mesurées par DRX sont celles qui font intervenir les modes de basse fréquence. Le mode B_{1g} à 320cm^{-1} conduit à une valeur de compressibilité $\kappa_{\Delta\nu}^{320,\Gamma} = 4.9(1) \cdot 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ en accord avec les mesures de DRX. D'autre part, pour $P \geq 10 \text{GPa}$, la rupture de pente observée sur la variation en fréquence de ce mode et la nouvelle compressibilité mesurée $\kappa_{\Delta\nu}^{320,\Gamma} = 3.1(2) \cdot 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ permet de retrouver une valeur très proche de celle déterminée par DRX à $P=10 \text{GPa}$.

ν_0 (cm ⁻¹)	γ_i P ≤ 10 GPa	$\kappa_{\Delta\nu}$	
		P ≤ 10 GPa	P ≥ 10 GPa
150	+2.2(2)	5.4(1)	—
270	- 2.5(2)	6.1(1)	—
320	+2.1(2)	4.9(1)	3.1(2)
460	+2.3(1)	5.6(1)	4.8(3)
602	+0.8(1)	1.8(1)	1.0(3)
648	+0.8(1)	2.0(1)	1.1(3)

TAB. 3.3 – Coefficients de Grüneisen γ_i et compressibilités spectroscopiques $\kappa_{\Delta\nu}$ déterminés pour $N=13$ et pour les différentes raies Raman de la phase Quadratique nanométrique (18nm) à partir des déplacements en nombre d'onde mesurés sous pression isostatique pour $P \leq 10 \text{ GPa}$ et $P \geq 10 \text{ GPa}$.

La compressibilité du polyèdre peut être obtenue à partir de la relation empirique proposée par Hazen et Finger [54] avec Z_c la charge du cation et d la distance moyenne cation-anion.

$$\kappa_H = 1.33 \frac{d^3}{Z_c} \quad (3.11)$$

Pour la zirconite quadratique, cette relation conduit à une compressibilité de polyèdre égale à $\kappa_H = 3.67(3) \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ avec $\langle d_{\text{ZrO}} \rangle = 2.227(6) \text{ \AA}$ la distance moyenne ZrO à température ambiante et à pression atmosphérique. Cette valeur de compressibilité est plus faible que celle déterminée par diffraction de RX. En revanche, si l'on considère les liaisons ZrO longues $d_{\text{ZrO}}^* = 2.400(7) \text{ \AA}$, on obtient une valeur de compressibilité du polyèdre en accord avec celle mesurée par diffraction. Ainsi tout se passe comme si la compressibilité du polyèdre cubique distordu était dictée par la contraction des liaisons longues à basse pression et bascule ensuite vers des valeurs plus faibles lorsque la maille de zirconium se symétrise.

3.1.3 Transition de phase Quadratique-Cubique.

Présentation du problème.

Les analyses par spectrométrie Raman et par diffraction de rayons X ont montré que la zirconite quadratique évolue à haute pression vers une phase cubique de type fluorine. Les diagrammes de diffraction de RX ainsi que les spectres Raman mesurés ne sont pas compatibles avec ceux attendus pour les structures $Pbca$ ou $Pnma$ habituellement observées sous pression. Le spectre Raman évolue vers un unique massif centré vers 700 cm^{-1} qui pourrait correspondre à l'unique mode T_{2g} attendu dans cette structure cubique. Ce mode T_{2g} est identifié entre 463 et 467 cm^{-1} sur des oxydes stoechiométriques présentant une structure fluorine comme par exemple CeO_2 , ThO_2 et UO_2 [94]. Les spectres Raman mesurés sur des zircons cubiques haute température ou stabilisées à température ambiante par un effet de dopants présentent ce massif large centré vers 600 cm^{-1} [25, 63, 66, 94]. Bien que le spectre Raman soit plus proche d'un spectre de densité d'état du fait que ces oxydes présentent un fort caractère désordonné, ce mode est généralement attribué au mode T_{2g} . Cette attribution est d'autre part confirmée par des calculs de courbes de dispersion de phonon [97, 99]. La correction de la fréquence mesurée de l'effet de pression à partir des $d\nu/dP$ mesurées sur des zircons cubiques stabilisées [24], permet d'obtenir un nombre d'onde égal à 467 cm^{-1} en accord avec les premiers calculs de Feinberg et Perry [39].

La transition de phase cubique-quadratique (O_h^5 - D_{4h}^{15}) est généralement associée à une transition du second ordre. Les calculs *ab initio* montrent que dans la phase de plus grande symétrie (la phase cubique) le mode X^{2-} de bord de zone est un mode instable [33, 97–99]. L'analyse de théorie des groupes montre que le vecteur propre associé à ce mode conduit à déplacer les

atomes d'oxygène vers des positions quadratiques [100,101]. Ce mode possède donc toutes les caractéristiques d'un mode mou capable de piloter la transition cubique-quadratique. Lors de cette transition, le mode de bord de zone se condense en centre de zone (il en résulte un doublement de la maille cristallographique) et devient le mode totalement symétrique dans la phase de plus basse symétrie (quadratique) [100,101]. Sur cette base de nombreux auteurs ont annoncé que la transition de phase cubique-quadratique est une transition de phase displacive [97, 98, 100].

Cependant sous l'effet de la pression, le mode à 270cm^{-1} s'amollit et s'hybride avec le mode à 150cm^{-1} (même intensité et même demi-largeur). Dans ce processus, les deux modes se repoussent de sorte que le mode de basse fréquence est forcé de s'amollir tandis que le mode de plus haute fréquence se stabilise à 190cm^{-1} . Ces observations sont typiques d'un phénomène de non-croisement [44, 53, 113, 137]. Les deux modes présentent donc la même symétrie (deux modes de même symétrie ne peuvent pas adopter la même énergie et donc se repoussent). Or étant donné qu'il n'existe qu'un seul mode de symétrie A_{1g} actif en Raman dans la structure quadratique ($D_{4h}^{15} P4_2/nmc$) et que l'interaction observée ne peut pas être attribuée à un phénomène du second ordre (*i.e.* résonance de Fermi), dans la mesure où les deux modes présentent des intensités similaires bien avant qu'ils n'interagissent, nous devons admettre que les deux modes de basse fréquence possèdent des symétries B_{1g} ou E_g . Donc le mode mou identifié sous pression n'est pas le mode totalement symétrique¹.

Dans les premières attributions de Feinberg et Perry, les deux modes basse fréquence présentent les symétries B_{1g} et E_g [39]. Donc les deux modes basse fréquence sont autorisés à se croiser. Ces attributions ont été critiquées par Mirgorodski *et al.* à partir de calculs de dynamique de réseau [98]. D'après ces auteurs le mode A_{1g} doit être à plus basse fréquence (260cm^{-1}) pour expliquer l'évolution des propriétés élastiques de la phase quadratique lors de la transition cubique-quadratique [97]. Deux possibilités peuvent être envisagées : soit les attributions de Mirgorodski sont correctes et dans ce cas il nous faut admettre que lors de la transition quadratique-cubique, la structure évolue vers une phase intermédiaire dans laquelle les deux modes basse fréquence adoptent la même symétrie, soit les attributions des modes doivent être reconsidérées, notamment en ce qui concerne les modes basse fréquence.

Calcul de modes normaux et modèle de la chaîne linéaire.

L'analyse de théorie des groupes montre que dans la structure quadratique les déplacements d'atomes associés aux différents modes de vibration de centre de zone présentent des orientations privilégiées. Les modes A_{1g} et B_{1g} font intervenir des déplacements suivant la direction z . Tandis que les modes E_g font intervenir des déplacements dans le plan (x,y) . Dans ce cas particulier, la dynamique de la structure peut être calculée sur la base d'une chaîne linéaire de plans [143]. La maille primitive est considérée comme une succession de six plans perpendiculaires à l'axe z comme représenté dans la figure 3.10. Chaque plan contient un atome de la maille primitive. Ainsi, pour un mode de centre de zone, chaque plan va se déplacer relativement aux autres, mais les atomes contenus dans ce plan sont rigidement liés les uns aux autres. Les interactions entre plans de zirconium et d'oxygène voisins sont introduites sous la forme de constantes de forces d'élongation notées Cd_1 et Cd_2 . Les interactions angulaires OZrO sont introduites sous la forme d'une constante de force C_w entre plans d'oxygène O_1O_3 (ou O_2O_4).

1. L'étude en Raman polarisé d'un monocristal de zirconé quadratique stabilisée (obtenue du professeur Nielsen) n'a pas permis d'attribuer la raie à 270cm^{-1} , bien que fortement polarisée, à un mode A_{1g} dans la mesure où le contrôle du cristal sous microscope polarisant s'est avéré être isotrope et se comporte plutôt comme un verre.

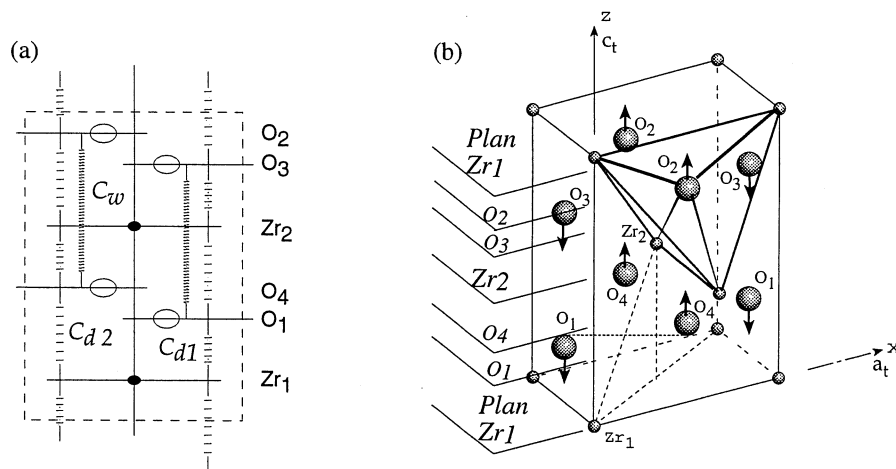


FIG. 3.10 – (a) Représentation de la maille quadratique dans le modèle de la chaîne linéaire. Les lettres O_i et Zr_i correspondent aux différents plans monoatomiques oxygène et zirconium. Les constantes d'interaction entre les plans sont représentées par des petits ressorts notés Cd_1 , Cd_2 et C_w . (b) Maille primitive de la phase quadratique représentant les différents plans monoatomiques introduits dans le modèle de chaîne linéaire. Les vecteurs déplacements associés au mode A_{1g} sont indiqués par des flèches.

La résolution des équations de la dynamique montre que le triplet de constantes de forces $\{Cd_1, Cd_2, C_w\}$ est parfaitement déterminé à partir des fréquences expérimentales $\omega_{1,2(B_{1g})}$ et $\omega_{(A_{1g})}$ à condition qu'elles vérifient au moins une des deux conditions suivantes (cf. article publié [21] et inclus en annexe D).

$$\omega_{1(B_{1g})} \leq \frac{2M_O}{M_{Zr}} \omega_{(A_{1g})} \leq \omega_{2(B_{1g})} \quad \text{ou} \quad \omega_{2(B_{1g})} \leq \frac{2M_O}{M_{Zr}} \omega_{(A_{1g})} \leq \omega_{1(B_{1g})} \quad (3.12)$$

La fréquence du mode A_{1g} doit donc être comprise entre les fréquences des deux modes B_{1g} . Dans le cas contraire, $\beta = Cd_1 - Cd_2$ n'est pas défini dans l'espace des réels. Les attributions de Feinberg et Perry [39] ne vérifient pas ces premières conditions. Elles doivent donc être reconsidérées. Dans l'environnement tétraédrique d'atomes de zirconium (cf. figure 3.10), l'atome d'oxygène est maintenu par 4 petits ressorts associés à deux liaisons courtes $d_1 = 2.087\text{\AA}$ qui définissent un angle $2\alpha_1$, $ZrOZr$, tel que $\alpha_1 = 59.4^\circ$ et deux liaisons longues $d_2 = 2.362\text{\AA}$ définissant un angle $2\alpha_2$, tel que $\alpha_2 = 49.5^\circ$. Ainsi, à l'équilibre l'atome d'oxygène se place dans une position qui correspond à l'annulation des forces produites par ces quatre ressorts. Tout déplacement de l'atome d'oxygène suivant la direction z crée une force de rappel qui fait intervenir les projections suivant la direction z des constantes de forces d'élongation microscopiques ZrO , et donc par indentification avec les équations de la dynamique, les constantes de force semi-microscopiques introduites dans le modèle de chaîne linéaire s'écrivent $Cd_i = 2k_i \cos \alpha_i$ avec $i = 1, 2$.

Ainsi à partir des valeurs de constante de force microscopique d'élongation données par Michel *et al.* [94] puis par Mirgorodski *et al.* [97–99] nous pouvons montrer qu'il existe un seul triplet de fréquences $\{\omega_{(A_{1g})}, \omega_{1(B_{1g})}, \omega_{2(B_{1g})}\} = \{602, 319, 648\}$ en cm^{-1} permettant d'obtenir des constantes d'interaction microscopiques correctes ($k_1 = 2.36$, $k_2 = 0.79$ et $C_w = 0.15 \text{N.cm}^{-1}$). Le mode A_{1g} est donc localisé à haute fréquence et les deux modes basse fréquence sont de symétrie E_g . La figure 3.11 reporte les dépendances des constantes semi-microscopiques obtenues sous pression.

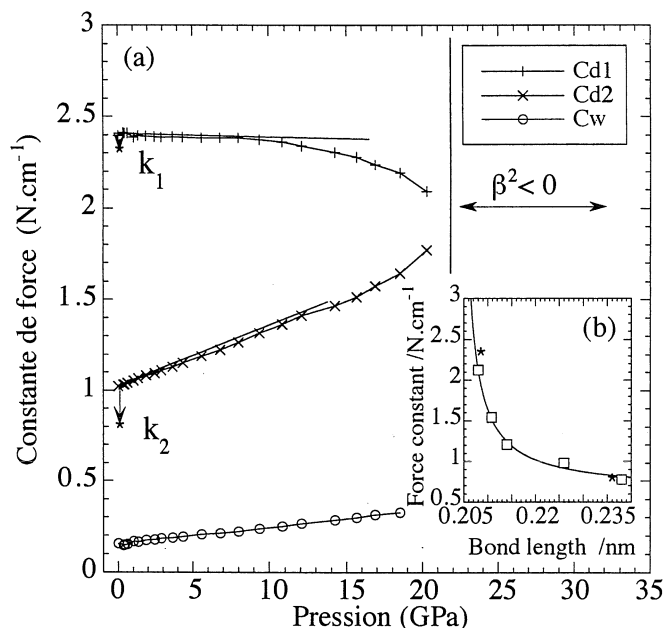


FIG. 3.11 – (a) Dépendance en fonction de la pression des constantes de force Cd_1 , Cd_2 et C_w déterminées à partir des déplacements des modes A_{1g}^{602} , B_{1g}^{319} et B_{1g}^{648} . (b) Les constantes de force microscopiques k_1 et k_2 obtenues à pression atmosphérique sont repérées par un astérisque et comparées avec les données de Michel et al. [94]. A 22GPa, les fréquences expérimentales imposent que β^2 devienne négatif, les constantes Cd_1 et Cd_2 s'égalisent et le modèle de la chaîne linéaire n'est plus valable.

Calcul de modes normaux et modèle à courte distance SRM.

Les fréquences associées à chaque mode normal sont calculées suivant la méthode de Wilson (Matrice GF) [133] sur la base des coordonnées de symétrie cartésiennes du cristal [20].

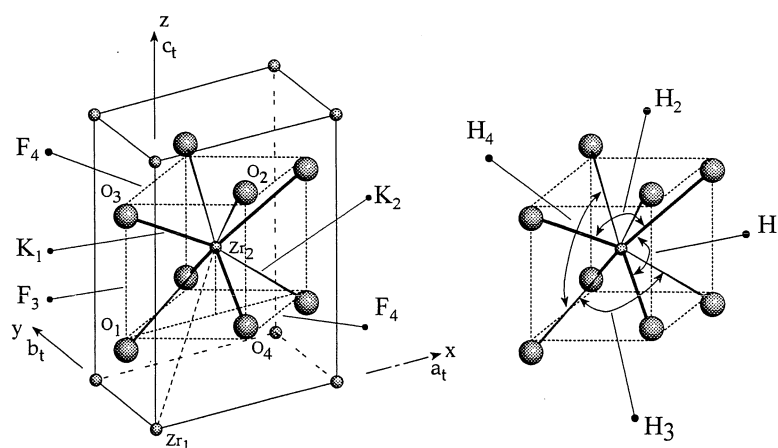


FIG. 3.12 – (a) Maille primitive de la structure quadratique $P4_2/nmc$. (b) Polyèdre de coordination autour d'un atome de zirconium. Les constantes de forces utilisées dans le calcul de modes normaux sont indiquées par les lettres K, F pour les elongations ZrO ou OO et H pour les déformations angulaires $OZrO$.

Dans l'approximation des courtes distances, les interactions entre atomes correspondant à des distances supérieures ou égales à une maille primitive sont négligées ($d \geq 3.59 \text{ \AA}$). Les fréquences sont calculées à partir d'un jeu de constantes de force minimale respectant la symétrie du cristal. Nous avons introduit 4 constantes de force d'elongation : des constantes de valence notées K_1, K_2

entre atomes de zirconium et d'oxygène et des constantes répulsives notées F_1 , F_2 entre atomes d'oxygène, six constantes de force angulaires OZrO notées H_i avec $i = 1,6$ sont introduites (cf. figure 3.12). Elles constituent la nouveauté de ce calcul. Ces constantes d'interaction sont regroupées dans le Tableau 3.4.

Le principe du calcul consiste à ajuster le jeu des constantes de force avec les nombres d'ondes Raman ou infra-rouge. Dans le modèle à courte distance (SRM), seules les constantes de force entre premiers voisins sont considérées. Dans le modèle d'ions rigides (RIM), les forces coulombiennes dues aux charges effectives des ions sont ajoutées aux forces précédentes. Nous avons utilisé les nombres d'ondes Raman mesurés sur la zircone nanométrique ainsi que ceux reportés dans la littérature (cf. Tableau 3.5). En ce qui concerne les données infra-rouge, les études menées par réflectométrie sur des zircons dopés [56, 110] s'accordent pour positionner les modes E_u TO à 164 et 467 cm^{-1} . La position de ces modes est confirmée par des calculs de modes normaux [98]. Par contre, la position du mode A_{2u} paraît particulièrement incertaine. En effet, Pecharroman [110] place ce mode à 339 cm^{-1} alors qu'au contraire, Hirata [56] mentionne que la bande large observée à 320 cm^{-1} doit correspondre au mode B_u associé à la zircone monoclinique. Dans ces conditions, le mode A_{2u} pourrait être un des deux modes à 580 et 672 cm^{-1} rejetés par Pecharroman. Les ajustements sont menés à partir des nombres d'onde proposés par Pecharroman pour les deux modes E_u . Le mode A_{2u} est laissé libre de varier.

Symbole	Coordonnée			distances (Å) et angles (°)	Cste de force (N.cm^{-1})	
	interne	Info.	N°		SRM	RIM
K_1	ZrO	23/24	8	$d_1=2.056$	0.799	0.668
K_2	ZrO	21/22	8	$d_2=2.400$	0.137	0.090
F_1	OO	13/24	2	$d_3=2.591$	0.304	0.252
F_2	OO	14/23	2	$d_4=2.609$	0.072	0.001
H_1	OZrO	324	8	$\alpha_1= 103.7$	0.003	0.038
H_2	OZrO	323	4	$\alpha_2= 121.8$	0.544	0.616
H_3	OZrO	121	4	$\alpha_3= 96.9$	0.428	0.464
H_4	OZrO	122	8	$\alpha_4= 116.1$	0.162	0.222
H_5	OZrO	123	8	$\alpha_1= 70.6$	0.009	0.001
H_6	OZrO	124	16	$\alpha_1= 71.2$	0.001	0.003

TAB. 3.4 – Constantes de force d'élongation et angulaires utilisées dans les modèles courte distance (SRM) et d'ions rigides (RIM). Pour chaque constante de force, les coordonnées internes sont indiquées avec un exemple d'atomes associés (cf. figure 3.12). La multiplicité N° ainsi que les distances ou les angles interatomiques sont indiqués dans la maille primitive pour chaque constante.

Les résultats montrent que les précédentes attributions ne permettent pas d'obtenir un écart quadratique moyen acceptable. Par contre, les spectres Raman et infra-rouge de la zircone quadratique sont remarquablement bien reproduits lorsque l'on positionne les modes E_g à basse fréquence et le mode A_{1g} à haute fréquence. En outre, l'éclatement TO-LO obtenu dans le modèle RIM est important pour les deux modes E_u . Il est plus faible pour le mode A_{2u} . Les valeurs des constantes de force d'élongation obtenues $K_1=0.80$ et $K_2=0.15 \text{ N.cm}^{-1}$ sont plus faibles que les valeurs couramment reportées dans la littérature [93, 98]. Cependant, ces valeurs sont compensées par des valeurs de constantes de force de répulsion OO ($F_3=0.30 \text{ N.cm}^{-1}$) ou angulaires ($H_2=0.54$ et $H_3=0.43 \text{ N.cm}^{-1}$) importantes. Ces résultats s'accordent avec ceux de calculs *ab initio* menés par Parlinski *et al.* sur la zircone cubique [109]. Ces calculs montrent que les constantes angulaires sont au moins aussi importantes que les constantes d'élongation. Or étant donné que ces constantes de force angulaires participent de manière importante à la fréquence des modes (notamment des modes E_g cf. Tableau 3.6), il n'est pas étonnant que les valeurs de constantes de force d'élongation obtenues soient plus faibles que celles obtenues sans tenir compte de ces constantes angulaires.

Modèle	Présente Etude			Données de la littérature (à 300K)		
	Non dopée Nanocristalline		Mesuré	Dopée [39]	Non dopée [110]	Non dopée [98]
	Calculé	Mesuré		Mesuré	Calculé	Calculé
	SRM	RIM				
B _{1g} (1)	645.0	649.2	648	645 (E _g)	703 (E _g)	659 (E _g)
A _{1g}	598.3	591.9	602	616	669	589 (B _{1g})
E _g (1)	461.2	467.4	461	474	578	483
B _{1g} (2)	322.2	328.8	319	326	332	242
E _g (2)	265.4	273.2	269	266	149	282 (A _{1g})
E _g (3)	153.6	150.6	149	155 (B _{1g})	138 (B _{1g})	191
		z _O = 2.6		Calculé	Mesuré	Calculé
	TO	TO,LO	TO,LO	TO	TO,LO	TO
A _{2u}	668.6	691,698	—	365	339,354	274
E _u (1)	471.1	457,510	467,—	575	467,650	466
E _u (2)	163.5	165,184	164,—	435	164,232	146
écart	2.8	4.8		(48.7)*	(78.2)*	(22.8)*

TAB. 3.5 – Fréquences observées et calculées (SRM et RIM) et comparées aux différentes attributions de la littérature pour la zircone quadratique. Nous reportons entre parenthèse la symétrie des modes lorsque celle-ci est différente de la présente proposition. La charge effective de l'oxygène obtenue dans le modèle RIM est notée z_O.

Mode	freq	K ₁	K ₂	F ₁	F ₂	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
A _{1g}	598	11.2	3.6	0	0.9	0.1	49.2	25.4	6.5	0.03	0.002
B _{1g}	645	11.6	2.3	14.9	0.7	0	51	18.2	0	1.24	0.003
B _{1g}	322	5.6	7.5	2.4	0.1	0	21.8	59.5	0	0.06	0.01
E _g	461	66	0.02	0	13.3	0.1	0	0	20.2	0.24	0.05
E _g	265	12.1	25.7	0	26.7	0.4	0	0	33.4	1.67	0.07
E _g	154	13.1	4.3	0	45.3	4.3	0	0	32.6	0.04	0.31
A _{2u}	670	12.1	3.8	0	0	0	53.2	30.8	0	0.04	0.02
E _u	471	66.8	0.8	0	0	0.2	0	0	41.7	0.51	0.01
E _u	163	13.9	65.2	0	0	4.2	0	0	14.5	2.1	0.13

TAB. 3.6 – Contribution des constantes de force (PED) à la fréquence des différents modes Raman et infra-rouge calculée dans le modèle SRM. La valeur de chaque contribution est indiquée (en %) et associée à une nuance de gris.

L'examen des contributions des différentes constantes de force (PED) introduites pour chaque mode permet de comprendre la localisation en énergie des différents modes. Par exemple, les modes E_g et E_u présentent des PED identiques. La même similarité est observée pour les modes B_{1g} et A_{2u}. De plus, les constantes de force angulaires contribuent essentiellement à la fréquence des modes A_{1g}, B_{1g}, A_{2u} (et B_{2u}) alors que la fréquence des modes E_g et E_u est dominée par les constantes de force d'élongation. Les modes E_g et E_u comme les modes B_{1g} et A_{2u} doivent donc être localisés dans des domaines d'énergie comparables. Si les modes infra-rouge sont effectivement localisés à basse fréquence, les modes E_g ne peuvent donc pas atteindre des fréquences de l'ordre de 600 à 700cm⁻¹.

Par ailleurs, les constantes de force angulaires H_{2,3} contribuent uniquement aux modes A_{1g}, B_{1g} et A_{2u} alors que les constantes de force angulaires H_{1,4} contribuent uniquement aux modes E_g et E_u. Cette contribution préférentielle n'est pas due à un défaut de symétrie dans les constantes de force introduites car l'ajout de deux constantes de force angulaires supplémentaires H_{5,6} (cf. figure 3.12) ne modifie pas les valeurs de constante de force obtenues après ajustement des

fréquences. De plus, les valeurs obtenues sont très faibles, ce qui montre que ces constantes de force ne sont pas pertinentes. Les spectres Raman et infra-rouge de la zirconite quadratique peuvent donc être correctement reproduits à partir d'un jeu de 4 constantes de force d'élongations (ZrO et OO) et de 4 constantes de force angulaires (OZrO).

Dépendance des constantes de force avec la pression.

Les déplacements des nombres d'onde Raman et les variations de paramètre de maille mesurés sous pression sont utilisés dans la procédure d'ajustement des constantes de force pour déterminer l'évolution de ces constantes d'interaction sous l'effet de la pression (cf. figure 3.13).

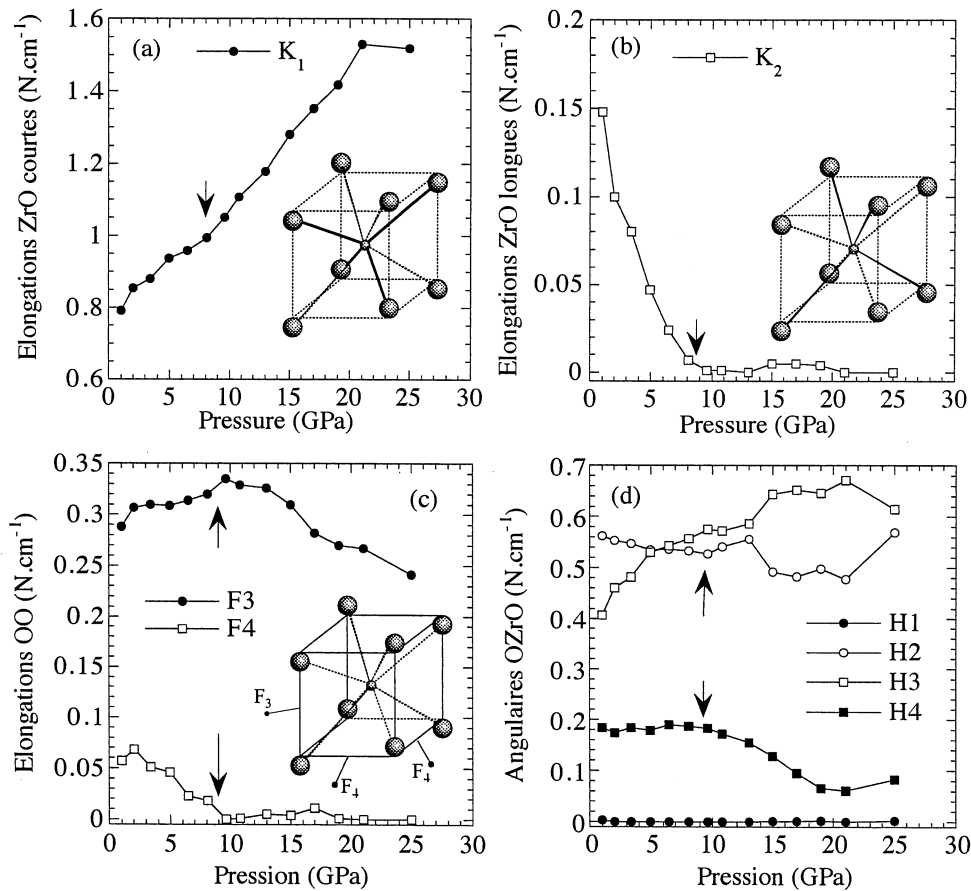


FIG. 3.13 – Evolution sous pression des constantes de force d'élongation (a-b) entre atomes liés ZrO et (c) entre atomes non liés OO, et (d) des constantes de force angulaires OZrO déterminées à partir de l'ajustement des nombres d'onde Raman mesurés sous pression.

Lorsque la pression est augmentée la constante de force d'élongation associée aux liaisons ZrO courtes augmente tandis que celle associée aux liaisons ZrO longues diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro à 10GPa. Cette diminution est aussi observée sur la constante de force d'élongation OO dans le plan (x,y) . Ces évolutions ne sont pas étonnantes dans la mesure où ces deux constantes de force contribuent fortement au PED du mode E_g localisé à 270cm^{-1} . D'autre part, la constante de force d'élongation suivant z présente elle aussi une rupture de comportement très marquée à cette pression. D'autre part, l'analyse des modes normaux permet d'identifier les déplacements des atomes associés aux différents modes de vibrations (cf. figures 3.14 et 3.15). Les deux modes E_g de basse fréquence font intervenir des déplacements dans le plan (x,y) plus importants pour le sous réseau des atomes de zirconium comparé à celui des atomes d'oxygène.

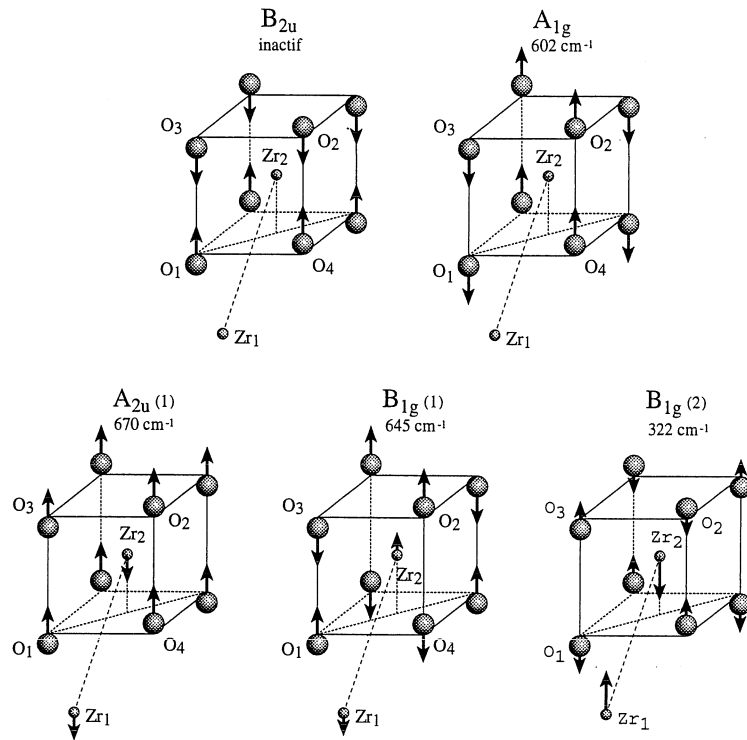


FIG. 3.14 – Vecteurs propres des modes B_{2u} (silencieux), A_{1g} – B_{1g} (Raman) et A_{2u} (infra-rouge) autorisés en centre de zone dans la zircone quadratique. Le mode acoustique A_{2u} n'est pas représenté.

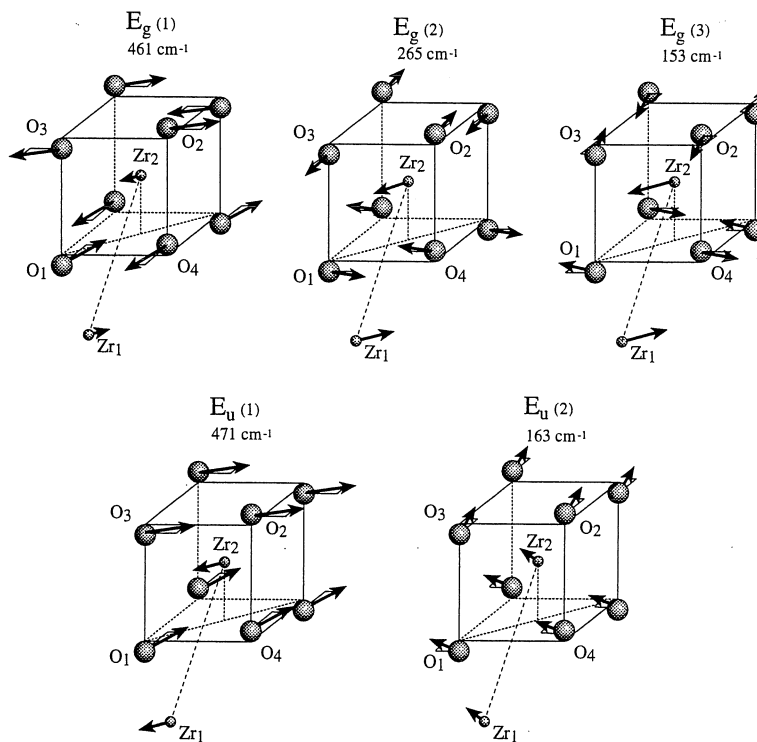


FIG. 3.15 – Vecteurs propres des modes E_g (Raman) et E_u (infra-rouge) autorisés en centre de zone dans la zircone quadratique. Le mode acoustique E_u n'est pas représenté.

Nous avons montré que l'analyse par spectrométrie Raman permettait d'identifier une rupture de pente dans les déplacements de fréquence vers 12GPa. Cette discontinuité est observée par diffraction de rayons X à 8GPa. Elle est associée à une discontinuité dans l'évolution du rapport d'anisotropie (c/a) et du volume de la maille. Ces discontinuités ne peuvent pas être attribuées à la solidification et à la perte d'isostaticité du milieu transmetteur de pression. Par contre, elles révèlent la présence d'une première transition de phase vers 10GPa. Cependant, étant donné que ni les spectres Raman ni les diagrammes de diffraction ne sont fondamentalement modifiés, il faut admettre que la phase intermédiaire est toujours quadratique.

Analyse des différentes phases possibles compatibles avec les observations.

La topologie des zones de Brillouin des phases mère et fille montre que seul le point X de bord de zone de Brillouin ($k_X^z = 0, 0, 2\pi/a$) dans la phase cubique (phase mère) peut se condenser en centre de zone dans la phase quadratique (phase fille) [100]. Or la symétrie du mode qui se condense détermine le groupe d'espace de la phase fille. Les différentes phases formées (suivant la symétrie des modes au point X de bord de zone de Brillouin dans la phase cubique) dans le cas d'un doublement ou d'un quadruplement de la maille sont regroupées dans le Tableau 3.7. Dans le cas d'un doublement, les seules phases quadratiques formées sont les phases D_{4h}^1 , D_{4h}^7 et D_{4h}^{15} . La phase D_{4h}^{15} est la phase quadratique identifiée à pression atmosphérique pour la zircone nanométrique mais aussi celle formée à haute température. Sur cette base, la condensation du mode X_6 est associée à la transition de phase cubique-quadratique observée en température [97, 99, 100, 109]. Cependant, aucune mesure expérimentale n'a permis de confirmer la présence d'un mode mou de symétrie A_{1g} qui puisse confirmer le caractère displacif de cette transition.

Phase mère O_h^5		Groupes d'espace des phases filles		
mode	Kovalev	Z=2	Z=4	Z=4
(X_1^+)	X_1	D_{4h}^1		D_{2h}^1, O_h^1
(X_4^-)	X_4	D_{4h}^7	D_{4h}^{10}	D_{2h}^3
(X_2^-)	X_6	D_{4h}^{15}	D_{4h}^3	D_{2h}^4
(X_5^+)	X_9	$D_{2h}^{12}, D_{2h}^{18}, C_{2h}^5$	D_{4h}^{16}, D_{4h}^5	$D_{2h}^{10}, D_{2h}^9, D_{2h}^{15}, C_{2h}^3, C_{2h}^5$
(X_5^-)	X_{10}	$D_{2h}^{17}, D_{2h}^{13}, C_{2h}^2$	D_{4h}^{14}, D_{4h}^7	$D_{2h}^{16}, D_{2h}^{12}, D_{2h}^{13}, C_{2h}^5$ etc.

TAB. 3.7 – *Groupes d'espace des phases produites par la condensation des différents modes au point X de bord de zone de la phase cubique (O_h^5). Les phonons de bord de zone sont repérés suivant les notations de la littérature et de Kovalev. Les phases associées à un doublement de maille ($Z=2$) et celles associées à un quadruplement de la maille ($Z=4$) sont distinguées.*

Les phases D_{4h}^1 et D_{4h}^{16}, D_{4h}^5 peuvent être écartées dans la mesure où elles correspondent à des transitions du premier ordre et ne satisfont pas à la théorie de Landau. Les phases D_{4h}^7, D_{4h}^{10} et D_{4h}^3 peuvent être aussi écartées dans la mesure où elles ne permettent pas de reproduire la répulsion des modes basse fréquence ou imposent des répulsions entre modes qui ne sont pas observées expérimentalement. Il reste donc la phase D_{4h}^{14} qui serait issue de la condensation du mode X_{10} . Cette phase pourrait donc être la phase intermédiaire observée entre 10 et 30GPa.

Le Tableau 3.8 présente les filiations des différents modes de centre et de bord de zone lors de cette succession de transitions $D_{4h}^{15} \rightarrow D_{4h}^{14} \rightarrow O_h^5$. Par exemple, l'unique mode actif T_{2g} de centre de zone appartenant à la branche optique numéro 1 dans la phase cubique se décompose en deux modes B_{2g} et E_g de centre de zone dans la phase II. Ces modes deviennent les modes B_{1g} et E_g de centre de zone dans la phase I. Similairement lors des transitions de phase, les modes de bord de zone de la phase cubique (point X) se condensent en centre de zone (point Γ) et peuvent devenir actifs en Raman ou en infra-rouge.

n°	Cubique O_h^5 (Z=1) Point Γ	Quad II D_{4h}^{14} (Z=4) Point Γ	Quadratique I D_{4h}^{15} (Z=2) Point Γ	Quadratique II D_{4h}^{14} (Z=4) Point Γ	Cubique O_h^5 (Z=1) Point X	n°
Opt1	$T_{2g}^{(R)} \rightarrow$ \searrow	$B_{2g}^{(R)} \rightarrow$ $E_g^{(R)} \rightarrow$	$B_{1g}^{(R)} \quad A_{1g}^{(R)}$ $E_g^{(R)} \quad E_g^{(R)}$	$\leftarrow A_{1g}^{(R)}$ $\leftarrow A_{1g}^{(R)} + B_{1g}^{(R)} + E_g^{(R)} + E_u$	$\leftarrow X_6$ $\leftarrow X_{10}$	Opt1
Opt2	$T_{1u}^{(IR)} \rightarrow$ \searrow		$A_{2u}^{(IR)} \quad B_{2u}$ $E_u^{(IR)} \quad E_u^{(IR)}$	$\leftarrow B_{2g}^{(R)} + E_u$ $\leftarrow E_g^{(R)} + E_u + A_{1u} + B_{1u}$	$\leftarrow X_1$ $\leftarrow X_9$	Opt2
Acc	$T_{1u} \rightarrow$ \searrow		$A_{2u} \quad B_{1g}^{(R)}$ $E_u \quad E_g^{(R)}$	$\leftarrow B_{1g}^{(R)}$ $\leftarrow A_{1g}^{(R)} + B_{1g}^{(R)} + E_g^{(R)} + E_u$	$\leftarrow X_4$ $\leftarrow X_{10}$	Acc

TAB. 3.8 – Relations de symétrie entre les modes de centre et de bord de zone dans les structures cubique (O_h^5) et quadratiques (D_{4h}^{15} , D_{4h}^{14}). La transition de phase cubique-quadratique fait intervenir une condensation des modes de bord de zone (point X) en centre de zone (point Γ). Les activités Raman (R) et infra-rouge (IR) sont indiquées en exposant pour chaque mode.

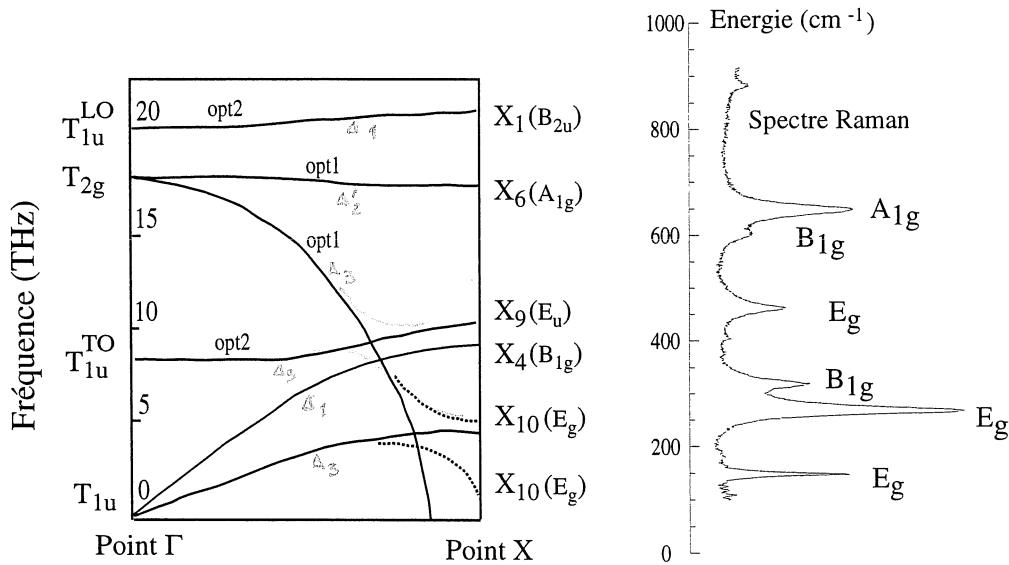


FIG. 3.16 – Courbes de dispersion de phonon supposée dans la phase cubique. La transition vers la phase quadratique I induit un repliement de la zone de Brillouin et une condensation des modes de bord de zone (point X) en centre de zone. La symétrie des modes X_i dans la phase quadratique I est indiquée entre parenthèses. Les modes X_6 et X_{10} appartenant à la branche optique n° 1 sont interchangeés par rapport aux données de la littérature [109]. Le spectre Raman de la phase quadratique I est reporté avec les propositions d'attribution des différents modes actifs.

Le passage par une phase intermédiaire D_{4h}^{14} permet d'expliquer raisonnablement l'ensemble des observations spectroscopiques identifiées sous haute pression (cf. figure 3.17).

- Les modes E_g de la phase I se décomposent en 3 modes actifs en Raman lors de la première transition de phase I-II (cf. Tableau 3.8). Cette augmentation du nombre de modes permet d'expliquer l'élargissement important observé pour les modes E_g pour $P \geq 10$ GPa. De plus, les modes conservent des symétries identiques dans la phase II, ce qui explique le phénomène de répulsion et d'hybridation observé sous pression. Ces modes disparaissent ensuite en bord de zone lors de la transition vers la phase cubique. Il existe un mode mou totalement symétrique A_{1g} en accord avec la théorie de Landau.

- Les modes E_g et B_{1g} de la phase I se décomposent en deux modes E_g et B_{2g} dans la phase II puis se regroupent en un mode unique T_{2g} dans la phase cubique. Ce mode est l'unique mode observé à haute pression par spectrométrie Raman.
- La première transition de phase I-II impose l'apparition de deux nouveaux modes E_g et B_{2g} qui disparaissent ensuite en bord de zone dans la phase cubique. Ces modes pourraient correspondre aux raies peu intenses observées à 300 et 700cm^{-1} à haute pression.

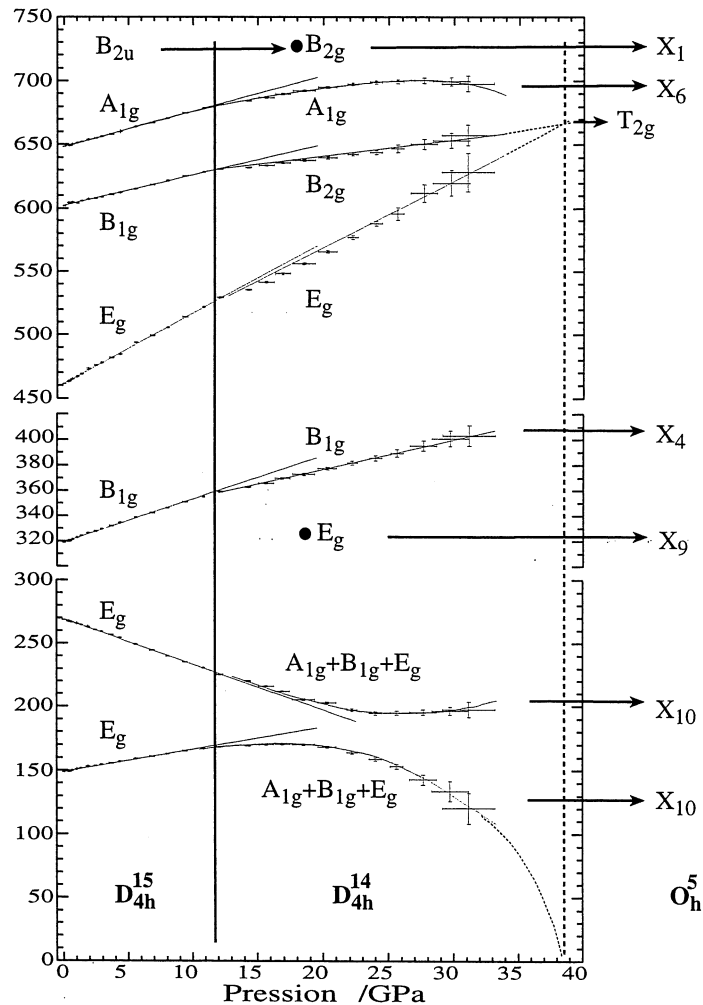


FIG. 3.17 – Evolution de la symétrie des modes lors de la succession de transitions $D_{4h}^{15} \rightarrow D_{4h}^{14} \rightarrow O_h^5$ dans l'hypothèse où les deux modes basse fréquence sont de symétrie E_g dans la phase quadratique I. Les deux modes qui apparaissent lors de la première transition I-II sont indiqués par un cercle noir (•).

Finalement, si la structure évolue vers une forme intermédiaire (D_{4h}^{14}), les attributions proposées par Mirgorodski pour la phase quadratique observée à pression atmosphérique (mode A_{1g} à 260cm^{-1} et mode E_g à 150cm^{-1} cf. Tableau 3.5 et ref. [98]) pourraient permettre d'expliquer le non croisement observé vers 15GPa . En effet, le mode A_{1g} conserve une symétrie A_{1g} dans la phase intermédiaire tandis que le mode E_g se décompose en trois modes A_{1g} , B_{1g} et E_g . Il existe donc deux modes de même symétrie (ici A_{1g}) ce qui permet de justifier le non croisement. Cependant, ces deux modes présentent un élargissement significatif vers 6GPa (cf. figure 3.4) soit plusieurs GPa avant le non croisement. Ces élargissements ne sont donc pas uniquement caractéristiques de l'interaction (hybridation) entre ces deux modes. Ils doivent plutôt être caractéristiques de la transition vers la phase intermédiaire. Dans ce cas, les attributions de Mirgorodski ne sont pas compatibles avec un élargissement simultané des deux modes.

Apport de la théorie de Landau des transitions de phases.

Dans le formalisme de Landau, cette succession de transitions de phases peut être décrite par un potentiel de Landau F faisant intervenir deux invariants I_1 et I_2 .

$$F = \frac{1}{2}a_1I_1^2 + \frac{1}{4}a_2I_1^4 + \frac{1}{6}a_3I_1^6 + \dots \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{2}b_1I_2^2 + \frac{1}{4}b_2I_2^4 + \dots + \gamma I_1^2 I_2^2 \quad (3.14)$$

avec $I_1^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$ décrit par le phonon X_6 et $I_2^2 = \zeta_1^2 + \dots + \zeta_6^2$ décrit par le phonon X_{10} . Pour des raisons de symétrie, le potentiel de Landau fait donc intervenir un couplage bi-quadratique entre ces deux invariants. Les différentes phases produites sont décrites par Tolédano et Dmitriev en fonction des puissances introduites dans le potentiel de Landau [139]. La topologie des frontières d'équilibre entre ces différentes phases est directement dépendante du coefficient de couplage γ introduit dans le potentiel de Landau.

Dans le cas particulier où les transitions O-I et O-II sont des transitions du second ordre (c'est-à-dire que $a_2 > 0$, $b_2 > 0$ et $\Delta = 4a_2b_2 - \gamma^2 < 0$), le diagramme de phase correspondant est représenté dans le plan paramétrique (a_1, b_1) à la figure 3.18. Les coefficients a_1 et b_1 sont supposés varier linéairement avec la Température et/ou la Pression.

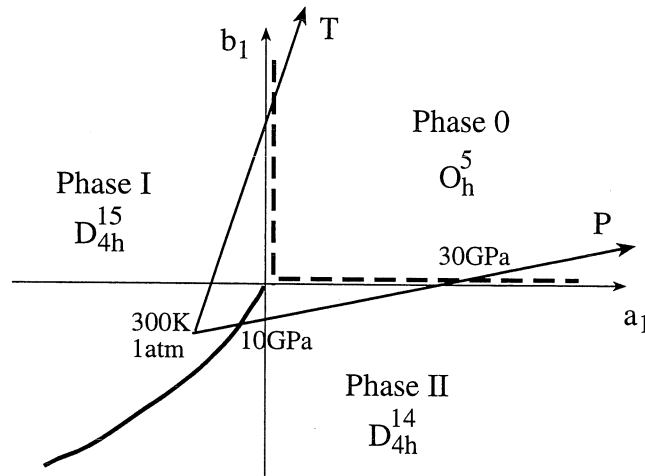


FIG. 3.18 – Diagramme de phases dans le plan paramétrique (a_1, b_1) associé à un potentiel de Landau décrit par l'équation 3.14 dans le cas particulier où $\Delta = 4a_2b_2 - \gamma^2 < 0$ d'après [139]. Les lignes en pointillés correspondent à des transitions du second ordre. La ligne en trait plein correspond à une transition du premier ordre. Les axes P, T sont positionnés arbitrairement de manière à reproduire les transitions de phases observées sous pression et en température.

La mesure des variations de fréquence des phonons X_6 et X_{10} sous l'influence de la pression et de la température, voire de la déformation de la maille (qui pourrait être introduite comme un paramètre secondaire dans le développement de Landau), pourrait permettre de déterminer les coefficients a_i et b_i . La figure 3.18 présente les axes P et T supposés représenter correctement les transitions de phase observées. Ce diagramme permet en outre d'apporter une vision unifiée des différents travaux de la littérature. L'effet seul de la température conduit à traverser la frontière I-O (l'invariant I_1 est alors le principal responsable de cette transition) tandis que l'effet de pression conduit à traverser les frontières I-II-O (les deux invariants I_1, I_2 sont alors responsables de ces transitions).

Diagramme de phase de la Zircone et effet de taille.

Les transitions de phases identifiées sous pression s'accordent avec celles attendues dans le diagramme pression température de la zircone si l'on considère que la zircone nanométrique étudiée est équivalente à une zircone haute température. Ainsi l'effet de taille nanométrique conduirait simplement à traduire l'ensemble du diagramme p-T. La figure 3.19 présente un diagramme de phase pression Température de la zircone pure dans lequel nous avons ajouté la nouvelle phase quadratique identifiée sous pression.

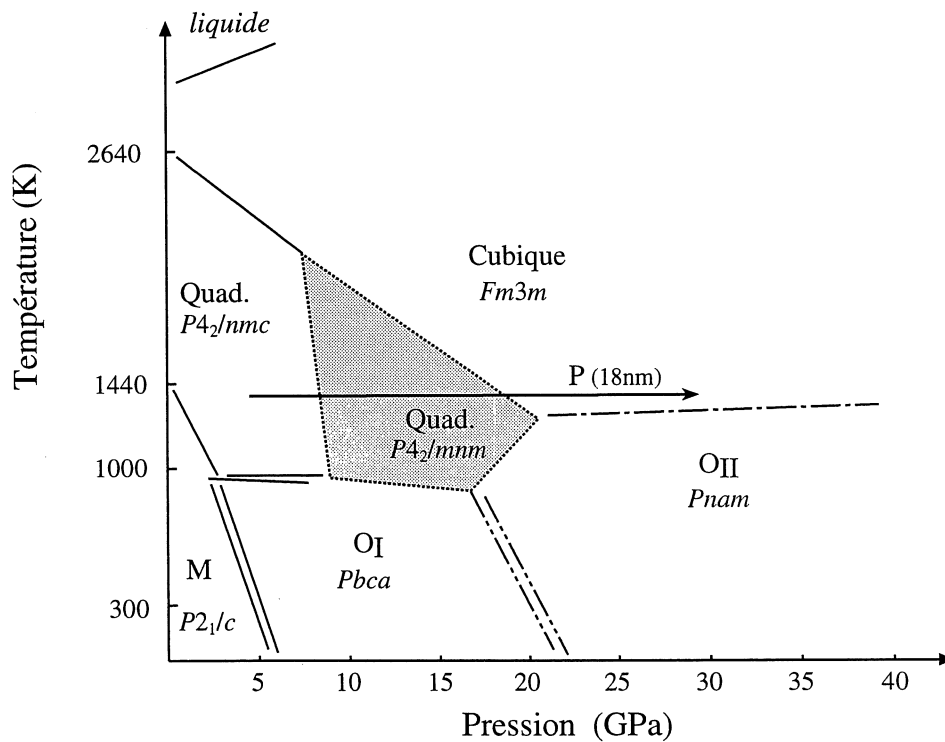


FIG. 3.19 – Diagramme de phase Pression Température reportant la nouvelle phase D_{4h}^{14} identifiée sous pression. L'effet de petite taille de cristallite peut être représenté par un déplacement des axes PT noté P(18nm) pour la zircone quadratique nanométrique dont la taille des cristallites est égale à 18nm.

3.2 Zircon Monoclinique sous pression isostatique.

3.2.1 Résultats expérimentaux.

Spectres Raman mesurés sous pression.

Les spectres Raman mesurés sous pression isostatique entre 0 et 21GPa dans un milieu transmetteur de pression alcool/eau sont présentés sur la figure 3.20. A basse pression, nous retrouvons le spectre Raman caractéristique d'une zircon monoclinique (C_{2h}^5 $P2_1/c$, $Z=4$). Parmi les 18 modes actifs attendus dans cette structure [2], seuls 14 sont effectivement observés à température ambiante. Nous montrerons dans le chapitre suivant que tous les modes peuvent être observés à basse température (cf. chap 4).

A basse pression ($P < 10$ GPa), les spectres Raman mettent en évidence une très forte dépendance de la raie monoclinique à 100cm^{-1} avec la pression. Les raies à 377 et 382cm^{-1} non résolues à pression atmosphérique se séparent sous l'effet de la pression. Le doublet à haute fréquence à 613 et 636cm^{-1} se transforme progressivement en un singulet sous l'effet de la pression.

La disparition de la raie à 100cm^{-1} , l'apparition des raies à $145, 175, 220, 316, 357, 430, 507, 626$ (indexées par des ronds noirs dans la figure 3.20) et l'éclatement du singulet à 660cm^{-1} observés entre 6.9 et 8.2 GPa sont caractéristiques de la transition structurale vers la phase orthorhombique basse pression (D_{2h}^{15} $Pbca$, $Z=8$). Les raies de la zircon monoclinique sont toujours observées lors de la transition vers la phase orthorhombique. Elles disparaissent progressivement dans une gamme de pression allant jusqu'à 12 GPa. Contrairement aux travaux de Kourouklis *et al.* [76], aucune raie à 135cm^{-1} n'est observée dans la phase orthorhombique.

A très haute pression, les raies s'élargissent du fait de la perte d'isostaticité du milieu transmetteur de pression. La transition de phase vers la phase haute pression (D_{2h}^{16} $Pnma$, $Z=4$) n'est pas identifiée dans la gamme de pressions étudiées.

Evolution des fréquences en fonction de la pression.

Sous l'effet de la pression, les raies Raman se déplacent vers les hauts nombres d'onde (cf. figure 3.21). Les raies à 306 et 332cm^{-1} illustrent parfaitement l'exemple d'un croisement de modes sans interaction. Au contraire, les raies à 347 et 382cm^{-1} montrent un phénomène d'interaction et de répulsion identique à celui identifié sur la zircon quadratique. Cette interaction se caractérise par une rupture de pente dans le déplacement du mode à 347cm^{-1} identifiée à 3 GPa. Seules les deux raies à 476 et 502cm^{-1} se déplacent vers les bas nombres d'onde.

L'apparition des différentes raies caractéristiques de la structure orthorhombique coïncide avec une rupture de pente dans les déplacements de la fréquence des raies monocliniques observées jusqu'à 12 GPa. Ces ruptures de pente permettent de placer la transition structurale à 7 GPa. Certaines raies de la phase monoclinique sont identifiées jusqu'à 12 GPa. Le doublet à 179 et 189cm^{-1} de la phase monoclinique (noté 2 et 3 dans la figure 3.21) est toujours observé jusqu'à 21 GPa dans la phase orthorhombique. Ces deux raies se confondent à haute pression (de même pour les raies 10 et 11 dans la phase orthorhombique) ce qui peut annoncer la transition de phase vers la seconde phase orthorhombique généralement identifiée au dessus de 20 GPa [83].

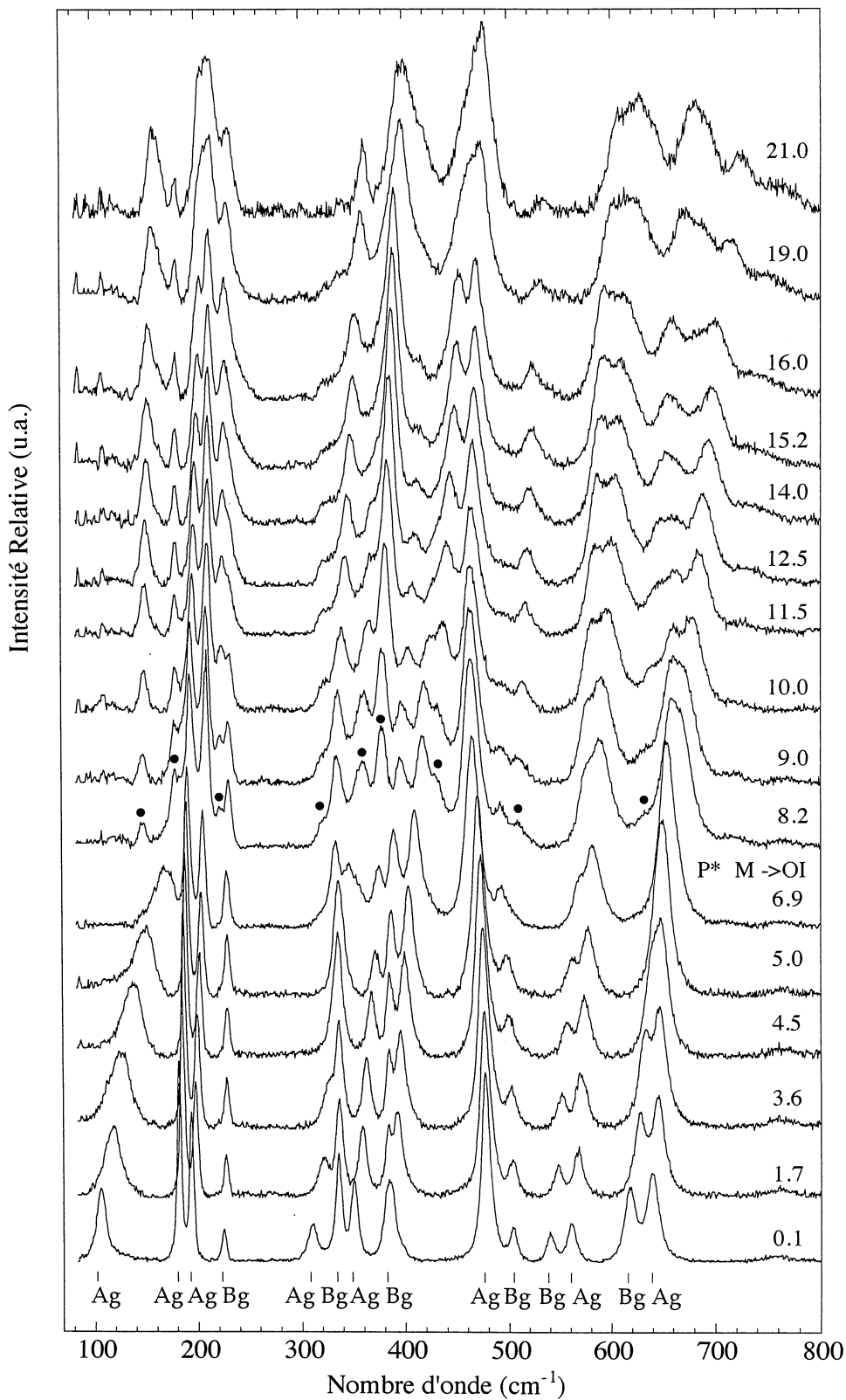


FIG. 3.20 – Spectres Raman mesurés en fonction de la pression sur une zirconie monoclinique pure (30nm). Les 14 modes caractéristiques de la structure monoclinique sont repérés par des petits batonnets. Leur symétrie est donnée d'après [62]. La transition vers la structure orthorhombique (D_{2h}^{15} $Pbca$, $Z=8$) identifiée entre 6.9 et 8.2GPa se caractérise par l'apparition de nouvelles raies repérées par un rond noir.

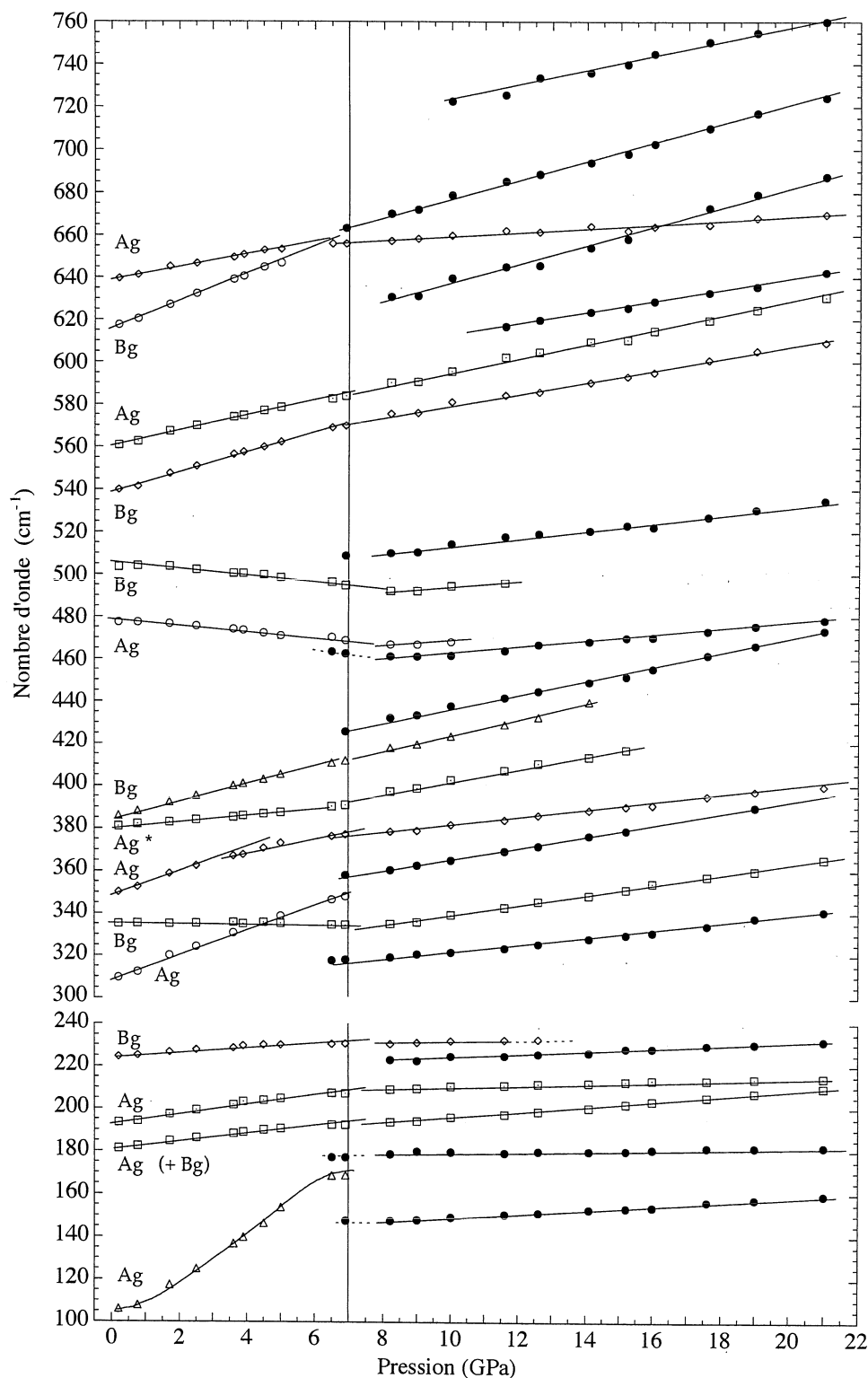


FIG. 3.21 – Evolution en fonction de la pression des nombres d'onde des raies caractéristiques des phases monoclinique (entre 0 et 12GPa) et orthorhombique basse pression (entre 7 et 21GPa). La transition de phase vers la structure orthorhombique est identifiée par un trait vertical à 7GPa. Les nouvelles raies attribuées à la phase orthorhombique $Pbca$ sont repérées en noir. Les raies sont numérotées entre 1 et 15 pour la phase monoclinique et entre 1 et 19 pour la phase orthorhombique. Les raies 5 et 6 de la phase monoclinique illustrent parfaitement l'exemple d'un croisement de modes sans interaction. Les raies 7 et 8 de la phase monoclinique illustrent l'exemple d'un non-croisement de modes avec répulsion.

Le tableau 3.9 reporte les nombres d'onde à l'origine ν_0 et les pentes $(d\nu/dP)_T$ mesurés à partir des données expérimentales. Pour la phase orthorhombique, les nombres d'onde à l'origine sont rapportés à la pression atmosphérique. Les pentes mesurées sont entre 13 et 30% plus faibles comparées aux données de la littérature [76] sauf pour la raie à 100cm^{-1} qui, au contraire, présente une dépendance plus forte.

Phase Monoclinique $P2_1/c$							Phase Orthorhombique $Pbca$				
n°	[62]	ν_0 (cm^{-1})	$(d\nu/dP)_T$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\frac{\Delta\nu}{\Gamma_{1/2}^0}$	ν_0 (cm^{-1})	$d\nu/dP$ [76] ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	n°	ν_0 (cm^{-1})	$(d\nu/dP)_T$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ν_0 (cm^{-1})	$d\nu/dP$ [76] ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
1	A _g	98.2(8)	+10.1(3)	0.3	97	+7.8	1	136.9(4)	+0.92(2)	135	+1.2
2	B _g	178.2(2)	+1.96(6)	2.6	177	+2.5	2	173.1(5)	+0.30(4)	174	+0.2
3	A _g	189.8(3)	+2.49(9)	1.2	190	+3.3	3	180.5(4)	+1.24(3)	181	+1.5
4	B _g	221.4(3)	+1.23(8)	0.5	222	+1.5	4	203.1(4)	+0.42(2)	202	+0.6
5	A _g	306.4(6)	+5.78(15)	1.2	306	+7.8	5	213.8(5)	+0.73(4)	212	+1.0
6	B _g	332.5(3)	-0.05(6)	0.0	335	-0.3	6	304.0(5)	+1.53(4)		
7	A _g	346.9(5)	+4.72(16)	1.3	347	+5.8	7	312.3(5)	+2.39(3)	313	+1.0
8	A _g *	377.6(2)	+1.47(5)	0.4	383	-0.3	8	336.1(6)	+2.65(5)	346	+2.1
9	B _g	382.6(2)	+3.90(4)	1.0	383	+4.7	9	362.2(4)	+1.66(3)	359	+2.4
10	A _g	475.6(4)	-1.36(7)	1.3	477	-1.4	10	401.1(9)	+3.26(7)	405	+3.5
11	B _g	502.4(5)	-1.36(11)	0.4	503	-1.2	11	445.4(7)	+1.43(5)	441	+2.1
12	B _g	536.3(4)	+4.57(9)	1.0	538	+5.3	12	492.4(9)	+1.84(7)	493	+2.3
13	A _g	557.8(5)	+3.49(11)	0.7	558	+4.7	13	549.6(9)	+2.72(7)	553	+3.0
14	B _g	613.4(4)	+7.27(10)	1.2	615	+7.9	14	559.8(9)	+3.29(7)	568	+3.7
15	A _g	636.4(3)	+2.92(10)	0.4	638	+3.5	15	583.2(9)	+2.66(6)		
							16	589(2)	+4.53(15)	600	+4.0
							17	647.2(9)	+0.92(6)		
							18	631.6(9)	+4.28(7)	638	+4.3
							19	684(2)	+3.57(16)		

TAB. 3.9 – Nombres d'onde ν_0 et $(d\nu/dP)_T$ des raies Raman de la phase monoclinique et orthorhombique déterminées à partir des données expérimentales et comparées avec les données de Kourouklis et al. [76] sur monocristal. Les ν_0 de la phase haute pression sont rapportés à pression atmosphérique. L'erreur de mesure sur la dernière décimale est indiquée entre parenthèse.

Le rapport $\Delta\nu/\Gamma_{1/2}^0$ traduit la variation de fréquence attendue pour une augmentation de pression de 1GPa rapporté sur la demi largeur à mi-hauteur $\Gamma_{1/2}^0$ de la raie Raman. Le rapport $\Delta\nu/\Gamma_{1/2}^0$ sera donc favorable à des raies fines dont la variation de fréquence est importante.

Les raies à 179 et 189 cm^{-1} , qui font partie des raies les plus intenses du spectre Raman de la phase monoclinique, présentent un rapport $\Delta\nu/\Gamma_{1/2}^0$ supérieur à 1. Ces raies seront donc de bonnes jauges de pression dans la perspective d'une mesure de contrainte dans des films d'oxyde. La raie basse fréquence à 100 cm^{-1} qui varie très fortement en fréquence ne pourra pas être utilisée dans la mesure où elle s'élargit fortement sous pression, ce qui conduit à diminuer le rapport $\Delta\nu/\Gamma_{1/2}^0$. Parmi les autres raies du spectre de la zircon monoclinique, la raie haute fréquence à 613 cm^{-1} présente le désavantage d'être très proche de la raie à 650 cm^{-1} . Par contre, la raie très intense à 476 cm^{-1} présente l'avantage d'avoir une pente négative.

3.2.2 Effet de la pression sur les spectres Raman.

Compressibilité spectroscopique.

Les compressibilités spectroscopiques sont déterminées pour chaque mode à partir de l'expression $\kappa_{\Delta\nu} = \frac{6}{n} (dln\nu/dP)_T$ (avec $n=13$ cf. Tableau 3.10).

Compressibilités spectroscopiques					
Phase Monoclinique			Phase Orthorhombique		
n°	[62]	[69]	$\kappa_{\Delta\nu}$ (10^{-12}Pa^{-1})	n°	$\kappa_{\Delta\nu}$ (10^{-12}Pa^{-1})
1	A _g	oo	47(2)	1	3.09(9)
				2	0.78(9)
2	B _g	ZrZr	5.07(18)	3	3.14(9)
3	A _g	ZrZr	6.05(23)	4	0.92(4)
4	B _g	ZrZr	5.68(37)	5	1.57(9)
5	A _g	ZrO	8.72(28)	6	2.31(9)
6	B _g	ZrZr	0.00(9)	7	3.51(9)
7	A _g	ZrO	6.28(23)	8	3.60(9)
				9	1.89(5)
8	A _g *	ZrO	1.75(9)		
9	B _g	oo	4.71(5)	10	3.74(9)
10	A _g	oo	1.29(9)	11	1.48(5)
11	B _g	oo	1.25(9)	12	1.71(5)
12	B _g	oo	3.92(9)	13	2.26(5)
13	A _g	oo	2.86(9)	14	2.72(5)
14	B _g	oo	5.45(9)	15	2.12(5)
15	A _g	oo	2.08(9)	16	3.55(9)
				17	0.65(5)
				18	3.09(5)
				19	2.40(9)

TAB. 3.10 – *Compressibilités spectroscopiques $\kappa_{\Delta\nu}$ déterminées dans les phases monoclinique et orthorhombique à partir des déplacements en nombre d'onde mesurés sous pression.*

Pour la structure monoclinique, les valeurs de compressibilité spectroscopique obtenues sont très dispersées. Certains modes, en particulier les modes à 178, 189, 221, 382 et 613 cm^{-1} conduisent à des valeurs en accord avec les valeurs déterminées à partir des mesures de constantes élastiques sur monocristaux ($\kappa=4.97\text{-}5.21 \cdot 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ [27, 102]) ou par diffraction de RX et de neutron sur des poudres monocliniques ($\kappa=4.7\text{-}4.97 \cdot 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ [32, 65, 83]). D'autre part, les modes qui conduisent à des valeurs de compressibilité volumique acceptables sont des modes qui ont été identifiés par Kim *et al.* [68] comme des modes faisant intervenir uniquement des liaisons ZrZr. Les modes haute fréquence qui sont pilotés par des liaisons OO conduisent à des valeurs très différentes. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où les atomes de zirconium sont beaucoup plus lourds que les atomes d'oxygène et qu'ils définissent la structure moyenne de la phase monoclinique. D'autre part, les modes basse fréquence font intervenir des longueurs de cohérence plus grandes (50Å) et donc sont sensibles à des distances plus macroscopiques.

Pour la structure orthorhombique, les valeurs des compressibilités spectroscopiques mesurées sur les raies basse fréquence sont en accord avec les mesures de diffraction de RX sous pression ($\kappa=3.01 \cdot 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ [51] et $4.1 \cdot 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ [32]). Nous pouvons observer que le mode à 179 cm^{-1} permet d'accéder à une mesure réaliste de la compressibilité volumique dans les deux phases considérées. Les compressibilités spectroscopiques peuvent donc fournir une bonne évaluation du comportement du matériau sous pression à condition que les bonnes raies soient identifiées.

Croisements et non-croisements, notions de symétrie.

Les évolutions des raies Raman mesurées sous pression montrent que les deux modes 5 et 6 (306 et 332cm^{-1}) dans la phase monoclinique se croisent à $P \simeq 4.5\text{GPa}$. Les deux modes présentent des symétries différentes A_g et B_g [62], ils sont donc autorisés à se croiser sans interagir. Ce croisement a souvent été associé à la transition structurale vers la phase orthorhombique [4].

Au contraire, les modes 7 et 8 (347 et 382cm^{-1}) ne peuvent pas se croiser. Lorsque le mode 7 s'approche du mode 8, les deux modes interagissent et se repoussent. D'après les attributions de Ishigame [62], le mode 8 possède une symétrie B_g . Ainsi, les deux modes sont théoriquement autorisés à se croiser. Nous avons cependant observé que ce mode était en fait la superposition de deux modes (8 et 9 à 387 et 376cm^{-1}), qui se séparent sous pression. Nous pouvons donc affirmer que le mode 8 dont la variation de fréquence en pression est faible, possède la symétrie A_g et que le mode 9 de symétrie B_g mentionné par Ishigame doit être celui à 387cm^{-1} . Ainsi, l'étude sous pression permet de compléter les attributions des différents modes Raman. Nous montrerons au chapitre 4 que le mode 9 est en fait la superposition de deux modes.

Transition de phases monoclinique-orthorhombique.

La transition monoclinique-orthorhombique est identifiée à 7GPa . Nous avons montré que cette transition n'était pas complète et que les raies de la phase monoclinique pouvaient être observées jusqu'à 12GPa . L'effet d'inhomogénéité de pression liée à une perte progressive de l'isostaticité du milieu transmetteur pourrait être à l'origine de cette coexistence de phases. Cependant, les pressions appliquées restent faibles ($\leq 10\text{GPa}$) et inférieures à la pression de solidification du milieu transmetteur de pression. D'autre part, le caractère "premier ordre" de la transition structurale [103] peut être à l'origine de cette coexistence de phase dans la mesure où il fait intervenir une hystérésis à la température ou la pression de transition.

Les structures $Pbca$ (D_{2h}^{15} , $Z=8$) et $Pbcm$ (D_{2h}^{11} , $Z=8$) sont généralement proposées pour la phase orthorhombique haute pression. Ces structures ne peuvent pas être différenciées par DRX. Elles ne peuvent pas non plus être différenciées par spectrométrie Raman. En effet, les atomes de zirconium et d'oxygène se placent dans des positions atomiques générales et la décomposition des mouvements des atomes sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{2h} (cf. Tableau 3.11) conduit à attendre 24 modes pour ces deux phases. Nous avons identifié 19 raies Raman dans la phase orthorhombique pour des pressions supérieures à 12GPa . A température ambiante, il est probable que les raies soient élargies. D'autre part la non-isostaticité du milieu transmetteur de pression diminue progressivement la résolution instrumentale, ce qui peut expliquer pourquoi les 24 raies ne soient pas toutes identifiées. La structure $Pb21c$ peut être rejetée dans la mesure où elle conduit à attendre 29 modes. Récemment, Ohtaka *et al.* [104] ont montré que la structure de la phase basse pression de l'oxyde d'Hafnium HfO_2 était la structure $Pbca$. Etant donné que l'oxyde d'Hafnium présente les mêmes polymorphes que la zircone, il est raisonnable de penser que la zircone adopte aussi cette structure à basse pression. Le spectre Raman mesuré à 15GPa peut donc être considéré comme un spectre de référence de la structure orthorhombique $Pbca$. Certaines raies, notamment à haute fréquence n'avaient pas été observées dans les études antérieures [4, 5, 76].

La pression de transition est située à 7GPa . Les travaux précédents menés par spectrométrie Raman sur monocristal ou sur des poudres commerciales positionnent cette pression critique entre 3.3 et 3.5GPa [4, 76]. Les analyses par diffraction de rayon X sous haute pression montrent que cette pression critique peut être observée jusqu'à 10GPa suivant la nature du milieu transmetteur de pression et la taille des cristallites [32, 83]. La zircone monoclinique étudiée présente une taille de cristallite moyenne de l'ordre de 30nm (mesurée par diffraction de RX à partir de l'élargissement de la raie 111). Il est donc raisonnable de penser que l'augmentation de la

pression de transition monoclinique-orthorhombique identifiée sur cette zirconne soit due à l'effet de petite taille des cristallites.

Etant donné que les tailles de cristallites mesurées sur les couches d'oxydation des alliages de zirconium sont comprises entre 10 et 30nm, nous sommes en droit de nous attendre à ce que leur comportement vis à vis de la pression et de la température soit plus proche de celui des poudres nanométriques étudiées dans ce chapitre que de celui de zircons micrométriques. Il est donc indispensable de mesurer les comportements des oxydes formés en autoclave. Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus sur des fragments de couche d'oxyde monoclinique formés sur les alliages Zircaloy-4 et ZrNb dans différentes chimies d'oxydation.

Groupe d'espace			Décompositions en représentations irréductibles		
Wykov	Sconfies	Z	Raman	Infra-rouge	Acoustique
<i>Pbca</i>	D_{2h}^{15}	8	$6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$	$6A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
<i>Pbcm</i>	D_{2h}^{11}	8	$6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$	$6A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
<i>Pb21c</i>	C_{2v}	8	$7A_1 + 8A_2 + 7B_1 + 7B_2$		$A_1 + B_1 + B_2$
<i>Pnam</i> [96]	D_{2h}^{16}	4	$6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g}$	$3A_u + 5B_{1u} + 2B_{2u} + 5B_{3u}$	

TAB. 3.11 – Décomposition des mouvements d'atomes sur la base des représentations irréductibles des groupes d'espaces D_{2h}^{15} , D_{2h}^{11} , C_{2v} et D_{2h}^{16} correspondant aux différentes structures observées sous pression pour les phases de la zirconne.

3.3 Zircons monocliniques formées sur alliage zirconium.

3.3.1 Résultats expérimentaux.

Comparaison entre des couches adhérentes et décollées.

Sur chaque échantillon, nous mesurons des spectres sur la surface adhérente et sur les éclats de couche décollés du substrat après dissolution du métal (cf. figure 3.22). La dissolution du substrat provoque systématiquement une disparition quasiment totale des raies quadratiques.

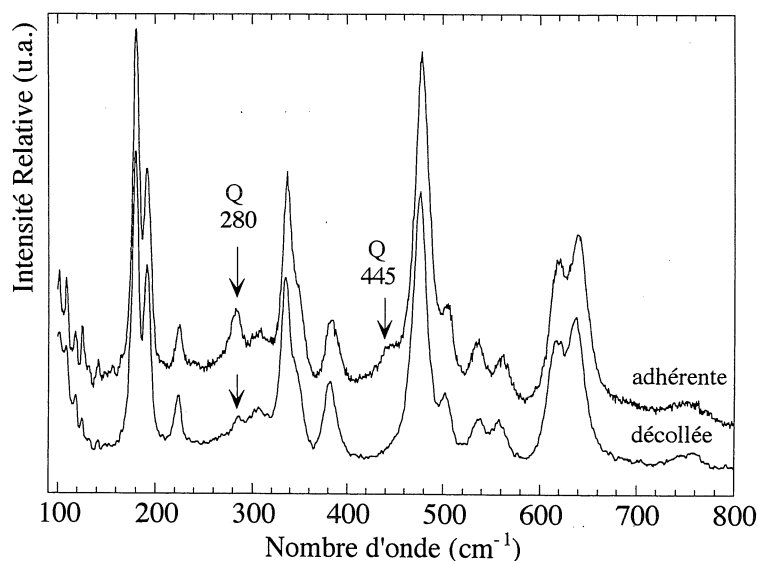


FIG. 3.22 – (a) Spectres Raman mesurés sur une couche adhérente et décollée formée sur un alliage ZrNb oxydé 100 jours en eau pure. Les raies de la phase quadratique (Q) sont repérées par des flèches.

Le Tableau 3.12 rassemble les nombres d'onde et les variations de nombres d'onde ($\Delta\nu$) mesurés sur les différentes couches après dissolution du substrat métallique.

		Couches formées en eau lithiée (70ppm Li)						en eau pure	
Zy-4	n°	45 j (2.2 μ m)		115 j (6.7 μ m)		155 j (10.4 μ m)		105 j (3.0 μ m)	
		ν_0	$\Delta\nu$	ν_0	$\Delta\nu$	ν_0	$\Delta\nu$	ν_0	$\Delta\nu$
2	177	175.9(2)	-1.1(2)	177.3(2)	-1.3(2)	177.8(2)	-0.8(2)	176.3(2)	-1.3(2)
3	189	188.1(2)	-0.8(2)	188.5(2)	-1.1(2)	189.2(2)	-0.7(2)	187.8(2)	-1.3(2)
ZrNb	n°	85 j (2.5 μ m)		145 j (3.3 μ m)		105 j (2.5 μ m)			
2	177	176.6(2)	-1.9(2)	177.4(2)	-1.5(2)	176.6(2) -2.1(2)			
3	189	188.7(2)	-1.5(2)	189.3(2)	-1.3(2)	188.6(2) -1.7(2)			

TAB. 3.12 – Nombres d'onde (ν_0 en cm^{-1}) des raies basse fréquence de la phase monoclinique à 177 et 189 cm^{-1} mesurés sur des couches décollées et variations de nombres d'onde ($\Delta\nu$ en cm^{-1}) entre une couche adhérente et une couche décollée pour différents alliages Zircaloy-4 (Zy-4) et ZrNb.

Etalonnage des déplacements des raies Raman sous pression.

Les variations de nombres d'onde des raies basse fréquence de la zircone monoclinique mesurées en fonction de la pression entre 1atm et 7GPa sur des éclats de couche sont présentées sur les figures 3.23 et 3.24 pour les alliages ZrNb et Zircaloy-4.

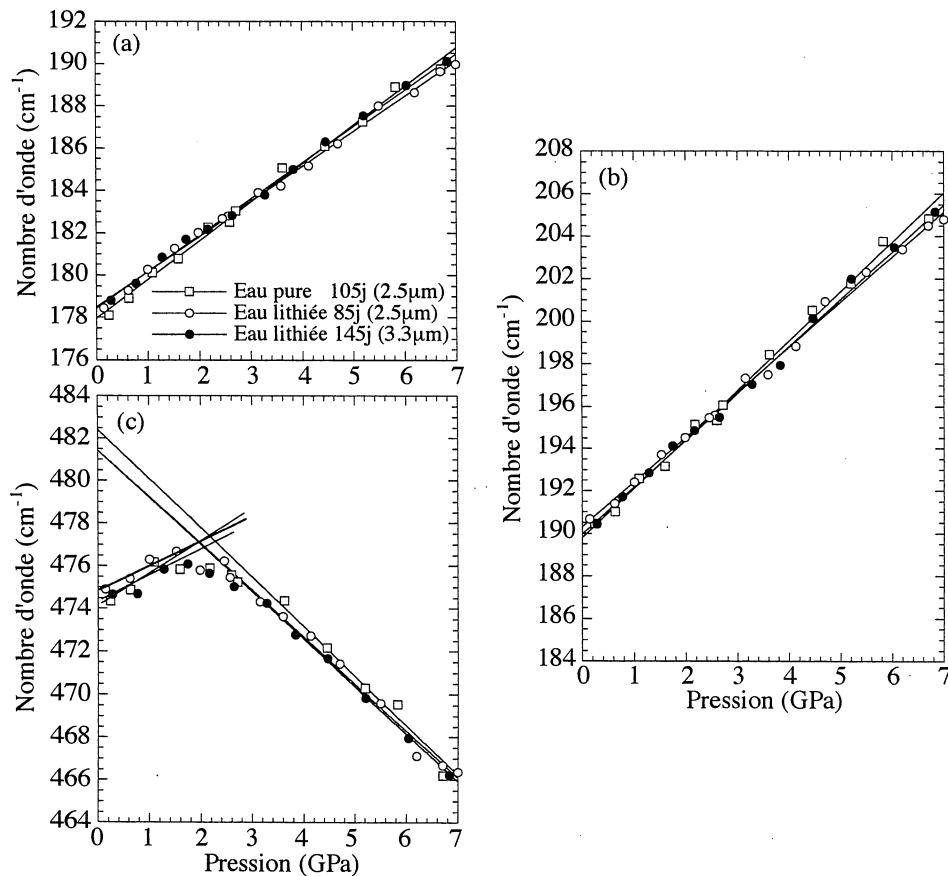


FIG. 3.23 – Etalonnage sous pression isostatique des déplacements en nombres d'onde des raies de la phase monoclinique à (a) 179, (b) 189 et (c) 476 cm^{-1} pour différents éclats de couches formés sur un alliage ZrNb oxydé en eau pure et en eau lithiée (70ppm).

Dans cette gamme de pressions, la zircone reste dans sa forme monoclinique, la transition de phase vers le phase orthorhombique ($Pbca$) étant observée entre 7.4 et 8.2GPa pour les alliages ZrNb et entre 7.8 et 10GPa pour les alliages Zircaloy-4. Les déplacements identifiés sous pression conduisent à mesurer des pentes $(d\nu/dP)_T$ en accord avec les mesures précédentes réalisées sur la zircone pure de référence. Quel que soit l'alliage, les pentes sont toujours plus importantes pour les couches formées en eau pure (cf. Tableau 3.13). En eau lithiée et pour l'alliage Zircaloy-4, le temps d'oxydation diminue légèrement ces pentes. La raie à 476cm^{-1} présente un comportement atypique. Jusqu'à 2GPa, la raie se déplace vers les hauts nombres d'onde puis pour des pressions plus importantes, la raie se déplace vers les bas nombres d'onde. Lorsque la pression est relâchée, la fréquence suit cette même évolution non linéaire.

Les ordonnées à l'origine déterminées à partir des régressions linéaires correspondent à un objectif 20slf et un environnement d'alcool. Elles ne peuvent pas être directement utilisées comme caractéristiques d'un état de contrainte zéro dans l'analyse des couches d'oxyde. En effet, nous avons systématiquement observé des déplacements de fréquence entre les objectifs 20 et 50 sur un échantillon relâché. Ces déplacements sont dus au fait que ces deux objectifs présentent des caractéristiques géométriques différentes (diamètre de focalisation, ouverture numérique) et que dans la cellule haute pression l'échantillon est dans un environnement d'alcool (l'indice de ce milieu modifiant les trajets optiques).

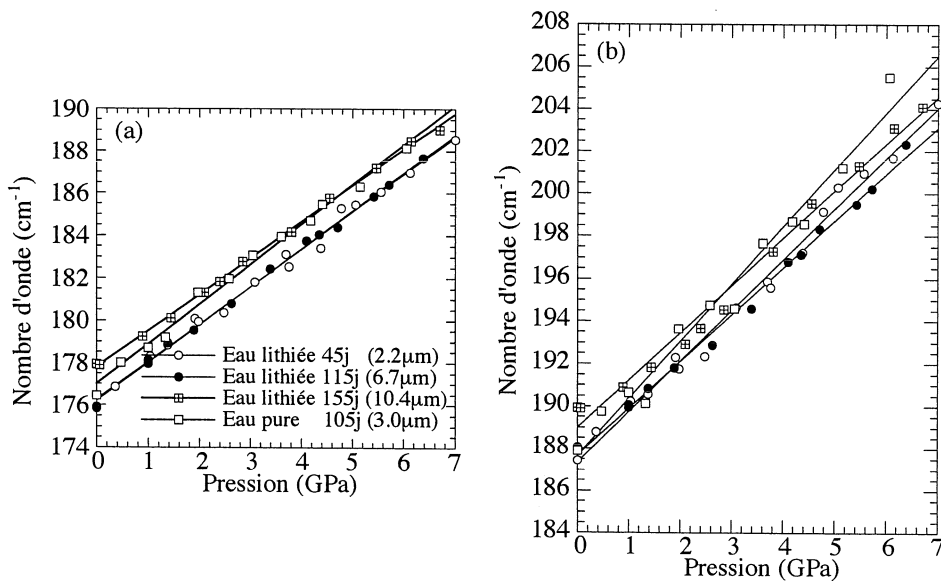


FIG. 3.24 – Etalonnage sous pression isostatique des déplacements en nombres d'onde des raies de la phase monoclinique à (a) 179 et (b) 189cm^{-1} pour différents éclats de couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé en eau pure et en eau lithiée (70ppm).

Dans l'approximation isotrope, les pentes $(d\nu/dP)_T$ mesurées peuvent être utilisées pour convertir la variation de nombre d'onde mesurée entre les couches adhérentes et décollées en une variation de contrainte ($\Delta\sigma$). La dissolution du métal s'accompagne systématiquement d'une diminution de la contrainte de compression dans la couche. Cette relaxation met en évidence un niveau de contrainte plus important sur les échantillons pré-transitoires formés sur substrat ZrNb (1GPa) comparé aux échantillons pré-transitoires formés sur substrat Zircaloy-4 (0.6GPa). Sur les deux alliages, le niveau de contrainte diminue avec le temps d'oxydation et l'épaisseur de la couche. Les valeurs de relaxation sont légèrement différentes suivant les raies considérées. Cependant, les écarts obtenus restent dans l'erreur admise (200MPa).

		Couches formées en eau lithiée (70ppm Li)						en eau pure	
Zy-4		45 j (2.2 μ m)		125 j (6.7 μ m)		155 j (10.4 μ m)		105 j (3.0 μ m)	
n°		d ν /dP	$\Delta\sigma$	d ν /dP	$\Delta\sigma$	d ν /dP	$\Delta\sigma$	d ν /dP	$\Delta\sigma$
2	177	+1.80(5)	-0.6(2)	+1.80(5)	-0.7(2)	+1.80(5)	-0.4(2)	+1.90(5)	-0.7(2)
3	189	+2.40(5)	-0.4(2)	+2.20(5)	-0.5(2)	+2.20(5)	-0.3(2)	+2.70(5)	-0.5(2)
ZrNb		85 j (2.5 μ m)		145 j (3.3 μ m)		105 j (2.5 μ m)			
2	177	+1.70(5)	-1.2(2)	+1.70(5)	-0.8(2)			+1.80(5)	-1.1(2)
3	189	+2.10(5)	-0.7(2)	+2.20(5)	-0.6(2)			+2.20(5)	-0.7(2)
10	476	+2.6(1)	-1.6(3)	+2.7(1)	-0.9(3)			+2.5(1)	-1.8(3)

TAB. 3.13 – *Pentes* ($(d\nu/dP)_T$ en $cm^{-1}.GPa^{-1}$) *et variations de contraintes* ($\Delta\sigma$ en GPa) *mesurées à partir des étalonnages sous pression sur des couches décollées caractéristiques des différents stades de l'oxydation des alliages Zircaloy-4 (Zy-4) et ZrNb.*

3.3.2 Effet de la pression sur les spectres Raman.

Décollement de la couche et relaxation des contraintes.

La dissolution du métal et le décollement de la couche provoquent la disparition de la phase quadratique, ce qui montre que la phase quadratique se déstabilise lorsque l'on supprime les contraintes à l'interface métal/oxyde. Cette déstabilisation de la phase quadratique est aussi observée lorsque l'on dissout localement le métal à proximité de l'interface sur une coupe biaise. Lorsque la contrainte n'est que partiellement relaxée, la phase quadratique peut n'être que partiellement déstabilisée, ce qui explique que cette phase puisse se rencontrer très localement sur des couches décollées. Il est probable que localement les contraintes entre grains ne soient pas relaxées immédiatement après le décollement de la couche.

Influence de la chimie d'oxydation.

Quel que soit l'alliage, les pentes des évolutions de la fréquence des raies de la phase monoclinique mesurées sous pression sont toujours plus importantes pour les couches formées en eau pure que pour celles formées en eau lithiée. Nous avons de plus observé une légère diminution de cette pente avec le temps d'oxydation sur les alliages Zircaloy-4 oxydés en eau lithiée. Les nombres d'onde caractéristiques de l'état relaxé n'évoluent pas de manière significative entre les couches formées en eau pure et celles formées en eau lithiée. Par contre, ces nombres d'ondes augmentent légèrement avec le temps d'oxydation en eau lithiée. Les analyses SIMS de ces mêmes échantillons montrent que la concentration en ions lithium incorporés dans la partie externe de la couche augmente avec le temps [47]. Donc l'incorporation des ions lithium modifie légèrement le spectre et dans une moindre mesure les propriétés élastiques de la zircone monoclinique des couches d'oxyde. Il est donc important de mesurer précisément les fréquences relaxées associées aux différents stades de l'oxydation si l'on souhaite ensuite faire une mesure de contrainte précise en fonction du temps ou même dans l'épaisseur de la couche. En effet, il est généralement admis que la distribution des ions lithium n'est pas homogène dans l'épaisseur de la couche [47, 64, 111]. Etant donné que la phase quadratique se déstabilise lorsque les contraintes sont relaxées, il n'a pas été possible de déterminer précisément la fréquence relaxée associée à cette phase. D'autre part, ni l'influence de l'incorporation des ions lithium ni le comportement sous pression ne sont connus pour cette phase.

Nous avons montré que les pressions de transition vers la phase orthorhombique mesurées sur les couches d'oxydes sont déplacées de plusieurs GPa vers les hautes pressions. Ces déplacements doivent être caractéristiques de l'état nanométrique des couches analysées. En effet, les analyses

au MET de ces mêmes échantillons conduisent à mesurer des tailles de cristallites comprises entre 10 et 30nm [111] légèrement plus faibles pour les oxydes formés sur les alliages Zircaloy-4. Nous pourrions donc considérer que les étalonnages réalisés sur les poudres quadratiques nanométriques peuvent être utilisés sur les couches d'oxyde.

3.4 Conclusions du chapitre.

Ces études des effets de pression ont permis de montrer que la zircone quadratique nanométrique évolue à haute pression vers une structure cubique très symétrique. Cette évolution structurale se caractérise par une succession de deux transitions de phases qui sont correctement décrites en considérant un potentiel de Landau construit sur la base des phonons X_6 et X_{10} de bord de zone dans la phase cubique. Nous avons montré que ce potentiel permettait d'apporter une description unifiée des différentes transitions observées sous un effet de pression ou sous un effet de température pour cette zircone quadratique. Dans l'hypothèse où l'effet de petite taille de cristallite conduit simplement à translater le diagramme de phase de la zircone, nous avons placé le domaine d'existence d'une nouvelle phase quadratique D_{4h}^{14} .

Sur cette base, nous avons montré que les attributions de différents modes de vibration Raman de la phase quadratique devaient être reconsidérées et que les deux modes basse fréquence devaient posséder une symétrie E_g . Un calcul de modes normaux a permis de montrer que l'accord entre les fréquences calculées et observées était meilleur avec les nouvelles attributions proposées. Les nouvelles attributions proposées ne permettent cependant pas de retrouver les courbes de dispersion de phonon obtenues par les calculs *ab initio*.

Sur les zircones monocliniques nanométriques, la frontière de transition vers la phase orthorhombique est déplacée jusqu'à 7GPa. Ce déplacement est directement attribué à un effet de taille de cristallite. Nous avons identifié le spectre Raman de la phase orthorhombique basse pression et montré que cette phase pouvait posséder les structures $Pbca$ ou $Pbcm$ (impossibles à séparer en Raman) mais ne pouvait pas présenter la structure $Pb21c$. D'autre part, nous avons défini une compressibilité spectroscopique qui peut conduire à reproduire correctement les propriétés élastiques d'une phase à condition de choisir les modes appropriés. Pour la phase monoclinique, nous avons montré que ces modes sont localisés à basse fréquence et qu'ils font intervenir essentiellement des déplacements de Zr. Les modes à haute fréquence font intervenir préférentiellement des vibrateurs OO qui ne sont pas représentatifs à une échelle macroscopique. Le sous-réseau des oxygènes est en outre particulièrement sensible à la présence de désordre (lacunes d'oxygène). Ces études nous ont permis de plus de sélectionner les modes les plus sensibles à un effet de pression dans le but de les utiliser comme jauge de contrainte lors de l'analyse des couches d'oxydation formées sur les alliages de zirconium.

Chapitre 4

Zircones et effets de température.

Dans ce chapitre, nous examinons l'effet de la température sur les spectres Raman de différentes zircones nanométriques. Dans un premier temps, les déplacements des raies caractéristiques de la phase quadratique puis de la phase monoclinique sont étalonnés dans une gamme de températures comprises entre -177 et 400°C . Les spectres Raman mesurés à basse température nous permettront d'identifier un déplacement de la frontière de transition entre les phases quadratique et monoclinique en fonction de la taille des cristallites.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'effet de la température sur les spectres Raman mesurés sur les couches de zircone formées lors de l'oxydation des alliages de zirconium. Les comportements identifiés lors d'une augmentation globale de la température de la couche (dans un four) ou lors d'une augmentation locale de la température de la couche (avec l'augmentation de la puissance laser utilisée lors de l'analyse) seront discutés. Enfin, nous examinerons les effets couplés de la température et de la pression afin de déterminer les domaines de stabilité de la phase quadratique observée dans les couches d'oxydation des alliages de zirconium.

4.1 Zircones Quadratiques et effet de la température.

4.1.1 Résultats expérimentaux.

Résultats obtenus par spectrométrie Raman.

Etude à haute température. Les spectres Raman mesurés sur la zircone quadratique 18nm entre la température ambiante et 375°C sont présentés dans la figure 4.1. A haute température le spectre Raman s'élargit de manière importante, notamment à haute fréquence.

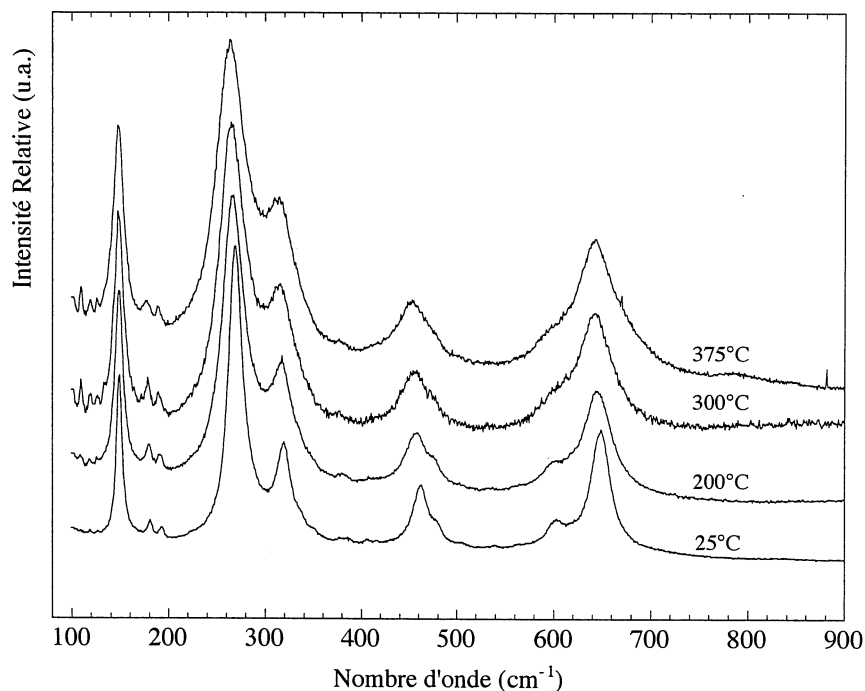


FIG. 4.1 – Spectres Raman mesurés sur une zircone quadratique 18nm entre 25 et 375°C.

Evolution des nombres d'onde en fonction de la température. Les déplacements des nombres d'onde mesurés en fonction de la température sont présentés dans la figure 4.2. Les déplacements sont raisonnablement reproduits par des lois linéaires entre 25 et 375°C. Les pentes correspondantes dv_i/dT sont reportées pour chaque raie dans le Tableau 4.1. Les raies à 270, 460, 602 et 650 cm^{-1} sont des raies sensibles à un effet de température. Au contraire, la raie basse fréquence à 150 cm^{-1} reste relativement insensible à un effet de température.

Zircone quadratique 18nm		
Nombre d'onde	dv_i/dT	
	à 25°C (cm^{-1})	($\text{cm}^{-1} \cdot 100^\circ\text{C}^{-1}$)
149	147.7(1)	- 0.20(1)
269	269.0(2)	- 1.86(8)
320	319.3(1)	- 0.86(5)
463	462.5(2)	- 2.64(7)
602	602.1(3)	- 2.10(15)
650	649.1(1)	- 1.92(4)

TAB. 4.1 – Pentes dv_i/dT obtenues à partir des variations des nombres d'onde des raies de la zircone quadratique mesurées entre 25 et 375°C et reportées dans la figure 4.2.

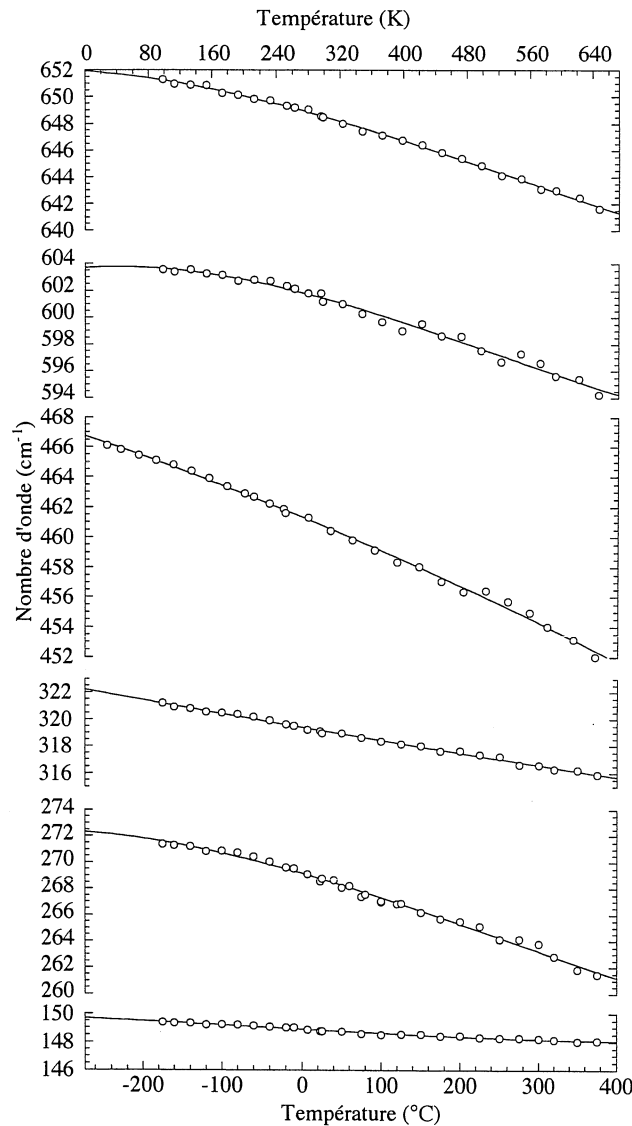


FIG. 4.2 – Evolution des nombres d'onde des raies Raman de la zircone quadratique 18nm mesurées entre -177 et 375°C. Entre 25 et 400°C, les déplacements sont ajustés par des lois linéaires. Les pentes dv_i/dT sont reportées dans le Tableau 4.1.

Etude à basse température et effet de la taille des cristallites. La figure 4.3(a) présente les spectres Raman mesurés à basse température sur une zircone 18nm. Un affinement très important de l'ensemble des raies Raman est observé. Les raies peu intenses repérées par des petits batonnets sont attribuées à la présence d'une faible proportion de zircone monoclinique déjà présente à la température ambiante. La raie observée vers 400cm^{-1} (repérée par une astérisque) est une raie de fluorescence qui disparaît à basse température.

La figure 4.3(b) présente les spectres Raman mesurés à basse température sur une zircone 7nm. Une raie Raman intense et élargie apparaît à 233K et devient prédominante à 96K. Cette raie se superpose au doublet à 177 et 188cm^{-1} attribué à la présence de traces de zircone monoclinique. L'apparition simultanée d'un épaulement large à 350cm^{-1} et d'une raie fine vers 470cm^{-1} indique qu'une transformation structurale est observée à basse température. Le retour à la température ambiante montre que la transformation structurale est parfaitement réversible.

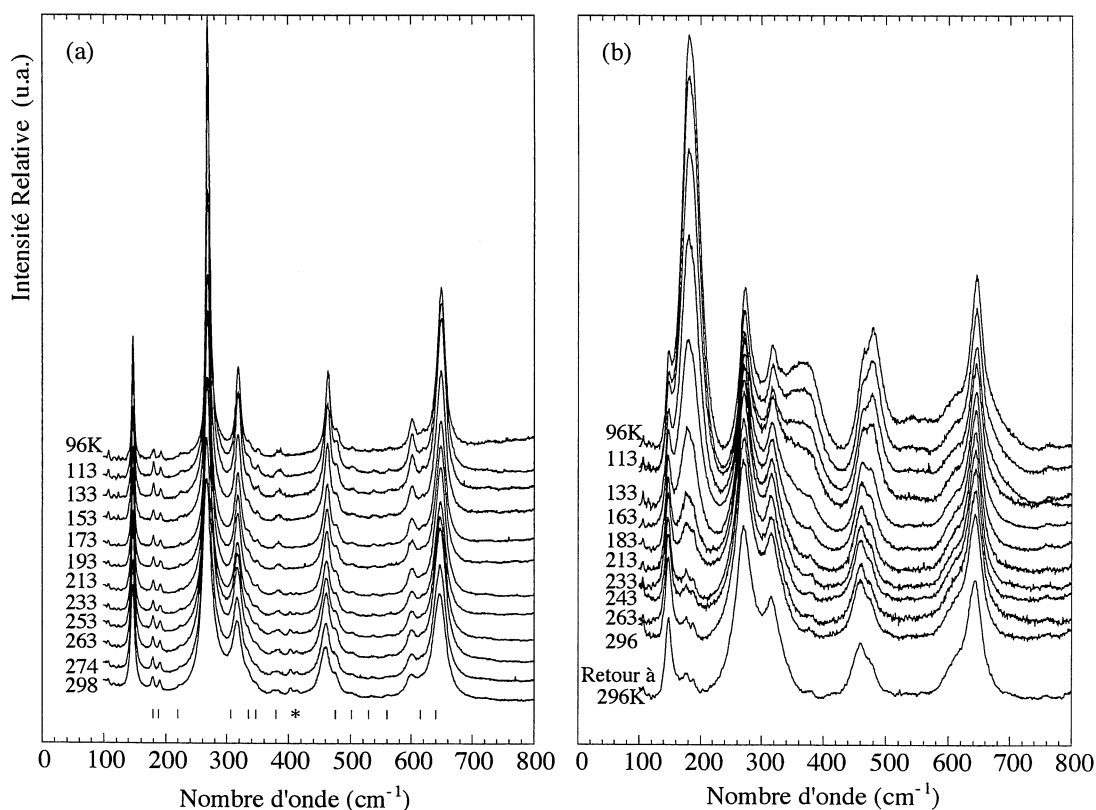


FIG. 4.3 – Spectres Raman mesurés à basse température sur des zircons quadratiques (a) 18nm et (b) 7nm. Les raies peu intenses repérées par des batonnets sont caractéristiques de la présence de zircon monoclinique. L'astérisque correspond à une raie de fluorescence.

Evolution des nombres d'onde à basse température. Les évolutions relatives des nombres d'onde $\delta\nu$ mesurés en fonction de la température sur les raies de la zircon quadratique sont présentées dans la figure 4.4. Nous examinons le cas des deux zircons purs dont les tailles de cristallites sont respectivement égales à 7 et 18nm ainsi qu'une zircon dopée (2% Y_2O_3 en mole) dont la taille des cristallites est égale à 17nm. Les variations négatives avec la température sont correctement reproduites par des lois quadratiques $\delta\nu_i = \eta_i T^2 + o(T^2)$ pour T compris entre -177 et 30°C. Les valeurs de η_i mesurées en fonction de la taille des cristallites ou du taux de dopant sont reportées dans le tableau 4.2.

Evolution des demi-largeurs à basse température. La figure 4.5 présente les évolutions des demi-largeurs (HWHM) des raies Raman mesurées en fonction de la température sur les différents zircons quadratiques. Ces évolutions sont correctement reproduites par des lois linéaires dont les coefficients ζ_i mesurés en fonction de la taille des cristallites ou du taux de dopant sont reportés dans le tableau 4.2. La réduction spectaculaire des demi-largeurs Raman observées sur l'échantillon 18nm à basse température montre que la largeur initiale du spectre obtenue à température ambiante est d'origine dynamique. Il n'en est pas de même pour l'échantillon dopé 17nm pour lequel les défauts statiques, introduits par la présence de lacunes d'oxygène ne permettent pas de réduire de manière importante la largeur des raies Raman. La contribution des défauts de surface dans les zircons nanocristallines est donc moins importante comparée à celle due aux défauts introduits par les dopants.

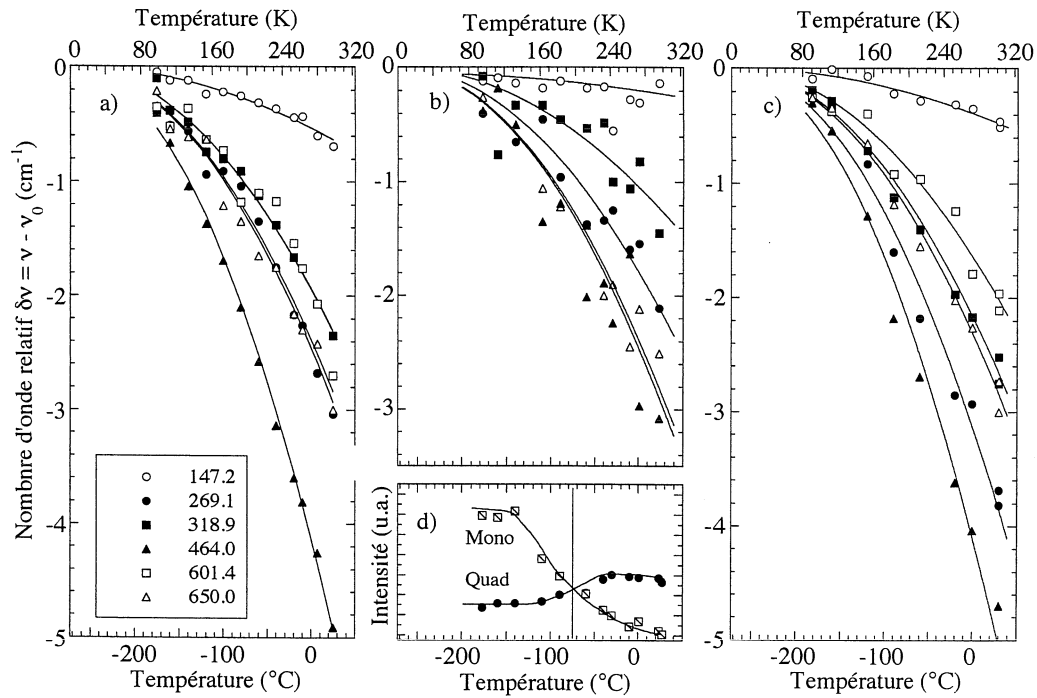


FIG. 4.4 – Evolutions relatives de fréquence mesurées en fonction de la température sur les différentes zircons quadratiques (a) 18nm, (b) 7nm et (c) 17nm 2% Y_2O_3 en mole. (d) Evolution des intensités intégrées des raies quadratiques sommées et du massif large à $180cm^{-1}$.

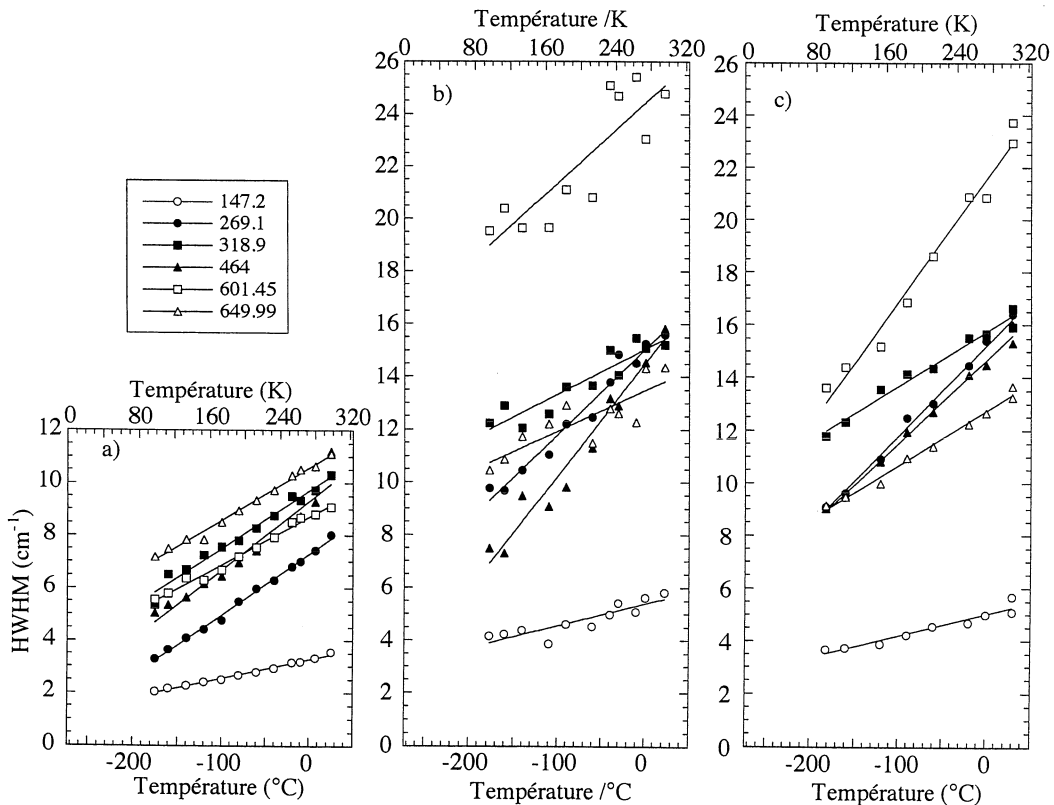


FIG. 4.5 – Evolution des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) mesurées en fonction de la température sur les différentes zircons quadratiques (a) 18nm, (b) 7nm et (c) 17nm 2% Y_2O_3 en mole.

Les coefficients η_i montrent que seule la fréquence de la raie à 269cm^{-1} est affectée par l'effet de dopant et par la substitution des atomes de zirconium par des atomes d'yttrium. L'effet de taille induit une diminution de l'ensemble des coefficients. La transition structurale observée sur l'échantillon 7nm et l'apparition de raies larges qui se superposent aux raies quadratiques ne nous permet pas d'obtenir une bonne précision sur la mesure de ces coefficients. Cette transition structurale s'effectue progressivement à partir d'une température inférieure à -70°C . Les évolutions des intensités intégrées des raies quadratique sommées et du massif à 180cm^{-1} montrent que la transition n'est pas achevée à la température de l'azote liquide (cf. figure 4.4(d)).

Mode	$\nu_i = \nu_{0i} + \eta_i T^2 + o(T^2)$			$\Gamma_i = \Gamma_{0i} + \zeta_i T + o(T)$		
	η_i ($10^{-5}\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)			ζ_i ($10^{-2}\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		
	Y ₂ O ₃			Y ₂ O ₃		
	18nm	7nm	17nm	18nm	7nm	17nm
149	- 0.7(1)	- 0.2(1)	- 0.5(1)	0.7(1)	0.8(1)	0.8(1)
269	- 3.3(1)	- 2.4(2)	- 4.2(2)	2.3(1)	3.2(2)	3.4(1)
320	- 2.6(1)	- 1.4(6)	- 2.9(1)	2.2(1)	1.7(2)	2.1(1)
463	- 5.5(1)	- 3.3(5)	- 5.5(2)	2.6(2)	4.3(3)	3.1(1)
602	- 2.6(1)	—	- 2.2(1)	1.8(1)	3.1(6)	4.7(3)
650	- 3.2(1)	- 3.2(3)	- 3.1(1)	2.0(1)	1.5(3)	2.1(1)

TAB. 4.2 – Coefficients η_i et ζ_i mesurés pour différentes tailles de cristallites.

Les coefficients ζ_i montrent que seules les demi-largeurs des raies à 270 , 460 et 602cm^{-1} sont affectées par un effet de taille ou un effet de substitution. L'effet de désordre structural doit être à l'origine de ces différences de comportement si l'on admet que ce désordre augmente les contributions anharmoniques qui sont à l'origine de ces coefficients. D'autre part, le mode à 602cm^{-1} , qui a été identifié d'après l'étude sous pression comme étant le mode A_{1g} totalement symétrique, ne fait intervenir que des déplacements d'atomes d'oxygène. Ce mode est donc particulièrement sensible au désordre structural et à la présence de lacunes dans le sous réseau des atomes d'oxygène introduites par le dopage par Y^{3+} . Les autres raies Raman sont moins sensibles au désordre structural, ce qui montre que les contributions anharmoniques ne sont pas identiques suivant les modes de vibration considérés.

Les coefficients de Grüneisen γ_{iP} à pression constante s'écrivent.

$$\gamma_{iP} = - \left(\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \right)_P \quad (4.1)$$

$$= - \frac{1}{\beta \nu_i} \left(\frac{d \nu_i}{dT} \right)_P \quad (4.2)$$

$$\approx - \frac{2\eta_i}{\beta \nu_{0i}} T + o(T) \quad \text{avec} \quad \eta_i \leq 0 \quad (4.3)$$

Avec β le coefficient d'expansion thermique volumique. La détermination des coefficients de Grüneisen à pression constante impose de connaître le coefficient d'expansion thermique. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction de neutrons à basse température.

Résultats de diffraction de neutrons.

Diagrammes de diffraction mesurés à basse température. Les figures 4.6(a) et (b) présentent les diffractogrammes obtenus respectivement sur les zircons 18 et 7nm à température ambiante et à basse température. Contrairement aux résultats Raman, aucune évolution structurale ne peut être identifiée par diffraction de neutrons quels que soient la température ou l'état initial du composé. Le fond continu reste constant avec la diminution de température.

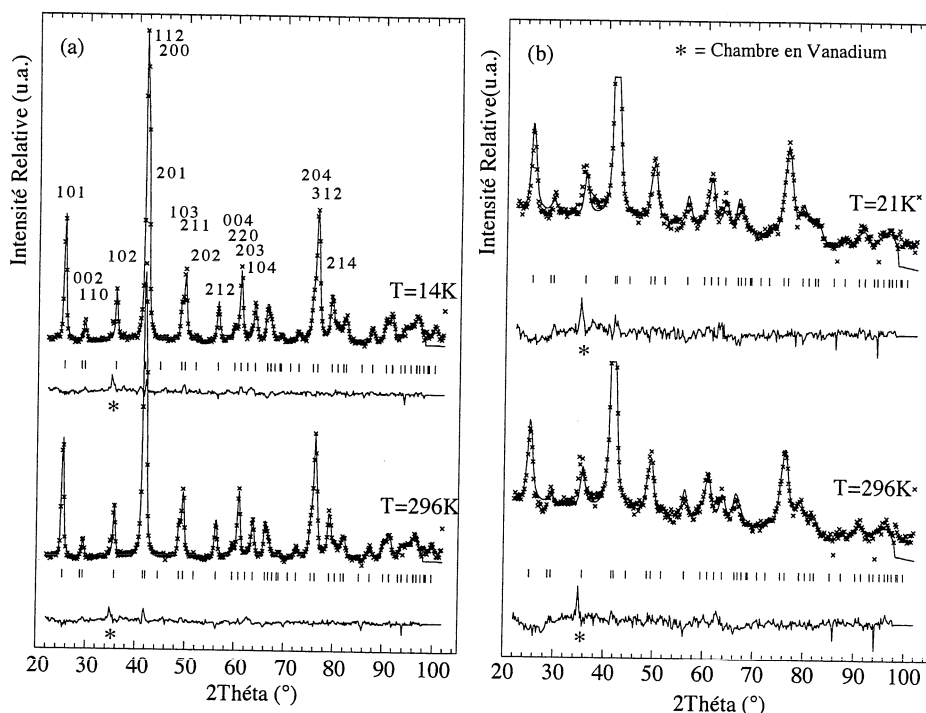


FIG. 4.6 – Diffractogrammes obtenus par diffraction de neutrons ($\lambda = 1.28\text{\AA}$) sur des zircons quadratiques (a) 18nm et (b) 7nm pour différentes température égales à 14, 21 et 296K.

Evolutions des paramètres de maille. Les évolutions des paramètres de maille a et c avec la diminution de température sont représentées sur les figures 4.7(a) et (b) pour les différentes tailles de cristallites. La diminution relative du volume $\Delta V/V = 0.4\%$ s'accompagne d'un déplacement des atomes d'oxygène vers une position cubique plus symétrique. Ce déplacement reste faible comparé aux déplacements observés sous pression. Le rapport d'anisotropie c/a reste constant avec la température, ce qui montre que la maille se déforme isotropiquement.

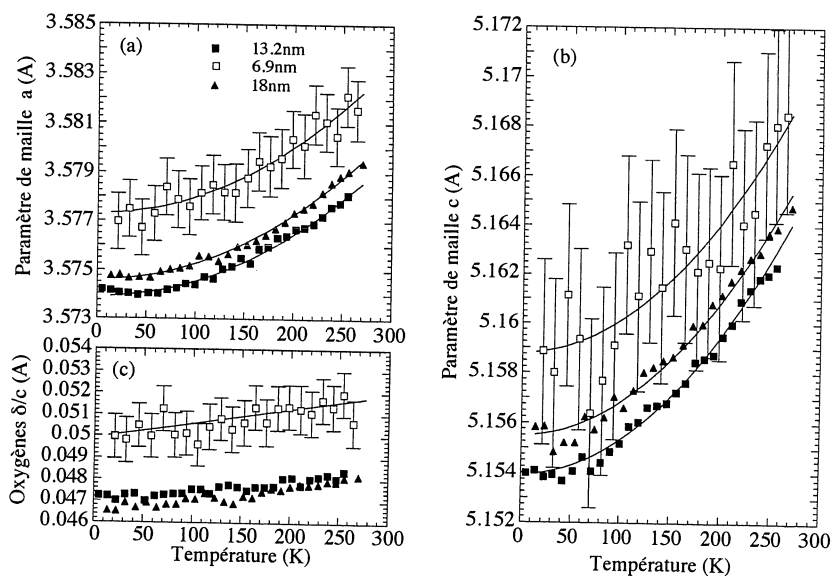


FIG. 4.7 – Evolution en fonction de la température des paramètres de maille de la structure quadratique (a) a et (b) c ainsi que de la position des atomes d'oxygène (c) δ/c obtenus sur les zircons nanométriques purs (18, 13 et 7nm) à partir des affinements Rietveld.

Les paramètres structuraux extraits des affinements Rietveld dans la structure quadratique $P4_2/nmc$ reportés dans le tableau 4.3 en fonction de la taille des cristallites montrent que les facteurs de Debye-Waller associés aux cations Zr^{4+} (0.3\AA^2 à 298 K) n'évoluent pas avec la taille des cristallites. Au contraire, ceux associés aux anions augmentent de 0.5 à 0.8\AA^2 à 298K, lorsque la taille des cristallites est diminuée de 18 à 7nm. Ce facteur est caractéristique des amplitudes de déplacement des atomes et peut être attribué au désordre du sous réseau des atomes d'oxygène. Ce désordre est toujours observé à basse température sur l'échantillon 7nm.

Taille Température	18nm		13nm		7nm	
	270K	14K	256K	5K	265K	21K
a (Å)	3.5794(2)	3.5747(2)	3.5781(3)	3.5742(3)	3.5815(12)	3.5770(12)
c (Å)	5.1647(7)	5.1558(7)	5.1623(8)	5.1540(8)	5.1685(40)	5.1589(37)
$c/a\sqrt{2}$	1.0203	1.0198	1.0203	1.0196	1.0204	1.0198
V_0 (Å ³)	66.171(11)	65.885(11)	66.092(12)	65.842(13)	66.299(60)	66.006(56)
ions Zr^{4+}						
x-y-z	0-0-0	0-0-0	0-0-0	0-0-0	0-0-0	0-0-0
B (Å ²)	0.31(6)	3.13(5)	0.27(5)	0.10(5)	0.36(15)	0.11(13)
ions O^{2-}						
x-y	0-1/2	0-1/2	0-1/2	0-1/2	0-1/2	0-1/2
z	0.0482(4)	0.0466(4)	0.0484(4)	0.0473(4)	0.0566(11)	0.0500(10)
B (Å ²)	0.47(6)	0.31(5)	0.59(5)	0.42(5)	0.77(15)	0.53(13)
R_{bragg}	4.93	4.29	4.38	4.14	9.07	8.98
khi^2	3.87	4.13	5.39	5.87	3.70	3.96

TAB. 4.3 – Paramètres structuraux extraits des affinements Rietveld dans le groupe d'espace $P4_2/nmc$. Les facteurs thermiques isotropes B sont indiqués pour les atomes d'oxygène et de zirconium. Les paramètres R_{bragg} et chi^2 sont définis par les relations $R_{\text{bragg}} = [\Sigma(y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2 / \Sigma(y_{\text{obs}})^2]^{1/2}$ et $\text{khi}^2 = [\Sigma(y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2 / (N - P)]^{1/2}$ avec N le nombre de points, et P le nombre de paramètres introduits dans la procédure d'affinement.

Détermination des coefficients d'expansion thermique. Les évolutions des paramètres de maille sont correctement reproduites par des fonctions polynome $a = a_0 + \alpha_a T^2 + o(T^2)$ et $c = c_0 + \alpha_c T^2 + o(T^2)$ avec α_a et α_c des coefficients indépendants de la température. De manière similaire, nous pouvons écrire pour le volume $V = V_0 + \alpha_v T^2 + o(T^2)$. Les termes linéaires ne sont pas introduits car les coefficients d'expansion thermique doivent tendre vers zéro lorsque la température tend vers zéro. Nous avons vérifié que l'introduction d'un terme linéaire n'améliorait pas significativement la qualité du fit. Les coefficients d'expansion thermique linéaire β_a , β_c ou volumique β sont obtenus par différentiation et sont des fonctions linéaires de la température.

$$\beta = (d \ln V / dT)_P \approx \frac{2\alpha_v}{V_0} T + o(T) \quad (4.4)$$

Le tableau 4.4 reporte les valeurs des α_i mesurés en fonction de la tailles de cristallites.

Taille	α_a	α_b	α_v
	($10^{-7}\text{\AA}\cdot\text{K}^{-2}$)	($10^{-7}\text{\AA}\cdot\text{K}^{-2}$)	($10^{-7}\text{\AA}^3\cdot\text{K}^{-2}$)
18nm	0.67(1)	1.34(3)	41.9(5)
13nm	0.64(1)	1.38(2)	41.0(6)
7nm	0.68(4)	1.33(15)	42(2)

TAB. 4.4 – Coefficient α_i mesurés pour différentes tailles de cristallites.

Le coefficient d'expansion thermique volumique présente généralement une dépendance en température dont une loi classique s'écrit [25, 84, 125].

$$\beta = (E/T + F/T^2)(1/\sinh^2(T_1/T)) \quad (4.5)$$

Cette loi tend vers une constante pour $T \gg T_1$ et la dépendance du volume avec la température tend vers une loi linéaire. Expérimentalement, pour $T \geq 180\text{K}$ l'évolution des paramètres de maille tend effectivement vers une loi linéaire qui conduit à vérifier qu'entre 180 et 300K, les coefficients d'expansion thermique sont constants avec $\beta_a = 0.78(2) \cdot 10^{-5}$, $\beta_c = 0.91(2) \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$ et $\beta = 2.48(6) \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$ sur la zircone 18nm. A 180K, nous pouvons calculer un $\beta_a = 0.67 \cdot 10^{-5}$ et $\beta_c = 0.93 \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$ à partir des coefficients α_a et α_b , ce qui montre que l'approximation par une loi quadratique n'est plus parfaitement suivie au dessus de 180K.

Les coefficients d'expansion thermique mesurés sur les zircons non dopés sont inférieurs à ceux mesurés sur des zircons quadratiques dopés [130, 132]. Les valeurs extrapolées à zéro dopant conduisent à des $\beta_a = 1.03 \cdot 10^{-5}$ et $\beta_c = 1.30 \cdot 10^{-5}\text{K}^{-1}$ [132] avec $\beta_a/\beta_c = 1.20$. Les études de l'influence de différents type de dopants sur les coefficients d'expansion thermique de la zircone quadratique [132] montrent que le taux de dopant introduit modifie sensiblement les coefficients d'expansion thermique, ce qui indique que la contribution du désordre structural influe fortement sur l'anharmonicité du cristal. Au contraire, l'effet de la taille des cristallites ne modifie pas sensiblement ces coefficients d'expansion thermique.

4.1.2 Dépendance des fréquences Raman et contributions anharmoniques.

Définition des contributions anharmoniques.

La dépendance avec la température de la fréquence d'un mode optique peut s'écrire à pression constante, dans l'approximation isotrope, en considérant que la fréquence ν_i est une fonction du volume V et des deux variables intensives P et T [77, 115].

$$\left(\frac{d\nu_i}{dT}\right)_P = \left(\frac{d \ln V}{dT}\right)_P \left(\frac{d\nu_i}{d \ln V}\right)_T + \left(\frac{d\nu_i}{dT}\right)_V \quad (4.6)$$

$$= -\frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{d\nu_i}{dP}\right)_T + \left(\frac{d\nu_i}{dT}\right)_V \quad (4.7)$$

Avec β le coefficient d'expansion thermique volumique et κ la compressibilité volumique. En toute rigueur, pour une structure quadratique, la contribution de l'anisotropie $c/a \neq 1$ doit être prise en compte. Peercy *et al.* [114] montre que lorsque $\Delta(c/a)/(c/a) \ll \Delta V/V$ cette contribution peut être négligée.

La variation $d\nu_i$ avec la température à pression constante fait donc intervenir deux termes:

1. une première contribution qui traduit la variation de fréquence induite par une variation du volume avec la température. Cette contribution purement volumique résulte de la dilatation thermique qui est elle-même une conséquence directe de l'anharmonicité des fonctions "potentiel d'interactions".
2. une deuxième contribution $(d\nu_i/dT)_V$ qui traduit la variation purement thermique à volume constant dont l'origine fait appel à la population des différents niveaux vibrationnels et que l'on notera Anh_i .

Ces contributions ont été calculées par Maradudin *et al.* [89] en considérant des interactions entre plusieurs phonons. Ces calculs complexes permettent d'évaluer qualitativement les différentes origines de ces contributions anharmoniques. En pratique, la fréquence associée à un phonon au point q de la zone de Brillouin et appartenant à la branche j s'écrit $\omega_{qj}^2 = \omega_{0qj}^2 + 2\omega_{0qj} D(qj, \Omega)$, avec ω_{0qj} la fréquence harmonique et $D(qj, \Omega)$ la contribution anharmonique dont une forme

simplifiée peut s'écrire $\Delta + i\Gamma$ où Δ est homogène à un déplacement de fréquence et Γ à une largeur de raie [29, 115, 129]. Ainsi, la variation avec la température de la fréquence d'un mode optique s'écrit $\Delta = \Delta^E + \Delta_3 + \Delta_4$ avec Δ^E la contribution de la dilatation thermique et Δ_3 et Δ_4 les contributions purement thermiques dues à des interactions à 3 ou 4 phonons (avec $\Delta_3 \leq 0$ et $\Delta_4 \leq 0$ ou ≥ 0).

L'équation précédente 4.7 s'écrit de la manière suivante en notant Anh_i la contribution purement thermique et en introduisant les coefficients de Grüneisen γ_{iP} et γ_{iT} déterminés respectivement à partir des variations expérimentales de fréquences mesurées en fonction de la température à pression constante et en fonction de la pression à température constante.

$$Anh_i = (d\nu_i/dT)_P + \frac{\beta}{\kappa}(d\nu_i/dP)_T \quad (4.8)$$

$$= \beta\nu_i(\gamma_{iT} - \gamma_{iP}) \quad (4.9)$$

La dépendance en température des coefficients de Grüneisen γ_{iP} est obtenue en portant le coefficient d'expansion thermique volumique β (eq. 4.4) déterminé par diffraction de neutrons dans l'équation 4.3.

$$\gamma_{iP} \approx -\frac{2\eta_i}{\beta\nu_0}T + o(T) \approx -\frac{\eta_i V_0}{\alpha_v \nu_0} \quad (4.10)$$

La contribution Anh_i , homogène à des $\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, peut alors être calculée à toutes températures en combinant les équations 4.4 et 4.9.

$$Anh_{i(T)} = \left(\frac{d\nu_i}{dT}\right)_V = \frac{2\alpha_v}{V_0}\nu_i(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})T + o(T) \quad (4.11)$$

Et la variation de la fréquence d'un mode optique i à la température T due à cette contribution anharmonique s'écrit.

$$\Delta\nu_{i(T)} = \frac{2\alpha_v}{V_0}\nu_i(\gamma_{iT} - \gamma_{iP})T^2 + o(T^2) \quad (4.12)$$

Application aux Zircones nanométriques.

Le Tableau 4.5 regroupe les coefficients de Grüneisen γ_{iP} et γ_{iT} mesurés sur les différentes zircones nanocristallines pures. Les valeurs $\gamma_{iT} - \gamma_{iP}$ sont proportionnelles à la contribution anharmonique Anh_i purement thermique. Ces valeurs montrent que les modes de basse fréquence (entre 150 et 460 cm^{-1}) sont fortement anharmoniques comparés aux modes de haute fréquence. Cette distinction pourrait être révélatrice des différences de symétrie identifiées pour ces modes. En effet, nous avons montré que les modes de basse fréquence étaient associés à des vibrations dans le plan de la structure et devaient posséder la symétrie E_g .

La valeur négative mesurée pour le mode à 270 cm^{-1} s'explique en considérant une contribution de termes en Δ_4 qui résultent d'interactions quadratiques à quatre phonons. Ce résultat est à corrélérer aux résultats obtenus sous haute pression où nous avons déjà mis en évidence un comportement mou et un couplage important entre les deux modes de basse fréquence annonciateurs d'une transition de phase. D'autre part, la contribution anharmonique à la variation de fréquence obtenue à 300K ($\Delta\nu_{i(300K)}$) pour le mode à 270 cm^{-1} est du même ordre de grandeur (13 cm^{-1}) que le demi-écart en nombre d'onde entre les deux modes de basse fréquence mesurés sous pression à 22GPa. Ce type de comportement a été mis en évidence sur des composés tels que SnO_2 [115] et TiO_2 [50, 129] dans leur forme rutile.

Mode	γ_{iP}		γ_{iT}		$\gamma_{iT} - \gamma_{iP}$		$\Delta\nu_{i(300K)}$
	18nm	7nm	18nm	7nm	18nm	7nm	18nm
150	+0.7(1)	+0.2(1)	+2.2(2)	+2.3(2)	+1.5(2)	+2.1(2)	+2.6(2)
270	+2.0(1)	+1.4(1)	- 2.5(2)	- 2.7(3)	- 4.6(2)	- 4.1(3)	- 13.7(2)
320	+1.3(1)	+0.7(1)	+2.1(2)	+2.1(2)	+0.8(2)	+1.4(2)	+2.9(2)
460	+1.9(1)	+1.1(1)	+2.3(1)	+2.4(2)	+0.5(1)	+1.3(2)	+2.6(2)
602	+0.7(1)	—	+0.8(1)	—	+0.1(1)	—	+0.7(2)
650	+0.8(1)	+0.8(1)	+0.8(1)	+0.9(2)	+0.1(1)	+0.1(2)	+0.7(2)

TAB. 4.5 – Coefficients de Grüneisen γ_{iP} , γ_{iT} et $\gamma_{iT} - \gamma_{iP}$ mesurés sur différentes zircons. Le déplacement de fréquence $\Delta\nu_{i(300K)}$, attribué à cette contribution purement thermique, est évalué à 300K pour la zircone de taille égale à 18nm.

4.1.3 Retour sur le diagramme de phase de la zircone.

L'analyse des zircons nanométriques à basse température a permis de mettre en évidence des évolutions spectrales importantes pour la zircone 7nm. Ces résultats s'accordent avec les premiers résultats de Hirata *et al* [55, 56] qui montrent que la zircone microcristalline dopée évolue vers une phase monoclinique à basse température. Cependant, la transformation vers la forme monoclinique n'est observée que sur la zircone 7nm. De plus, elle s'étale sur un intervalle de température plus important que celui reporté dans les travaux de Hirata [56]. D'autre part, cette transformation n'est pas identifiée par diffraction de neutrons quel que soit la température ou l'état initial du composé.

Le spectre 4.8(a) correspond au spectre obtenu en soustrayant au spectre mesuré à basse température sur la zircone 7nm, le spectre de la zircone quadratique résiduelle. Ce spectre s'identifie avec le spectre simulé (c) obtenu en élargissant artificiellement (d'un facteur 4) chacune des raies du spectre d'une zircone monoclinique microcristallisée (spectre (b)). L'amplitude de chacune des raies est diminuée de ce même facteur de manière à conserver une intensité intégrée constante. L'évolution spectrale identifiée à basse température sur la zircone nanométrique 7nm correspond donc à la formation d'une zircone monoclinique désordonnée. L'élargissement important observé pouvant être attribué à un effet de taille nanométrique des cristallites qui serait conservé lors de la transformation vers la phase monoclinique.

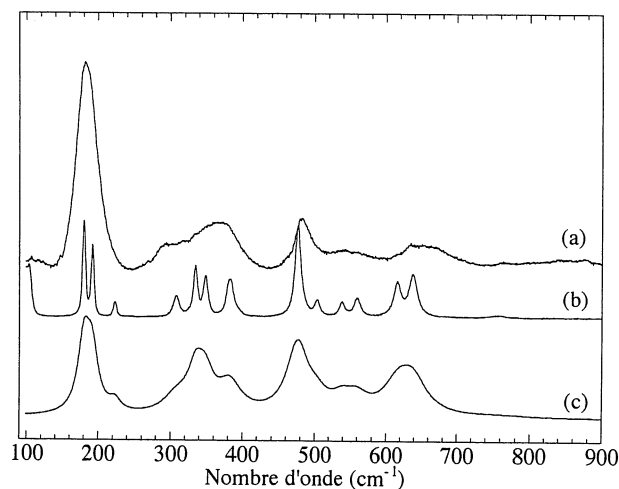


FIG. 4.8 – (a) Spectre obtenu en soustrayant au spectre mesuré à basse température sur la zircone 7nm, le spectre de la zircone quadratique résiduelle. (b) Spectre caractéristique d'une zircone monoclinique microcristallisée. (c) Spectre simulé d'une zircone monoclinique nanocristallisée obtenu à partir du spectre (b) en élargissant artificiellement les raies d'un facteur 4.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons réalisées sur ces mêmes échantillons après une déshydratation complète à 519K permettent de mettre en évidence une augmentation de la densité spectrale vers 22 et 35meV lorsque la température décroît jusqu'à 100K. Ce résultat correspond assez bien avec la modification spectrale observée à 180cm^{-1} (22.5meV) en spectroscopie Raman. Cette évolution pourrait être caractéristique de la transformation vers une forme monoclinique dont la signature serait plus proche d'une densité d'état [107], ce qui pourrait expliquer pourquoi cette transformation n'est pas observée par diffraction de neutrons mais est très bien identifiée en Raman.

Ces résultats montrent que la frontière de transition quadratique monoclinique est fortement déplacée vers les basses températures lorsque la taille des cristallites diminue. Les analyses préliminaires sur des zircons de taille plus importantes montrent que lorsque l'on chauffe localement (sous le laser) une zircone de taille égale à 13nm jusqu'à 700°C puis que l'on diminue rapidement la température jusqu'à -177°C , la structure évolue vers une forme monoclinique parfaitement bien ordonnée (cf. figure 4.9). Inversement, lorsque l'on augmente de nouveau la température jusqu'à 700°C , les raies caractéristiques de la forme quadratique apparaissent progressivement. La frontière de transition associée à cette zircone est positionnée vers 700°C , c'est-à-dire à une température encore inférieure à celle mesurée sur des zircons microcristallines.

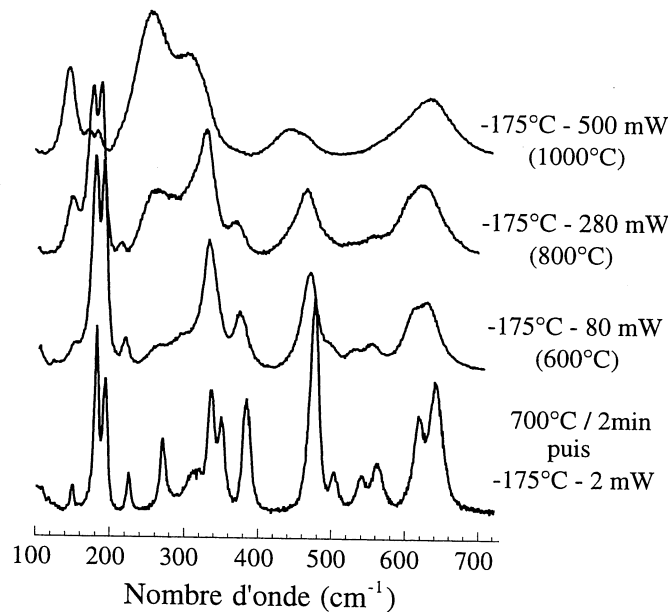


FIG. 4.9 – Spectres Raman mesurés sur une zircone quadratique 13nm trempée à la température de l'azote liquide pour différentes températures (chauffage laser) comprises entre 600 et 1000°C .

La figure 4.10 représente schématiquement les différentes frontières de transition quadratique-monoclinique dans le diagramme Pression-Température de la zircone pour différentes tailles de cristallites comprises entre 7 et 30nm.

La relation de Gibbs-Thomson appliquée à des systèmes capillaires solides, permet d'exprimer la modification de la température de fusion d'un petit cristal par la relation :

$$\frac{\Delta T}{T^0} = -\frac{2V_\alpha}{\Delta H_{\alpha-\beta}} \sigma \frac{1}{r} \quad (4.13)$$

avec $\Delta T = T - T^0$, T^0 la température de fusion du corps pur, V_α le volume molaire de la phase cristallisée, $\Delta H_{\alpha-\beta}$ l'enthalpie libre molaire de fusion, σ l'énergie interfaciale liquide-solide et r le rayon du cristal (dans l'approximation sphérique).

La transposition de cette loi à une transformation solide-solide est d'autant plus applicable qu'il existe une zone intergrains amorphe d'une taille au moins égale à quelques distances interatomiques¹. Dans l'hypothèse où cette loi s'applique à la transformation polymorphique quadratique-monoclinique, la variation de la température de transformation identifiée pour une taille égale à 7nm permet de déterminer une énergie interfaciale égale à 496mJ.m^{-2} avec $\Delta T/T^0 = 1$ et $T^0 = 1200^\circ\text{C}$ la température de transformation du cristal volumique, $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1.42\text{kcal.mole}^{-1}$ l'enthalpie de transformation monoclinique-quadratique et $V_\alpha = 19.9\text{cm}^3$ le volume molaire de la phase quadratique ou monoclinique. Pour une taille égale à 13nm, nous retrouvons une température de transformation de l'ordre de 600°C . L'énergie interfaciale obtenue s'accorde remarquablement avec les données classique de la littérature.

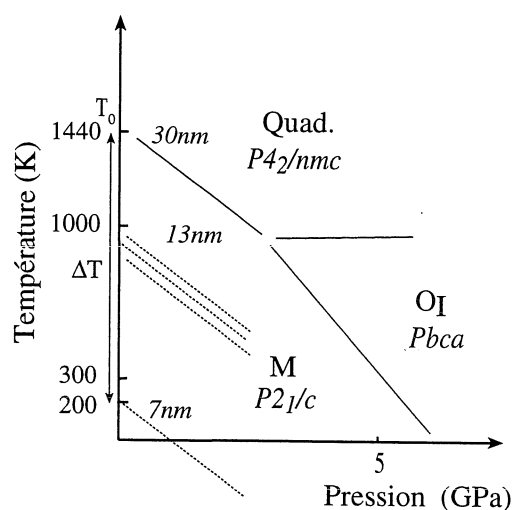


FIG. 4.10 – Diagramme de phase représentant schématiquement le déplacement de la frontière de transition quadratique monoclinique en fonction de la taille des cristallites (en trait pointillé). Les frontières correspondant à une zircone microcristalline sont indiquées en traits pleins.

4.2 Zircone Monoclinique et effet de température.

4.2.1 Résultats expérimentaux.

Spectres Raman mesurés en fonction de la température.

La figure 4.11 présente les spectres Raman mesurés sur une zircone monoclinique pure entre -177 et 400°C . La diminution de température et l'affinement important observé sur l'ensemble du spectre Raman permet de montrer que la raie à 380cm^{-1} est constituée de trois composantes situées à 382 , 387 et 397cm^{-1} . Les composantes à 382 et 387cm^{-1} avaient déjà été identifiées sous pression isostatique. D'autre part, une raie peu intense apparaît dans le pied de la raie à 336cm^{-1} . Ces nouvelles raies sont parfaitement bien identifiées lors de l'analyse en haute dispersion (cf. encadré de la figure 4.11). De plus, une dernière raie peu intense apparaît dans le pied de la raie à 476cm^{-1} . Nous avons vérifié en changeant la longueur d'onde d'analyse que ces nouvelles raies sont bien des raies Raman. L'effet de température induit un élargissement important de l'ensemble du spectre Raman notamment à haute fréquence. Cet élargissement s'accompagne d'une perte d'intensité. Ainsi, à haute température (400°C), comme ce qui a été observé sur la zircone quadratique, seules les raies basse fréquence dominent le spectre.

1. cf. P.J.Desré, Philosophical Magazine A, 74 (1996) 103-102 et NanoStructured Materials, 8 (1997) 687-701

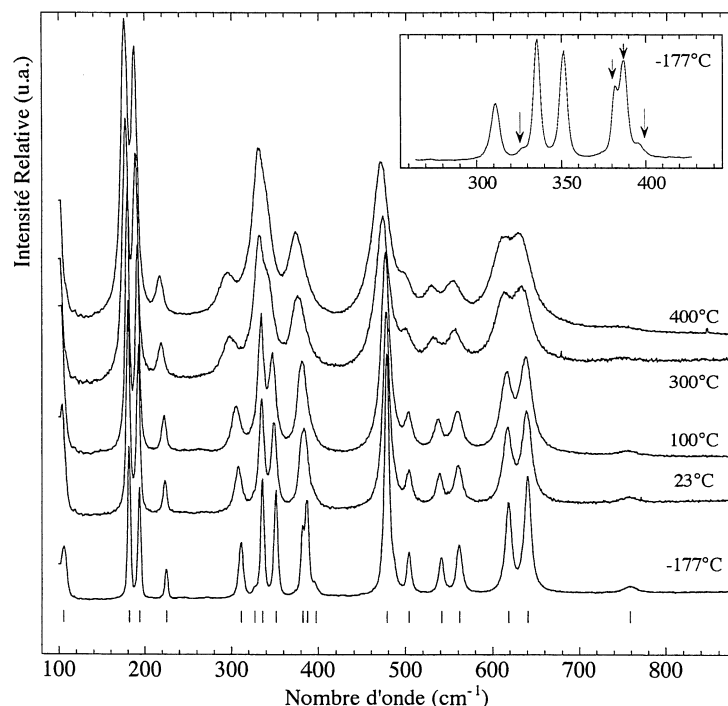


FIG. 4.11 – Spectres Raman mesurés entre -177 et 400°C sur une zircone monoclinique pure (35nm). Les principales raies Raman de la zircone monoclinique sont indiquées par des petits batonnets. L'encadré présente le spectre haute dispersion mesuré entre $300\text{-}400\text{cm}^{-1}$ à -177°C .

Evolution des nombres d'onde en fonction de la température.

La figure 4.12 présente les évolutions de la fréquence des raies Raman de la zircone monoclinique entre -177 et 400°C . Entre 25 et 400°C , ces évolutions peuvent être approximées par des lois linéaires dont les pentes $d\nu_i/dT$ sont reportées pour chaque raie dans le tableau 4.6.

Données de la littérature					Nombre d'onde		Pente $d\nu_i/dT$	
Mode	[2]	[62]	Symétrie	[69]	[69]	ν_{0i} à 25°C (cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}\cdot 100^\circ\text{C}^{-1}$)	
1	92-101	102	A_g	105	O-O	101.8(1)	- 1.0()	A_g
2	177	179	$A_g + B_g$	180	Zr-Zr	178.5(1)	- 1.16(2)	A_g
3	189	190	A_g	192	Zr-Zr	190.5(1)	- 1.21(2)	A_g
4	222	222	B_g	224	Zr-Zr	222.0(1)	- 1.66(3)	B_g
5	306	305	A_g	308	Zr-O	306.8(1)	- 3.54(3)	A_g
6	315	—	—	—	—	324.2(1)	—	B_g
7	335	334	B_g	334	Zr-Zr	333.1(1)	- 1.12(3)	B_g
8	347	348	A_g	349	Zr-O	347.5(1)	- 1.92(4)	A_g
9	355	—	—	380	Zr-O	381.2(4)	- 1.93(2)	A_g
10	382	381	B_g	385	O-O	384.5(4)	—	B_g
11	—	—	—	—	—	392.2(4)	—	B_g
12	476	476	A_g	476	O-O	475.7(1)	- 1.79(3)	A_g
13	—	—	—	—	—	482.7(1)	—	B_g
14	502	500	B_g	503	O-O	502.3(1)	- 1.26(5)	B_g
15	537	534	B_g	539	O-O	536.4(1)	- 2.61(4)	B_g
16	559	556	A_g	558	O-O	558.7(1)	- 1.78(3)	A_g
17	616	615	B_g	616	O-O	615.0(1)	- 1.97(3)	B_g
18	637	637	A_g	638	O-O	637.6(1)	- 2.00(4)	A_g
19	764	—	—	757	O-O	755.7(4)	- 2.3(2)	

TAB. 4.6 – Nombres d'onde et pentes $d\nu_i/dT$ mesurés sur une zircone monoclinique entre 25 et 400°C .

Ces déplacements constituent des étalonnages précis des variations des nombres d'onde associées à un effet de température. Ils seront utilisés ensuite dans l'analyse des couches d'oxydation comme caractéristiques des déplacements attribuables à un effet purement thermique.

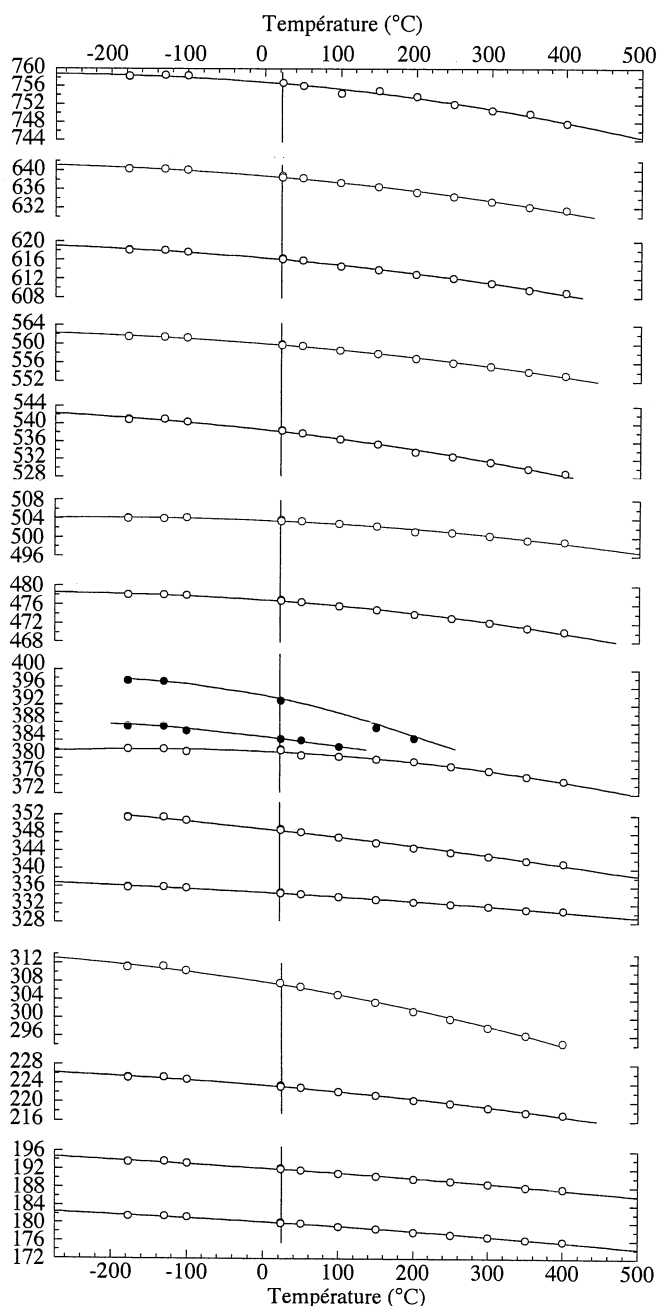


FIG. 4.12 – Evolution des nombres d'onde Raman de la zircon monoclinique entre -177 et 400°C . Les courbes sont à titre indicatif. Entre 25 et 400°C , les déplacements sont décrits par des lois linéaires.

4.2.2 Analyse du spectre Raman de la zircon monoclinique.

L'analyse de théorie des groupes prévoit 18 raies ($9A_g + 9B_g$) [2] actives pour le spectre Raman de la zircon monoclinique. En pratique, à température ambiante, seules 14 raies sont observées. Les premiers travaux menés par Anastassakis *et al.* [2] reportent 18 raies dont deux à 92 et 101cm^{-1} , une à 315 et une autre à 355cm^{-1} (cf. Tableau 4.6). Ces raies ne sont généralement pas

observées à température ambiante [26,62,69,76,78,122]. D'autre part, le mode de faible intensité observé vers 760cm^{-1} est souvent attribué à un mode du second ordre.

Les analyses de la symétrie des modes par spectrométrie Raman polarisée sur un monocristal de zircon ont permis d'identifier assez sûrement la symétrie des principaux modes de la zircon monoclinique [62]. Nous avons reporté ces attributions dans le Tableau 4.6. D'après ces résultats, le mode à 179cm^{-1} est observé dans les deux orientations A_g et B_g . Ainsi les auteurs lui attribuent la double symétrie $A_g + B_g$. Kim et al. ont déterminé par substitution isotopique la nature des liaisons internes qui pilotent la fréquence des principaux modes Raman de la zircon monoclinique [69]. Ces résultats montrent que les modes basse fréquence à 180, 192, 224 et 334cm^{-1} sont essentiellement contrôlés par des liaisons entre atomes de zirconium, tandis que les modes haute fréquence entre 380 et 750cm^{-1} font plutôt intervenir des liaisons oxygène.

Nous avons montré que le mode B_g à 380cm^{-1} était en fait la superposition de deux modes à 381 et 385cm^{-1} et que le mode à 381cm^{-1} devait posséder la symétrie A_g pour expliquer le non-croisement observé sous haute pression. Dans l'hypothèse où le mode à 179cm^{-1} possède les deux symétries $A_g + B_g$ et où le mode à 750cm^{-1} est un mode du second ordre, alors les 9 modes A_g sont identifiés à 100, 179, 190, 305, 348, 381, 476, 556 et 637cm^{-1} . Les autres modes à 179, 222, 326, 334, 385, 395, 502, 534 et 615cm^{-1} sont de symétrie B_g .

Ainsi, tous les modes attendus pour la structure monoclinique de la zircon sont identifiés. Remarquons cependant que la double symétrie attribuée au mode à 179cm^{-1} semble difficile à assurer. En effet, ces deux modes ne sont jamais séparés ni par un effet de température ni par un effet de pression. D'autre part, nous avons observé la présence d'une raie supplémentaire vers 485cm^{-1} qui n'est pas prise en compte dans les attributions précédentes. Etant donné que les intensités des raies supplémentaires identifiées à basse température sont faibles, il est probable que ces raies soient issues de processus du second ordre sachant qu'il nous faut considérer aussi les modes infra-rouge E_u (ils deviennent actifs au second ordre).

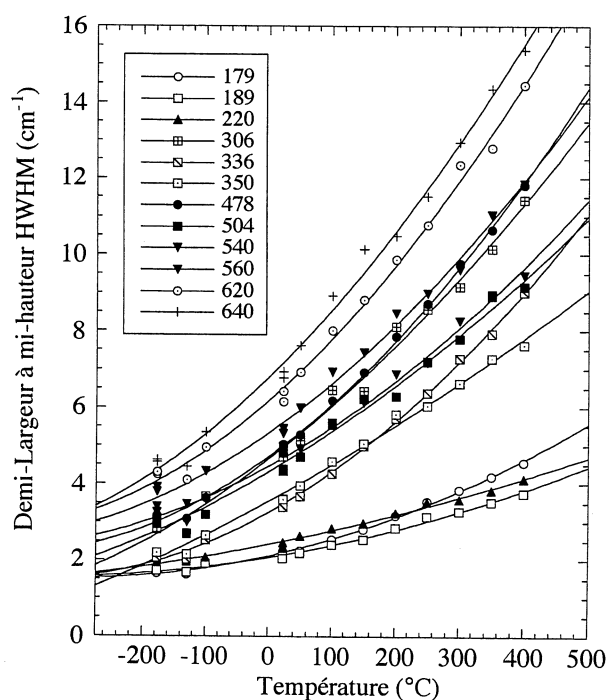


FIG. 4.13 – Evolution des demi-largeurs à mi-hauteur HWHM des différentes raies Raman de la phase monoclinique mesurées entre -177 et 400°C . Les courbes ne sont qu'indicatrices de l'évolution. Les modes de basse fréquence s'élargissent sensiblement moins comparés aux modes de haute fréquence.

Finalement, les évolutions de demi-largeurs présentées dans la figure 4.13 montrent que les modes de basse fréquence s'élargissent sensiblement moins que les modes de haute fréquence. Ce résultat s'accorde avec les résultats de Kim *et al.* [69] qui associe les modes de basse fréquence à des vibreurs ZrZr et les modes de haute fréquence à des vibreurs ZrO ou OO (cf. Tableau 4.6). D'autre part, ce résultat s'accorde avec les courbes de dispersion de phonons calculées dans la zirconite cubique [97, 99]. Ces calculs montrent que la branche T_{2g} , qui traduit essentiellement des vibrations du sous réseau des atomes d'oxygène, est positionnée à haute fréquence (600cm^{-1}). Ainsi, si les raies haute fréquence concernent essentiellement le sous réseau d'oxygène, il n'est pas étonnant de mesurer des élargissements importants à haute température étant donné que ces atomes sont légers et que les contributions liées au désordre du sous réseau des atomes d'oxygène sont importantes à haute température.

4.3 Couches de Zirconite formées sur les alliages de zirconium.

4.3.1 Résultats expérimentaux

Influence d'une augmentation contrôlée de température.

Spectres Raman. Les spectres Raman mesurés à l'interface métal/oxyde et à proximité de la surface externe sur une coupe biaisée préparée sur une couche d'oxydation d'un alliage ZrNb sont présentés sur les figures 4.14(a-b) lorsque la température de l'échantillon est augmentée de 23 à 300°C dans un four permettant d'appliquer une température homogène.

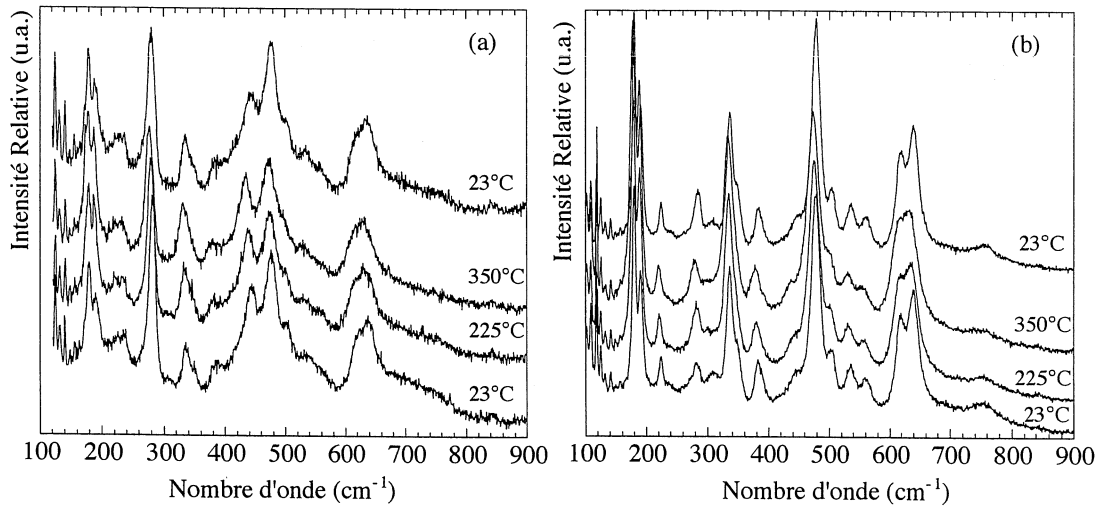


FIG. 4.14 – Spectres Raman mesurés en fonction de la température à l'interface métal/oxyde (a) et proche de la surface (b) sur une coupe biaisée préparée sur un alliage ZrNb oxydé 85 jours en eau lithiée. Les températures mesurées à proximité de l'échantillon sont indiquées pour chaque spectre.

Les spectres Raman mesurés à l'interface métal/oxyde montrent une prédominance des deux raies à 270 et 440cm^{-1} caractéristiques de la phase quadratique. Les autres raies sont caractéristiques de la phase monoclinique. L'augmentation de température ne modifie pas sensiblement le spectre Raman. L'exaltation d'intensité observée sur les deux raies monoclinique basse fréquence est caractéristique d'une augmentation de température. Le retour à la température ambiante conduit à mesurer un spectre identique à celui mesuré avant le cycle thermique. L'intensité de la raie quadratique est cependant légèrement diminuée. Dans la partie externe de la couche, les spectres Raman montrent une prédominance de la phase monoclinique et le cycle thermique conduit à observer une augmentation de l'intensité de la raie quadratique.

Evolution des Nombres d'onde. La figure 4.15 présente les évolutions des nombres d'onde mesurés en fonction de la température sur les raies monocliniques et quadratiques en trois zones caractéristiques de la coupe biaisée. Les évolutions de fréquences mesurées en fonction de la température sur des zircons monocliniques purs de référence et sur un éclat de couche d'oxyde décollé du substrat métallique sont reportées sur les figures 4.15(a-c). Ces déplacements constituent des étalonnages précis des déplacements attribués à un effet purement thermique. De même, pour la phase quadratique, les déplacements du nombre d'onde mesurés en fonction de la température sur une zircone quadratique nanométrique sont reportés sur la figure 4.15(d).

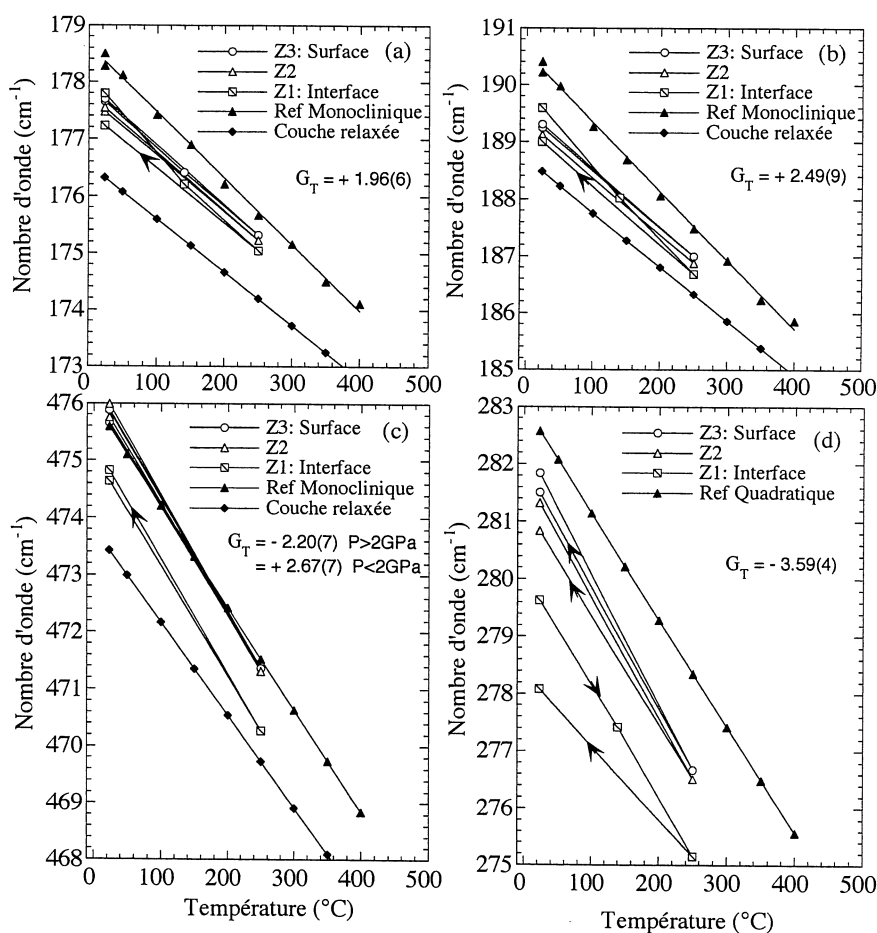


FIG. 4.15 – Evolutions des nombres d'onde mesurés avec la température sur les raies monocliniques à 179, 190 et 476 cm⁻¹ (a-c) et quadratique à 270 cm⁻¹ (d) en différentes zones Z1, Z2 et Z3 caractéristiques de l'interface, du centre et de la surface de la coupe biaisée. Les déplacements étalonnés en température sur des zircons de référence sont indiqués par des droites en traits pleins. Les coefficients de Gruneisen mesurés sous pression isostatique et exprimés en cm⁻¹.GPa⁻¹ sont indiqués pour chaque raie Raman.

Les variations de fréquence mesurées avec la température sont plus faibles sur la couche d'oxyde relaxée ($\sigma = 0$) comparé à une zircone monoclinique pure de référence. Des différences de comportement entre ces deux oxydes avaient déjà été observées lors des étalonnages sous pression isostatique. Etant donné que les contributions anharmoniques, à l'origine de ces déplacements de fréquences, sont sensibles à la pureté chimique et microstructurale du matériau, il n'est pas étonnant de trouver des différences entre deux oxydes.

Dans la partie externe du film d'oxyde adhérent, les variations de fréquence mesurées sur les raies monocliniques s'accordent parfaitement avec les variations de fréquence mesurées sur la couche relaxée. Les fréquences caractéristiques de l'oxyde monoclinique sont légèrement di-

minuées lors du retour à température ambiante. Dans la partie interne du film, à l'interface métal/oxyde, les déplacements de fréquence mesurés avec l'augmentation de température sont plus importants et le retour à la température ambiante conduit à mesurer une diminution du nombre d'onde des raies à 179 et 190 cm^{-1} , et une augmentation du nombre d'onde de la raie à 476 cm^{-1} . Ces évolutions différentes du nombre d'onde entre la zone proche de l'interface et la zone proche de la surface peuvent être attribuées à (i) une inhomogénéité de température dans l'épaisseur de la couche ou (ii) à une inhomogénéité de contrainte entre l'interface et la surface.

En ce qui concerne la phase quadratique, majoritairement présente à l'interface métal/oxyde, les variations du nombre d'onde mesurées avec la température sont sensiblement plus importantes comparées à celles mesurées sur une zircone quadratique nanométrique de référence. Ces variations sont reportées sur la figure 4.15(d). La zircone quadratique observée dans les couches de corrosion est différente d'une zircone quadratique pure (18nm). La fréquence caractéristique de l'état relaxé de la zircone quadratique identifiée dans les couches d'oxydation est positionnée à 282.8 cm^{-1} . L'étalonnage du comportement en température et à pression atmosphérique de cet oxyde quadratique reste impossible, car le décollement de la couche induit systématiquement une déstabilisation et une disparition de l'oxyde quadratique. Ici encore, le retour à la température ambiante conduit à mesurer une diminution du nombre d'onde de la raie quadratique. Cette diminution traduit une augmentation de la contrainte de compression de l'ordre de 0.3(2)GPa (à partir du coefficient de Grüneisen G_T déterminé sous pression isostatique).

Influence de la puissance laser.

Les déplacements de fréquence mesurés sur les raies monocliniques et quadratiques à l'interface métal/oxyde et à proximité de la surface de la coupe bise pour des puissances laser comprises entre 5 et 300mW en sortie laser sont présentées dans la figure 4.16.

Dans la partie externe du film d'oxyde adhérent, les variations de fréquence mesurées sur les raies monocliniques sont compatibles avec les variations de fréquence étalonnées en température sur une couche monoclinique décollée. Ainsi, l'augmentation de la puissance laser induit des échauffements localisés de l'oxyde analysé.

A l'interface métal/oxyde, les variations de fréquence mesurées sur les raies monocliniques sont très supérieures à celles attendues pour un effet thermique. L'intervention d'une relaxation de contrainte locale peut être écartée dans un premier temps, dans la mesure où les variations de fréquence observées sont similaires sur l'ensemble des raies. La comparaison avec les variations de fréquence étalonnées en température sur la couche décollée permet d'évaluer une température effective dans l'hypothèse où les déplacements de fréquence sont uniquement liés à un effet thermique. Conjointement, la température locale de l'échantillon peut être déterminée à partir de la mesure du rapport des intensités intégrées Stokes et Anti-Stokes. Cette mesure reste plus qualitative que quantitative, dans la mesure où les erreurs expérimentales conduisent à une grande incertitude sur la mesure de la température.

Les températures locales, déterminées soit à partir des rapports d'intensités Stokes et Anti-Stokes, soit à partir des déplacements Raman mesurés sur les raies monoclinique et quadratique à l'interface métal/oxyde et à la surface de la coupe bise, sont respectivement présentées en fonction de la puissance laser dans les figures 4.17(a-b). Il existe une bonne corrélation entre les deux mesures de la température. Ces figures montrent que l'échauffement local de l'oxyde est plus important à l'interface métal/oxyde. Nous pouvons aussi remarquer que la température déterminée en surface de la coupe bise à partir des déplacements de fréquence de la raie quadratique reste faible comparée à celle mesurée sur l'oxyde monoclinique.

L'augmentation locale de température induite par un faisceau laser de puissance P peut s'écrire à partir du produit κw et d'un facteur de réduction $N(x,z,W)$, dont les dépendances avec la position x , la profondeur z et le coefficient $W = \alpha w$ où α est le coefficient d'absorption du

matériau à la longueur d'onde considérée, sont données par Lax [81,82], avec κ la conductibilité thermique du matériau et w la largeur du faisceau laser au point de focalisation.

$$\Delta T(x,z,W) = \Delta T_{max} N(x,z,W) \quad \text{avec} \quad \Delta T_{max} = \frac{P}{2\pi^{1/2}\kappa w} \quad (4.14)$$

En mode micro-Raman et pour une tâche de focalisation de $w = 1\mu\text{m}$, l'utilisation du coefficient d'absorption $\alpha = 0.4\mu\text{m}^{-1}$, déterminé par Barberis *et al.* [9] sur une zircone formée sur un alliage de zirconium, conduit à considérer un facteur de réduction $N(0,0,W)$ de 0.25. La variation de température effective peut atteindre un quart de la variation maximale déduite de la valeur de conductibilité thermique.

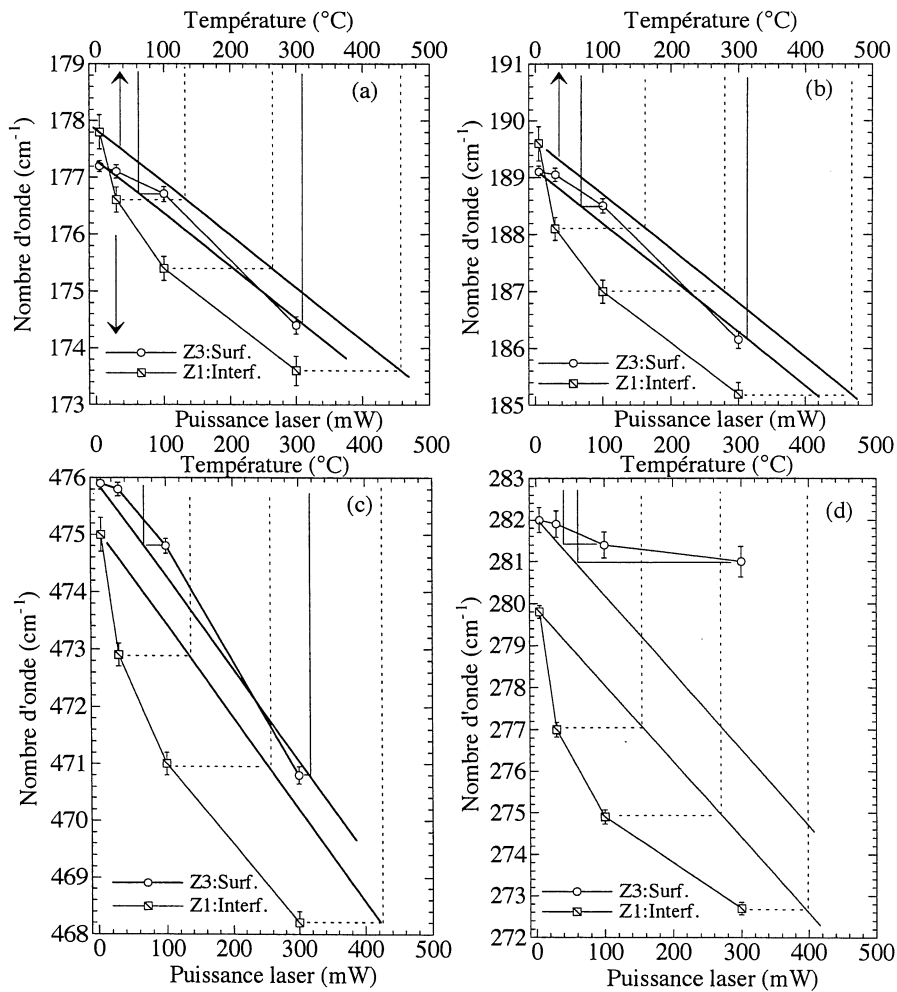


FIG. 4.16 – Evolutions des nombres d'onde mesurés avec la puissance laser sur les raies monocliniques à 179, 190 et 476 cm^{-1} (a-c) et quadratique à 270 cm^{-1} (d) à l'interface métal/oxyde Z1 et à la surface de la coupe biaisée Z2. Les variations de fréquence attendues pour un effet thermique sont reportées par des droites en trait plein dont les fréquences à l'origine sont recalées.

4.3.2 Effet de la puissance Laser sur les spectres Raman.

D'après la figure 4.17, les échauffements mesurés sont plus importants à l'interface métal/oxyde qu'à la surface de la couche. Ces variations se corrént avec l'évolution linéaire proposée par Lax [81] jusqu'à 300°C. Les pentes de ces lois linéaires dépendent du rapport entre le facteur de réduction $N(0,0,W)$ et la conductibilité thermique κ (cf. équation 4.14). Cette pente

est plus importante au niveau de l'interface, ce qui implique soit que le coefficient d'absorption est plus important, soit que la conductibilité thermique est plus faible, soit les deux à l'interface métal/oxyde. La présence de défauts créés lors du processus d'oxydation au niveau de l'interface peut être à l'origine de l'augmentation du coefficient d'absorption (et d'une diminution de la conductibilité thermique). La différence structurale de la zirconne (mélange quadratique monoclinique) peut aussi induire une variation de ces deux grandeurs.

Pour réaliser une mesure de contrainte sans perturber les fréquences par un effet de température, ces résultats montrent que la puissance laser doit être adaptée à la zone étudiée. Elle doit être inférieure à 20mW (en sortie laser) pour l'analyse de l'interface et elle peut être comprise entre 20 et 70mW pour l'étude de surface.

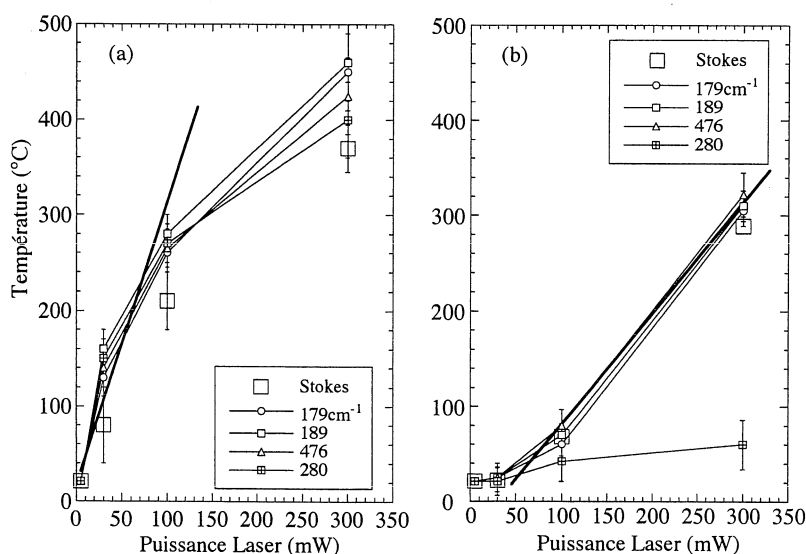


FIG. 4.17 – Températures déterminées en fonction de la puissance laser, soit à partir des rapports Stokes et Anti-Stokes, soit à partir des déplacements de fréquence Raman mesurés sur les raies monocliniques et quadratiques à l'interface métal/oxyde (a) et à la surface de la coupe biaisée (b). Les droites en trait plein traduisent les augmentations de température attendues par la formule de Lax [81].

4.4 Exploration du diagramme Pression-Température de la zirconne formée sur les alliages de zirconium.

Nous examinons le comportement de zircons issues de couches d'oxydation sous des effets couplés de pression et de température. Les échantillons examinés sont des zircons monocliniques formés sur les alliages ZrNb et Zircaloy-4 (notés X-70 pour la couche formée en 90j dans 70ppm de lithium et X-10 pour les couches formées en 250j dans 10ppm de Li et 650ppm de bore).

4.4.1 Résultats expérimentaux.

Pression isostatique et température uniforme.

La figure 4.18 représente les chemins parcourus dans le diagramme P-T. L'élévation de température induit systématiquement un rétrécissement du joint par fluage qui entraîne une augmentation de la pression dans la chambre, d'où la difficulté d'effectuer des mesures suivant des isothermes ou des isobares. Les domaines d'existence des phases monoclinique, quadratique et orthorhombique reportées par des droites en traits mixte sont issus des travaux de Bocquillon *et al.* [16], et Block *et al.* [15] sur des zircons microcristallines.

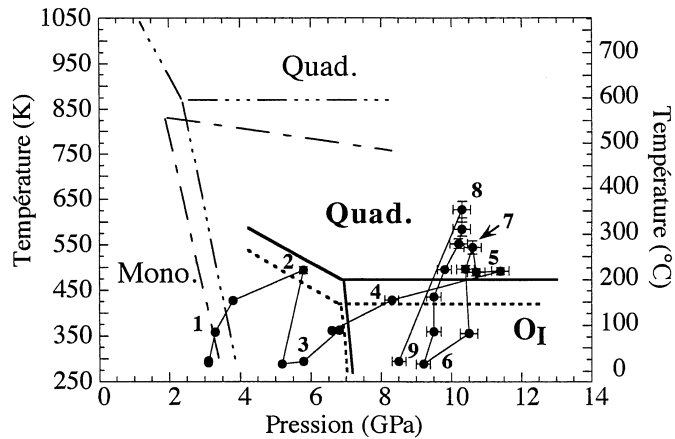


FIG. 4.18 – Diagramme de phase Pression-Température de la zircone représentant les différents points explorés sous pression isostatique et en température. Les domaines d'existence déterminés dans cette étude sur des zircons issus de l'oxydation d'alliages ZrNb et Zr₄ sont respectivement représentés par des traits pleins et des traits pointillés.

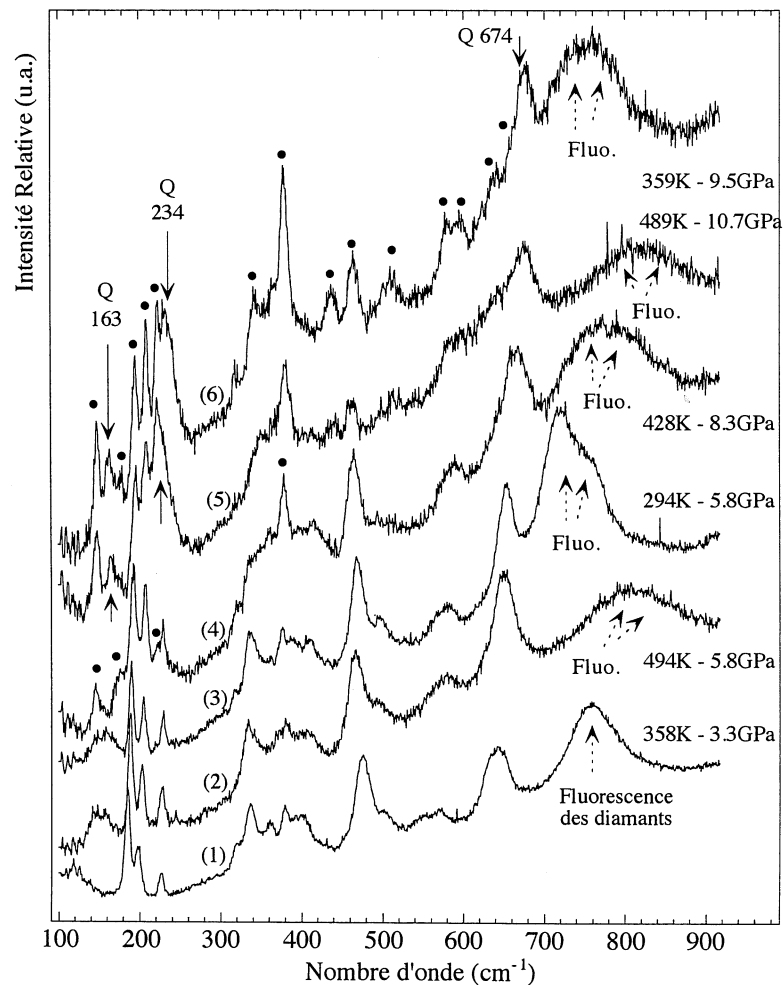


FIG. 4.19 – Spectres Raman mesurés sur l'échantillon ZrNb-70 aux points (1) 358K-3.3GPa, (2) 494K-5.8GPa, (3) 294K-5.8GPa, (4) 428K-8.3GPa, (5) 489K-10.7GPa et (6) 359K-9.5GPa du diagramme P-T de la figure 4.18. Les raies associées à la phase orthorhombique sont repérées par des cercles noirs. Celles associées à la phase quadratique sont repérées par des flèches.

La figure 4.19 présente une sélection de six spectres Raman mesurés sur l'échantillon ZrNb-70 aux points 1-6 du diagramme P-T de la figure 4.18. Les spectres (1) à (3) correspondent à une zirconite monoclinique dont les principales raies sont déplacées par l'effet conjugué de la pression et de la température. Le massif large à haute fréquence vers 780cm^{-1} est une bande attribuée à la fluorescence des diamants de la cellule. Cette fluorescence s'élargit et se déplace vers les hauts nombres d'onde lorsque la température augmente. Elle disparaît à haute température.

Sur le spectre (4), nous observons à basse fréquence la disparition de la raie monoclinique à 160cm^{-1} et l'apparition de deux nouvelles raies à 150 et 170cm^{-1} de faible intensité (repérées par un rond noir). Ce changement spectral indique que la forme orthorhombique *Pbca* est formée.

Le spectre (5) de la figure 4.19, mesuré à $489\text{K}-10.7\text{GPa}$, montre l'apparition de deux nouvelles raies Raman situées à 160 et 230cm^{-1} . Ces raies indiquent qu'une nouvelle phase, notée *Q*, est apparue. Les principales raies caractéristiques de la phase orthorhombique sont toujours présentes. Après un retour à la température ambiante, le spectre (6) de la figure 4.19, est caractéristique d'un mélange entre ces deux phases.

La figure 4.20, représente les spectres mesurés à très haute température et à haute pression sur l'échantillon ZrNb-70. Le spectre (8) correspond à la température couramment imposée lors de l'oxydation *in situ* des alliages Zirconium. Les raies de la phase *Q* dominent les spectres.

Dans ce cas, une descente rapide à la température ambiante suivant un isobare, (spectre (9) de la figure 4.20), conduit également à observer une coexistence entre les phases *Pbca* et *Q*. Les raies Raman attribuées à la structure *Pbca* sont repérées par des ronds noirs. Les raies attribuées à la structure *Q* sont repérées par des flèches. Les fréquences des principales raies de la zirconite *Q* sont mesurées à 163 , 239 , 504 et 675cm^{-1} .

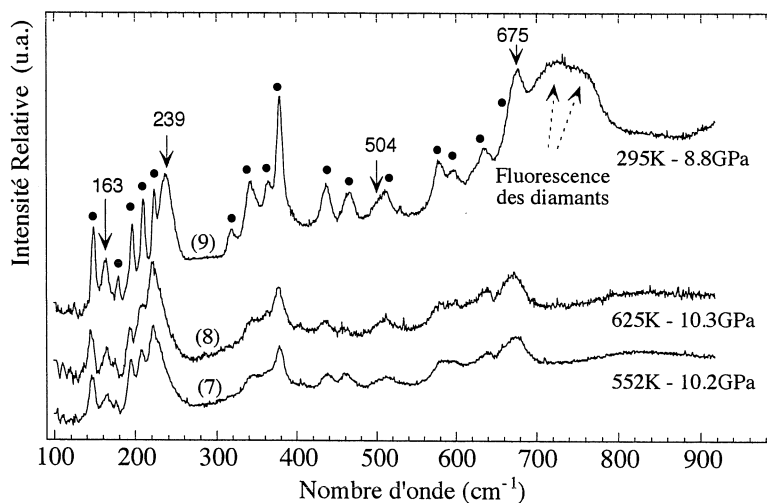


FIG. 4.20 – Spectres Raman mesurés sur l'échantillon ZrNb-70 à haute température aux points (7) $552\text{K}-10.2\text{GPa}$, (8) $625\text{K}-10.3\text{GPa}$ et (9) $295\text{K}-8.8\text{GPa}$ du diagramme P-T de la figure 4.18.

La figure 4.21 permet de comparer les échantillons à leur retour à 300K sous 8GPa . L'échantillon ZrNb-10 (spectre 4.21(b)) présente le même mélange de phases *Pbca* et *Q* que l'échantillon ZrNb-70. Les frontières de transformation sont identiques pour ces deux zirconites. En revanche, l'échantillon Zy4-10 présente une forte proportion de phase *Q*. De plus, l'apparition de la phase *Q* est observée à $494\text{K}-5.8\text{GPa}$ puis à $428\text{K}-8.3\text{GPa}$ sur cet alliage. Lorsque la pression est relâchée brusquement à 300K , le retour à un spectre caractéristique d'une zirconite monoclinique est instantanément observé pour l'ensemble des trois échantillons. Autrement dit, même à température ambiante, la transformation *Pbca*-Monoclinique est facilement réalisée et elle est totale lorsque la pression est relâchée.

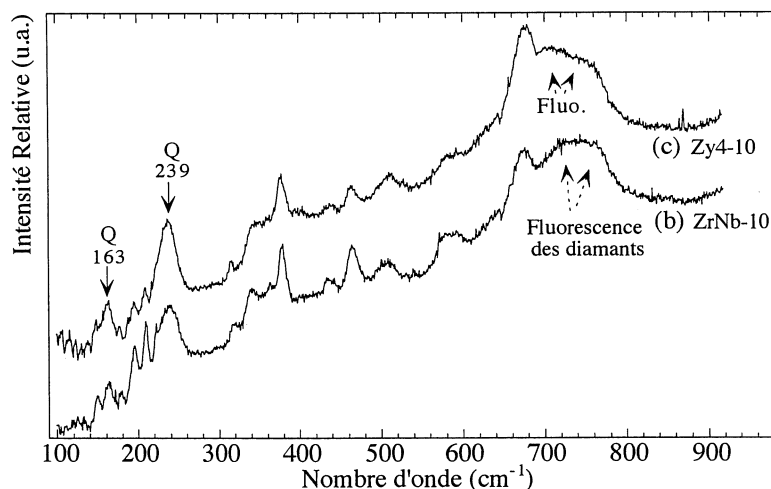


FIG. 4.21 – Spectres Raman mesurés au point (9) 298K-8.8GPa du diagramme P-T de la figure 4.18 sur les échantillons (b) ZrNb-10 et (c) Zy4-10.

Pression non isostatique et chauffage laser.

La figure 4.22 représente les points du diagramme P-T, dans la gamme 1-7GPa et 300-580K, sous pression non isostatique. Le chauffage par le laser permet d'augmenter localement la température suivant une véritable isobare.

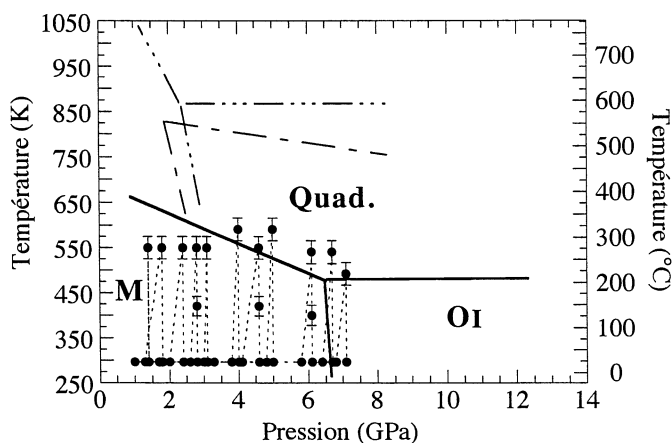


FIG. 4.22 – Diagramme de phase P-T pour l'échantillon ZrNb-70 déterminé à partir de mesures sous pression non isostatique et par chauffage laser. Les domaines d'existence des phases M, Q et Pbc_a représentées par des droites en traits mixte sont issus des travaux de Bocquillon et al. [16] et Block et al. [15] sur des zircons microcristallines.

La figure 4.23 présente les spectres Raman mesurés suivant différentes isobares à 3.2 et 4.1GPa sur l'échantillon ZrNb-70 avant le chauffage laser (spectres 4.23(a,d)), sous chauffage laser (spectres 4.23(b,e)) et après le retour à 300K (spectres 4.23(c,f)). Comme dans le cas précédent, la forme quadratique Q peut être maintenue à température ordinaire pourvu que la pression ne soit pas relâchée. Aucune raie caractéristique de la structure orthorhombique n'est observée. La trempe s'est effectuée de la phase Q vers la phase monoclinique. Les raies Raman attribuées à la phase quadratique sont mesurées à 153 et 255cm⁻¹ à 570K et à 153.7 et 261cm⁻¹ à 298K sous une pression de 4.1GPa.

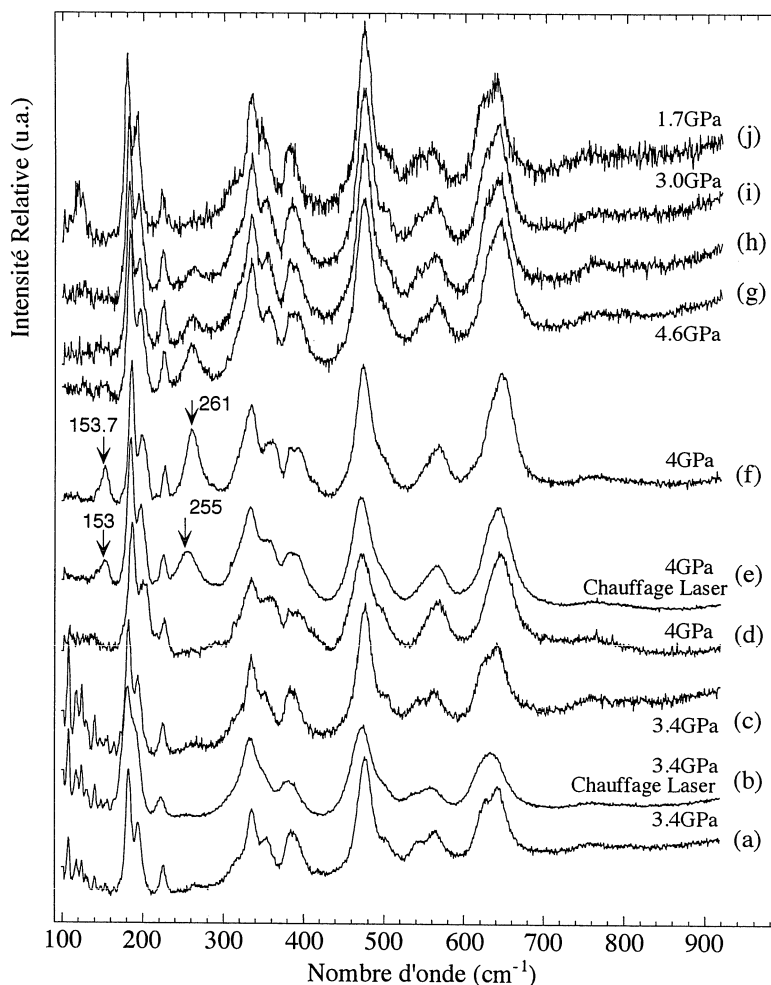


FIG. 4.23 – Spectres Raman mesurés sur l'échantillon ZrNb-70 sous pression non isostatique et lorsque l'échantillon est chauffé localement par le faisceau laser à 3.4GPa (a-c), 4GPa (d-f) et lorsque la pression est relâchée entre 4.6 (g), 3.3 (h), 3 (i) et 1.7GPa (j).

4.4.2 Transition Monoclinique-Quadratique (M-Q)

Les explorations sous pression non isostatique menées sur un échantillon ZrNb-70 mettent en évidence l'apparition de la phase quadratique à 590K et 4GPa sans jamais observer la présence de la phase orthorhombique. Les spectres Raman sont caractéristiques d'un mélange entre des phases quadratiques et monocliniques. L'exploration de plusieurs pressions sous différentes puissances laser permet d'estimer la position de la frontière monoclinique-quadratique, comme représenté dans la figure 4.22. L'incertitude sur la mesure de la température à partir du rapport des raies Stokes et anti-Stokes implique une imprécision sur la position de la frontière de transition de l'ordre de 50°.

La non isostaticité peut provoquer un déplacement des frontières de transition, comme cela a été observé sur SiO₂ [72]. Dans le cas présent, l'apparition de la phase orthorhombique est observée à 7GPa, en accord avec les mesures réalisées sous pression isostatique. De plus, l'apparition de la phase quadratique est observée à 494K-5.8GPa sur l'échantillon Zircaloy-4, ce qui montre que la non isostaticité ne modifie pas fondamentalement les positions des frontières.

4.4.3 Transition Monoclinique-Orthorhombique (M-O_I)

La transition M-O_I présentée dans la figure 4.19(3) et 4.19(4) pour l'échantillon ZrNb-70, se situe dans un domaine de pressions comprises entre 6.9 et 8.4GPa et un domaine de températures compris entre 300 et 450K. La prise en compte du point 375K-6.7GPa, pour lequel la phase *Pbca* n'est pas encore présente, permet de restreindre un peu le domaine et permet de tracer une ligne d'équilibre M-O_I ayant qualitativement l'allure représentée sur la figure 4.18.

La frontière de coexistence entre les phases monoclinique et orthorhombique présente donc une pente négative ($dT/dP = -200K/GPa$) en accord avec les pentes reportées dans la littérature [15,103]. Par contre, à 300K, la frontière est située vers 7GPa, ce qui est cohérent avec une taille de cristallites de quelques dizaine de nanomètres.

4.4.4 Transition Orthorhombique-Quadratique (O_I-Q)

Les études spectroscopiques réalisées à plus haute pression et plus haute température mettent en évidence l'apparition à 489K et 10.7GPa de deux nouvelles raies Raman localisées à 153 et 230cm⁻¹. Les raies caractéristiques de la structure orthorhombique basse pression étant toujours présentes. Ce mélange de phases est encore observé à très haute température et notamment à la température d'oxydation des alliages en autoclave. A cette température, les spectres ne présentent plus aucune contribution de la phase monoclinique d'origine. A pression constante, la phase quadratique ne se déstabilise pas lors de la diminution de température.

La comparaison du spectre 4.20(9) avec le spectre caractéristique d'une zircone orthorhombique pure à cette même pression (8.8GPa et 300K) permet d'attribuer les raies supplémentaires à 163, 239, 504 et 675cm⁻¹ à une zircone quadratique dont les fréquences sont déplacées par un effet de pression. Ces fréquences peuvent être rapportées à la pression atmosphérique en utilisant les coefficients de Gruneisen mesurés sous pression sur la zircone quadratique nanométrique. Des fréquences à 148, 271, 454 et 650cm⁻¹ sont obtenues en accord avec les données de la littérature pour des zircons haute température ou stabilisées à température ambiante [39].

Cependant, les modes à 271 et 454cm⁻¹ sont déplacés d'une dizaine de cm⁻¹ par rapport aux fréquences habituellement proposées pour des zircons quadratiques (respectivement 260 et 460cm⁻¹). La modification spectrale observée à 489K-10.7GPa est caractéristique de la formation d'une phase quadratique et la frontière de transformation O_I-Q est déplacée à basse température par rapport à une zircone microcristalline. La comparaison des zircons provenant du même alliage mais oxydés dans deux chimies différentes ne permet pas de mettre en évidence une différence dans la position des frontières entre phases. Par contre, l'apparition de la phase quadratique, est observée à 494K-5.8GPa puis à 428K-8.3GPa sur l'échantillon Zy4-10, montre que cette frontière est encore abaissée pour l'alliage Zircaloy-4. Ces observations tendent à montrer que la chimie d'oxydation n'est pas déterminante dans la stabilisation à basse température de la zircone quadratique. Nous avons pris soin d'examiner des échantillons épais (post transitoires) pour lesquels il est raisonnable de penser (et les analyses SIMS le confirment [47]) que le lithium ou le bore ont suffisamment pénétrés dans l'oxyde. Par contre, le rôle de la petite taille des cristallites, souligné par Barberis [6], est probablement déterminant dans l'abaissement en température de cette frontière de transition. En effet, les analyses MET de ces couches d'oxyde permettent de confirmer que les tailles de cristallites sont plus petites pour l'alliage Zircaloy-4. Ce résultat permettrait d'expliquer pourquoi, à une température d'oxydation fixée, il se forme généralement plus de phase quadratique sur des alliages Zircaloy-4 que sur des alliages ZrNb.

D'autre part, la phase quadratique formée à haute température n'est pas déstabilisée par une diminution de température à pression constante mais se déstabilise lors d'une relaxation de la pression. Cette observation confirme que le refroidissement des échantillons imposé par les analyses *ex situ* des échantillons oxydés à 630K ne modifie pas la répartition de phase dans

la couche [120]. Par contre, la relaxation de contrainte induite lors d'une dissolution du métal provoque la déstabilisation de la phase quadratique.

4.5 Conclusion du chapitre.

Ces études ont permis d'étalonner précisément les déplacements des raies Raman des zircons quadratiques et monocliniques sous des effets de température. Ces étalonnages nous permettront, dans la suite de ce travail, de mesurer des états de contraintes à haute température, par exemple lors d'une oxydation *in situ*, en s'affranchissant des déplacements liés à des effets thermiques.

L'étude à basse température de la phase quadratique a montré que les modes basse fréquence présentent des contributions anharmoniques importantes, ce qui confirme les résultats obtenus sous pression et l'attribution des modes proposée au chapitre précédent. L'étude à basse température de la phase monoclinique a permis d'identifier quatre nouvelles raies à 324, 384, 392 et 482 cm^{-1} attribuées à des modes B_g .

Sur les zircons quadratiques nanométriques, nous avons montré que la frontière de transition monoclinique-quadratique est très dépendante de la taille de cristallites. Elle diminue en température jusqu'à des températures inférieures à la température ambiante, lorsque la taille des cristallites diminue jusqu'à des tailles de l'ordre de 7nm. Ces résultats sont confirmés par l'exploration du diagramme Pression-Température de zircons issues des couches d'oxydation des alliages de zirconium pour lesquelles la taille des cristallites est de l'ordre de 20nm. La frontière de transition quadratique-monoclinique est positionnée à 700K, ce qui est légèrement supérieur à la température d'oxydation des alliages de zirconium en autoclave. Cependant, l'effet couplé de taille des cristallites et des contraintes créées lors de la croissance de la couche d'oxyde permet de comprendre la formation de la phase quadratique lors de l'oxydation de ces alliages. D'autre part, en ce qui concerne la stabilité de la phase quadratique, nous avons montré que la relaxation des contraintes provoquait la déstabilisation de la phase quadratique. Par contre, une diminution de température ne déstabilise pas la phase quadratique lorsque l'état de contrainte est maintenu. Ces observations confirment que le refroidissement imposé par les analyses *ex situ* des échantillons oxydés à 630K ne modifie pas la répartition de phase dans la couche.

Chapitre 5

Zircons formées sur les alliages de zirconium oxydés en eau à 360°C.

Ce chapitre traite de la possibilité de quantifier par spectrométrie Raman les distributions de phases, de contraintes et/ou de désordre dans l'épaisseur des films de zircone formés lors de l'oxydation des alliages de zirconium. Les résultats sont obtenus sur des couches d'oxyde formées sur les alliages ZrNb et Zircaloy-4 pour les différentes chimies d'oxydation dont les principales caractéristiques sont présentées dans la partie expérimentale (cf. chapitre 2).

Les premiers résultats sont issus de l'analyse de coupes biaisées par spectrométrie Raman. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par imagerie confocale au niveau de l'interface métal/oxyde sur une coupe biaisée d'une part, et d'autre part sur une couche brute, de manière à évaluer que le caractère perturbatif du polissage pratiqué pour obtenir une coupe biaisée. Dans un deuxième temps, nous examinerons la possibilité d'extraire une information en terme de contrainte ou de phase dans l'épaisseur des couches à partir de l'analyse du profil d'une ou de plusieurs raies Raman. Après une description du modèle mathématique permettant de reconstruire le signal Raman mesuré en surface d'un film présentant une distribution de propriétés (telle qu'un gradient chimique et/ou de contrainte), les spectres Raman mesurés sur les coupes biaisées sont ajustés.

5.1 Résultats expérimentaux.

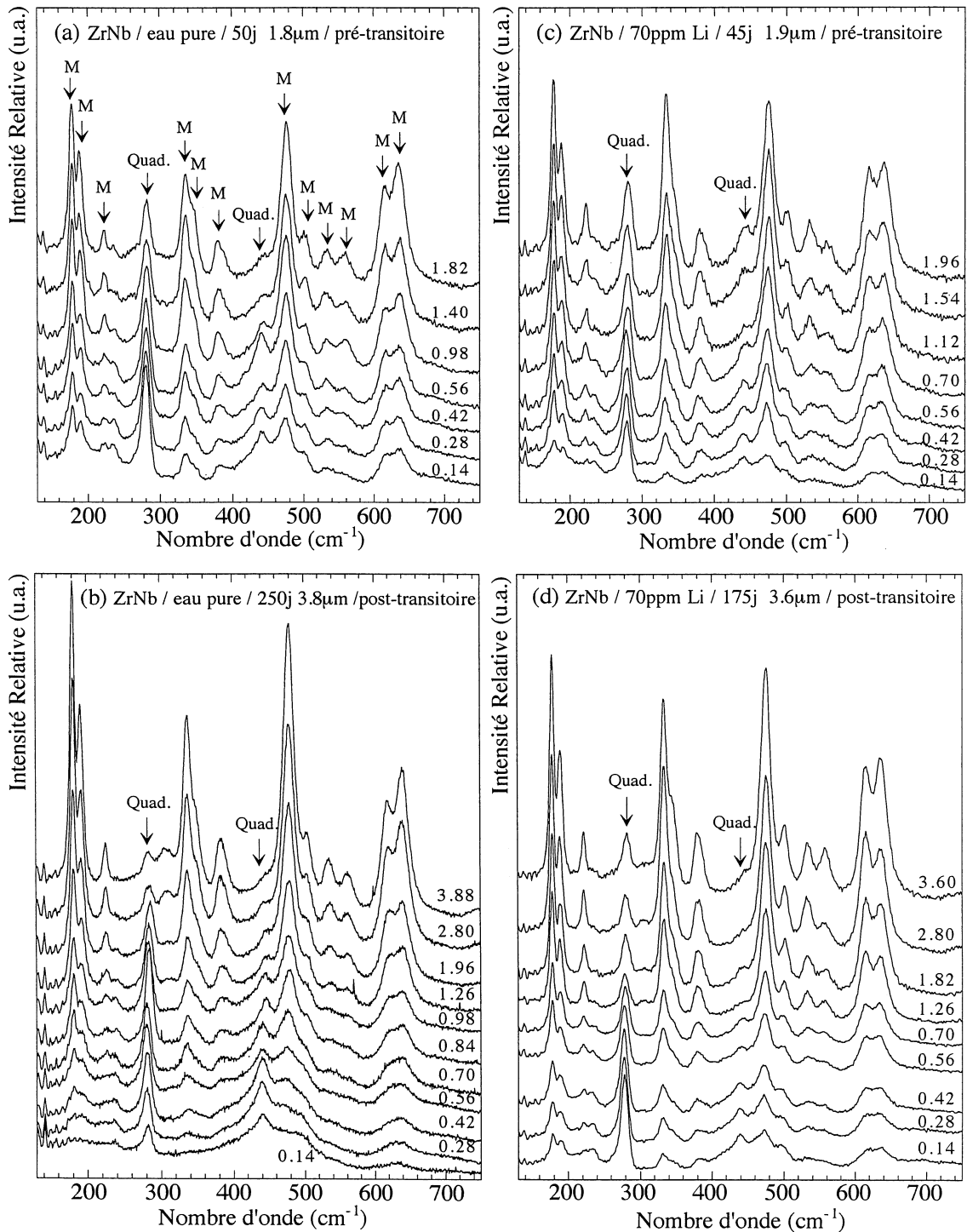


FIG. 5.1 – Spectres Raman mesurés sur coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface externe de couches de zircone formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 50, (b) 250 jours en eau pure, (c) 45 et (d) 175 jours en eau lithiée (70ppm). Les épaisseurs apparentes sont reportées en μm pour chaque spectre. Les raies de la zircone monoclinique (M) sont repérées sur la figure (a). Celles de la zircone quadratique (Quad) sont repérées sur toutes les figures. La zircone quadratique domine à l'interface métal/oxyde.

5.1.1 Spectres Raman mesurés sur coupe biaisée.

Les couches de zircone formées sur les alliages de zirconium sont examinées sur coupe biaisée suivant une excursion longitudinale allant de l'interface métallique à la surface externe de l'oxyde, par pas de $2\mu\text{m}$ (soit 140nm en épaisseur réelle). Les spectres Raman sont mesurés en prenant soin d'utiliser des puissances laser faibles (inférieures à 5mW sur l'échantillon) afin de limiter les effets thermiques liés à l'interaction entre le faisceau laser et l'échantillon. Dans la zone proche de l'interface métal/oxyde et jusqu'à une épaisseur réelle de l'ordre de 1 à $2\mu\text{m}$, des trajectoires latérales sont réalisées afin de s'affranchir des incertitudes liées aux rugosités de surface.

Alliage ZrNb.

Les spectres Raman expérimentaux mesurés sur des coupes biaisées de couches de zircone formées sur l'alliage ZrNb pour différents temps d'oxydation, sont présentés à la figure 5.1 pour une chimie en eau pure et avec 70ppm de lithium.

Quels que soient le temps ou la chimie d'oxydation, les spectres Raman proche de l'interface métal/oxyde montrent une contribution très forte des deux raies caractéristiques de la zircone quadratique (à 280 et 440cm^{-1}). Les raies caractéristiques de la zircone monoclinique (à 179 , 189 , 320 , 476 et 620cm^{-1} pour les raies les plus intenses) sont aussi observées. Cette contribution importante de la zircone quadratique est aussi observée proche de l'interface métal/oxyde sur les échantillons oxydés dans la chimie à 10ppm de lithium.

Les spectres Raman mesurés pour des épaisseurs de matière croissantes montrent une augmentation progressive de l'intensité des raies caractéristiques de la zircone monoclinique. Cette évolution ne s'accompagne pas toujours d'une diminution de l'intensité des raies de la phase quadratique (cf. fig. 5.1(b)). Les échantillons épais (pour une épaisseur supérieure à $3\mu\text{m}$) se caractérisent par une contribution des raies de la zircone quadratique faible dans la partie externe de la couche. Le spectre mesuré en surface correspond au spectre d'une zircone essentiellement monoclinique.

Alliage Zircaloy-4.

Les spectres Raman expérimentaux mesurés sur des coupes biaisées de couches de zircone formées sur l'alliage Zircaloy-4 pour différents temps d'oxydation, sont présentés à la figure 5.2 pour une chimie en eau pure et avec 70ppm de lithium.

Comme pour les échantillons ZrNb, l'analyse des couches de zircone formées sur les alliages Zircaloy-4 dans des régimes d'oxydation pré- ou post-transitoires met en évidence la présence à l'interface métal/oxyde d'un mélange de phases quadratique et monoclinique. Dans la zone interfaciale, les spectres sont très bruités et présentent une intensité générale faible (fig. 5.2(a)). Une contribution très large de diffusion Rayleigh¹ est observée. Elle se caractérise par un fond continu représenté par un fond en exponentielle décroissante qui s'étend jusqu'à 300cm^{-1} . Cette diffusion Rayleigh devient très intense lorsque le matériau présente un taux de défauts (ou de désordre) important. En surface, les spectres Raman caractérisent une zircone essentiellement monoclinique.

Les spectres Raman mesurés sur l'échantillon post-transitoire oxydé 105 jours en eau pure permet d'identifier une première zone comprise entre 0.8 et $1\mu\text{m}$ pour laquelle l'intensité de la raie quadratique diminue, et une seconde zone comprise entre 1.2 et $2.1\mu\text{m}$ pour laquelle l'intensité de la raie quadratique augmente de nouveau (cf. fig. 5.2(b)). Ces évolutions reproductibles montrent que la phase quadratique est distribuée de manière inhomogène dans l'épaisseur de la couche.

1. Le terme est impropre, bien que souvent utilisé dans la littérature pour désigner la lumière parasite mesurée loin de la longueur d'onde excitatrice. Cette lumière parasite est due à une diffusion Rayleigh (élastique) très intense et pas complètement éliminée par le prémonochromateur.

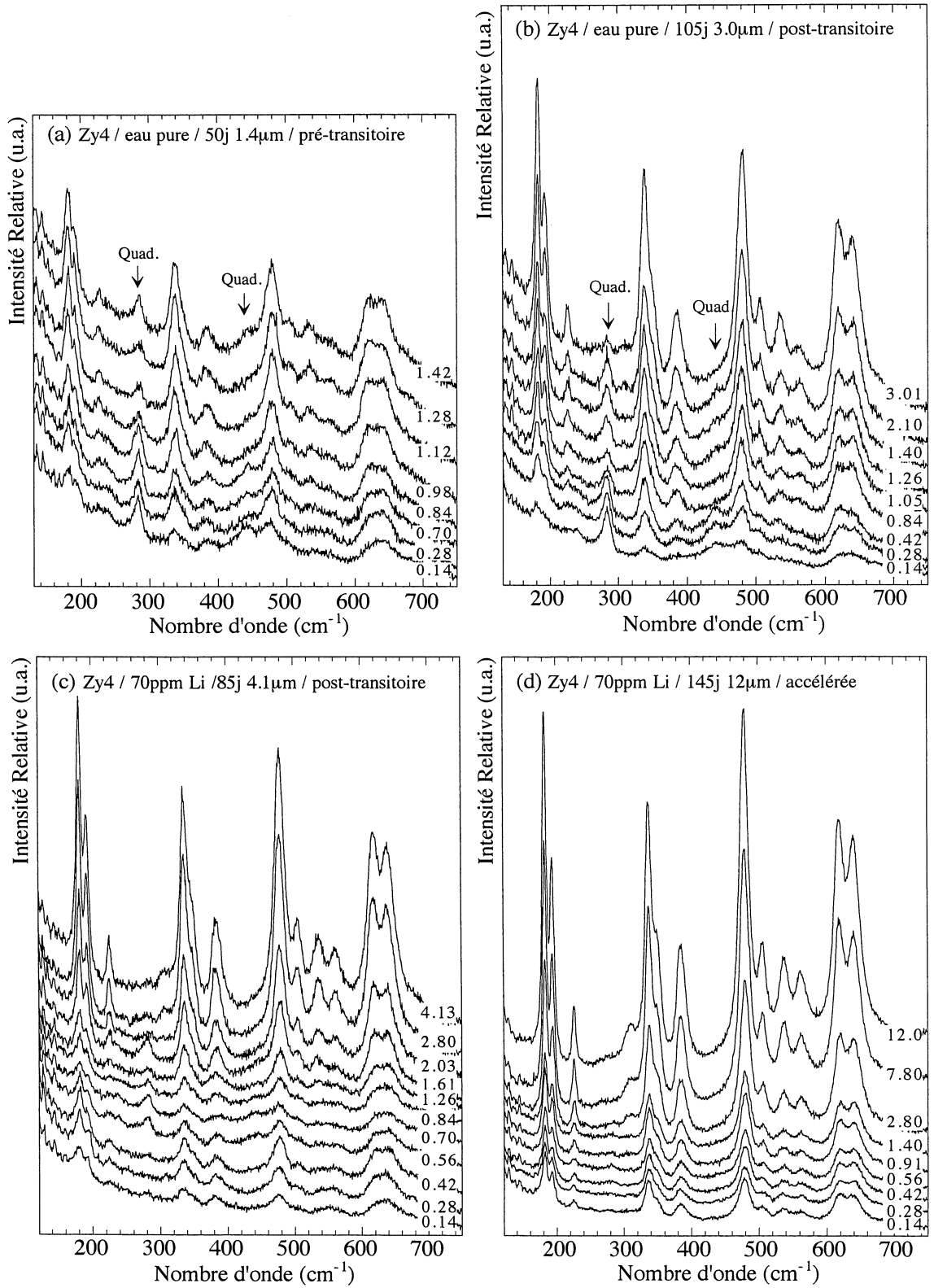


FIG. 5.2 – Spectres Raman mesurés sur coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface externe de couches de zircone formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 50, (b) 105 jours en eau pure, (c) 85 et (d) 145 jours en eau lithiée (70ppm). Les épaisseurs apparentes sont reportées en μm pour chaque spectre. Les raies de la zircone quadratique (Quad) sont repérées par des flèches.

Les spectres Raman mesurés sur les échantillons oxydés en eau lithiée (70ppm), pour lesquels le régime d'oxydation est progressivement accéléré, permettent de mettre en évidence une prédominance de la phase monoclinique près de l'interface métal/oxyde (fig. 5.2(c)) puis dans toute l'épaisseur de la couche (fig. 5.2(d)). La contribution de la diffusion Rayleigh s'atténue progressivement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

5.1.2 Spectre Raman de l'interface métal/oxyde.

L'examen attentif du spectre Raman mesuré à l'interface métal/oxyde sur une couche formée sur un alliage ZrNb (fig. 5.3) permet d'identifier deux nouvelles raies en plus des principales raies de la zirconite monoclinique et quadratique. La première est située à 233cm^{-1} , et présente une intensité faible. La seconde correspond plutôt à un massif large situé entre 680 et 750cm^{-1} . Ces raies sont systématiquement observées à l'interface et jusqu'à une épaisseur de couche de l'ordre de $2\mu\text{m}$ quelque soit l'alliage de départ (ZrNb ou Zircaloy-4). Au delà, elles disparaissent progressivement dans le bruit de fond principalement parce que le signal de la phase monoclinique devient très intense. Ces raies pourraient être attribuées à la présence d'oxyde de fer dont les principales raies Raman sont situées à 227cm^{-1} pour l'hématite et 680cm^{-1} pour la magnétite².

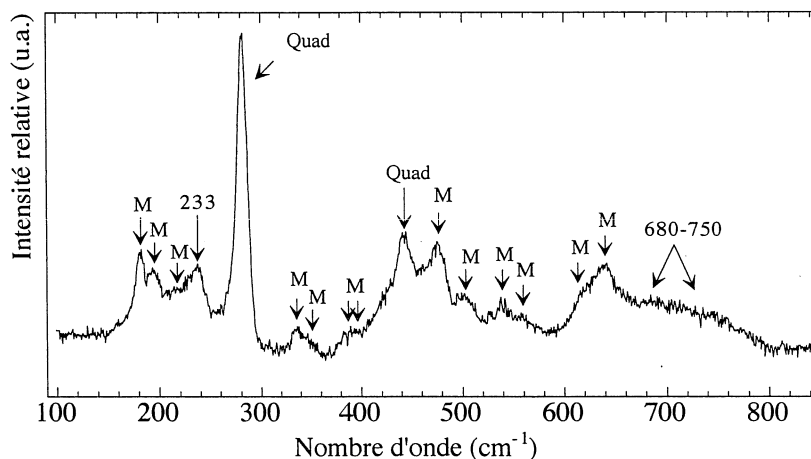


FIG. 5.3 – Spectre Raman caractéristique de l'interface métal/oxyde d'une coupe biaisée (alliage ZrNb). Outre les raies de la zirconite monoclinique (M) et quadratique (Quad), deux nouveaux massifs à 233 et $680-750\text{cm}^{-1}$ sont observés.

Sur les six modes de la zirconite quadratique actifs en Raman, les spectres Raman mesurés à l'interface permettent d'identifier principalement les deux modes à 280 et 440cm^{-1} . Les modes à 162 et 320cm^{-1} sont identifiés en haute dispersion, c'est-à-dire en augmentant la résolution et en réduisant la plage spectrale analysée. Les raies haute fréquence de la zirconite quadratique sont comprises dans le massif large identifié vers 700cm^{-1} .

D'autre part, les déformations asymétriques importantes de la raie quadratique à 280cm^{-1} ainsi que de la raie monoclinique à 189cm^{-1} sont clairement identifiées dans la figure ???. Ces déformations asymétriques seront discutées en terme de gradient de contrainte.

2. L'existence d'un phénomène de Raman de résonance sur ces oxydes de fer qui sont fortement colorés permet d'accréditer la possibilité d'observer ces raies Raman bien que les teneurs en fer soient généralement inférieures à 10ppm sur les alliages ZrNb.

5.1.3 Imagerie Raman.

L'analyse par imagerie Raman de l'interface est réalisée sur la coupe biaisée de l'échantillon ZrNb oxydé pendant 175 jours en eau lithiée (70ppm). L'image optique de la zone analysée est présentée dans la figure 5.4(a). Le rectangle noir correspond à la zone choisie pour l'analyse Raman. Ses dimensions sont $8 \times 15 \mu\text{m}$, ce qui correspond à des épaisseurs comprises entre 0 et $0.5 \mu\text{m}$. Le métal, plus réfléchissant que l'oxyde, correspond à la zone claire au bas de la figure 5.4. L'irrégularité de l'interface métal/oxyde correspond à la rugosité à l'échelle du micron.

Sur le spectre Raman mesuré à l'interface métal/oxyde (fig. 5.4(b)), les raies caractéristiques de la phase monoclinique sont larges et peu intenses, si bien qu'elles sont difficilement observées. Au contraire, les deux raies attribuées à la phase quadratique sont fines et intenses. La raie à 280cm^{-1} présente une asymétrie très marquée vers les bas nombres d'onde. Le massif large observé vers 500cm^{-1} est attribué à de la silice provenant des optiques du spectromètre. Ce fond parasite devient important lorsque le signal Raman mesuré est faible³. Dans le cas présent, l'épaisseur de matière analysée est évaluée à quelques dizaines de nanomètres. Un spectre correspondant à cette contribution parasite est présenté à la figure 5.4(b). Il correspond au signal obtenu sur le métal réfléchissant auquel aucune signature Raman ne peut être attribuée. Une dernière contribution large vers 700cm^{-1} est observée à l'interface métal/oxyde. Cette contribution disparaît progressivement lorsque la distance à l'interface augmente. Conjointement, les raies caractéristiques de la phase monoclinique apparaissent (fig. 5.4(c-e)).

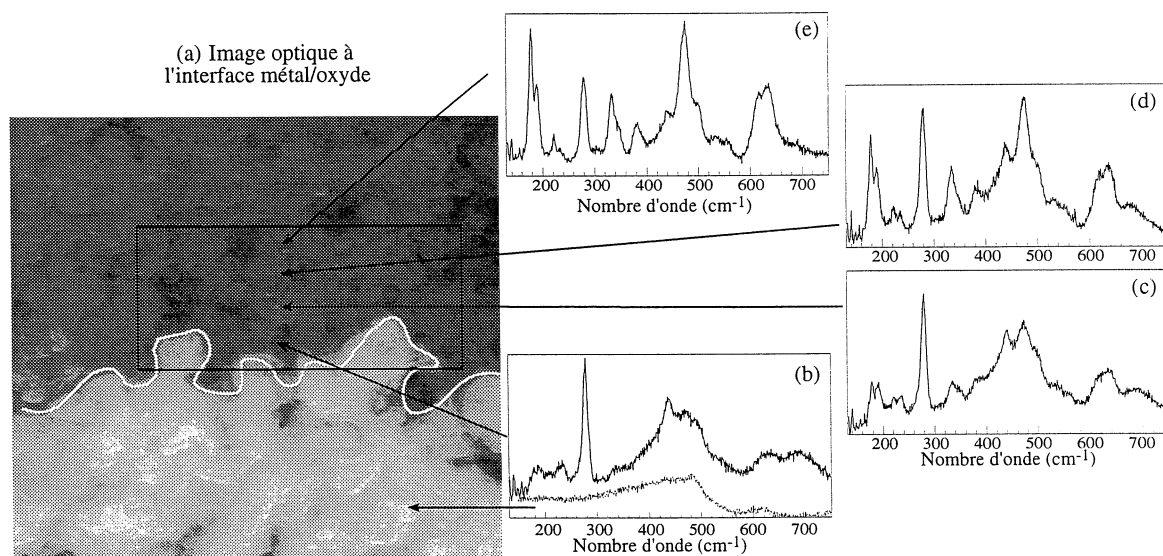


FIG. 5.4 – (a) Image optique de l'interface métal/oxyde d'une coupe biaisée d'une couche de zirconium formée sur l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm). Le substrat métallique est blanc. La zone analysée est repérée par le rectangle noir (dimensions $8 \times 15 \mu\text{m}$). (b-e) Spectres Raman mesurés sur la couche de zirconium en plusieurs points de la couche repérés par une flèche sur l'image optique. Le spectre mesuré sur le métal est également représenté sur la figure (b).

Une représentation qualitative de la répartition des phases quadratique et monoclinique a été obtenue par intégration du signal Raman sur le doublet monoclinique à $179\text{-}189 \text{cm}^{-1}$ et sur la raie quadratique à 280cm^{-1} (figure 5.5). L'image spectrale quadratique (fig. 5.5(c)) montre qu'une quantité importante de phase quadratique est observée entre les deux protubérances de métal situées de part et d'autre de l'image optique. En moyenne, l'intensité de la phase quadratique

3. Cette contribution passe généralement inaperçue dans la mesure d'un spectre Raman sur un temps court (inférieur à 30 minutes)

reste constante dans la zone proche de l'interface. Des zones localisées, pour lesquelles le signal de la phase quadratique est intense, peuvent cependant être identifiées.

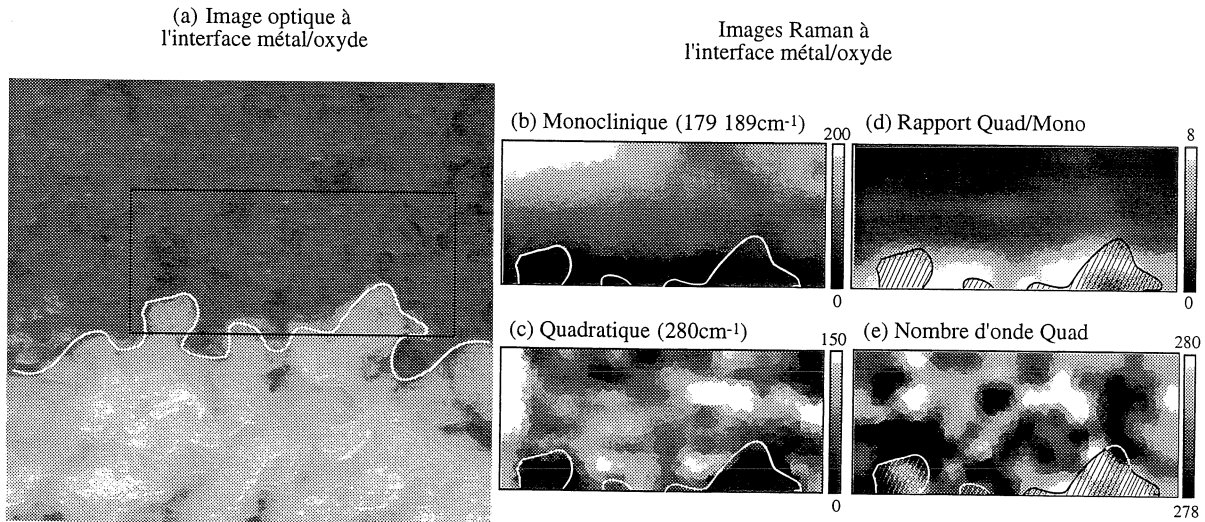


FIG. 5.5 – (a) Image optique de l'interface métal/oxyde d'une coupe biaisée d'une couche de zircone formée sur l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm). Images spectrales construites à partir (b) de l'intégration du signal Raman sur le doublet monoclinique à 179-189 cm^{-1} , (c) de l'intégration du signal sur la raie quadratique à 280 cm^{-1} , (d) du rapport des intensités quadratique sur monoclinique, (e) de la position de la raie quadratique.

L'image spectrale monoclinique montre que la phase monoclinique n'est pas observée à l'interface métal/oxyde. La rugosité de l'interface est fortement atténuée. Le signal de la phase monoclinique augmente progressivement lorsque l'épaisseur de matière croît, ce qui montre que la phase monoclinique se forme après la phase quadratique.

L'image spectrale construite à partir du rapport des intensités quadratique sur monoclinique permet de visualiser qualitativement l'évolution des proportions relatives de ces deux phases (fig. 5.5(d)). Ce rapport confirme la présence d'une fine couche majoritairement quadratique répartie uniformément à l'interface métal/oxyde que ce soit sur les retards ou les avancées du front d'oxydation. L'épaisseur de cette couche est estimée à 0.2-0.3 μm pour cet alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée.

Le déplacement de la raie quadratique à 280 cm^{-1} donne une information qualitative sur l'état local de contrainte. Les déplacements sont globalement faibles (entre 278 et 280 cm^{-1}), mais la raie quadratique est systématiquement déplacée vers les bas nombres d'onde dans une zone proche de l'interface. Il existe une bande de largeur constante qui suit globalement l'ondulation de l'interface métal/oxyde. Etant donné que le coefficient de Grüneisen associé à cette raie est négatif (cf. chap. 3), ce déplacement traduit un état de compression. Cette bande correspond donc à des contraintes de compression importantes. Cependant, il est difficile de mesurer une variation significative de cet état de contrainte en fonction de l'ondulation de l'interface. Par contre, l'augmentation du nombre d'onde observé en s'éloignant de l'interface métal/oxyde montre que cet état de compression diminue lorsque l'épaisseur d'oxyde croît.

5.1.4 Spectrométrie confocale.

La spectrométrie confocale permet de recueillir préférentiellement le spectre Raman d'une zone localisée dans la couche sur laquelle le faisceau laser est focalisé. Cette technique présente l'avantage de permettre une analyse dans l'épaisseur de la couche sans que sa cohésion mécanique ne puisse être affectée par le polissage de l'échantillon.

Le faisceau laser est focalisé sur la surface brute de l'échantillon puis le diamètre du trou confocal est progressivement diminué entre 800 et 150 μm , ce qui correspond à une diminution de l'épaisseur de la couche dont le spectre Raman est issu (diminution de la profondeur de champ). Les spectres mesurés pour des diamètres de trou confocal variables, sur la surface d'une couche formée sur un alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée sont présentés à la figure 5.6(a). Ils montrent une diminution de l'intensité de la raie quadratique lorsque l'épaisseur de la couche analysée en surface diminue, et donc lorsque la contribution des couches internes diminue.

Le point de focalisation peut, d'autre part, être déplacé à l'intérieur de la couche. Les résultats obtenus pour un trou confocal fixé à 150 μm sont représentés dans la figure 5.6(b). Ils montrent que l'importance relative de la raie quadratique augmente lorsque l'on s'approche de l'interface métal/oxyde. Ce résultat confirme que la phase quadratique est localisée préférentiellement près de l'interface. Le spectre mesuré à l'interface présente cependant une intensité générale faible, probablement à cause de la contribution des phénomènes d'absorption à travers les premiers microns de la couche. Le spectre mesuré à -1 μm correspond à une focalisation dans le métal. Il présente une intensité très faible (x40) et ne peut pas être considéré comme significatif puisque la réflexion du laser sur le métal déplace le point de focalisation à l'intérieur de la couche.

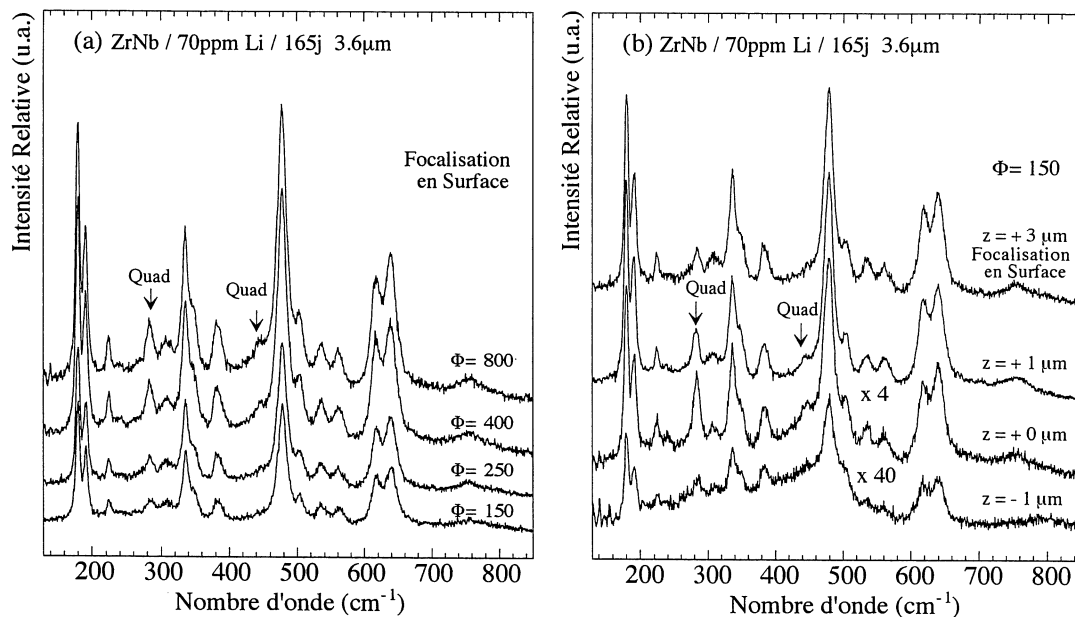


FIG. 5.6 – Spectres Raman mesurés sur une couche formée sur l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm) (a) sur la surface brute pour des diamètres de trou confocal variant entre 800 et 150 μm , (b) dans l'épaisseur de la couche en déplaçant le point de focalisation laser et en fixant le trou confocal à 150 μm . La profondeur de champ associée à un trou confocal de 150 μm est de l'ordre du micromètre pour un objectif 50f. Ces résultats confirment que la phase quadratique est localisée près de l'interface.

La couche formée sur l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm) est analysée par imagerie Raman confocale en fixant le diamètre du trou confocal à 150 μm . Les images spectrales construites à partir de la mesure de l'intensité de la raie quadratique à 280 cm^{-1} , soit sur le premier micron de surface, soit en focalisant le faisceau laser à l'interface métal/oxyde à travers les premiers microns de la couche, sont présentées aux figures 5.7(a) et 5.7(b). Les spectres moyennés sur l'ensemble des spectres constituant les deux images Raman sont présentés dans les figures 5.7(c-d).

Les résultats obtenus par imagerie confocale sont identiques aux résultats ponctuels obtenus précédemment. Ils confirment la localisation préférentielle de la phase quadratique près de l'in-

terface métal/oxyde. Les zones de forte intensité observées sur l'image spectrale de l'interface métal/oxyde mettent en évidence une répartition hétérogène de la phase quadratique à l'échelle de quelques micromètres. Ces zones se corrént exactement avec les zones de faible intensité sur l'image spectrale mesurée sur le premier micron de la couche. Ce résultat doit révéler la présence d'une ondulation de l'interface métal/oxyde. Par contre, il est difficile de dire si la localisation préférentielle de la phase quadratique correspond à une bosse ou à un creux de l'interface.

L'analyse en nombre d'onde des spectres moyens mesurés en surface et à l'interface ne permet pas de mettre en évidence des déplacements significatifs associés à une variation de l'état de contrainte dans l'épaisseur de la couche. Par contre, l'examen local du nombre d'onde de la raie quadratique près de l'interface met en évidence des déplacements vers les bas nombres d'onde qui se corrént exactement avec les zones de forte intensité observées sur le signal quadratique.

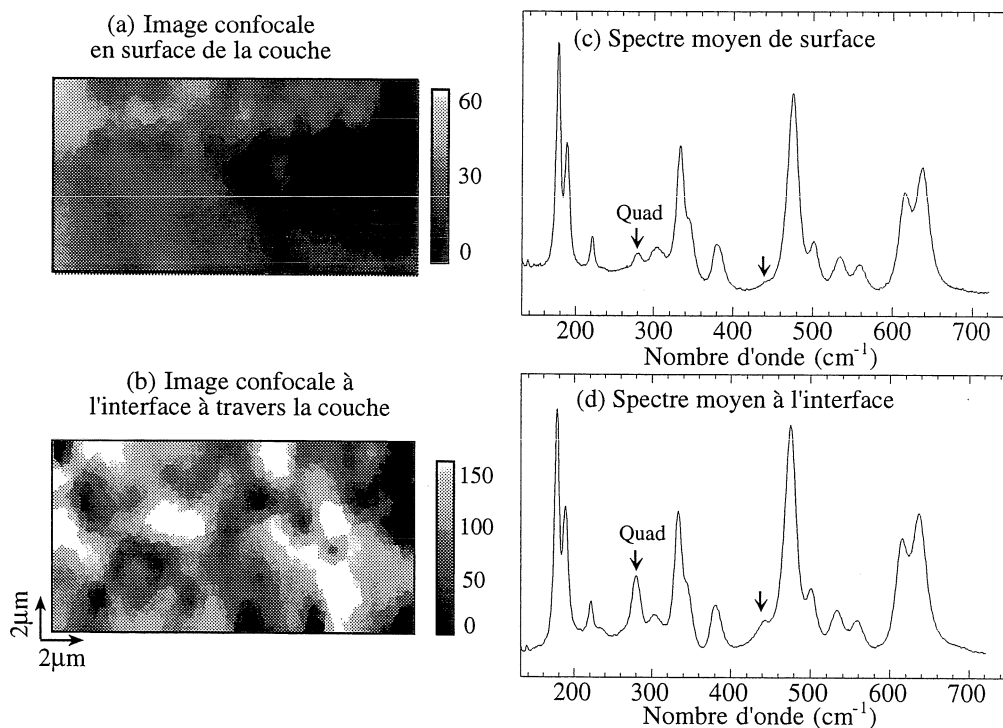


FIG. 5.7 – Images Raman confocales construites à partir de l'intensité de la raie quadratique (à 280cm^{-1}) mesurée (a) sur le premier micron de surface d'une couche formée sur l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm), et (b) sur le micron de couche localisé à l'interface métal/oxyde. (c-d) Spectres Raman moyennés sur l'ensemble des spectres Raman constitutifs des images (a) et (b).

Ces résultats montrent qu'il est possible de caractériser l'interface métal/oxyde sans avoir recours à une préparation de l'échantillon sous forme de coupe biaisée. Cependant, l'absorption du matériau limite fortement l'intensité du signal Raman diffusé, notamment à proximité de l'interface où la densité de défauts est importante. L'analyse de l'interface à travers des épaisseurs de couches importantes (supérieures à $4\mu\text{m}$) ne pourra donc pas être raisonnablement entreprise. D'autre part, la mesure du volume de matière analysé et/ou de sa position dans l'épaisseur de la couche sont peu précises. Elles dépendent de l'indice optique du matériau et nécessitent des calculs d'optique géométrique complexes. La précision de l'analyse dans l'épaisseur de la couche reste donc faible.

Par contre, l'analyse sur coupe biaisée permet d'obtenir une grande précision lors de l'analyse de l'épaisseur de la couche. Cependant cette préparation mécanique pourrait modifier les répartitions de phase et de contrainte contenues dans cette épaisseur.

Pour ce qui concerne la répartition de la phase quadratique, nous avons montré que la prédominance de la phase quadratique à l'interface métal/oxyde est observée lors de l'analyse sur coupe biaise mais aussi lors de l'analyse confocale. Il est donc raisonnable de penser que la préparation de l'échantillon sous forme de coupe biaise ne modifie pas de manière significative la distribution de phase quadratique dans l'épaisseur de la couche.

Pour ce qui concerne la conservation de l'état de contrainte lors de la fabrication des coupes biaises, nous avons montré préalablement à ce travail de thèse [19] que la dissolution partielle du métal sous la coupe biaise supprimait les contraintes et faisait disparaître la phase quadratique. Cette déstabilisation est observée précisément sur les zones "autoportées", c'est-à-dire libérées de l'influence du métal, alors qu'elle n'est pas observée sur les zones adhérentes.

Tous ces résultats montrent que la réalisation de coupes biaises ne perturbe pas de manière significative les répartitions de phase et de contrainte dans l'épaisseur de la couche. L'analyse sur coupe biaise fournit donc un bon compromis entre une analyse précise dans l'épaisseur et une conservation des informations utiles à la compréhension des mécanismes d'oxydation. Nous sommes cependant confrontés au problème suivant: Les mesures de contrainte dans l'épaisseur des couches de zirconie réalisées à froid sont-elles représentatives du comportement à chaud?

5.1.5 Oxydation *in situ* d'un alliage ZrNb en vapeur d'eau.

Nous présentons les résultats obtenus lors de la caractérisation par spectrométrie Raman *in situ* de l'oxydation d'un alliage ZrNb en vapeur d'eau à 360°C. Une coupe biaise préparée sur une gaine d'un alliage ZrNb est placée dans une cellule chauffante permettant de maintenir une température fixe (cf. chap 2). De l'air reconstitué (O₂, N₂) préalablement hydraté dans une eau à 50°C est introduit dans la cellule chauffante au temps t_0 . Les spectres Raman sont mesurés sur la surface métallique avec une puissance laser fixée à 5mW sur l'échantillon et un temps d'intégration de 1 heure. Des spectres Raman sont enregistrés pendant une période de 22 heures. Après cette période, la circulation de vapeur d'eau est arrêtée et la température de l'échantillon est progressivement abaissée jusqu'à la température ambiante. Des spectres Raman sont mesurés sur la surface oxydée à différentes températures pendant la phase de refroidissement.

Caractérisation Raman de la couche en formation.

Les spectres Raman mesurés *in situ* sur la couche d'oxyde en formation sont présentés figure 5.8(a). Après 1 heure d'oxydation, seule la phase monoclinique est observée. Le zoom représenté à la figure 5.8(b) permet cependant d'identifier une raie quadratique large et peu intense centrée vers 269cm⁻¹. Après 2 heures d'oxydation, les raies caractéristiques de la phase quadratique apparaissent nettement à 273 et 430cm⁻¹. Aux temps longs, les spectres n'évoluent plus significativement. Ils sont caractéristiques d'un mélange de phases monoclinique et quadratique.

Les intensités intégrées, les demi-largeurs et les nombres d'onde, mesurés sur les raies monoclinique et quadratique, sont représentés en fonction du temps d'oxydation à la figure 5.9. L'intensité des raies de la phase monoclinique augmente continûment avec le temps. Elle se stabilise à partir de 15 heures. L'intensité de la raie de la phase quadratique augmente rapidement jusqu'à 5 heures. Au delà, l'intensité diminue puis se stabilise. Les demi-largeurs des raies monocliniques diminuent puis elles se stabilisent à partir de 4 heures. Une légère oscillation peut être identifiée avec une période de 6heures. La demi-largeur de la raie quadratique diminue pendant 10 heures. Au delà, elle se stabilise à 7cm⁻¹.

Les premières heures d'oxydation permettent d'identifier un déplacement du nombre d'onde des raies monocliniques. Nous mesurons une variation du nombre d'onde égale à +0.8cm⁻¹ sur les raies à 173 et 185cm⁻¹, et égale à -1cm⁻¹ sur la raie à 468cm⁻¹. Ces déplacements sont compatibles avec une augmentation de l'état de contrainte de compression de la couche de l'ordre

de quelques centaines de MPa. Le maximum de compression est obtenu entre 5 et 7 heures. Au delà, le nombre d'onde diminue jusqu'à 20 heures. Une augmentation est de nouveau identifiée après 20 heures d'oxydation. Le nombre d'onde de la raie quadratique montre, au contraire, un déplacement progressif vers les hauts nombres d'onde. Ce déplacement est important jusqu'à 7 heures, puis il devient plus faible jusqu'à 20 heures. Contrairement à ce qui est observé sur les raies monocliniques, ce déplacement traduit une diminution de l'état de contrainte de compression dans la couche.

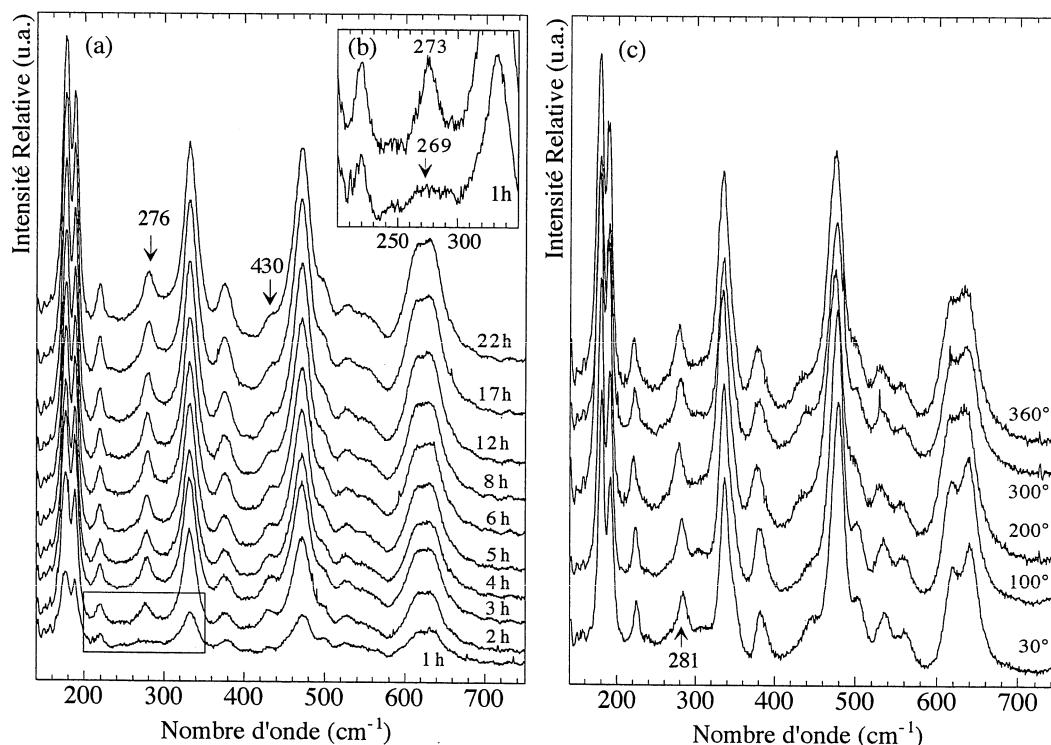


FIG. 5.8 – (a) Spectres Raman mesurés *in situ* en fonction du temps sur un alliage ZrNb oxydé en vapeur d'eau à 360° C. (b) Zone agrandie entre 200 et 350 cm⁻¹ de la raie caractéristique de la phase quadratique. (c) Spectres Raman mesurés en fonction de la température pendant la phase de refroidissement entre 360° C et la température ambiante. Les raies de la zirconne quadratique sont repérées par des flèches.

Ces résultats montrent que la phase monoclinique s'est formée dans les premiers temps de l'oxydation. La phase quadratique est apparue ensuite, avec l'augmentation de la contrainte de compression dans la couche. La diminution de l'intensité de la raie quadratique observée en fonction du temps montre que la phase quadratique se forme préférentiellement à l'interface métal/oxyde. Ce résultat est confirmé par l'analyse confocale de la couche après 22 heures d'oxydation. Une épaisseur d'oxyde égale à 1.5 μm est mesurée au MEB sur une fracture.

Résultats obtenus pendant le refroidissement.

Les spectres Raman mesurés sur la couche d'oxyde ne sont pas modifiés par le refroidissement. Le rapport des intensités des raies reste parfaitement conservé (figure 5.8(c)).

Les évolutions des nombres d'ondes mesurées sur les raies monocliniques et quadratique pour différentes températures choisies pendant le refroidissement sont présentées à la figure 5.10. Les droites en traits pleins correspondent aux déplacements du nombre d'onde mesurés en fonction de la température, soit sur une zirconne monoclinique de référence, soit sur une zirconne monoclinique issue d'une couche d'oxydation décollée du substrat métallique. Ces déplacements constituent

des étalonnages précis des déplacements attribuables à un effet purement thermique (cf. chapitre 4). De même, pour la phase quadratique, les déplacements du nombre d'onde mesurés en fonction de la température sur une zircone quadratique nanométrique sont reportés sur la figure 5.10(d).

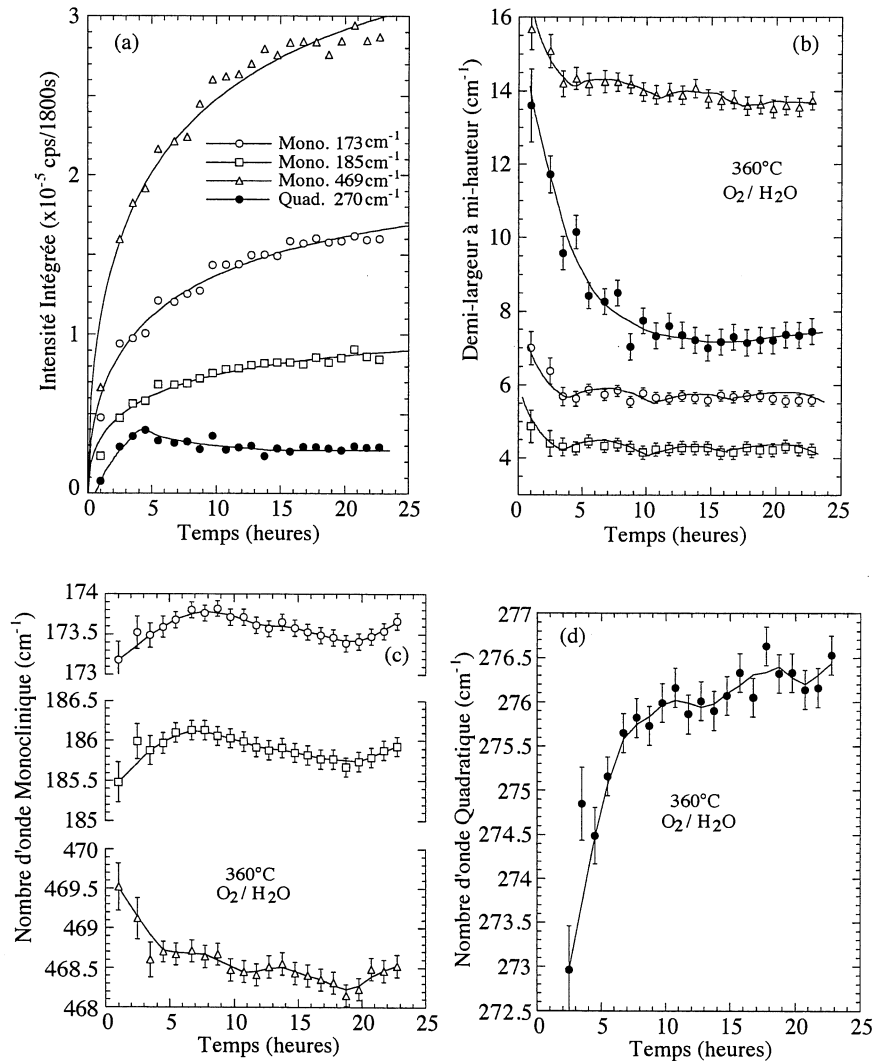


FIG. 5.9 – Evolution en fonction du temps d'oxydation (a) des intensités intégrées, (b) des demi-largeurs, et (c-d) des nombres d'ondes mesurés sur les raies monocliniques à 173, 185 et 469 cm^{-1} et quadratique à 270 cm^{-1} pour un alliage ZrNb oxydé en vapeur d'eau à 360°C.

Les déplacements mesurés sur les raies monocliniques pendant la phase de refroidissement s'accordent globalement avec les étalonnages réalisés sur des oxydes relaxés. Cependant, à partir de 300°C, les nombres d'onde mesurés sur la couche adhérente s'écartent du comportement linéaire représentatif d'un effet purement thermique (trait en pointillés). Ces écarts mettent en évidence une diminution vers 280°C suivi d'une augmentation vers 100°C de la contrainte de compression. A température ambiante, l'augmentation de contrainte est estimée à 250±50MPa.

Contrairement aux observations précédentes, le refroidissement de la couche permet d'observer une diminution importante du nombre d'onde de la raie quadratique jusqu'à une température de 260°C. Cette diminution traduit une augmentation de la contrainte de compression de l'ordre de 900±100MPa. Pour des température plus faibles, les déplacements mesurés sur les raies quadratiques montrent, au contraire, une relaxation lente de cette contrainte de compression. A température ambiante, la contrainte globale a augmenté de 550±100MPa.

Ces résultats montrent que le refroidissement de l'échantillon modifie l'état de contrainte de la couche. La contrainte thermoélastique créée est plus importante pour la phase quadratique que pour la phase monoclinique. L'augmentation de contrainte de compression observée sur la phase quadratique se corrèle avec une relaxation de contrainte de compression sur la phase monoclinique et inversement, comme s'il existait une continuité mécanique entre ces deux oxydes. Les niveaux de contraintes thermoélastiques créées restent en moyenne faibles (de l'ordre de 550MPa). Nous considérerons donc que les contraintes mesurées dans l'épaisseur des échantillons analysés à froid peuvent être surestimées d'environ 500MPa, ce qui, comme nous le montrerons ultérieurement, correspond à 30 à 50% des valeurs de contraintes mesurées).

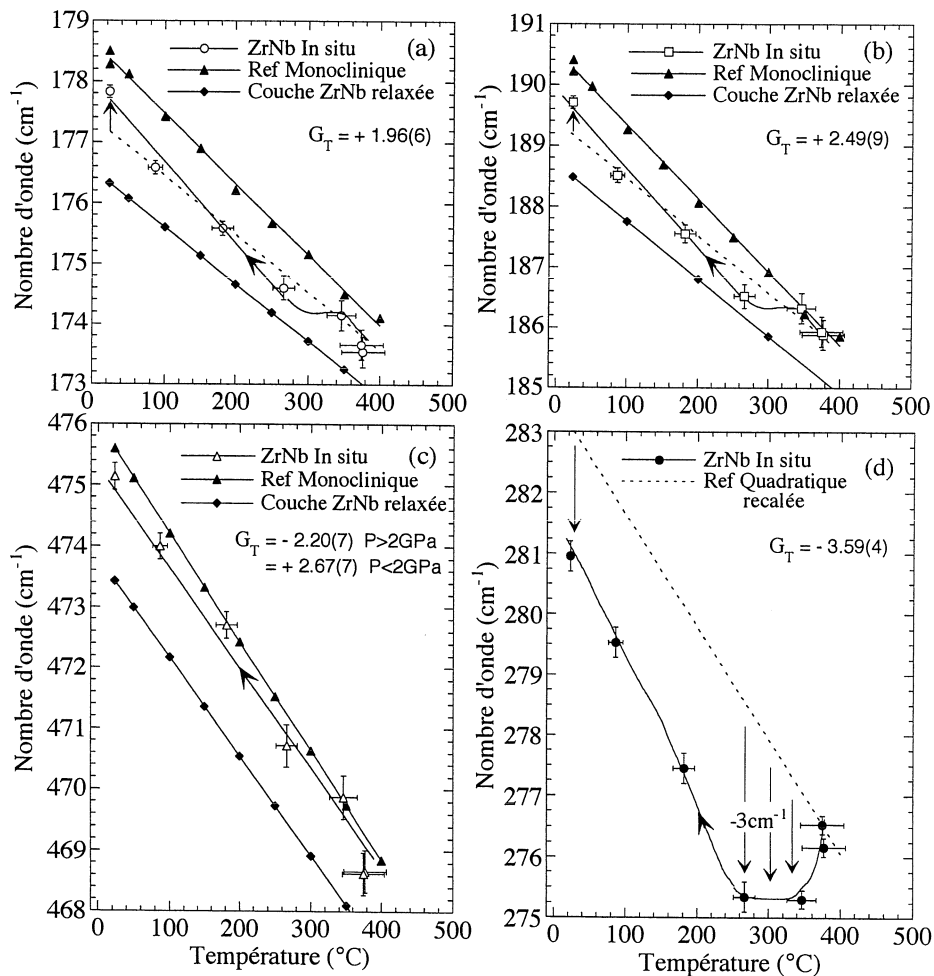


FIG. 5.10 – Evolution des nombres d'onde mesurés sur les raies monocliniques à (a) 179, (b) 190 et (c) 476 cm^{-1} et quadratique à (d) 270 cm^{-1} lors du refroidissement d'une couche d'oxyde formée sur un alliage ZrNb à 360°C. Les déplacements étalonnés en température sur des zircons de référence sont indiqués par des droites en traits pleins. Les droites en traits pointillés sont récalées sur les nombres d'ondes mesurés à haute température et représentent les déplacements attribués à un effet purement thermique. Pour chaque raie, les coefficients de Gruneisen G_T déterminés sous pression isostatique (cf. chap. 3) sont indiqués. Ils permettent d'estimer les contraintes thermoélastiques créées lors du refroidissement.

5.1.6 Décomposition des spectres Raman.

Les spectres Raman expérimentaux mesurés sur les coupes biaisées sont décomposés sur la base d'une somme de fonctions lorentziennes. Le fond continu est évalué sous la forme d'une fonction linéaire à laquelle il est parfois nécessaire (notamment aux faibles épaisseurs d'oxyde)

d'ajouter une composante exponentielle pour représenter la contribution de la raie de diffusion Rayleigh. Deux exemples de décomposition sont présentés à la figure 5.11.

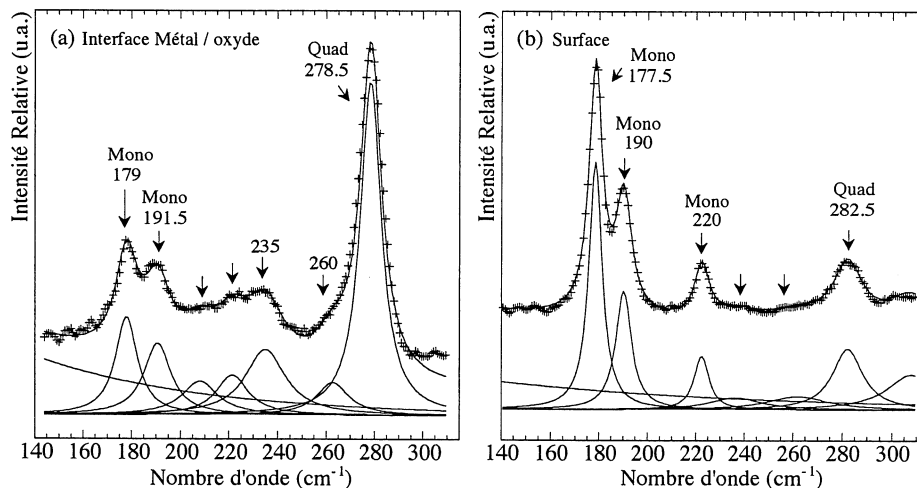


FIG. 5.11 – Décomposition des spectres Raman mesurés (a) à l'interface et (b) en surface d'une coupe biaisée d'un alliage ZrNb. (+) Spectre expérimental. (-) Spectre calculé et composantes individuelles.

Les raies Raman sont traduites en terme d'amplitude, de demi-largeur à mi-hauteur et de nombre d'onde. Ces paramètres permettent d'accéder aux informations structurales suivantes:

- La mesure de l'intensité intégrée (aire) d'une raie Raman permet d'accéder à une information quantitative sur la concentration en espèce diffusante. Pour une raie lorentzienne k , l'intensité I_k est reliée à l'amplitude A_k par l'égalité $I_k = \pi \Gamma_k A_k$ où Γ_k est la demi-largeur. En règle générale, seule la mesure de l'intensité intégrée permet d'accéder à une quantification précise des proportions de phase. Cependant, les différents étalonnages réalisés sur des mélanges de zircons polyphasés sont tous basés sur la mesure des amplitudes [68, 74, 75]. Nous avons donc choisi de représenter les évolutions de l'amplitude des raies monocliniques à 177 et 189 cm^{-1} et quadratique à 280 cm^{-1} .
- Les demi-largeurs sont sensibles à différents paramètres structuraux comme le taux de désordre (défauts, lacunes ou cristallinité) ou la taille des cristallites. Les contributions purement anharmoniques peuvent être négligées à température ordinaire (cf. chap. 4).
- Les déplacements du nombre d'onde permettent d'accéder à une mesure de l'état de contrainte du matériau analysé, à condition que les déplacements liés à des effets thermiques soient parfaitement maîtrisés. En pratique, la température de l'analyse est maintenue fixe et les puissances lasers sont choisies afin de limiter l'échauffement local du matériau (inférieures à 5mW sur l'échantillon cf. chap. 2). Les fluctuations mécaniques du spectromètre sont suivies dans le temps à l'aide d'échantillons étalons (cf. chap. 2). Nous avons choisi de représenter les évolutions du nombre d'onde de la raie quadratique à 280 cm^{-1} ainsi que celles de la raie monoclinique à 189 cm^{-1} qui, comme nous l'avons montré au chapitre 3, présente un coefficient $\Delta\nu/\Gamma^0$ favorable à une mesure de contrainte.

Résultats obtenus sur un alliage Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée.

Les évolutions de l'amplitude, de la demi-largeur et des nombres d'onde des raies Raman de la phase monoclinique et de la phase quadratique mesurées dans l'épaisseur des couches de zircon formées sur l'alliage Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée (70ppm) sont présentées aux figures 5.12, 5.13 et 5.14. Ces évolutions sont rassemblées en annexe A pour l'alliage Zircaloy-4 oxydé en eau pure et les alliages ZrNb oxydés en eau pure et en eau lithiée.

L'analyse de l'échantillon oxydé 24 jours permet d'identifier des évolutions continues des différents paramètres spectroscopiques dans l'épaisseur de la couche. L'augmentation parallèle des amplitudes montre que les proportions relatives des phases monoclinique et quadratique restent constantes (fig. 5.12(a)). Une proportion volumique de phase quadratique égale à $X_Q=0.55$ peut être mesurée à partir des formules d'étalonnage données par Kontoyannis *et al.* [74]. La diminution des demi-largeurs des raies monocliniques montre que le taux de désordre associé à cette phase diminue lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Le taux de désordre associé à la phase quadratique reste relativement constant dans l'épaisseur de la couche (fig. 5.13(a)). Les évolutions des nombres d'onde permettent d'identifier une diminution progressive de la contrainte de compression de 0.9 à 0.1GPa pour la phase monoclinique et de 1.1 à 0.5GPa pour la phase quadratique en s'éloignant de l'interface métal/oxyde (fig. 5.14(a)).

Pour les échantillons oxydés 45 jours et plus, cette relative homogénéité de la couche disparaît. Les évolutions des amplitudes mettent en évidence des zones pour lesquelles la phase quadratique est présente, et d'autres zones pour lesquelles elle est absente. L'échantillon oxydé 45 jours en fournit un bon exemple puisque deux zones riches en phase quadratique peuvent être identifiées entre 0 et $0.5\mu\text{m}$ puis entre 0.8 et $1.8\mu\text{m}$, séparées par une zone intermédiaire riche en phase monoclinique (fig. 5.12(b)). Ces deux zones sont observées entre 0 et $1.2\mu\text{m}$ puis entre 2 et $3\mu\text{m}$ sur l'échantillon oxydé 65 jours (fig. 5.12(c)). Une seule zone riche en phase quadratique est identifiée entre 0.4 et $1.6\mu\text{m}$ sur l'échantillon oxydé 85 jours (fig. 5.12(d)). Elle disparaît progressivement avec le temps et n'est plus identifiée à partir de 145 jours (figs. 5.12(e-h)).

Ces différentes zones sont de nouveau identifiées dans les évolutions des demi-largeurs. Elles correspondent aux zones pour lesquelles la demi-largeur de la raie quadratique est faible, c'est-à-dire pour lesquelles le taux de désordre associé à cette phase est faible. Par exemple, deux zones sont nettement identifiées entre 0 et $1.2\mu\text{m}$ puis entre 2 et $3\mu\text{m}$ sur l'échantillon oxydé 65 jours. Ces deux zones sont séparées par une zone intermédiaire pour laquelle la raie quadratique s'élargit de manière importante (fig. 5.13(c)). Une seule zone est identifiée entre 0.4 et $1.6\mu\text{m}$ sur l'échantillon oxydé 85 jours (fig. 5.13(d)). Elle disparaît progressivement avec le temps d'oxydation et n'est plus identifiée sur l'échantillon oxydé 145 jours (figs. 5.13(e-h)).

Les demi-largeurs des raies monocliniques sont globalement importantes à proximité de l'interface métal/oxyde. Elles augmentent légèrement puis diminuent lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Pour une épaisseur égale à $1.2\mu\text{m}$ sur l'échantillon oxydé 45 jours, les raies monocliniques s'affinent brutalement (fig. 5.13(a)). Les demi-largeurs restent ensuite constantes jusqu'à la surface. Cet affinement matérialise le passage vers une zone que nous appellerons zone externe. L'épaisseur de cette zone externe augmente progressivement entre $1.2\mu\text{m}$ et $11\mu\text{m}$ avec le temps d'oxydation (figs. 5.12(c-h)). Les demi-largeurs des raies monocliniques mesurées, soit à proximité de l'interface, soit dans la zone externe diminuent progressivement avec le temps d'oxydation.

Les évolutions des nombres d'onde des raies monocliniques s'accordent qualitativement avec celles mesurées sur les raies quadratiques. Les contraintes mesurées sur la phase monoclinique sont cependant toujours légèrement plus faibles. Dans la zone interfaciale, les contraintes mesurées à partir des raies monocliniques sont peu précises car les raies sont larges et peu intenses. Sur l'échantillon oxydé 45 jours, la contrainte mesurée à l'interface est faible (0.6GPa). Elle augmente jusqu'à 0.9GPa pour une épaisseur égale à $0.4\mu\text{m}$ puis diminue rapidement jusqu'à une épaisseur égale à $1\mu\text{m}$. Dans la partie externe, la contrainte augmente de nouveau jusqu'à 0.3GPa (fig. 5.14(b)). Cette évolution se retrouve sur l'échantillon oxydé 85 jours (fig. 5.14(d)). Pour ces deux échantillons, la variation de contrainte $\Delta\sigma_i$ mesurée entre l'interface et une épaisseur de couche égale à $0.5\mu\text{m}$ est positive. L'échantillon oxydé 65 jours présente, au contraire, une variation de contrainte $\Delta\sigma_i$ négative. La contrainte diminue de 1.1 à 0.1GPa sur une épaisseur de l'ordre du micron (fig. 5.14(c)). Pour une épaisseur égale à $1\mu\text{m}$, la contrainte mesurée sur la phase quadratique diminue de manière brutale. Elle augmente de nouveau entre 2 et

$3\mu\text{m}$. La zone de forte contrainte localisée à l'interface disparaît ensuite progressivement avec le temps d'oxydation (figs. 5.12(e-h)). Dans la partie externe, une augmentation de contrainte est systématiquement identifiée. En surface les contraintes mesurées sont de l'ordre de 0.5GPa.

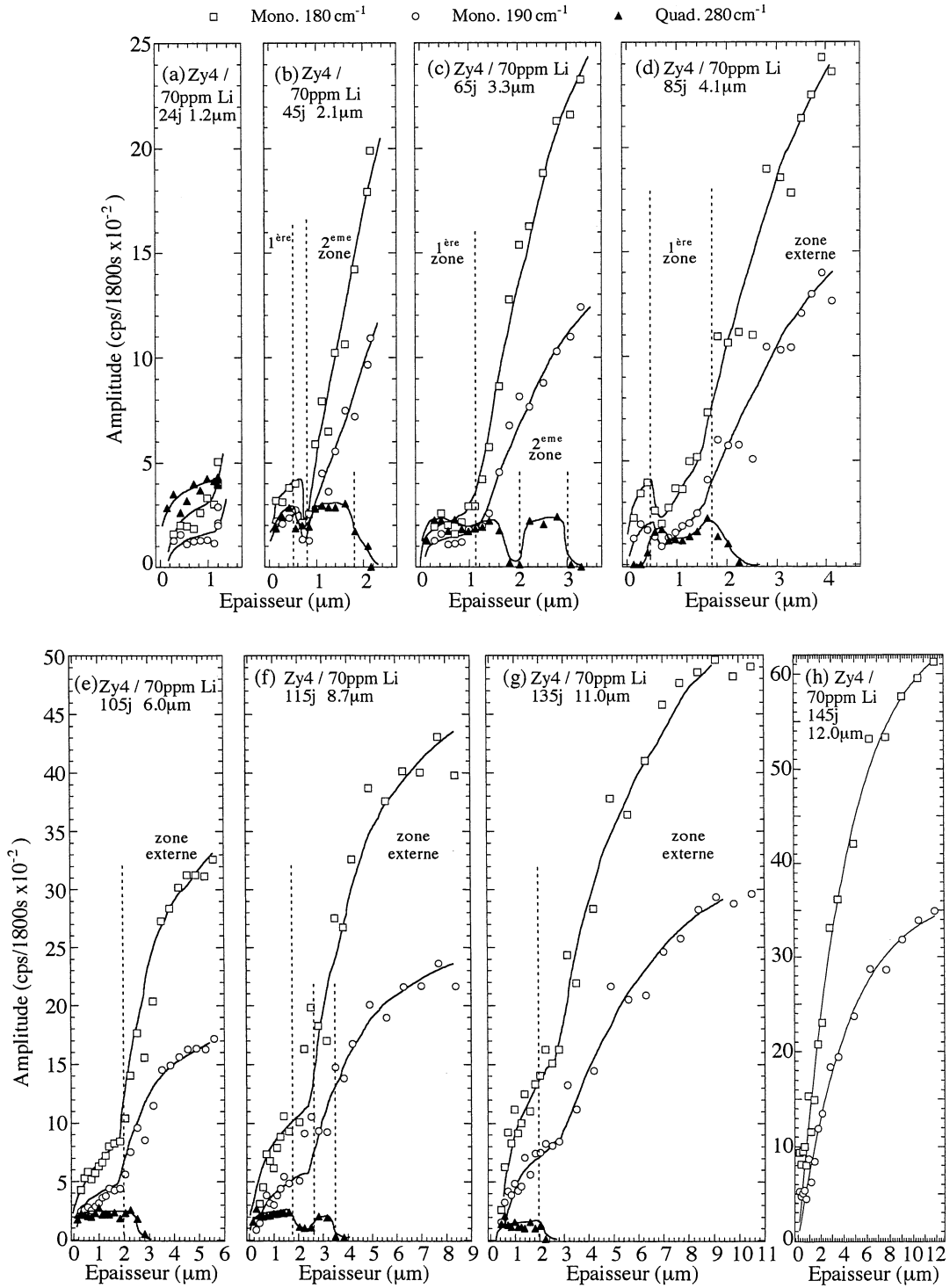


FIG. 5.12 – Amplitudes des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées sur une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 24, (b) 45, (c) 65, (d) 85, (e) 105, (f) 115, (g) 135 et (h) 145 jours en eau lithiée (70ppm).

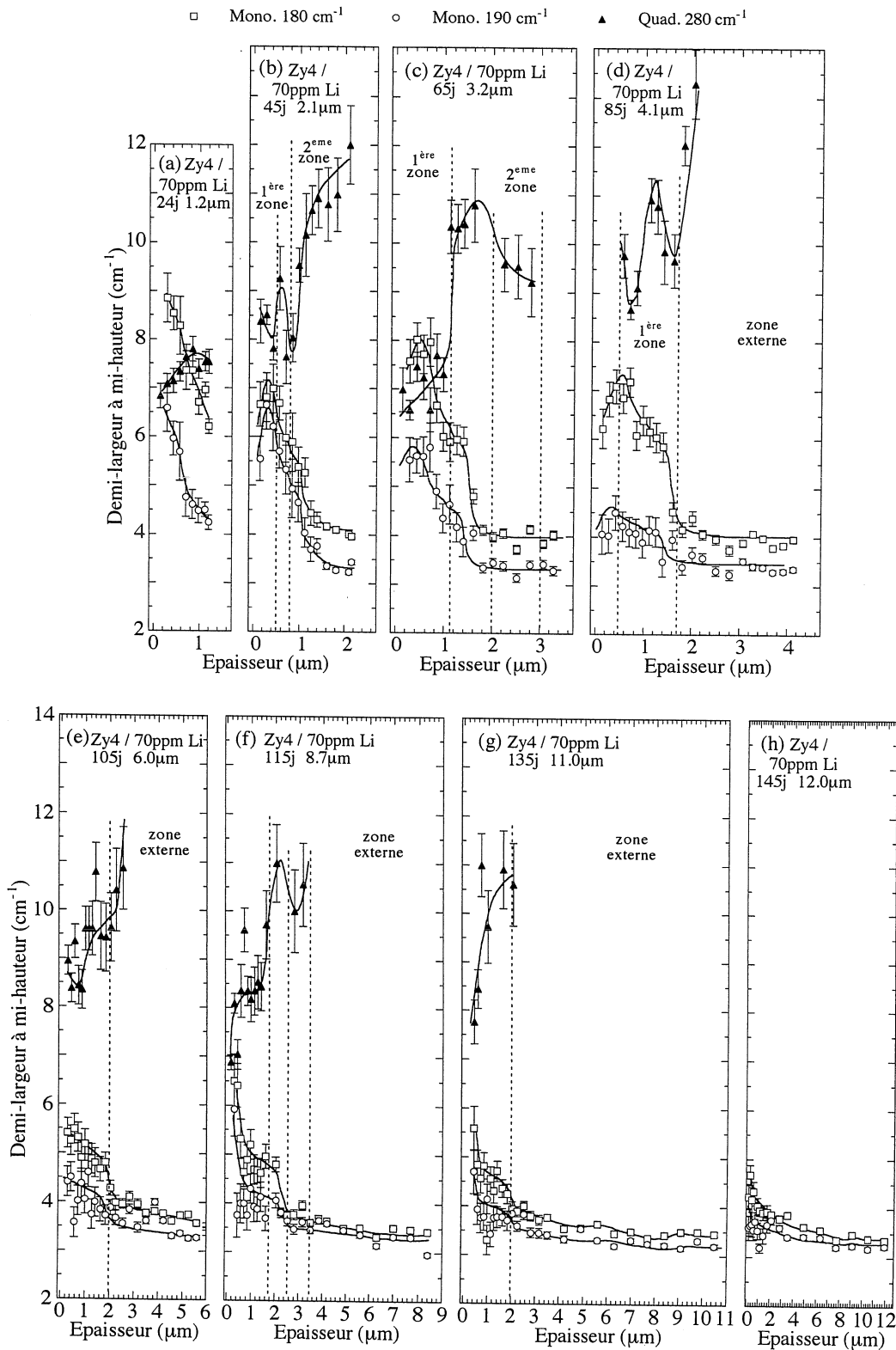


FIG. 5.13 – Demi-largeurs des raies monocliniques à 179 et 189cm⁻¹ et quadratique à 280cm⁻¹ mesurées sur une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface externe sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 24, (b) 45, (c) 65, (d) 85, (e) 105, (f) 115, (g) 135 et (h) 145 jours en eau lithiée (70ppm).

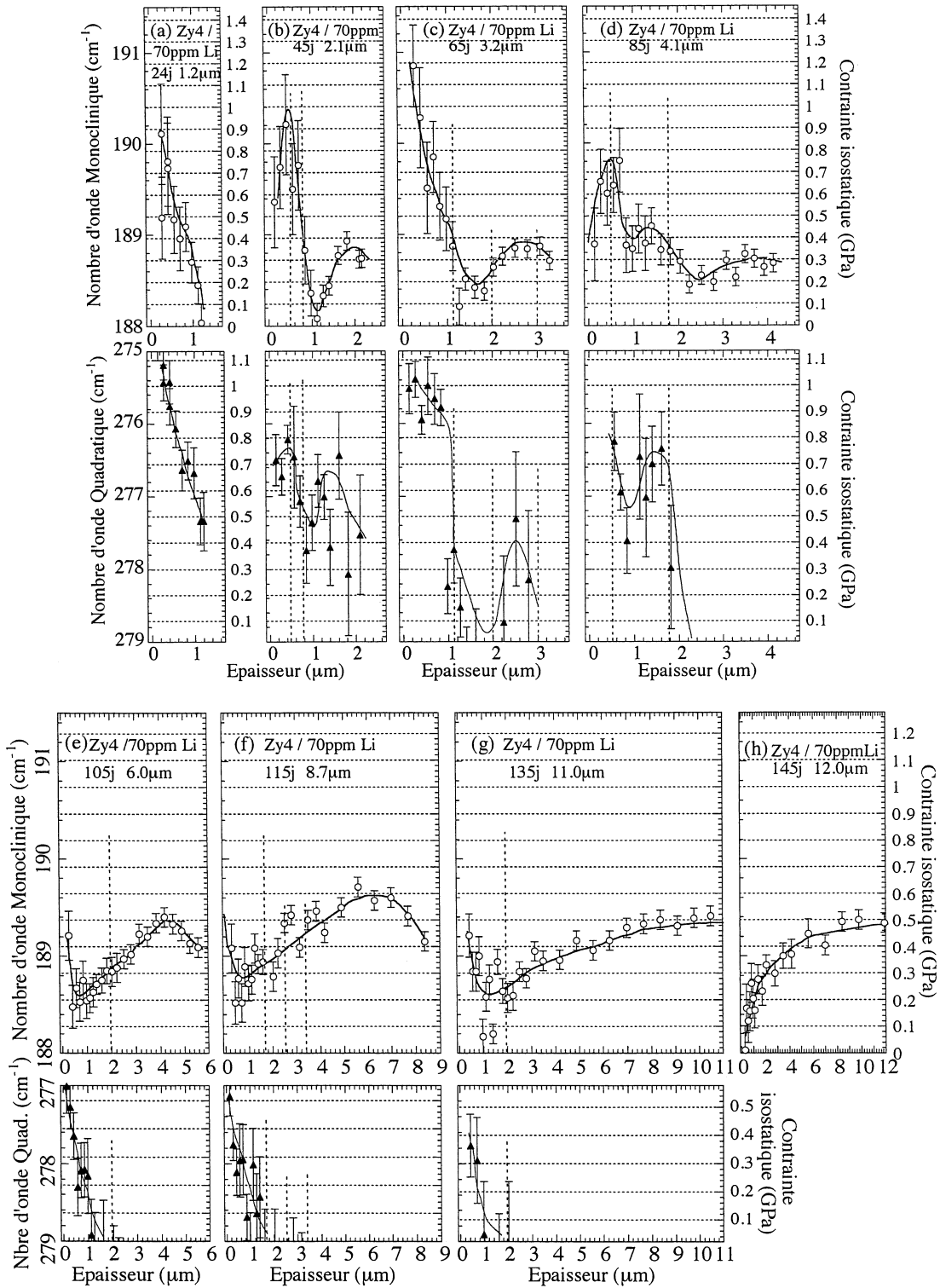


FIG. 5.14 – Nombre d'onde des raies monocliniques à 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées sur une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 24, (b) 45, (c) 65, (d) 85, (e) 105, (f) 115, (g) 135 et (h) 145 jours en eau lithiée (70ppm). Les nombres d'ondes sont traduits en contrainte à partir des étalonnages sous pression isostatique (cf. chap.3). Le nombre d'onde relaxé ($\sigma = 0$) est fixé à 188cm^{-1} pour la phase monoclinique à partir des mesures sur des couches décollées. Pour la phase quadratique il est fixé arbitrairement à 279cm^{-1} .

Résultats obtenus sur les alliages ZrNb.

Les résultats obtenus sur des couches d'oxyde formées sur des substrats de ZrNb dans les chimies eau pure et eau lithiée (70ppm) sont présentés en terme d'amplitude et de nombres d'onde aux figures 5.15 et 5.16.

Comme pour les alliages Zircaloy-4, l'analyse des couches d'oxyde formées sur l'alliage ZrNb permet d'identifier une zone interfaciale riche en phase quadratique. Quelle que soit la chimie d'oxydation, eau pure ou eau lithiée, les proportions de phase quadratique mesurées dans la zone interfaciale sur des couches d'épaisseurs équivalentes sont globalement équivalentes ($X_Q \approx 0.50$). Par contre, l'épaisseur de la zone interfaciale formée en eau pure est beaucoup plus fine ($0.6\mu\text{m}$ fig. 5.15(a)) comparée à celle formée en eau lithiée ($1.4\mu\text{m}$ cf. fig. 5.15(c)).

D'autre part, quelle que soit la chimie d'oxydation, le passage vers un régime d'oxydation linéaire permet d'observer la formation d'une zone interfaciale fine ($0.4\mu\text{m}$) dans laquelle la proportion relative de phase quadratique est supérieure à celle identifiée avant la transition cinétique ($X_Q \approx 1$ en eau pure et $X_Q \approx 0.68$ en eau lithée cf. figs 5.15(b) et (d)).

Comme pour les alliages Zircaloy-4, une couche externe caractérisée par une contribution monoclinique moins désordonnée est systématiquement identifiée. Son épaisseur reste globalement constante avant la transition cinétique. Elle augmente brutalement jusqu'à une épaisseur de l'ordre de $3\mu\text{m}$ lors du passage vers le régime d'oxydation linéaire.

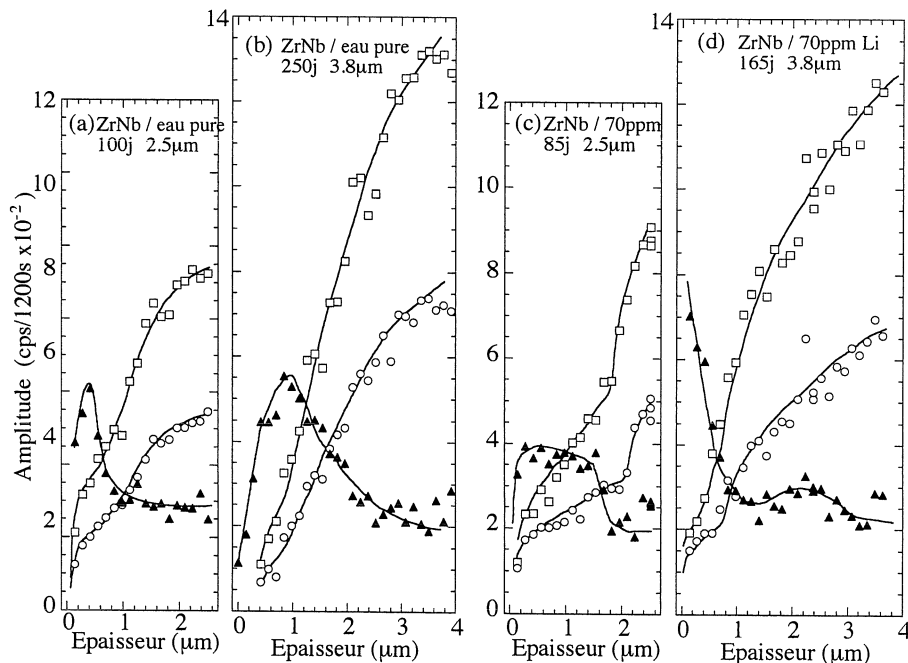


FIG. 5.15 – Amplitudes des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées sur une coupe biseau depuis l'interface jusqu'à la surface externe sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 100, (b) 250 jours en eau pure et (c) 85, (d) 165 jours en eau lithiée (70ppm).

L'analyse des nombres d'onde permet d'identifier des variations importantes de l'état de contrainte de compression dans la couche. En régime pré-transitoire, les contraintes mesurées à l'interface et l'épaisseur sur laquelle ces contraintes sont identifiées sont plus importantes pour les couches formées en eau lithiée (figs. 5.16(e) et (g)). Les contraintes mesurées en surface sont également plus importantes pour les couches formées en eau lithiée ($\sigma=0.7\text{GPa}$). Le passage vers le régime d'oxydation linéaire s'accompagne d'une augmentation de la contrainte de compression à l'interface ($\sigma=1.5\text{-}1.6\text{GPa}$, figs. 5.16(f) et (h)). Les contraintes sont mesurées avec une grande

précision sur ces oxydes étant donné que les spectres Raman sont de bien meilleure qualité que ceux mesurés sur les oxydes formés sur le Zircaloy-4. La raie de la phase quadratique est, d'autre part, une jauge de contrainte très adaptée dans la mesure où elle reste fine et intense près de l'interface.

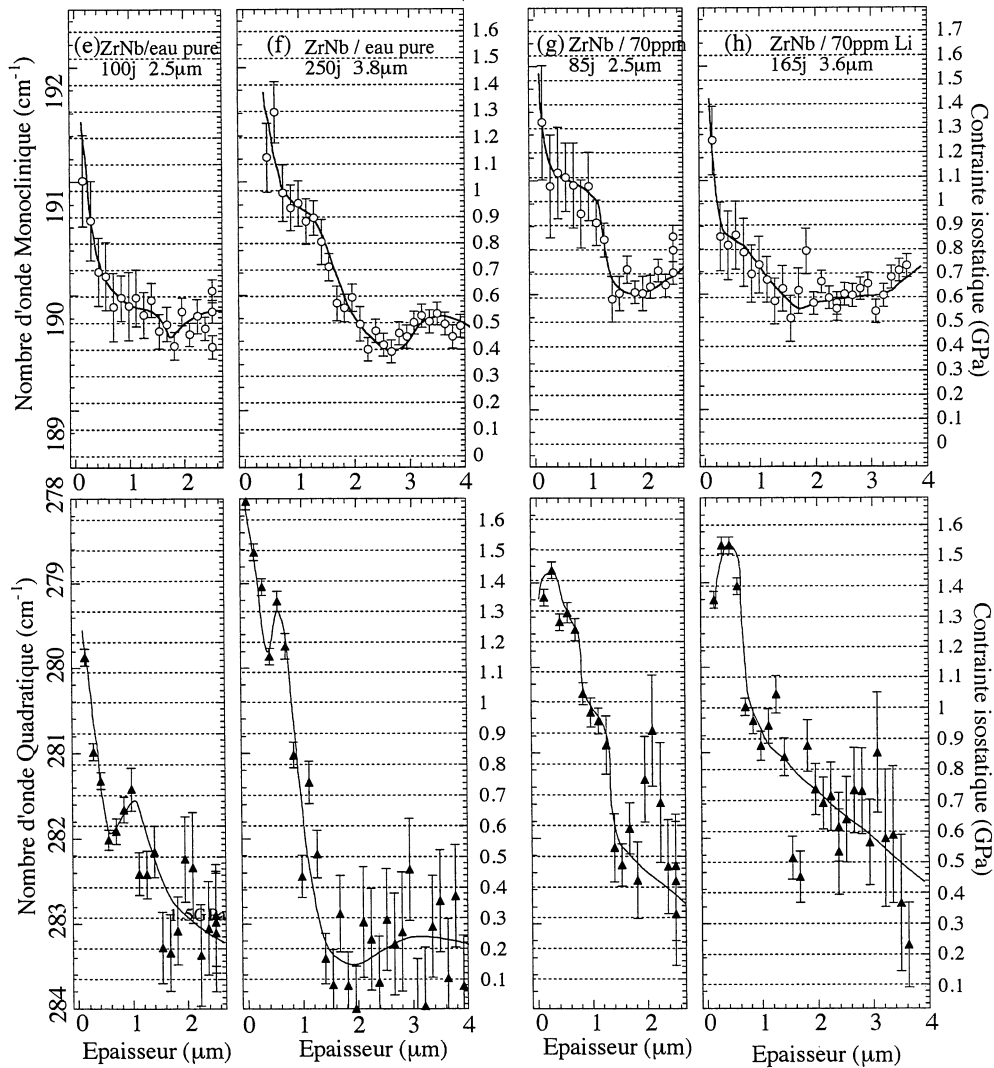


FIG. 5.16 – Nombres d'onde des raies monoclinique à 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées sur une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface externe sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (e) 100, (f) 250 jours en eau pure et (g) 85, (h) 165 jours en eau lithiée (70ppm). Les nombres d'ondes sont traduits en contrainte à partir des étalonnages sous pression isostatique (cf. chap.3). Le nombre d'onde relaxé ($\sigma = 0$) est fixé à 188.5cm^{-1} pour la phase monoclinique à partir des mesures sur des couches décollées. Pour la phase quadratique, il est fixé arbitrairement à 284cm^{-1} .

5.2 Analyse des résultats obtenus par spectrométrie Raman.

5.2.1 Alliages Zircaloy-4.

Etats de contraintes.

Les contraintes moyennes mesurées dans l'approximation isostatique, soit à l'interface, soit en surface des coupes biaisées, sont représentées en fonction du temps d'oxydation et pour les deux chimies étudiées à la figure 5.17.

En eau lithiée, le passage des deux transitions cinétiques identifiées entre 24 et 45 jours, puis entre 65 et 85 jours, s'accompagne systématiquement d'une diminution importante de la contrainte à l'interface (de 1 à 0.6GPa après la première transition et de 1.1 à 0.4GPa après la seconde), et d'une augmentation de la contrainte de surface (de 0.1 à 0.3GPa après la première transition et de 0.3 à 0.4GPa après la seconde). Entre les deux transitions, la contrainte mesurée à l'interface augmente. L'analyse des échantillons oxydés entre 105 et 145 jours montre que les contraintes mesurées en surface deviennent progressivement équivalentes puis supérieures à celles mesurées à l'interface.

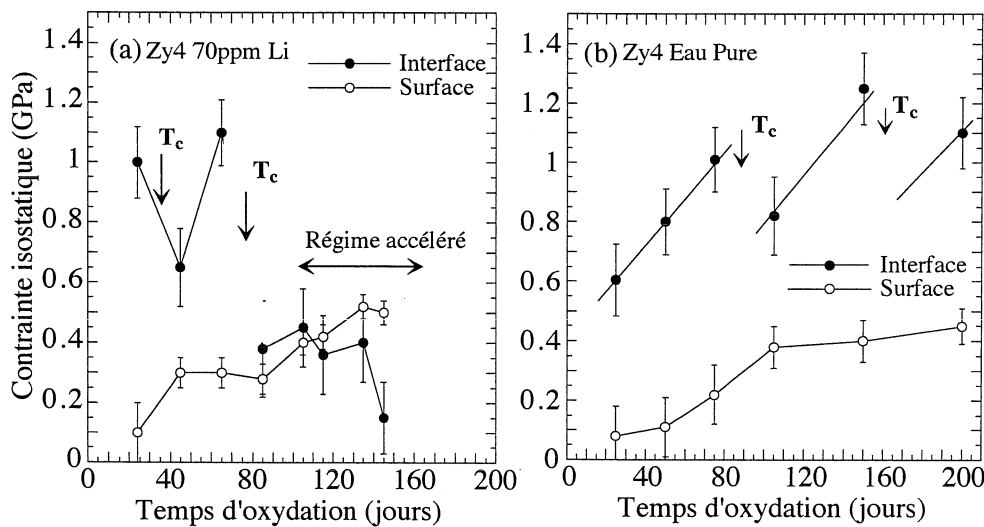


FIG. 5.17 – Evolution en fonction du temps d'oxydation des contraintes de compression moyennes mesurées dans l'approximation isostatique à l'interface et en surface des coupes biaisées des couches d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 formées (a) en eau lithiée (70ppm) et (b) en eau pure. La contrainte à l'interface est mesurée à partir des positions en nombres d'onde des raies monoclinique et quadratique. La contrainte de surface est mesurée uniquement à partir des raies monocliniques. La transition cinétique est repérée dans le temps par le symbole T_c .

En eau pure, l'analyse des couches formées avant la première transition cinétique montre que la contrainte interfaciale augmente progressivement avec le temps jusqu'à 1GPa. Le passage des deux transitions cinétiques s'accompagne d'une diminution de la contrainte à l'interface (de 1 à 0.8GPa après la première transition et de 1.2 à 1GPa après la seconde). La contrainte de surface reste approximativement constante avant la première transition cinétique. Elle augmente après chaque transition cinétique. Contrairement aux échantillons formés en eau lithiée, la contrainte interfaciale reste toujours plus importante que la contrainte de surface.

La figure 5.18 présente l'évolution de la différence de contrainte mesurée entre l'interface métal/oxyde et une épaisseur d'oxyde de $0.5\mu\text{m}$ ($\Delta\sigma_i$), ainsi que la différence de contrainte mesurée entre l'interface métal/oxyde et la surface.

En eau lithiée, ces différences de contrainte $\Delta\sigma_i$ présentent systématiquement des discontinuités après chaque transition cinétique. A partir de 120 jours, la différence de contrainte mesurée à proximité de l'interface devient positive tandis que celle mesurée entre l'interface et la surface devient négative. C'est-à-dire que la contrainte interfaciale devient inférieure à la contrainte de surface. Il existe une corrélation entre le signe de cette différence de contrainte et l'accélération de la cinétique.

Ces corrélations ne sont pas observées pour les échantillons oxydés en eau pure. En effet, la différence de contrainte mesurée à proximité de l'interface reste négative quelque soit le temps d'oxydation. Elle augmente jusqu'à la première transition cinétique et diminue légèrement après

la transition cinétique. Comme pour les échantillons oxydés en eau lithiée, le passage des différentes transitions cinétiques permet d'observer une diminution de la différence de contrainte mesurée entre l'interface et la surface. Cette différence de contrainte reste cependant toujours positive. Cependant, la cinétique observée ne présente pas d'accélération fortes.

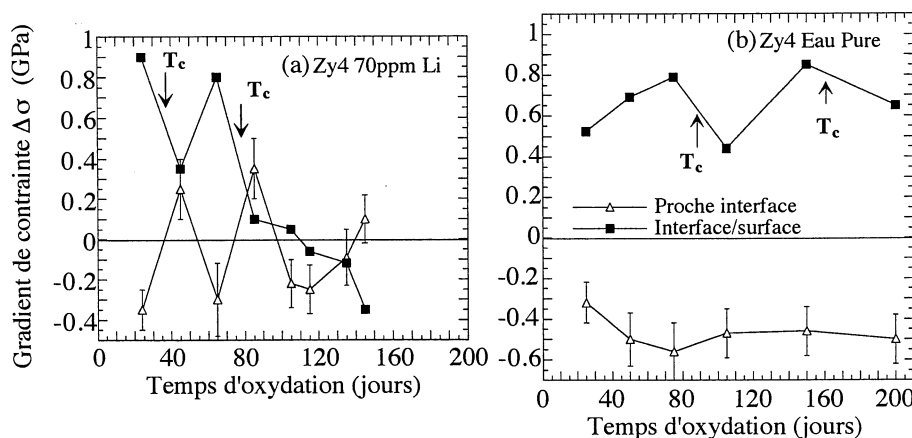


FIG. 5.18 – Evolution en fonction du temps d'oxydation des différences de contrainte ($\Delta\sigma_i$) mesurées entre l'interface et $0.5\mu\text{m}$ et entre l'interface et la surface, sur les coupes biaisées des couches d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 formées (a) en eau lithiée (70ppm) et (b) en eau pure.

Proportions de phase quadratique.

Les proportions relatives molaires de phase quadratique sont mesurées à l'interface à partir de la formule proposée par Kontoyanis *et al.* [74] soit $X_Q = A/1 + A$ avec $A = A^{280}/1.8A^{177}$, A^{280} l'amplitude de la raie quadratique à 280cm^{-1} et A^{177} l'amplitude de la raie monoclinique à 177cm^{-1} . A partir de l'évolution de l'amplitude de la raie quadratique, nous pouvons définir une épaisseur critique E_c de tranche d'oxyde proche de l'interface dans laquelle la phase quadratique est identifiée. La figure 5.19 présente l'évolution en fonction du temps d'oxydation de ces deux grandeurs (X_Q et E_c).

En eau lithiée, le passage des deux transitions cinétiques entre 24 et 45 jours puis entre 65 et 85 jours s'accompagne systématiquement d'une diminution importante de la proportion relative de la phase quadratique à l'interface (de 58% à 28% après la première transition et de 38% à 0% après la seconde). Après chaque transition cinétique, la proportion augmente de nouveau. Aux temps plus longs, la proportion diminue progressivement et devient nulle après 145 jours ce qui correspond au passage vers un régime d'oxydation accélérée. Le passage des deux transitions cinétiques s'accompagne d'une diminution importante de l'épaisseur critique E_c d'oxyde sur laquelle la phase quadratique est observée. La transition cinétique se caractérise donc par une disparition de la couche quadratique à l'interface. Après chaque transition, cette épaisseur augmente de nouveau. Les épaisseurs mesurées varient entre 0 et $1\mu\text{m}$. L'analyse des échantillons oxydés entre 105 et 145 jours permet d'identifier des épaisseurs critiques plus importantes ($2\mu\text{m}$), bien que la cinétique soit progressivement accélérée. En régime progressivement accéléré, l'épaisseur de la couche barrière n'est plus corrélée à la cinétique d'oxydation.

En eau pure, la proportion de la phase quadratique mesurée à l'interface n'évolue pas significativement avant la première transition cinétique. Comme pour les échantillons formés en eau lithiée, la proportion de la phase diminue de manière importante après chacune des deux transitions cinétiques. Par contre, les épaisseurs critiques n'évoluent pas sensiblement avec le temps d'oxydation. Elles restent constantes et égales à $0.8\mu\text{m}$.

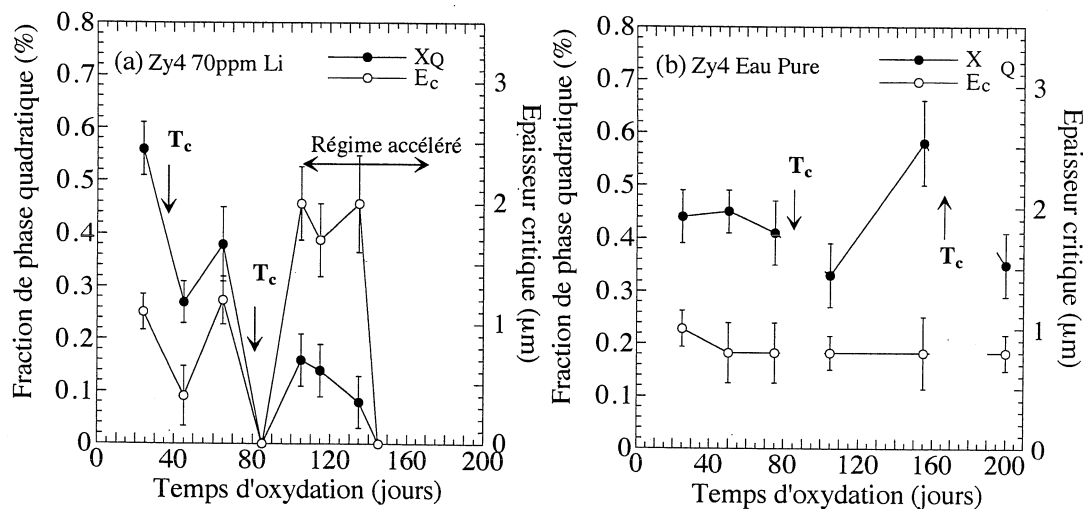


FIG. 5.19 – Evolution en fonction du temps d'oxydation de la proportion relative molaire de phase quadratique mesurée à l'interface (X_Q), ainsi que de l'épaisseur critique (E_c) sur laquelle cette phase est observée pour des coupes biaisées des couches d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 formées (a) en eau lithiée (70ppm) et (b) en eau pure. La proportion relative molaire de phase quadratique est mesurée à partir de la formule proposée par Kontoyanis et al. [74] ($X_Q = A/1 + A$ avec $A = A^{270}/1.8A^{177}$).

Désordre structural.

Les demi-largeurs des raies mesurées à l'interface nous renseignent sur la qualité cristalline des différents oxydes formés au cours du temps d'oxydation (figure 5.20).

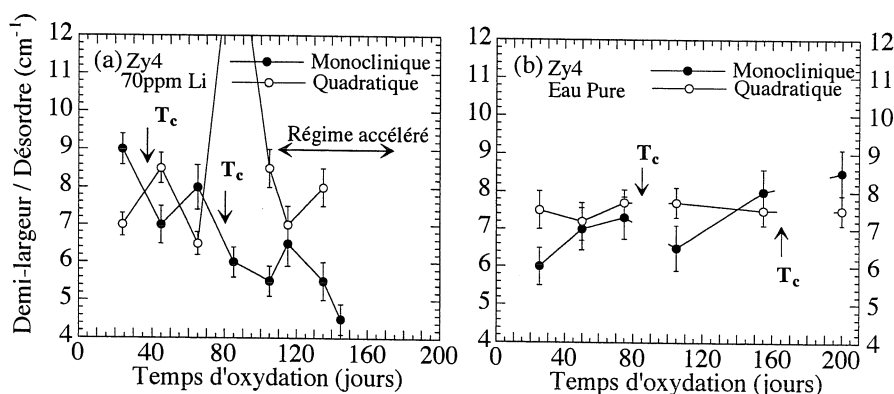


FIG. 5.20 – Evolution en fonction du temps d'oxydation des demi-largeurs des raies monoclinique et quadratique mesurées à l'interface sur des coupes biaisées des couches d'oxydation de l'alliage Zircaloy-4 formées (a) en eau lithiée (70ppm) et (b) en eau pure.

En eau lithiée, après chaque transition cinétique le taux de désordre associé à la phase monoclinique diminue, tandis que celui associé à la phase quadratique augmente. D'autre part, le passage progressif vers un régime d'oxydation accéléré permet d'observer une diminution progressive du taux de désordre associé à la phase monoclinique.

En eau pure, le taux de désordre associé à la phase quadratique reste globalement constant en fonction du temps d'oxydation. Le passage de la première transition cinétique entre 85 et 105 jours permet cependant, comme pour les échantillons oxydés en eau lithiée, de mettre en évidence une diminution significative du taux de désordre associé à la phase monoclinique.

Influence de la chimie d'oxydation. L'analyse de deux échantillons post-transitoires oxydés pendant 100 jours dans des chimies comportant 10ppm de lithium avec ou sans ajout de 650ppm de bore, permet de mesurer une contrainte interfaciale égale à 1.1 ± 0.4 GPa. Cette valeur s'accorde avec celle mesurée sur l'échantillon d'épaisseur équivalente formé en eau pure (0.8 ± 0.15 GPa pour l'échantillon oxydé 100 jours cf. figure 5.17(b)). Les proportions de phase quadratique mesurées à proximité de l'interface sont égales à $30 \pm 10\%$ en bon accord avec les quantifications réalisées sur l'échantillon oxydé en eau pure (cf. figure 5.19(b)).

Conclusion. Ces résultats confirment le caractère cyclique de l'oxydation du Zircaloy-4. Dans la phase pré-transitoire, le niveau de contraintes mesurées à l'interface augmente jusqu'à atteindre une valeur critique de l'ordre de 1 GPa. De plus, en eau pure, une augmentation de la différence de contrainte est observée entre l'interface et $0.5 \mu\text{m}$. Cette différence correspond approximativement au gradient de contrainte présent à l'interface métal/oxyde. La notion de gradient est avant tout une grandeur locale. Ce gradient de contrainte augmente donc avec le temps d'oxydation, ce qui peut expliquer la diminution de la vitesse d'oxydation dans l'hypothèse où la diffusion des espèces chimiques décroît sous un effet de contrainte. La transition cinétique fait intervenir une relaxation de contrainte à l'interface métal/oxyde. Cependant, cette relaxation locale ne se généralise pas instantanément à l'ensemble de la couche, si bien qu'il s'établit un gradient de contrainte positif à l'interface métal/oxyde. Le signe du gradient se corrèle parfaitement avec la vitesse d'oxydation. Ce changement de signe pourrait être à l'origine d'un afflux d'espèces oxydantes au niveau de l'interface métal/oxyde et de l'apparition d'un nouveau cycle. Les échantillons oxydés en eau lithiée font apparaître une augmentation de contraintes dans la partie externe de la couche d'oxyde après chaque transition cinétique, comme si l'énergie élastique stockée précédemment à proximité de l'interface se répartissait dans la partie externe de la couche. Le fait est, que l'accélération importante de la cinétique d'oxydation se corrèle avec l'établissement d'une différence de contraintes négative entre la surface et l'interface après deux voire trois cycles. Les analyses SIMS font apparaître que l'accélération de la cinétique se corrèle avec une pénétration des ions lithium jusqu'à l'interface [47].

Les proportions de phase quadratique moyennes mesurées à proximité de l'interface se corrélaient avec les niveaux de contraintes mesurées à l'interface. Chaque relaxation de contrainte correspond à une proportion de phase quadratique plus faible. En eau lithiée, elle correspond aussi à une diminution de l'épaisseur de la zone riche en phase quadratique, située à l'interface. Ces évolutions s'accordent avec les évolutions de couche barrière déterminées par SIMS sur ces mêmes échantillons [47] et tendent à confirmer les théories basées sur un contrôle diffusif des espèces oxydantes à travers une couche barrière. Cette couche barrière est ici la zone riche en phase quadratique. Cette diminution de l'épaisseur de la zone riche en phase quadratique n'est pas aussi nettement observée pour les échantillons formés en eau pure. Elle n'est pas non plus observée dans la phase d'oxydation accélérée pour les échantillons formés en eau lithiée. En effet, les épaisseurs de la zone riche en phase quadratique sont plus importantes que celles déterminées lors des premiers cycles d'oxydation. Cependant, nous avons montré que l'augmentation de l'épaisseur de cette zone s'accompagne d'une diminution de la proportion de phase quadratique, et que la phase monoclinique présente à proximité de l'interface est beaucoup moins désordonnée. Cette couche serait moins protectrice. Ces résultats montrent donc que le lithium influe sur la stabilité de la phase quadratique.

Répartition de la phase quadratique dans l'épaisseur de la couche.

La figure 5.21 présente l'évolution de la distribution de phase quadratique mesurée dans l'épaisseur des couches formées sur le Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée.

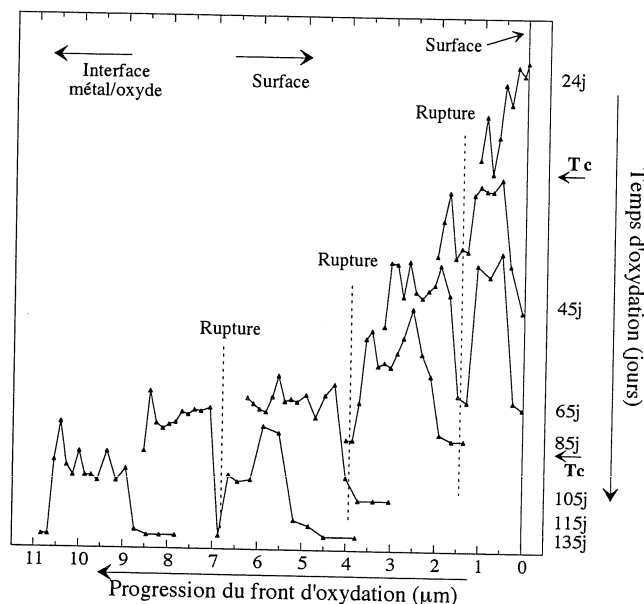


FIG. 5.21 – Evolution, en fonction du temps d'oxydation, de l'amplitude de la raie quadratique mesurée dans l'épaisseur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée (70ppm). La progression du front d'oxydation est indiquée avec les épaisseurs de couche en abscisse (en μm). Le temps d'oxydation est indiqué en ordonnée pour chaque distribution.

L'échantillon oxydé 45 jours permet d'identifier une zone localisée entre 1.3 et 1.7 μm pour laquelle le signal de la phase quadratique est peu intense. Cette zone correspond à la couche formée au moment où s'est produite la transition cinétique. L'ancienne zone quadratique formée pendant la phase pré-transitoire (jusqu'à 24 jours) est toujours identifiée entre la surface et 1.3 μm , tandis que la nouvelle zone formée après la transition cinétique est située entre 1.7 et 2.1 μm . L'analyse de l'échantillon oxydé 65 jours montre que l'épaisseur de cette nouvelle zone riche en phase quadratique a augmenté. Elle est identifiée entre 1.7 et 3.2 μm . D'autre part, l'ancienne zone formée pendant la phase pré-transitoire est de nouveau observée sur cet échantillon, ce qui montre que la zone riche en phase quadratique ne se déstabilise pas instantanément à la transition cinétique. En effet, elle est encore observée plus de 35 jours après la transition.

D'autre part, l'échantillon oxydé 85 jours permet d'identifier une nouvelle zone localisée à l'interface sur laquelle la phase quadratique est totalement absente. L'ancienne zone est de nouveau parfaitement bien identifiée entre 2 et 3.4 μm . Par contre, la toute première zone formée pendant la phase pré-transitoire semble avoir définitivement disparu. Cet échantillon doit donc correspondre exactement à une transition cinétique. L'ancienne zone ne s'est pas encore déstabilisée. Finalement, l'analyse des échantillons suivants permet de nouveau d'identifier deux ruptures entre 105 et 115 jours, puis entre 115 et 135 jours.

Ces observations confirment le caractère cyclique de l'oxydation du Zircaloy-4 et montrent que la couche barrière riche en phase quadratique, formée à l'interface ne se déstabilise pas instantanément après chaque transition cinétique. Dans l'hypothèse où cette phase quadratique est stabilisée par les contraintes de compression, cette distribution de phase quadratique montre que les contraintes ne sont pas relaxées dans toute l'épaisseur de la couche. Nous avons effectivement observé l'existence de zones partiellement relaxées lors des mesures de contrainte dans l'épais-

seur de la couche. La transition cinétique est donc associée à une rupture fragile de la couche qui reste localisée. Nous pouvons nous interroger sur le rôle que joue cette zone riche en phase quadratique dans la mesure où elle est formée avant la transition mais est toujours observée après la transition, alors que la vitesse d'oxydation a évolué. Si cette couche est encore observée la proportion de phase quadratique mesurée est fortement diminuée, c'est-à-dire qu'une proportion de phase quadratique s'est retransformée en phase monoclinique. Cette retransformation est souvent associée à la création d'un réseau de porosité qui peut expliquer la formation d'une zone plus perméable à la diffusion des espèces oxydantes.

5.2.2 Modèle de décomposition des couches non homogènes.

Les informations brutes recueillies depuis la surface d'une couche hétérogène peu absorbante, que cette hétérogénéité soit chimique, structurale ou mécanique, ne permettent pas d'accéder à une mesure précise sur la distribution de ces hétérogénéités dans l'épaisseur de la couche. Dans le cadre de l'analyse de films transparents, Lipkin *et al.* [85] ont montré que le fait de négliger la contribution du volume analysé pouvait conduire à de fausses interprétations des profils de raies observées. Les coefficients d'absorption mesurés dans la partie externe des couches d'oxyde formées sur le Zircaloy-4 ont fait apparaître une variation des profondeurs de pénétration entre 2.5 et 5 μm en fonction du temps d'oxydation (cf. Annexe B).

Sur cette base, nous avons développé un modèle simple permettant de reconstruire le signal Raman mesuré à la surface d'un film mince en introduisant la contribution d'hétérogénéités. Après une présentation des différents concepts utilisés pour reconstruire le signal, nous appliquerons ce modèle au cas de différentes couches hypothétiques, puis au cas des couches d'oxyde formées sur l'alliage ZrNb. Les distributions de phase, de contrainte et de désordre obtenues par ajustement du modèle avec les spectres expérimentaux seront ensuite présentées et discutées.

Description théorique.

Pour reconstruire le signal Raman mesuré en surface, le film mince est décomposé en une superposition de n films élémentaires (figure 5.22). Chaque film élémentaire est la source d'un signal Raman indépendant, représenté par une fonction lorentzienne.

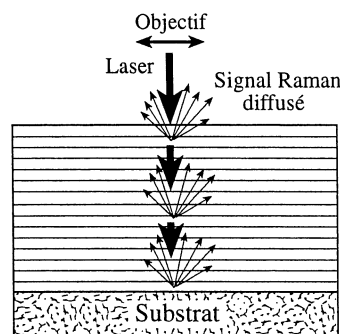


FIG. 5.22 – Représentation schématique d'un film découpé en tranches élémentaires.

Dans l'hypothèse où chacune des n couches élémentaires est considérée comme homogène, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'hétérogénéités dans le plan perpendiculaire à la direction normale à la surface de la couche, les paramètres spectroscopiques ν_{kl} , Γ_{kl} et I_{kl} associés à chaque couche élémentaire s'expriment en fonction des paramètres structuraux suivants:

- Le nombre d'onde ν_{kl} dépend de la température et/ou de l'état de contrainte du matériau analysé [1]. Dans le cadre d'une couche homogène thermiquement, le nombre d'onde ν_{kl}

de la lorentzienne l associée à la couche élémentaire k dépend uniquement de l'état de contrainte local σ_k . Dans l'approximation isotrope, la variation du nombre d'onde peut s'écrire :

$$\nu_{kl} = \nu_l^0 + g_l \sigma_k \quad \text{avec} \quad g_l = (d\nu_l/d\sigma) \quad (5.1)$$

Nous reviendrons sur ce coefficient g_l dans la mesure où il peut dépendre fortement de la nature des contraintes envisagées, notamment si ces contraintes ne sont pas isotropes mais présentent un caractère uniaxial ou biaxial.

- La demi-largeur à mi-hauteur Γ_{kl} dépend du taux de désordre et/ou de la taille des cristallites [105]. Dans le cadre d'une couche homogène thermiquement, la demi-largeur Γ_{kl} de la lorentzienne l associée à la couche élémentaire k peut s'écrire en fonction d'un paramètre sans dimension O_k exprimant un degré d'ordre.

$$\Gamma_{kl} = \Gamma_l^0 (1 + O_k) \quad (5.2)$$

Ce degré d'ordre regroupe les contributions du désordre statique (défauts dans le réseau cristallin) et de la taille des cristallites. Nous reviendrons sur ces contributions du désordre statique ultérieurement.

- L'intensité I_{kl} associée à la couche élémentaire k dépend de la concentration en espèces diffusantes dans le volume analysé. Si l'on suppose que la composition chimique de chaque couche élémentaire k est donnée par p fractions volumiques X_{kl} , avec $\sum_{l=1}^p X_{kl} = 1$ et que le coefficient d'absorption α_k associé à chaque couche élémentaire k est donné par la relation $\alpha_k = \sum_{l=1}^p X_{kl} \alpha_l^0$ avec α_l^0 le coefficient d'absorption de chaque phase l , pure, c'est-à-dire que le coefficient d'absorption est linéairement dépendant de la composition chimique.

L'intensité I_{kl} associée à chaque phase l , issue de la couche élémentaire k , peut alors s'écrire en intégrant les contributions de l'absorption du faisceau incident et du signal diffusé à travers les k premières couches.

$$I_{kl} = \frac{X_{kl}}{\pi \Gamma_k} \frac{t}{n} \exp\left(-2 \left(\sum_{j=1}^k \alpha_j\right) \frac{t}{n}\right) \quad (5.3)$$

Le signal de surface s'exprime en additionnant les n lorentziennes individuelles associées à chacune des couches élémentaires utilisées pour découper la couche et il s'écrit :

$$I_l / I_0 F_{opt} \zeta_\nu = \sum_{k=1}^n \frac{I_{kl}}{1 + \left[\frac{\nu - \nu_k}{\Gamma_k}\right]^2} \quad (5.4)$$

Cette expression permet donc de reconstruire le signal Raman mesuré en surface d'un film en intégrant les contributions d'hétérogénéités structurales, chimiques ou mécaniques telles que (i) une distribution chimique via X_k et le coefficient d'absorption α_k , (ii) une distribution de désordre via Γ_k et enfin (iii) une distribution de contrainte via ν_k .

Etude de cas types.

Nous nous intéressons au cas d'une couche hypothétique constituée d'un mélange de deux phases, notées A et B, réparties dans l'épaisseur de la couche suivant deux domaines distincts notés I et II. Le premier domaine est situé entre l'interface métallique et une épaisseur e_c égale à $3\mu\text{m}$. Le second domaine est situé entre e_c et la surface externe de la couche (cf. figure 5.23).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au cas particulier d'une bicouche dans laquelle la proportion de phase B est supposée varier entre 0 et 0.9 dans le premier domaine et est fixée à 0.9 dans le second domaine. Nous supposerons que quelque soit la position dans l'épaisseur de la couche $X_A = 1 - X_B$. Le signal Raman de la phase B est reconstruit pour différentes épaisseurs d'après l'expression 5.4, pour laquelle ν_{kB} et Γ_{kB} sont maintenus constants et égal à $\nu_B^0 = 190 \text{cm}^{-1}$ et $\Gamma_B^0 = 2 \text{cm}^{-1}$. Cela revient à reconstruire des spectres en différentes positions sur une coupe biaisée de la couche comme représenté sur la figure 5.23. Pour chaque couche élémentaire, l'intensité I_{kB} est calculée à partir de l'expression 5.2 avec X_{kB} et α_k variables dans l'épaisseur de la couche (avec Γ_{kB} constante).

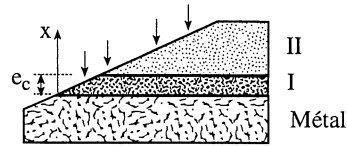


FIG. 5.23 – Représentation schématique d'une bicouche.

En première approximation, le coefficient d'absorption α_k du mélange est supposé linéairement dépendant des proportions volumiques des deux phases. Il s'écrit :

$$\alpha_k = X_{kA}\alpha_A^0 + X_{kB}\alpha_B^0 = (1 - X_{kB})\alpha_A^0 + X_{kB}\alpha_B^0 \quad (5.5)$$

avec $\alpha_A^0 = 0.6 \mu\text{m}^{-1}$ et $\alpha_B^0 = 0.2 \mu\text{m}^{-1}$, les coefficients d'absorption respectifs des phases A et B pures. Les profondeurs de pénétration correspondantes définies par $e_p = 1/2\alpha$ sont indiquées sur la figure 5.24. Elles définissent l'épaisseur de matière effectivement analysée.

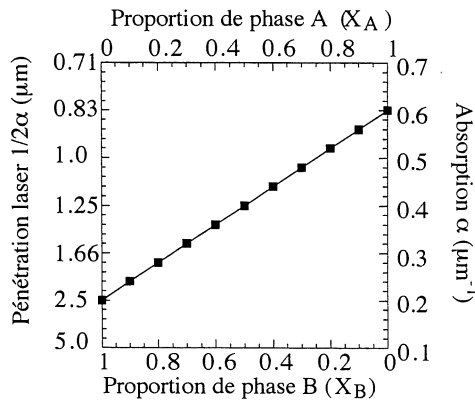


FIG. 5.24 – Dépendance de la profondeur de pénétration $e_p = 1/2\alpha$ du mélange de phases A et B en fonction de la proportion volumique X_B ou X_A .

Dans un deuxième temps, nous examinerons le cas de la bicouche considérée précédemment dans laquelle un gradient de contrainte est introduit dans l'épaisseur de la couche. Dans ce cas, le signal mesuré en surface est reconstruit à partir de l'expression 5.4 pour laquelle $\nu_{kB} = \nu_B^0 + g_B\sigma_k$ avec $g_B = 3.2 \text{cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$. L'influence de la demi-largeur Γ_{kB} associée à chacune des couches élémentaires sera examinée en faisant varier la demi-largeur entre 2 et 8cm^{-1} .

Finalement, nous examinerons le cas d'une bicouche présentant un gradient de contrainte pour lequel nous introduirons une dépendance du coefficient de diffusion Raman ζ_ν avec la contrainte. Cette dépendance est introduite de manière à reproduire les diminutions d'intensité observées expérimentalement sous pression.

Cas d'un film bicouche polyphasé. Nous nous intéressons au cas particulier d'une couche hypothétique constituée d'un mélange de deux phases A et B, réparties dans l'épaisseur de la couche suivant deux domaines distincts. Nous examinerons différentes couches pour lesquelles la fraction volumique de phase B) dans le premier domaine est variable. Les distributions de phase B sont représentées par des fonctions sigmoïdes à la figure 5.25(a). Ces fonctions traduisent le cas où la phase A se déstabilise au profit de la phase B à la distance e_c de l'interface. L'amplitude Raman recalculée en différentes positions sur la surface de la coupe biaise, c'est-à-dire pour des épaisseurs de couches apparentes croissantes est représentée à la figure 5.25(b).

Quelque soit la valeur de X_B , l'amplitude et l'intensité intégrée du signal sont directement corrélées. Le coefficient de proportionnalité est égal à $\pi\Gamma_o$ avec Γ_o la demi-largeur de la lorentzienne associée à chacune des couches élémentaires utilisées pour reconstruire le signal Raman, c'est-à-dire que, lorsque la demi-largeur est constante, l'amplitude et l'intensité intégrée sont parfaitement équivalentes.

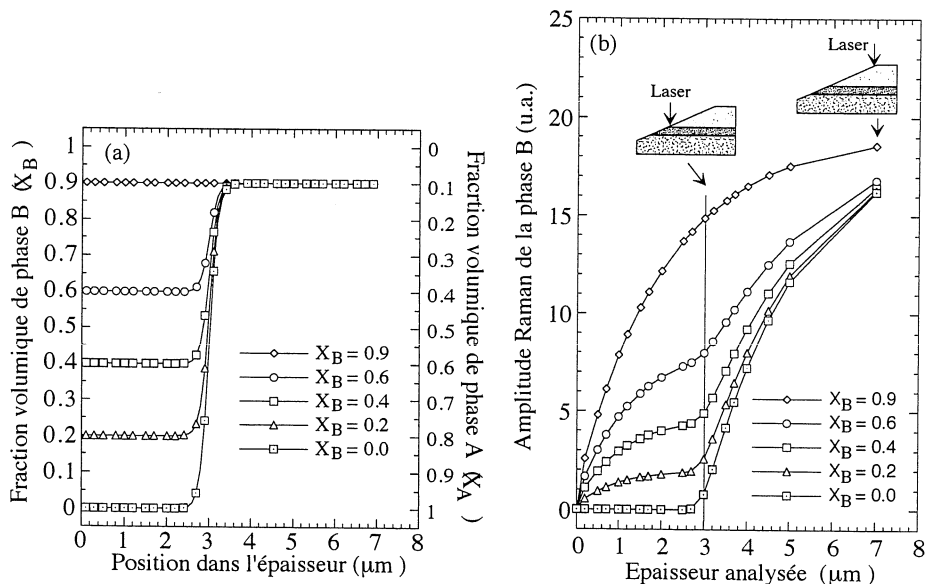


FIG. 5.25 – (a) Fonction sigmoïde traduisant les distributions de fraction volumique de phase B imposées dans l'épaisseur de la couche. (b) Evolution de l'amplitude du signal Raman de la phase B recalculée en surface en fonction de l'épaisseur apparente analysée.

D'autre part, l'évolution de signal mesuré pour des épaisseurs de couches apparentes croissantes permet d'accéder d'une part à une quantification de la fraction volumique de phase B, et d'autre part à une mesure du coefficient d'absorption α du mélange. Par exemple pour X_B égal à 0.9, c'est-à-dire que la couche est homogène en composition sur toute son épaisseur, l'amplitude approche une asymptote aux grandes épaisseurs dont la valeur est proportionnelle à $X_B/2\alpha$. L'amplitude renormalisée par rapport à cette valeur asymptotique suit alors une loi en $1-\exp(-2\alpha x)$ dont l'ajustement avec les données expérimentales permet d'accéder à une mesure du coefficient d'absorption α .

De même pour des valeurs de X_B comprises entre 0 et 0.6, l'amplitude approche une première asymptote entre 0 et $3\mu\text{m}$ puis une seconde aux grandes épaisseurs. La première asymptote permet de déterminer le rapport entre la fraction volumique de phase B et le coefficient d'absorption dans le premier domaine, tandis que la seconde permet de déterminer le rapport entre la fraction volumique de phase B et le coefficient d'absorption dans le second domaine. Les coefficients d'absorption peuvent alors être déterminés par une renormalisation des amplitudes.

Cas d'un film polyphasé sous contrainte. Nous examinons le cas précédent du film bicouche où X_B est égal à 0.4 dans le premier domaine et considérons la présence d'une distribution de contrainte dans l'épaisseur de la couche. Cette distribution de contrainte est décrite suivant une loi exponentielle: $\sigma = \sigma_m \exp(-x/e_c)$ avec x la distance depuis l'interface métallique et σ_m la contrainte à l'interface.

Les distributions de contraintes imposées sont représentées en traits pleins suivant une échelle de nombres d'onde et une échelle de contraintes (figure 5.26(a)). Elles correspondent aux nombres d'onde qui seraient expérimentalement mesurés si le signal mesuré en surface correspondait exactement à chacune des couches élémentaires introduites pour décomposer la couche. Dans le cas présent, la profondeur de pénétration n'étant pas nulle, le signal Raman mesuré en surface intègre les contributions des couches plus profondes. La figure 5.26(b) présente trois exemples de raies Raman recalculées pour une épaisseur analysée égale à $2\mu\text{m}$ et lorsque la contrainte interfaciale σ_m varie. Le nombre d'onde obtenu lorsque l'on décompose le signal de surface par une lorentzienne conduit systématiquement à surestimer la valeur de la contrainte locale. Cette erreur est d'autant plus importante que le gradient de contrainte et l'épaisseur analysée sont importants. Il est d'autre part important de remarquer que la contrainte mesurée à proximité de l'interface est correcte dans la mesure où les effets d'absorption sont absents.

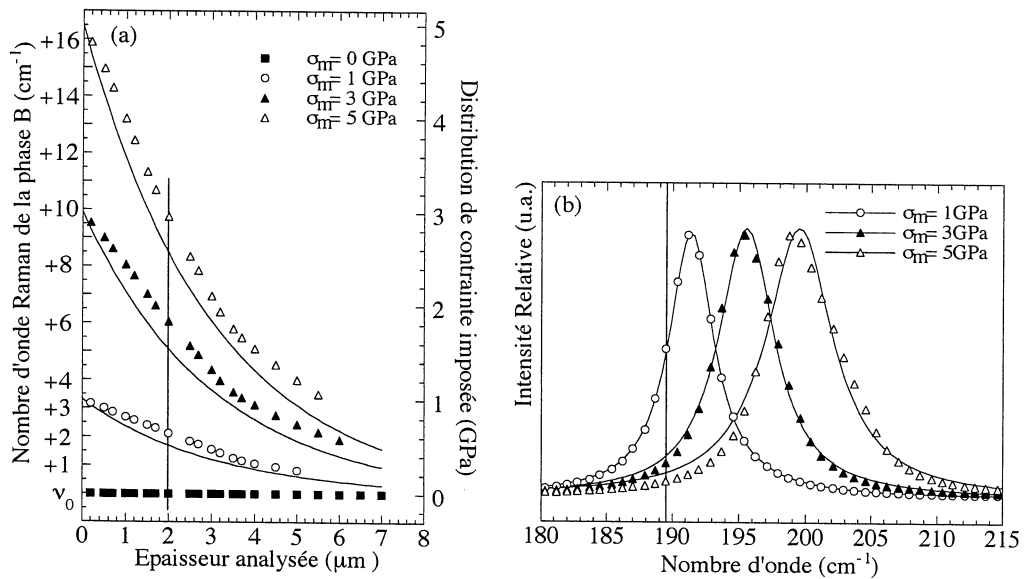


FIG. 5.26 – Evolution en fonction de la contrainte σ_m (a) du nombre d'onde obtenu lorsque l'on décompose par une lorentzienne le signal de surface recalculé pour différentes épaisseurs analysées. Les traits pleins correspondent aux nombres d'onde qui seraient mesurés si le signal de surface correspondait exactement à chacune des couches élémentaires introduites pour décomposer la couche. (b) Les raies Raman recalculées pour une épaisseur analysée égale à $2\mu\text{m}$. Les lorentziennes utilisées pour décomposer les raies recalculées sont représentées en trait plein.

La présence du gradient de contrainte se traduit par une déformation asymétrique et donc par un élargissement des raies Raman. La figure 5.27 présente les évolutions de l'élargissement relatif et de la déformation asymétrique relative mesurées en fonction de l'épaisseur analysée pour différentes valeurs de contraintes σ_m . Ces évolutions montrent que l'élargissement et la déformation asymétrique sont d'autant plus importants que le gradient de contrainte est important. D'autre part, l'élargissement est maximal pour une épaisseur analysée proche de $2\mu\text{m}$. Cette épaisseur diminue lorsque la contrainte interfaciale augmente. Finalement, il est important de remarquer que pour une distribution de contrainte donnée, l'élargissement relatif mesuré est d'autant plus important que la demi-largeur associée à chacune des couches élémentaires est

faible, d'où l'importance d'utiliser des raies fines pour mettre en évidence de tels élargissements.

Finalement, les déformations asymétriques identifiées conduisent à diminuer de manière importante l'amplitude de chaque raie Raman (figure 5.28). Cependant l'intensité intégrée n'est pas modifiée par la présence d'un gradient de contrainte. La raie Raman se déforme et diminue en amplitude de telle sorte que l'aire de la raie reste constante. Ce résultat traduit le fait que le nombre de photons diffusés ne dépend pas de l'état de contrainte dans le film. Les évolutions d'amplitude ne peuvent donc plus être utilisées ni pour quantifier les proportions de phase ni pour déterminer le coefficient d'absorption. Seule l'intensité intégrée peut être utilisée indépendamment de la présence ou non d'une distribution de contrainte.

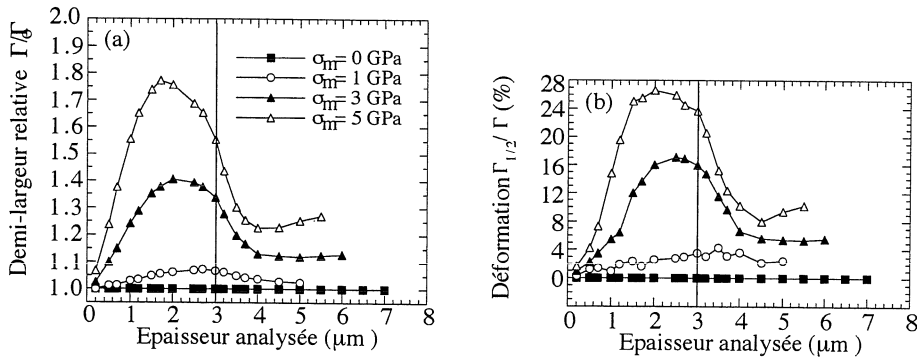


FIG. 5.27 – Evolution, en fonction de la contrainte σ_m , (a) de la demi-largeur et (b) de la déformation asymétrique de la raie Raman recalculée pour différentes épaisseurs analysées.

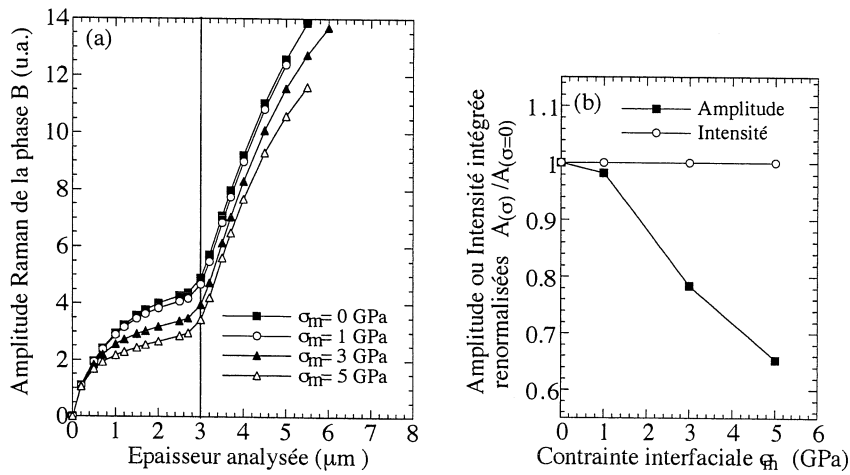


FIG. 5.28 – Evolution, en fonction de la contrainte σ_m , (a) de l'amplitude de la raie Raman recalculée pour différentes épaisseurs analysées, (b) de l'amplitude et de l'intensité intégrée renormalisées par rapport à leur valeur à contrainte nulle.

Cas d'un film polyphasé sous contrainte: influence de la section de diffusion Raman.

Nous examinons le cas précédent d'une bicouche où X_B est égal à 0.4 dans le premier domaine et σ_m est égal à 3GPa, et nous considérons une dépendance de la section de diffusion Raman ζ avec l'état de contrainte suivant une loi exponentielle: $\zeta = \zeta_0 \exp(-\eta\sigma)$ avec ζ_0 la section de diffusion Raman à l'état relaxé et η un coefficient ajustable.

Cette loi est introduite à *a priori* de manière à reproduire les évolutions d'intensité Raman mesurées sous pression. Ces évolutions sont probablement dues à une amorphisation progressive du matériau ou à une modification de la polarisabilité électronique sous l'effet de la pression.

En pratique, le coefficient η reste faible ($\eta \approx 0.1$). Cette contribution sera donc considérée négligeable dans la suite de ce travail.

Les nombres d'onde mesurés pour différentes valeurs de η comprises entre 0 et 1 montrent que le paramètre η ne modifie pas de manière importante la mesure de la contrainte (fig. 5.29). Par contre, les élargissements mesurés diminuent fortement avec l'augmentation du coefficient η . En fait plus le coefficient η est important, plus les contributions des couches contraintes sont atténuées. D'autre part, lorsque le coefficient η devient important les évolutions de l'amplitude et de l'intensité intégrée sont fortement modifiées (fig. 5.30). Dans ce cas, ni l'amplitude ni l'intensité intégrée ne peuvent être utilisées pour quantifier les proportions de phases étant donné que le nombre de photons diffusés dépend de l'état de contrainte.

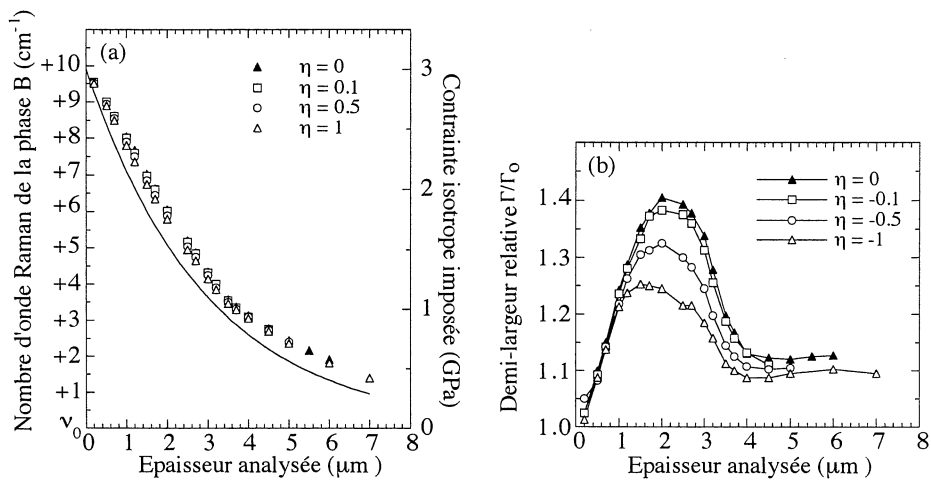


FIG. 5.29 – Evolution en fonction du coefficient η , (a) du nombre d'onde et (b) de la demi-largeur relative mesurés lors de la décomposition par une lorentzienne du signal de surface recalculé pour différentes épaisseurs analysées.

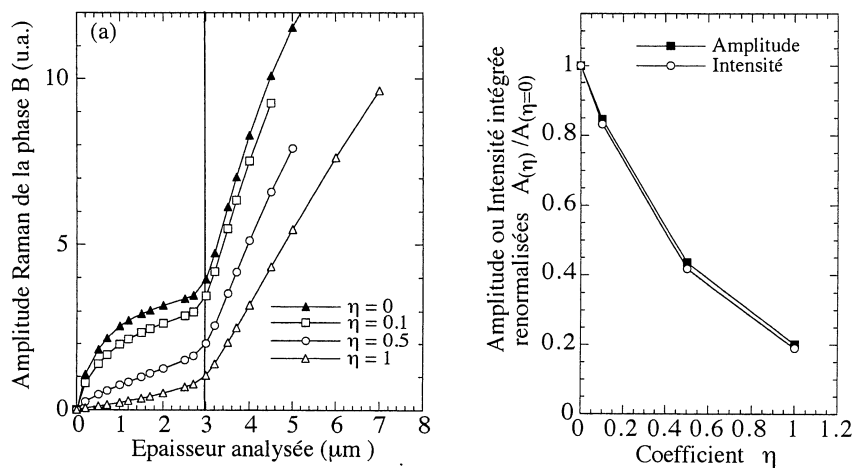


FIG. 5.30 – Evolution, en fonction du coefficient η , (a) de l'amplitude de la raie Raman recalculée pour différentes épaisseurs analysées, (b) de l'amplitude et de l'intensité intégrée renormalisées par rapport à leur valeur à $\eta = 0$.

Conclusion et application aux couches d'oxydation. Ces résultats mettent en évidence des comportements spectroscopiques particuliers:

- En l'absence d'une distribution de contraintes les évolutions de l'intensité Raman mesurées sur la surface du film préparé sous forme de coupe biseau permettent d'accéder d'une part à une quantification des proportions de phase, et d'autre part à une mesure du coefficient d'absorption quelque soit la morphologie de la couche.
- En présence d'une distribution de contrainte, les nombres d'onde mesurés en décomposant les spectres Raman sous forme de lorentziennes conduisent systématiquement à surestimer les valeurs de contraintes, principalement du fait que l'information mesurée est une moyenne sur un certain volume de matière dont l'extension spatiale dépend du coefficient d'absorption du matériau.

D'autre part, les raies Raman présentent des déformations asymétriques qui pour des niveaux de contrainte faibles se manifestent principalement par un élargissement des raies Raman. Ces déformations sont d'autant plus importantes que les raies considérées sont fines et présentent une dépendance importante du nombre d'onde avec la contrainte.

Finalement, cette déformation asymétrique induit une diminution importante de l'amplitude des raies Raman. Cependant, dans l'hypothèse où la contrainte n'influe pas ou peu sur le processus de diffusion Raman, la mesure de l'intensité intégrée permet toujours d'accéder à une mesure de la proportion de phase et du coefficient d'absorption.

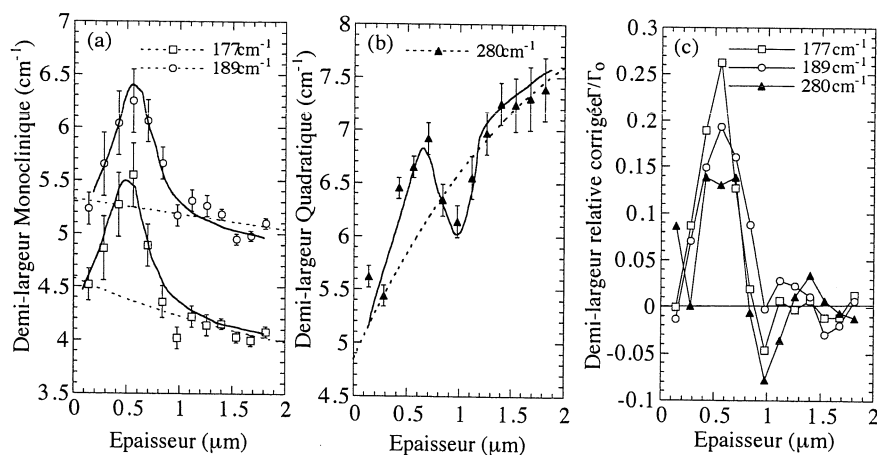


FIG. 5.31 – Evolution avec l'épaisseur analysée des demi-largeurs (a) monoclinique et (b) quadratique mesurées sur une couche formée sur alliage ZrNb oxydé 45 jours en eau lithiée. Les courbes en pointillé traduisent les évolutions de demi-largeurs attribuées à une recristallisation ou à une augmentation de la taille des cristallites. (c) Demi-largeurs relatives corrigées des contributions en exponentielle.

Dans le cadre de l'analyse des couches d'oxydation, nous avons observé des évolutions du nombre d'onde et des élargissements caractéristiques de la présence de distributions de contrainte. La figure 5.31 en présente un exemple caractéristique. Globalement, les demi-largeurs des raies monocliniques diminuent tandis que celle de la raie quadratique augmente avec l'épaisseur analysée. Les décroissances exponentielles représentées en trait pointillé sur la figure 5.31(a) traduisent les évolutions de la demi-largeur qui pourraient être attribuées à une recristallisation ou à une augmentation progressive de la taille des cristallites. Cette augmentation de taille de cristallites doit conduire, d'après les modèles thermodynamique, à déstabiliser la phase quadratique, donc à augmenter progressivement la demi-largeur de cette raie (figure 5.31(b)). La figure 5.31(c) présente les demi-largeurs relatives corrigées de cette contribution exponentielle. Elle permet d'observer un élargissement supplémentaire situé vers 0.5 μm dont l'origine doit être la

présence d'une distribution de contraintes. D'autre part, nous avons montré que les coefficients d'absorption mesurés dans la partie externe des couches étaient relativement faibles.

5.2.3 Logiciel de traitement des spectres Raman.

La programmation d'un logiciel permettant d'accéder à une information en terme de distribution de phase et/ou de contrainte et/ou de désordre à partir de la mesure de spectres Raman dans l'épaisseur d'un film mince a été réalisée au sein de notre équipe par T.Pagnier.

Description du modèle.

Le modèle proposé doit permettre de connaître en tout point de l'épaisseur de la couche analysée et pour les deux phases en présence, les sept paramètres suivants: (i) la contrainte σ , (ii) la fraction volumique de chaque phase X_A , X_B , (iii) le degré d'ordre de chaque phase O_A , O_B et (iv) le coefficient d'absorption de chaque phase α_A , α_B .

Les évolutions de ces paramètres peuvent être choisies parmi les lois suivantes :

- pas d'évolution: $y = cste$
- une évolution linéaire: $y = ax + b$
- une évolution exponentielle: $y = y_0 \exp(-x/x_c)$
- une évolution sigmoïde: $y = y_{(-\infty)} + (y_{(+\infty)} - y_{(-\infty)}) / (1 + \exp(x - x_c/\xi))$

Chaque paramètre dépend donc d'un certain nombre d'autres paramètres secondaires suivant le type de fonction utilisée. Ces paramètres secondaires sont ajustés par le logiciel.

Le film est découpé en n micro-couches d'égale épaisseur. Chaque micro-couche est homogène vis à vis des paramètres principaux précédemment définis. Le spectre simulé associé à une épaisseur de couche $z = p(e/n)$ avec $p \in [1, n]$ est recalculé en considérant la somme des p lorentziennes associées aux p micro-couches dont les paramètres spectroscopiques vérifient :

- la position est fonction de la contrainte $\nu_k^x = \nu_k^0 + g_k \sigma^x$ avec $g_k = (d\nu_k/d\sigma)$
- la largeur est fonction du degré d'ordre $\Gamma_k^x = \Gamma_k^0 (1 + O_k^x)$
- l'amplitude est fonction de la fraction volumique de phase et du coefficient d'absorption $A_k^x = I_k^0 X_A^x \exp(-2(e/n) \sum_{j=1}^p \alpha^j)$ avec $\alpha^j = X_A^j \alpha_A + (1 - X_A^j) \alpha_B$.

Les spectres simulés sont calculés de proche en proche depuis l'interface jusqu'à la surface.

Stratégie de minimisation.

Pour chaque spectre recalculé, la distance objet-modèle est choisie telle que :

$$d_j = \frac{1}{N_j} \sum_i^{N_j} | A_{\nu_i^j}^{exp} - A_{\nu_i^j}^{calc} | \quad (5.6)$$

avec N_j le nombre de points par spectre, A^{exp} et A^{calc} les amplitudes des spectres expérimentaux et calculés en chaque point. La distance globale entre l'objet et le modèle est donnée par :

$$D = \frac{1}{n} \sum_j^n d_j \quad (5.7)$$

où la somme s'étend sur les n spectres expérimentaux. Par rapport à une distance classique du type moindres carrés, cette distance est plus robuste en ce sens qu'elle donne comparativement moins d'importance aux points situés loin du modèle. Ainsi, elle sera moins sensible aux points aberrants. La minimisation de la distance objet-modèle est réalisée le long d'autant de directions qu'il y a de paramètres secondaires libres de varier indépendamment (méthode de Powell).

Utilisation du logiciel.

Le logiciel utilise un fichier source regroupant l'ensemble des données spectroscopiques relatives aux différentes phases en présence. Pour chaque phase, ce fichier source comprend un coefficient de renormalisation τ et le nombre de raies à considérer pour reconstruire l'ensemble du spectre Raman. Ce facteur de renormalisation permet de corriger la valeur de I_k^0 de la valeur de la fonction instrumentale optique. Il est déterminé sur des échantillons de référence. Pour chacune des raies considérées, le fichier source comprend la fréquence relaxée ν_k^0 , son intensité I_k^0 , sa demi-largeur à mi hauteur Γ_k^0 et son coefficient de Grüneisen g_k . Les spectres expérimentaux sont introduits sous la forme d'un tableau.

Dans le cadre des couches d'oxydation, les spectres Raman sont recalculés sur la base des 14 raies de la zircone monoclinique Tosoh de référence et de deux raies d'une zircone quadratique nanométrique 18nm (cf. Tableaux 5.1 et 5.2). Pour la phase quadratique, les nombres d'onde sont cependant ajustés de manière à reproduire correctement le spectre de surface. Les raies à 150, 320, 600 et 650 cm^{-1} ne sont pas introduites. Elles présentent une intensité trop faible pour améliorer significativement le résultat de la minimisation. Les coefficients de renormalisation $\tau_M = 0.583$ et $\tau_Q = 0.323$ sont déterminés sur les composés de référence en divisant l'intensité mesurée par la puissance laser et le temps d'acquisition. Le rapport des amplitudes renormalisées permet d'obtenir un rapport de sections de diffusion $K_{179}/K_{280} = 1.8$ en accord avec la littérature [74]. La section de diffusion Raman est donc plus grande pour la phase monoclinique. La spectroscopie Raman sera donc très adaptée à la mise en évidence de la phase monoclinique.

Phase Monoclinique de référence														
Nombre d'onde (cm^{-1})	177.5	188.5	221	305	333	345	377	384	476	502	532	557	614	635
Intensité ($\text{cps.s}^{-1}.\text{mW}^{-1}$)	45	24	13	9	57	23	12	10	100	23	20	18	71	77
Largeur (cm^{-1})	2.1	2.2	2.6	6.1	3.4	3.9	3.1	3.5	4.8	4.2	4.1	4.8	5.6	6.7
Gruneisen ($\text{cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$)	1.7	2.3	1.1	5.3	0.01	4.4	1.1	3.6	-3.3	-3.2	4.6	3.2	7.0	2.6

TAB. 5.1 – *Caractéristiques spectrales de la phase monoclinique de référence.*

Phase Quadratique nanométrique de référence	
Nombre d'onde (cm^{-1})	282 433
Intensité ($\text{cps.s}^{-1}.\text{mW}^{-1}$)	100 56
Largeur (cm^{-1})	5 12
Gruneisen ($\text{cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$)	-3.6 5.4

TAB. 5.2 – *Caractéristiques spectrales de la phase quadratique de référence.*

Les distributions de contraintes sont choisies parmi des fonctions sigmoïdes. Les paramètres à ajuster sont la contrainte à l'interface, la contrainte en surface et l'épaisseur critique e_c . L'utilisation d'une distribution exponentielle n'améliore pas significativement la qualité de l'ajustement. D'autre part, elles ne permettent pas de reproduire des valeurs de contraintes non nulles en surface. Les distributions de phase quadratique et monoclinique sont choisies parmi des fonctions sigmoïdes. Les paramètres à ajuster sont la fraction volumique de phase quadratique à l'interface, la fraction volumique en surface et l'épaisseur critique e_c . Dans un premier temps les fractions volumiques de phase monoclinique sont liées à celles de la phase quadratique en chaque point de l'épaisseur. Dans un deuxième temps, seules les valeurs à l'interface et en surface sont liées. Les valeurs d'épaisseur critique étant laissées libres. Les distributions de désordre pour les phases monoclinique et quadratique sont choisies parmi des fonctions sigmoïdes indépendantes. Les paramètres à ajuster sont les paramètres d'ordre de la phase monoclinique et de la phase quadratique à l'interface, les paramètres d'ordre en surface et les épaisseurs critiques e_c .

Le nombre de couches utilisées pour découper le film en tranches est choisi égal à 50 tranches ($e=3.6\mu\text{m}$ soit $e/n=0.07\mu\text{m}$). Plus ce nombre est important, plus les évolutions des paramètres sont fines mais plus le temps de calcul est long. D'autre part, les spectres ne sont pas calculés aux épaisseurs exactes correspondant aux spectres expérimentaux. On utilise le spectre calculé le plus proche. De ce fait, l'utilisation d'un trop petit nombre de couches va induire des erreurs systématiques.

La figure 5.32 présente une comparaison entre des spectres expérimentaux et des spectres recalculés. Les distributions introduites permettent de reproduire de manière très satisfaisante les données expérimentales. Seule la raie située à 235cm^{-1} n'est pas reproduite. Cependant, nous avons déjà mentionné que cette raie ne pouvait être attribuée ni à la zircone monoclinique ni à la zircone quadratique. La surintensité observée entre 400 et 500cm^{-1} sur le spectre à $0.28\mu\text{m}$ est attribuée au signal provenant des optiques du spectromètre. Cette contribution ne peut pas être soustraite de manière précise.

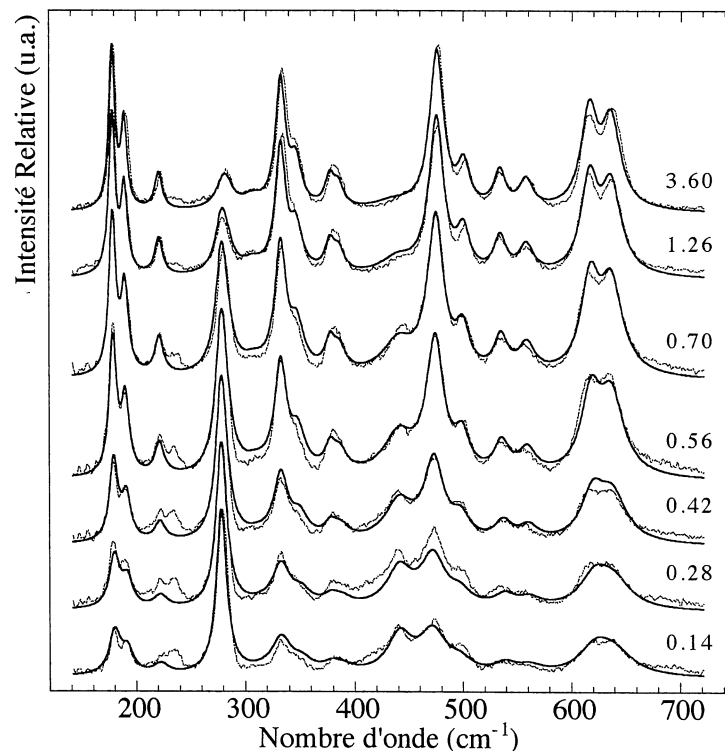


FIG. 5.32 – Comparaison entre les spectres Raman mesurés expérimentalement et les spectres Raman recalculés pour des épaisseurs de couches croissantes sur une coupe biaisée de l'échantillon ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm).

5.2.4 Alliages de ZrNb: distributions de phase, de contrainte et de désordre.

Nous présentons les résultats obtenus après ajustement des spectres Raman expérimentaux mesurés sur les coupes biaisées des couches d'oxyde formées sur un alliage ZrNb oxydé en eau pure et en eau lithiée (70ppm) avec les spectres recalculés. Les distributions de contrainte, de phase et de désordre sont présentées respectivement pour les deux chimies d'oxydation dans les figures 5.33 et 5.34.

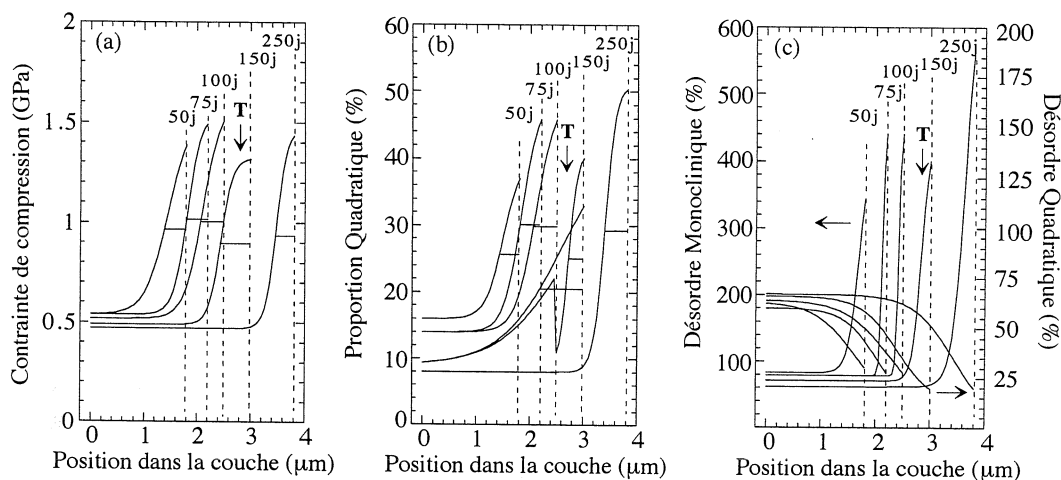


FIG. 5.33 – Evolution en fonction du temps d'oxydation des distributions (a) de contrainte, (b) de phase quadratique et (c) du taux de désordre quadratique et monoclinique obtenues après ajustement des spectres Raman mesurés dans l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur un alliage ZrNb oxydé en eau pure. Le passage vers le régime linéaire est repéré par le symbole T. La position du métal est représentée par un trait pointillé vertical.

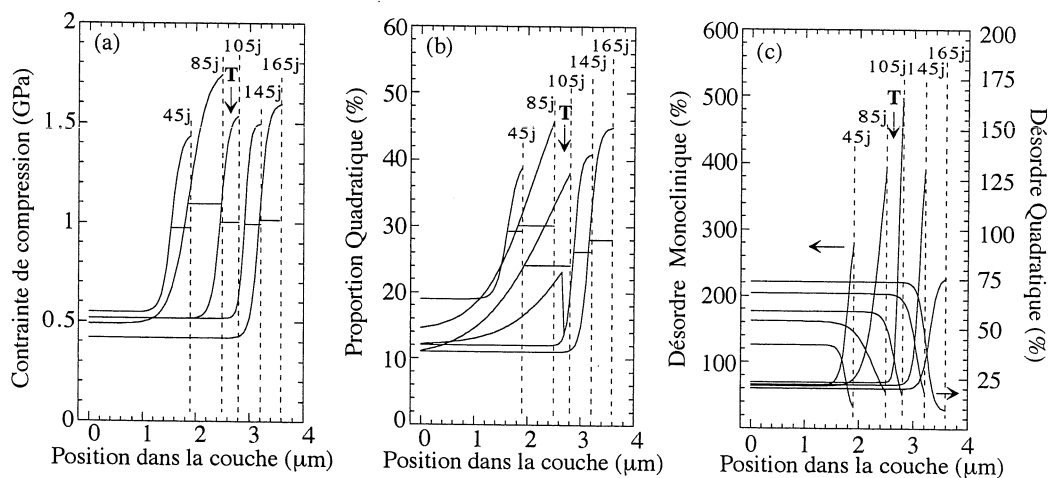


FIG. 5.34 – Evolution en fonction du temps d'oxydation des distributions (a) de contrainte, (b) de phase quadratique et (c) du taux de désordre quadratique et monoclinique obtenues après ajustement des spectres Raman mesurés dans l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur un alliage ZrNb oxydé en eau lithiée. La position du métal est représentée par un trait pointillé vertical.

Dans le régime pré-transitoire, quelque soit la chimie d'oxydation, les distributions de contraintes se corrélaient parfaitement avec les distributions de phase quadratique. Les épaisseurs critiques obtenues sont équivalentes (cf. Tableau 5.3). Elles augmentent jusqu'à la transition cinétique. Après la transition cinétique cette corrélation n'est plus observée. Cependant sur l'échantillon oxydé 150 jours en eau pure la distribution de phase obtenue n'est pas réaliste dans la mesure ou elle ne permet pas de reproduire exactement les évolutions d'intensité mesurées expérimentalement. Par exemple, à proximité de l'interface la raie quadratique est sous estimée, tandis qu'elle est légèrement surestimée dans la partie externe. Dans ce cas, un meilleur ajustement peut être obtenu en ajustant indépendamment les spectres dans la zone proche de l'interface puis dans la zone externe. La distribution de phase quadratique obtenue avec cette procédure est représentée sur la figure 5.33(b). Elle montre une discontinuité très nette vers $2.5\mu\text{m}$. Comme pour les

échantillons Zircaloy-4, cette distribution montre que la couche quadratique formée pendant la phase pré-transitoire s'est dissociée de l'interface métallique sans se déstabiliser. Il convient de remarquer à ce titre que la distribution de contrainte obtenue sur ce même échantillon est elle probablement une distribution moyenne. Cette distribution discontinue est aussi utilisée pour décrire correctement les évolutions des spectres Raman mesurés sur l'échantillon oxydé 145 jours en eau lithiée (figure 5.34(b)).

	Contrainte			Phases			Désordre		Désordre	
	e_c (μm)	σ_{mx} (GPa)	$\langle\sigma\rangle$ (GPa)	e_c (μm)	X_{mx}^q (%)	$\langle X^q\rangle$ (%)	e_c (μm)	O_{mx}^q (%)	e_c (μm)	O_{mx}^m (%)
ZrNb Eau pure										
50j	1.8 μm	0.37	1.4	0.37	36	20	0.43	30	0.12	340
75j	2.2 μm	0.39	1.5	0.38	46	19	0.38	27	0.08	430
100j	2.5 μm	0.42	1.5	0.45	46	19	0.53	26	0.08	430
150j	3.0 μm	0.56	1.3	0.78	33	16	0.68	19	0.17	400
250j	3.8 μm	0.34	1.4	0.39	51	12	0.51	19	0.20	560
ZrNb 70ppm Li										
45j	1.9 μm	0.38	1.4	0.28	39	22	0.15	12	0.12	280
85j	2.5 μm	0.63	1.7	0.68	46	23	0.31	19	0.17	380
105j	2.8 μm	0.34	1.5	0.86	38	19	0.21	18	0.09	480
145j	3.2 μm	0.29	1.5	0.33	41	15	0.18	17	0.10	390
175j	3.6 μm	0.43	1.6	0.44	45	15	0.33	10	0.10	230

TAB. 5.3 – Paramètres caractéristiques des distributions de contrainte, de phase quadratique et de désordre quadratique et monoclinique obtenues après ajustement des spectres Raman mesurés dans l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur un alliage ZrNb oxydé en eau pure et eau lithiée (70ppm). Le paramètre e_c traduit l'épaisseur critique sur laquelle est observée la distribution de propriété. σ_{mx} , X_{mx}^q , O_{mx}^q et O_{mx}^m correspondent aux valeurs de contrainte, de proportion de phase quadratique et de degré d'ordre quadratique et monoclinique obtenues à l'interface. $\langle\sigma\rangle$ et $\langle X^q\rangle$ correspondent aux valeurs moyennes de contrainte et de proportion de phase quadratique rapportées à l'épaisseur de la couche.

D'autre part, les distributions de désordre obtenues montrent des degrés de désordre très différents sur les phases monoclinique et quadratique. Ces degrés de désordre sont relatifs à des zircons monoclinique et quadratique nanométriques de référence. A l'interface, les raies de la zircone quadratique sont en moyenne 30% plus larges que celles associées à une zircone nanométrique (18nm). Celles de la zircone monoclinique sont en moyenne 300% plus larges que celle associée à une zircone monoclinique de référence (35nm). Les tailles de cristallites identifiées par MET à l'interface sont généralement comprise entre 20 et 35nm [42, 111]. Cependant, les évolutions de désordre obtenues pour la phase monoclinique dans l'épaisseur des différentes couches sont surprenantes dans la mesure où il faudrait alors considérer des évolutions de tailles très différentes sur ces deux oxydes.

Finalement, les épaisseurs critiques mesurées sur les distributions de désordre associées à la phase quadratique sont légèrement supérieures à celles déterminées sur les distributions de contrainte ou de phase quadratique, tandis que ces épaisseurs critiques mesurées sur les distributions de désordre associées à la phase monoclinique sont légèrement inférieures, ce qui montre que l'augmentation du taux de désordre identifiée sur la phase quadratique est une conséquence et non pas la cause de la destabilisation de la phase quadratique.

5.3 Discussion.

L'objectif de ce travail était de mesurer les distributions de phase et de contrainte dans l'épaisseur des couches formées lors de l'oxydation des alliages Zircaloy-4 et ZrNb.

Pour cela, nous avons analysé par spectrométrie Raman les différentes phases du processus d'oxydation pour ces deux alliages et pour des chimies en eau pure et en eau lithiée (70ppm). La comparaison entre des analyses confocales et des analyses sur coupe biaise nous a permis de vérifier que la préparation des coupes biaises ne perturbe pas de manière significative les répartitions de phase et de contrainte dans l'épaisseur de la couche. Nous avons montré que l'analyse sur coupe biaise fournit un bon compromis entre une analyse précise dans l'épaisseur de la couche et une conservation des informations utiles à la compréhension des mécanismes.

Dans cette discussion, après un rappel des principaux résultats, nous présenterons les différentes corrélations observées entre la cinétique d'oxydation avec d'une part les distributions de phase quadratique et monoclinique, et avec d'autre part les distributions de contrainte identifiées dans l'épaisseur des couches. Nous discuterons de l'influence de la chimie d'oxydation et notamment de l'influence du lithium sur ces distributions. Enfin, nous discuterons des principaux mécanismes avancés pour expliquer l'apparition de la transition cinétique et nous montrerons que cette transition a une origine mécanique.

5.3.1 Phase quadratique et cinétique d'oxydation.

Nature et structure de la zircone quadratique identifiée à l'interface.

Dans la littérature concernant des poudres de zircons quadratiques stabilisées par l'ajout d'ions alcalino-terreux ou de terres rares [70, 71], les raies Raman caractéristiques de la phase quadratique de la zircone (260 et 440cm^{-1}) sont utilisées pour caractériser et doser cette forme cristallographique. Les variations du nombre d'onde de la raie intense vers 260cm^{-1} ont été corrélées à la taille des cristallites [13, 17, 59, 88, 134] et/ou à des variations du rapport d'anisotropie c/a de la maille quadratique [13, 17, 88]. Nos travaux sur des poudres de zircone pure nanocristallisées ont montré que le rapport c/a était sensible à la dimension nanométrique des cristallites [34] et que les fréquences des raies Raman de la zircone quadratique varient de façon inhabituelle sous l'effet de la pression, en particulier la raie intense vers 260cm^{-1} baisse en fréquence lorsque la pression augmente [21]. L'étude de la zircone rencontrée dans la région proche de l'interface sur les couches d'oxydation a montré que :

- La zircone proche de l'interface présente une structure quadratique.
- Une phase très minoritaire donne naissance à une raie Raman très faible vers 230cm^{-1} . Nous rejetons la possibilité qu'elle appartienne à la zircone quadratique, ses variations d'intensité n'étant pas corrélées à celles des raies principales de la zircone quadratique. Sa fréquence coïncide avec la raie dominante de l'hématite Fe_2O_3 . En effet le spectre Raman de l'hématite présente une première raie intense vers 227cm^{-1} . Toutefois, la présence de fer n'apparaît pas dans les résultats d'analyse des alliages ZrNb. Il est donc difficile de retenir cette possibilité, à moins d'envisager qu'un effet de résonance permette de détecter cette phase à des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm. La présence d'un sous oxyde situé dans les premières couches d'atomes de l'interface a été signalée [18, 120], là encore ni la proportion de cette phase ni son organisation ne permettent d'attribuer la raie à 230cm^{-1} à cette phase.
- La fréquence de la raie intense observée vers 260cm^{-1} dans les zircons quadratiques purs varie entre 270 et 280cm^{-1} dans les couches d'oxydes formées sur les alliages de zirconium.

Une telle augmentation de fréquence ne peut pas traduire la présence de fortes contraintes de compression. En effet, nous avons montré que les contraintes de compression isostatiques conduisent à diminuer le nombre d'onde de la raie à 260cm^{-1} .

Ces déplacements ne peuvent pas non plus être attribués à un effet d'incorporation d'hétéroatomes ou de lacunes d'oxygène (non stoechiométrie). Kim *et al.* montrent que ces effets conduisent soit à déformer la maille soit à modifier la coordinence moyenne de chaque atome de zirconium [70,71]. Or, Barberis *et al.* observent que les positions des raies quadratiques sont indépendantes du taux d'étain incorporé dans l'alliage de départ [9]. D'autre part, ces déplacements sont aussi observés pour des couches peu épaisses pour lesquelles la présence de fer ou de chrome en solution dans la matrice de zircon est généralement considérée comme négligeable [60,112].

Un déplacement vers les hautes fréquences de ce mode peut résulter d'un effet de petite taille de cristallite et d'une déformation suivant la normale à l'interface et donc d'une augmentation du rapport c/a dans la mesure où la couche est texturée. Les travaux de Kim *et al.* ont montré que les positions des deux raies à 260 et 650cm^{-1} sont liées au rapport d'anisotropie c/a de la maille quadratique [70]. Leurs résultats permettent de définir une relation grossièrement linéaire entre la valeur du rapport d'anisotropie et la position de la raie à 260cm^{-1} . Sur cette base, les déplacements mesurés sur les couches d'oxydes suggèrent que la maille quadratique présente un rapport c/a égal à 1.018-1.019. Cette valeur s'accorde avec les résultats de Katamian *et al.* qui montrent par diffraction d'électron (RHEED) que la phase quadratique formée à l'interface sur un alliage ZrNb présente un rapport d'anisotropie égal à 1.018 [67]. Cette déformation n'est pas à confondre avec la notion de super-tétragonalité introduite par Barberis *et al.* [7] dans laquelle c'est la position suivant l'axe z du plan des atomes d'oxygène qui varie et qui est censée être responsable de la variation de fréquence.

Dans le cas où une fréquence est mesurée à 280cm^{-1} , on peut considérer que c'est l'état le moins contraint que l'on puisse rencontrer pour la zircon quadratique identifiée dans les couches d'oxydation. Lorsque l'on dissout le métal sous jacent et donc lorsque l'on annule toute contrainte, la zircon quadratique se déstabilise ce qui est en accord avec le fait que les cristallites de zircon ont une taille supérieure à la taille critique (20nm) de stabilité des poudres nanométriques. Autrement dit, ce serait la présence d'une faible contrainte résiduelle qui permettrait à la zircon quadratique de prolonger sa stabilité au delà de sa taille critique. L'état complètement relaxé d'une zircon quadratique identifiée dans une couche n'est par conséquent pas observable, toutefois on s'attend à ce que la contrainte résiduelle soit petite devant la contrainte initiale créée à l'interface. Cette discussion des états de contrainte qui sera reprise ultérieurement, ne peut toutefois être absente de la discussion sur la structure de la zircon quadratique dans la mesure où les contraintes interviennent dans les déformations de la structure.

Le suivi Raman *in situ* de la formation d'une couche d'oxydation a permis de consolider le modèle que nous venons de rappeler. Nous avons observé que le nombre d'onde de la raie quadratique augmente puis se stabilise après quelques heures d'oxydation. Cette augmentation du nombre d'onde est observée jusqu'à la stabilisation de l'intensité de la raie quadratique et correspond à la formation progressive d'une phase quadratique à l'interface. Ce phénomène de croissance retardée de la phase quadratique a déjà été observé par diffraction de rayon X sur des alliages ZrNb [91]. Le déplacement du nombre d'onde de la raie quadratique ne peut pas être attribué à une diminution de la contrainte de compression dans la mesure où les déplacements mesurés sur les raies monocliniques montrent au contraire que la contrainte de compression augmente pendant ce processus de croissance. Cette augmentation du nombre d'onde ne peut pas non plus traduire une augmentation de la taille des cristallites puisque nous avons montré que au contraire le nombre d'onde de cette raie diminue lorsque la taille augmente [34]. Par contre, cette augmentation du nombre d'onde pourrait révéler le fait que l'anisotropie structurale initiale de la

phase quadratique est accentuée (c/a augmente) sous l'effet des contraintes biaxiales localisées à l'interface métal/oxyde. Cette anisotropie est, d'autre part, à l'origine de la formation de grains colonnaires pour lesquels l'axe c de la maille quadratique est orienté perpendiculairement à l'interface métal/oxyde.

Quantification de phase.

Les proportions moyennes mesurées par spectrométrie Raman sont en accord avec les proportions obtenues par diffraction de rayons X. Elles évoluent entre 20 et 10% suivant les alliages et le temps d'oxydation.

Par contre, les proportions locales déterminées par spectrométrie Raman sont supérieures à celles déterminées par diffraction de rayons X. Ces deux techniques ne peuvent pas être directement comparées dans la mesure où l'analyse par diffraction conduit à mesurer une information moyenne sur une épaisseur de matière importante. Récemment, les mesures réalisées en incidence rasante ont permis de restreindre significativement l'épaisseur analysée. Ces études montrent que la phase quadratique n'est pas présente dans la partie externe de la couche [10, 11, 108, 120]. Pétigny montre à partir de mesures sous différentes incidences qu'il est possible de reconstituer la distribution de phase dans l'épaisseur de la couche [118–120]. Cependant, les proportions de phase obtenues à l'interface (30% pour le Zircaloy-4 et 8% pour le ZrNb) restent toujours significativement inférieures à celles déterminées par spectrométrie Raman, notamment sur l'alliage ZrNb. Les analyses par diffraction conduisent à observer uniquement la raie (111) de la phase quadratique dont l'intensité est généralement faible. La présence de petites tailles de cristallites qui ne diffractent pas suffisamment est probablement à l'origine de cette intensité faible. D'autre part, les effets de texture conduisent à surestimer les proportions de phase quadratique [45, 119, 120].

En ce qui concerne l'utilisation de la spectrométrie Raman pour doser la zircone, il convient également de rappeler les limites de la méthode :

- Les effets de texture peuvent jouer sur les intensités relatives. Nous avons montré que les phases monoclinique et quadratique identifiées sur les couches d'oxyde sont texturées (cf. Annexe C). Cela étant, cette texture n'évolue pas sensiblement dans l'épaisseur de la couche et ne modifie pas significativement les proportions de phase. Même si les valeurs absolues peuvent être biaisées, les variations relatives mesurées dans l'épaisseur de la couche sont correctes.
- Les relations empiriques proposées dans la littérature correspondent à des mélanges de poudres microcristallines et sont basées sur la mesure des amplitudes [68, 74, 75]. Ces formules ne peuvent donc pas être utilisées dans un système où la taille nanométrique des cristallites, voire la distribution de contrainte, peuvent affecter les intensités relatives en modifiant les largeurs de raie. Par contre, la technique d'ajustement du spectre global à partir de spectres étalons permet de rendre compte de ces effets.

Les désaccords constatés peuvent s'expliquer si l'on admet qu'il existe une proportion de phase quadratique qui ne diffracte pas suffisamment pour contribuer à l'intensité des raies de diffraction de rayons X. La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation plus sensible dans la mesure où les longueurs de cohérence mises en jeu sont plus faibles. Cette technique est donc très adaptée pour quantifier les proportions de phase quadratique et monoclinique sur des poudres nanométriques [34].

Distribution de phases et cinétique d'oxydation.

L'analyse Raman des couches d'oxyde formées sur des substrats Zircaloy-4 ou ZrNb montre que la phase quadratique est localisée préférentiellement à proximité de l'interface métal/oxyde.

La couche se décompose en deux zones distinctes. Une première zone riche en phase quadratique est située à proximité de l'interface sur une épaisseur de l'ordre du micron, et une deuxième zone riche en phase monoclinique située dans la partie externe de la couche.

Les épaisseurs de ces deux zones se corrèlent avec les épaisseurs de couche barrière et de couche poreuse déterminées par SIMS [12, 47, 111] ou par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [8, 91, 140]. Avant la transition cinétique, les mesures de SIE montrent que l'épaisseur de la couche dense augmente jusqu'à $1.2\mu\text{m}$ sur le Zircaloy-4 et jusqu'à $0.8\mu\text{m}$ sur l'alliage ZrNb [91]. Les analyses Raman permettent d'identifier une augmentation de l'épaisseur de la zone quadratique jusqu'à une épaisseur critique dont la valeur est plus importante en eau lithiée qu'en eau pure ($1.4\mu\text{m}$ contre 0.8 à $1\mu\text{m}$ en eau pure pour le Zircaloy-4). Sur l'alliage ZrNb, les épaisseurs critiques mesurées sont plus fines (0.4 - $0.7\mu\text{m}$). Le passage vers un régime d'oxydation linéaire conduit à observer une zone quadratique fine d'épaisseur constante ($0.4\mu\text{m}$). Ainsi, les différences de propriétés diélectriques identifiées par SIE pourraient donc être corrélées aux différences de propriétés structurales observées par spectrométrie Raman. La zone dense et bloquante est associée à la zone riche en phase quadratique, tandis que la zone poreuse est associée à la zone riche en phase monoclinique.

Le caractère protecteur de cette zone dense dépend de la proportion de phase quadratique ainsi que du degré de désordre. Généralement, le taux de désordre déduit des mesures Raman sur la phase quadratique est faible. Les demi-largeurs mesurées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur une poudre étalon dont la taille des cristallites est égale à 18nm . Par contre, le taux de désordre identifié sur la phase monoclinique à proximité de l'interface est très important comparé à une zircone monoclinique étalon. Les tailles de cristallites mesurées sur les couches d'oxydation par MET [12, 111] ou par diffraction de RX [6, 91, 108] sont généralement comprises entre 10 et 20nm (pour la plus petite dimension des grains colonnaires). Dans l'hypothèse où les tailles de cristallites sont équivalentes sur les deux oxydes, le désordre important identifié sur la phase monoclinique doit provenir de la présence de défauts intrinsèques. Ces défauts sont d'autre part probablement responsable de l'augmentation du coefficient d'absorption identifiée à proximité de l'interface.

La transition cinétique se caractérise par une disparition de la phase quadratique à l'interface métallique. L'ancienne zone riche en phase quadratique formée avant la transition cinétique ne se déstabilise pas immédiatement après la transition. Il est possible d'identifier plusieurs zones riches en phase quadratique (généralement deux) plus de 35 jours après la transition cinétique. Cependant, la proportion relative de phase monoclinique identifiée sur cette seconde zone augmente, ce qui se traduit par une augmentation brutale de l'épaisseur de la couche externe. Ces observations valident le fait que la transition cinétique est associée à une déstabilisation brutale de la phase quadratique locale à l'interface. Elle n'est pas associée à une transformation depuis la surface externe comme suggéré par Godlewski [48].

D'après Barberis [6], la déstabilisation de la phase quadratique est uniquement due à un effet de taille des cristallites. Cet auteur modélise la distribution de phase quadratique sur la base d'une loi d'évolution de Johnson-Mehl-Avrami [6] (cette loi traduit un grossissement de la taille des cristallites en fonction du temps à une température donnée). Ces modélisations conduisent à une distribution de phase quadratique monotone depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à la surface externe. La phase quadratique serait alors déstabilisée lorsque la taille des cristallites dépasse une valeur critique située à 30nm [41]. Cette distribution continue est en désaccord avec celle mesurée par spectrométrie Raman lors de la transition cinétique. Cette déstabilisation ne peut donc pas être uniquement corrélée à un effet de taille. Nous avons déjà mentionné que la zircone quadratique se déstabilise lorsque la contrainte est relaxée (soit lors de la dissolution du substrat, soit lors de la diminution des contraintes dans la cellule haute pression), ce qui est en accord avec le fait que les cristallites de zircone ont une taille supérieure à la taille critique

(20nm). De plus, nous avons montré que l'effet de petites tailles de cristallites conduisait à déplacer les frontières de transition vers les basses températures mais qu'il était nécessaire de considérer des effets couplés de température et de pression pour former la phase quadratique à la température de l'oxydation. Autrement dit, la présence de la contrainte permet à la zircone quadratique de prolonger sa stabilité au delà de ce que sa taille lui permettrait. Donc la taille des cristallites est un paramètre important mais insuffisant pour comprendre les distributions de phase quadratique dans l'épaisseur de la couche.

La déstabilisation de la phase quadratique observée à l'interface doit être associée à la formation de micro-fissures qui relaxent partiellement les contraintes à l'interface [42]. Bossis montre que la transition cinétique est associée à un phénomène de percolation des fissures [18] et donc à une rupture fragile de l'oxyde à l'interface.

5.3.2 Contraintes et cinétique d'oxydation.

Détermination des états de contrainte.

Les contraintes moyennes mesurées *ex situ* par spectrométrie Raman s'accordent globalement avec les précédents résultats obtenus par diffraction de rayon X sur ce même type d'échantillons (cf. Tableau 5.4). Les analyses locales dans l'épaisseur de la couche ont montré que les contraintes sont plus importantes à l'interface métal/oxyde (1 à 1.5GPa). Elles diminuent rapidement lorsque l'on s'éloigne de l'interface et atteignent une valeur minimale pour une épaisseur qui se corrèle avec l'épaisseur de la zone riche en phase quadratique. Elles augmentent de nouveau jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0.4 à 0.5GPa dans la partie externe des couches épaisses.

Les contraintes moyennes mesurées *in situ* lors de l'oxydation en vapeur d'eau d'un alliage ZrNb sont significativement plus faibles (≈ 0.4 GPa). Nous avons observé une augmentation du niveau de contrainte avec la croissance du film d'oxyde jusqu'à l'apparition d'une phase quadratique. Au delà, le niveau de contrainte reste stationnaire. D'autre part, lors du refroidissement de la couche formée à chaud, nous avons observé une augmentation importante de la contrainte de compression (+0.9GPa) sur la phase quadratique. Cette contrainte se relaxe ensuite légèrement à basse température. En moyenne, le refroidissement conduit à augmenter la contrainte de compression d'une valeur proche de 0.5GPa. Ces résultats montrent donc que les contraintes mesurées à froid sont différentes de celles mesurées à chaud. Ce résultat a déjà été observé par Petigny en diffraction de rayons X [120]. Cependant, Petigny montre que le refroidissement provoque une diminution des contraintes de compression de l'ordre de 0.6GPa sur l'alliage ZrNb [120] alors que nous observons une augmentation de ces contraintes par spectrométrie Raman.

L'analyse par diffraction de RX conduit à mesurer une déformation. Les contraintes sont ensuite déterminées à partir du tenseur des compliances. Or, la structure monoclinique est très anisotrope d'un point de vue élastique [27, 102, 108] et le tenseur macroscopique des compliances n'est pas connu dans le cas particulier d'un matériau multiphasé comme celui identifié à proximité de l'interface métallique. Les mesures de contraintes obtenues par diffraction de rayons X sont très dépendantes des paramètres élastiques associés aux différentes phases en présence. Elles sont de plus très dépendantes de l'orientation des plans cristallographiques sélectionnés [120, 121]. Les contraintes déterminées ne sont donc pas représentatives des contraintes macroscopiques [121].

La spectrométrie Raman est une technique sensible à l'ordre local. Les longueurs de cohérence sont généralement comprises entre 3 et 20Å. D'autre part, les modes de vibrations présentent des polarisations suivant des directions privilégiées. L'application d'une contrainte uniaxiale ou biaxiale peut donc induire des déplacements plus ou moins importants suivant la symétrie des modes. Pour des structures simples telle que la structure diamant, les travaux de Anastassakis ont permis de mieux formaliser les relations entre les déplacements de fréquence et la nature

Contrainte mesurées à froid dans la couche de Zircone.						
Date	Auteurs	Technique utilisée	Alliage étudié	Milieu Oxydant	Température (°C)	Contrainte (GPa)
1990	Antoni <i>et al.</i> [3]	Déflexion	Zy-4	vap. d'eau (10.0MPa)	400	0.1 à 3
1991	Garzarolli <i>et al.</i> [42]	Courbure	Zy-4	vap. d'eau (10.0MPa)	400	0.2 à 0.9
1994	Beie <i>et al.</i> [12]	DRX	Zy-4	vap. d'eau (10.5MPa)	420	1.4 à 2
1998	Béchade <i>et al.</i> [11]	DRX Lure	Zy-4	vap. d'eau (10.3MPa)	400	0.4
1998	Petigny <i>et al.</i> [118, 120]	DRX	Zy-4	oxygène (10 ⁴ Pa)	470	0.4 à 0.6
			ZrNb	oxygène (10 ⁴ Pa)	470	0.6 à 1.0
			Zy-4	vap. d'eau (1.410 ³ Pa)	470	0.2 à 0.5
			ZrNb	vap. d'eau (1.410 ³ Pa)	470	0.4 à 0.7
			Zy-4/ZrNb	vap. d'eau (10.3MPa)	415	0.1 à 0.6
1999	Béchade <i>et al.</i> [10]	DRX Lure	Zy-4	vap. d'eau (10.3MPa)	400	0.1 à 1.4
			ZrNb	vap. d'eau (10.3MPa)	400	0.1 à 1.1

TAB. 5.4 – Valeurs de contraintes mesurées *ex situ* dans la couche de zircone formée sur différents alliages (Zircaloy-2, Zircaloy-4 ou ZrNb) et dans différentes conditions (oxygène, vapeur d'eau).

des contraintes uniaxiales ou biaxiales appliquées [1]. Cependant, ce formalisme est difficilement transposable à des structures plus complexes comme celles de la zircone monoclinique ou quadratique. En pratique, les déplacements de fréquence sont étalonnés pour des contraintes isostatiques dans une cellule haute pression. Ainsi, si les contraintes présentent un caractère biaxial comme le démontrent les modélisations mécaniques de la couche d'oxyde [108], il est probable que les valeurs de contraintes déterminées à partir des étalonnages sous pression isostatique soient sous-estimées d'environ 30% (en général on admet que $\sigma_{//} = 2/3\sigma_{vol}$). Finalement, nous avons déjà mentionné qu'il était difficile de déterminer les nombres d'onde absolus caractéristiques d'un état relaxé (notamment pour la phase quadratique identifiée dans les couches). Il est donc impossible d'affirmer que les valeurs absolues mesurées sont réellement représentatives des contraintes macroscopiques présentes dans la couche d'oxyde analysée.

Contraintes thermoélastiques.

Dans le cas particulier où l'épaisseur d'oxyde est petite devant celle du métal, les contraintes thermoélastiques créées lors du refroidissement ($\Delta T \leq 0$) s'expriment dans un modèle macroscopique classique à partir du module d'Young isotrope E_{ox} et du coefficient de poisson ν_{ox} de l'oxyde et des différences de coefficients de dilatation entre l'oxyde et le métal α_{ox} et α_m .

$$\Delta\sigma = \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}}(\alpha_{ox} - \alpha_m)\Delta T \quad (5.8)$$

La zircone monoclinique présente un module d'Young égal à 200GPa [102] peu dépendant de la température [27]. Le module d'Young de la zircone quadratique est très voisin de celui de la zircone monoclinique [61, 73]. Ainsi dans le cas d'un film de phase monoclinique, le refroidissement $\Delta T = 330^\circ\text{C}$ conduit à estimer une augmentation de la contrainte de compression de l'ordre de 0.3GPa avec $\nu_{ox} = 0.34$, $\alpha_m = 2.54 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ et $\alpha_{ox} = 5.5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Cette valeur de contrainte est sensiblement plus importante que celles précédemment reportées (0.15GPa [10, 121]). Petigny montre que la contrainte thermoélastique tombe à 50MPa lorsque l'on tient compte de l'orientation du métal (dans ce cas $\alpha_m = 5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [120]). Dans le cas particulier d'un film de phase quadratique, cette même expression conduit à estimer des contraintes plus fortes étant donné que les coefficients de dilatation de la phase quadratique sont très différents de ceux de la phase monoclinique. Les travaux de Scardi *et al.* ou de Sheu conduisent à mesurer un coefficient de dilatation moyen égal à $\alpha_{ox} = 11.4 - 12 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ [130, 132] pour des zircons quadratiques

dopées. Nous avons mesuré un coefficient de dilatation moyen légèrement plus faible sur des zircons nanométriques polycristallisés $\alpha_{ox} = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Dans ces conditions, le refroidissement conduit à une augmentation de la contrainte de compression de l'ordre de 0.6-0.9GPa en accord avec les mesures de spectrométrie Raman. Cette augmentation est relativement importante si l'on considère que les contraintes mesurées à haute température sont de l'ordre de 0.4GPa.

Contraintes et transition cinétique.

Sur les échantillons pré- ou post-transitoires, les analyses *ex situ* montrent que les distributions de contrainte mesurées dans l'épaisseur de la couche d'oxyde se corrélaient avec les distributions de phase quadratique. La destabilisation brutale de la phase quadratique est observée précisément lorsque la contrainte est minimale. Ces corrélations valident les premières hypothèses formulées par Godlewski [48]. D'après cet auteur, il existe une distance à partir de laquelle la contrainte n'est plus assez importante pour stabiliser la phase quadratique. La destabilisation de l'oxyde quadratique vers un oxyde monoclinique est souvent associée à la formation de pores [31]. Cette destabilisation permet en outre de trouver une origine à la formation de la couche externe poreuse. La destabilisation de la phase quadratique est d'autre part systématiquement observée lors de la dissolution locale du métal, ce qui permet de comprendre pourquoi cette phase n'est généralement pas observée ou en très faible proportion lors des analyses au MET [42].

Sur les échantillons formés en eau lithiée pour lesquels la cinétique d'oxydation est progressivement accélérée, nous avons montré que l'épaisseur de la zone quadratique est beaucoup plus importante ($2\mu\text{m}$) que l'épaisseur sur laquelle le gradient de contrainte est identifié ($0.5\mu\text{m}$). Les profils de pénétration des ions lithium déterminés par SIMS [47] montrent d'autre part que l'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$. Donc dans l'hypothèse où les profils de pénétration sont représentatifs des phénomènes d'oxydation agissant à haute température, la distribution de contrainte identifiée à froid permet de retrouver une épaisseur de couche barrière correcte. Or si les contraintes identifiées à froid étaient uniquement des contraintes thermoélastiques le fait que la proportion de phase quadratique identifiée soit faible devrait conduire à mesurer des contraintes plus faibles distribuées sur toute l'épaisseur de la zone quadratique, ce qui n'est pas observé.

Finalement, nous avons montré que les ruptures de la cinétique d'oxydation se corrélaient avec une diminution des contraintes à l'interface. L'accélération importante de la cinétique étant observée lorsque les contraintes à l'interface disparaissent. Ces résultats montrent que la transition cinétique est bien associée à une relaxation des contraintes à l'interface [12, 23, 42, 46, 48]. Cette relaxation est souvent associée à une fragmentation de la zone très contrainte et au développement de fissures parallèles à l'interface métal/oxyde [18].

Effet de la chimie d'oxydation.

Pendant les premiers stades de la cinétique d'oxydation, les proportions d'ions lithium mesurées à l'interface métal/oxyde restent faibles ($\leq 10\text{ppm}$ [47]). Nous avons montré que les proportions de phase quadratique mesurées à l'interface ne sont pas modifiées. Par contre, les niveaux de contrainte mesurés à l'interface sont légèrement plus importants. L'accélération de la cinétique se caractérise par une disparition de la zone quadratique, une diminution des niveaux de contrainte et une augmentation de la concentration en lithium à l'interface (250ppm [47]).

Ces résultats montrent que les ions lithium influent sur la stabilisation de la phase quadratique. Cependant, il semble difficile de savoir s'ils contribuent à stabiliser cette phase ou au contraire s'ils contribuent à la destabiliser. Le fait que l'on observe des épaisseurs de zone riche en phase quadratique plus importantes en eau lithiée tend à montrer que ces ions stabilisent la phase quadratique, peut être par un effet de désordre dû à la présence de lacunes d'oxygène.

Cependant, le fait que les proportions de phase quadratique formées sont plus faibles lorsque la concentration en ions lithium augmente à l'interface tend à montrer que ces ions déstabilisent la phase quadratique.

Les niveaux de contrainte mesurés sont toujours légèrement plus importants en eau lithiée. Or nous avons montré que la transition cinétique était liée à une fissuration de la couche au niveau de l'interface. Ainsi, si les niveaux de contrainte augmentent localement à l'interface, il n'est pas étonnant que la transition cinétique soit observée plus tôt pour les échantillons oxydés en eau lithiée. Dans l'hypothèse où l'incorporation des ions lithium modifie la structure de la phase quadratique et donc les propriétés élastiques de cet oxyde, nous pouvons envisager que l'augmentation des contraintes locales au niveau de l'interface va conduire à favoriser des phénomènes de fissuration localisés et donc à diminuer la proportion de phase quadratique formée, ce qui se traduit par une diminution de la couche barrière. Ce processus conduit à la disparition complète de la phase quadratique et à l'accélération importante de la cinétique d'oxydation (correspondant à la phase III).

Conclusion Générale.

L'objectif initial de l'étude consistait à identifier, par spectrométrie Raman, les facteurs qui stabilisent la phase quadratique métastable de la zircon. Cette forme apparaît en mélange avec sa forme stable monoclinique lors de l'oxydation des alliages de zirconium constituant les gaines de refroidissement de réacteurs nucléaires. Parmi les différentes techniques d'analyse, le choix s'est porté sur la spectrométrie Raman dans la mesure où les différentes formes de la zircon donnent des spectres Raman intenses et bien différenciés. En outre, la spectrométrie Raman sous microscope permet d'obtenir les répartitions spatiales, à l'échelle du micron, des phases et des contraintes mécaniques suspectées d'être fortement impliquées dans la stabilisation de cette zircon quadratique et en conséquence dans les mécanismes d'oxydation des alliages de zirconium.

Afin de disposer de données transposables aux couches d'oxydation, il a été nécessaire, dans un premier temps, d'obtenir les signatures Raman de zircons nanométriques étalons sous des effets de température et de pression contrôlés. La deuxième partie du travail est consacrée à la détermination de la composition et des états de contrainte par spectrométrie Raman de couches d'oxydation obtenues dans différentes chimies et pour différents alliages. L'influence d'un additif tel que le lithium, présent dans la chimie d'oxydation des alliages de zirconium, sur ces paramètres a également été étudiée.

L'étude par spectrométrie Raman de l'effet d'une pression isostatique sur une zircon quadratique nanométrique a permis de mettre en évidence l'existence d'une forme haute pression cubique (O_h^5) vers 40 GPa, ce résultat a été confirmé par diffraction de rayons X. L'observation d'un mode mou donnant lieu à un phénomène de non-croisement a stimulé une analyse des paramètres pilotant cette transition sur la base de la théorie de Landau. Cette analyse a conduit à montrer que les anomalies observées, aussi bien par spectrométrie Raman, que par diffraction de rayons X vers 12 GPa, étaient l'indication d'une transition du premier ordre vers une autre forme quadratique (D_{4h}^{14}). La succession de transitions de phases observées sous pression sont correctement décrites en considérant un potentiel de Landau construit sur la base de deux paramètres d'ordre qui sont les phonons X_6 et X_{10} de bord de zone dans la phase cubique. Sur

cette base, nous avons montré que les attributions de différents modes de vibration Raman de la phase quadratique devaient être reconsidérées et que les deux modes basse fréquence devaient posséder une symétrie E_g . Un calcul de modes normaux a permis de montrer que l'accord entre les fréquences calculées et observées était meilleur avec les nouvelles attributions proposées.

L'étude de l'effet de la température sur des zircons quadratiques nanométriques a permis de mettre en évidence que la température de transformation vers la forme monoclinique se situait vers 50°C pour une taille de cristallites de 7nm au lieu de 1200°C dans le cas de zircons microcristallins. Ces résultats, avec ceux qui ont été obtenus lors de l'étude de l'effet de la pression et de la température sur des zircons monocliniques nanométriques extraites des couches d'oxydation, ont permis de montrer que toutes ces formes pouvaient se rattacher au diagramme de phase de la zircon pure en déplaçant les lignes d'équilibre au prorata de la taille des cristallites. Le résultat important est que la forme quadratique peut être obtenue à partir de la forme monoclinique nanométrique par un effet de température (400°C) et de pression (4GPa) relativement modeste. De même, la forme quadratique ne se déstabilise pas en revenant à température ordinaire pourvu qu'on maintienne la pression.

Finalement, les caractéristiques thermoélastiques (coefficients de dilatation et de compressibilité, constantes de Gruneisen) de quelques zircons nanométriques modèles ainsi que de zircons monocliniques extraites de couches d'oxydation des alliages de zirconium étudiés ont été déterminées à partir de mesures de diffraction X et de neutrons ainsi que de spectrométrie Raman qui s'est révélée être un outil très adapté.

La deuxième partie de ce travail traite des résultats relatifs aux couches d'oxydation de deux alliages de zirconium (l'alliage Zircaloy-4 et l'alliage ZrNb). Ces alliages ont été oxydés en autoclave à 360°C sous une pression de 18MPa suivant deux chimies, l'une dite en eau pure et l'autre comportant un ajout de lithium (70ppm) dans l'eau. Des échantillons ont été prélevés à différents stades de la cinétique (pré- et post-transitoire) et étudiés par spectrométrie Raman.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces résultats sont les suivantes :

La spectrométrie Raman confocale et l'imagerie Raman confocale ont permis de montrer que la zircon quadratique est essentiellement située près de l'interface métal-oxyde.

Le caractère non destructif du processus de polissage a été vérifié à partir des comparaisons entre les résultats obtenus par spectrométrie confocale sur des couches non usinées et à partir d'échantillons d'oxydes partiellement décollés du métal. Cette étude a permis ainsi de valider les mesures sur coupes biaisées qui permettent d'accéder à une bonne précision dans l'analyse de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

L'enregistrement de spectres en différents points sur la surface de coupes biaisées, répartis entre le métal et la surface de l'oxyde a permis de réaliser une conversion des paramètres spectroscopiques en paramètres structuraux, tels que la proportion de phases quadratique et monoclinique, la contrainte ou les défauts (écarts à l'ordre cristallin provoqués aussi bien par un effet de taille de cristallites que de défauts ponctuels ou étendus).

L'écriture d'un modèle mathématique a permis de reconstruire les spectres Raman mesurés à la surface d'un film mince en introduisant la contribution d'hétérogénéités. Ce modèle est utilisé dans un logiciel mis au point au laboratoire pour extraire les distributions de phase, de contrainte et de désordre à partir de l'ajustement de spectres reconstruits avec les spectres expérimentaux. A terme, ce logiciel est adaptable à tout type de films minces.

Quels que soient l'alliage et la chimie, la forme quadratique est essentiellement détectée dans une zone proche de l'interface métal/oxyde sur une épaisseur de matière de 0.2 à 1 micron. Cette phase peut être présente dans une proportion allant jusqu'à 50%. La disparition de la forme métastable à l'interface métal/oxyde est corrélée aux régimes d'accélération de l'oxydation. Par ailleurs, la stabilisation de cette phase est directement corrélée à l'existence d'un gradient de contrainte dans cette même région proche de l'interface. L'effet de contrainte n'est pas suffisant à lui tout seul pour expliquer la stabilisation de la quadratique, il faut en effet prendre en compte la taille nanométrique des cristallites. En se basant sur les résultats relatifs aux composés modèles, il est possible de proposer qu'au delà de 1 micron de l'interface, les contraintes deviennent inférieures à la pression critique permettant de stabiliser des cristallites d'environ 20nm dans la forme quadratique. Parmi les scénarii susceptibles d'expliquer les transitions observés dans les cinétiques d'oxydation, il est possible d'envisager que la croissance de la couche s'accompagne d'une augmentation des contraintes à l'interface, comme nous l'avons observé lors du suivi *in situ*, et qu'au delà d'une épaisseur d'environ 1 micron, il y a formation de fissures qui à terme entraînent une rupture de la couche d'oxyde à l'interface, une contrainte résiduelle due aux contacts entre grains demeure dans la couche, ce qui explique que toute la phase quadratique ne se transforme pas en phase monoclinique car certains cristallites ont une taille *ad hoc* pour survivre à la baisse de pression. La nature de l'alliage n'intervient pas sur ce processus, par contre l'incorporation des ions lithium modifie les propriétés élastiques de la couche d'oxyde, ce qui conduit à observer l'apparition plus rapide de la fissuration de la couche qui est à l'origine de l'accélération de la cinétique. D'autres échantillons oxydés dans des chimies légèrement moins agressives en présence de bore ou de concentrations en lithium plus faibles sont sur le point d'être analysés par cette même technique ce qui permettra à terme de comprendre l'influence de ces additifs chimiques sur les mécanismes d'oxydation des alliages Zircaloy-4 et ZrNb.

Bibliographie

- [1] E. Anastassakis.
Stress measurements using Raman scattering.
In *Proc. of the E.C.S. symposium*, 1989.
- [2] E. Anastassakis, B. Papanicolaou, and I.M. Asher.
Lattice Dynamics and light scattering in Hafnia and Zirconia.
J. Phys. Chem. Solids, **36**:667–76, 1975.
- [3] F. Antoni-Le Guyadec.
Approche mécano-chimique de l'oxydation du Zircaloy-4.
Thèse de doctorat, I.N.P.Grenoble, (1990).
- [4] H. Arashi and M. Ishigame.
Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO_2 at high pressures.
Phys. Stat. Sol., **71**:313, 1982.
- [5] H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, and Y. Kudoh.
New high-pressure phase of ZrO_2 above 35GPa.
Phys. Rev. B, **41**:4309–13, 1990.
- [6] P. Barbéris.
Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C auto-clave tests.
J. Nucl. Mat., **226**:34–43, 1995.
- [7] P. Barbéris, G. Corolleur-Thomas, R. Guinebretière, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, and P.E. Quintard.
Raman spectra of Tetragonal-zirconia powder to Zircaloy-oxide frequency shift.
J. Nucl. Mat., soumis, 2000.
- [8] P. Barbéris and A. Frichet.
Characterization of Zircaloy-4 oxide layers by impedance spectroscopy.
J. Nucl. Mat., **273**:182–91, 1999.
- [9] P. Barbéris, T. Merle-Méjean, and P.E. Quintard.
On Raman spectroscopy of Zirconium oxide films.
J. Nucl. Mat., **246**:232–43, 1997.
- [10] J.L. Béchade, R. Dralet, P. Goudeau, and P. Yvon.
Studies of Zirconium alloy oxide layers using synchrotron radiation.
In *Proc. Int. Conf. on Residual Stresses ICRS*, (1999).
- [11] J.L. Béchade, P. Goudeau, M. Gailhanou, and P. Yvon.
X-rays determination of residual stresses and phase quantification in ZrO_2 oxide layers formed on Zircaloy-4.
High Temp. Material Processes, **2**:359–67, 1998.
- [12] H.-J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, and H.-J. Sell.

- Examinations of the corrosion mechanism of Zirconium alloys.
In A.M. Garde and E.R. Bradley, editors, *Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1245*, pages 615–41, (1994).
- [13] S. Benfer and E. Knozinger.
Structure, morphology and surface properties of nanostructured ZrO₂ particles.
J. Mater. Chem., **9**:1203–09, 1999.
- [14] F. Birch.
Finite elastic strain of cubic crystals.
Phys. Rev., **71**:809–24, 1947.
- [15] S. Block, J.A.H. Da Jornada, and G.J. Piermarini.
Pressure-Temperature Phase Diagram of Zirconia.
J. Am. Ceram. Soc., **68**:497–99, 1985.
- [16] G. Bocquillon and C. Susse.
Diagramme de phase de la zircone sous pression.
Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., **6**:263–66, 1969.
- [17] X. Bokhimi, A. Morales, A. Garcia-Ruiz, H. Chen, and P.R. Strutt.
Transformation of Yttrium-doped hydrated Zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline Zirconia.
J. Solid State Chem., **142**:409–18, 1999.
- [18] Ph. Bossis.
Mécanismes de corrosion du Zircaloy-4 et de l'alliage Zr-1Nb en eau pressurisée hors et sous irradiation: rôle des interfaces.
Thèse de doctorat, I.N.P.Grenoble, (1999).
- [19] P. Bouvier.
Rapport de DEA, (1999).
- [20] P. Bouvier, H. Gupta, and G. Lucazeau.
Zone center phonon frequencies in Tetragonal Zirconia: Lattice Dynamical study and new assignment proposition.
J. Phys. Chem. Solids, 2001.
- [21] P. Bouvier and G. Lucazeau.
Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure.
J. Phys. Chem. Solids, **61**:569–78, 2000.
- [22] D.H. Bradhurst and P.M. Heuer.
The influence of oxide stress on break away oxidation of Zircaloy-2.
J. Nucl. Mat., **37**:35–47, 1970.
- [23] J.S. Bryner.
The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633K water.
J. Nucl. Mat., **82**:84–101, 1979.
- [24] J. Cai, Y.S. Raptis, and E. Anastassakis.
Temperature dependence of Raman scattering in stabilized cubic zirconia.
Phys. Rev. B, **51**:201–209, 1995.
- [25] J. Cai, Y.S. Raptis, C. Raptis, and E. Anastassakis.
Stabilized cubic zirconia: A Raman study under uniaxial stress.
Appl. Phys. Lett., **62**:2781–83, 1995.
- [26] C. Carlone.
Raman spectrum of zirconia-hafnia mixed crystals.
Phys. Rev. B, **45**:2079, 1992.

- [27] S.-K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M.V. Nevitt, W.M. Robertson, and E.S. Zouboulis.
Temperature dependence of elastic moduli of Monoclinic Zirconia.
J. Am. Ceram. Soc., **74**:1742–44, 1991.
- [28] R.E. Cohen, M.J. Mehl, and L.L. Boyer.
Phase transition and Elasticity in Zirconia.
Physica B, **150**:1–9, 1988.
- [29] Cowley.
- [30] B. Cox and J.P. Pemsler.
Diffusion of oxygen in growing Zirconia films.
J. Nucl. Mat., **28**:73–78, 1968.
- [31] B. Cox and C. Wu.
Dissolution of Zirconium oxide films in 300°C LiOH.
J. Nucl. Mat., **199**:272–84, 1993.
- [32] S. Desgreniers and K. Lagarec.
High-density ZrO₂ and HfO₂: Crystalline structures and equations of state.
Phys. Rev. B, **59**:8467, 1999.
- [33] J.K. Dewhurst and J.E. Lowther.
Relative stability, structure, and elastic properties of several phases of pure zirconia.
Phys. Rev. B, **57**:741–47, 1998.
- [34] E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucazeau.
Crystallite size effect on the Tetragonal-Monoclinic transition of undoped nanocrystalline Zirconia studied by XRD and Raman Spectrometry.
J. Solid State Chem., **149**:399–407, 2000.
- [35] E. Djurado and E. Menier.
Synthesis of doped and undoped nanopowders of Tetragonal polycrystalline Zirconia (TPZ) by spray-pyrolysis.
J. Solid State Chem., **141**:191, 1998.
- [36] C.C. Dollins and M. Jursich.
A model for the oxidation of Zirconium-based alloys.
J. Nucl. Mat., **113**:19–24, 1982.
- [37] E.A. Garcia et G. Béranger.
Diffusion model for the oxidation of Zircaloy-4 at 400°C in steam. The influence of metallurgical structure (precipitates and grain size).
J. Nucl. Mat., **273**:221–27, 1999.
- [38] H.E. Evans, D.J. Norfolk, and T. Swan.
Perturbation of parabolic kinetics resulting from the accumulation of stress in protective oxide layers.
J. Electrochem. Soc., **125**:1180–85, 1978.
- [39] A. Feinberg and C.H. Perry.
Structural disorder and phase transitions in ZrO₂-Y₂O₃ system.
J. Phys. Chem. Solids, **42**:513–18, 1981.
- [40] E.A. Garcia and J. Kovacs.
Diffusion model for the oxidation of Zirconium at 573 and 623K.
J. Nucl. Mat., **210**:78–83, 1994.
- [41] R.C. Garvie.
The occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystallite size effect.
J. Physical chemistry, **69**:1238–43, 1965.

- [42] F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot, and J.P. Gros.
Oxide growth mechanism on Zirconium alloys.
In C.M. Eucken and A.M. Garde, editors, *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1132*, pages 395–415, (1991).
- [43] O. Gebhardt and A. Hermann.
Microscopic and electrochemical impedance spectroscopy analyses of Zircaloy oxide films formed in highly concentrated LiOH solution.
Electrochim. Acta, **41**:1181–90, 1996.
- [44] V.L. Ginzburg, A.A. Sobyenin, and A.P. Levanyuk.
General Theory of light scattering near phase transitions in ideal crystals modern problems in condensed matter science, volume 5.
NH, 1983.
- [45] M.G. Glavicic, J.A. Szpunar, and Y.P. Lin.
A method for the quantitative phase analysis of ZrO₂ films grown on Zr-2.5% Nb pressure tubes.
J. Nucl. Mat., **245**:147–51, 1997.
- [46] J. Godlewski.
How the Tetragonal zirconia is stabilized in the oxide scale that is formed on a Zirconium alloy corroded at 400°C in steam.
In E.R. Garde, A.M. Bradley, editor, *Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1245*, pages 663–86, (1994).
- [47] J. Godlewski, L. Fayette, and F. Genvo.
Cinétique d'oxydation des alliages AFA2G, M5, 4R1 et M2 en autoclave à 360°C en présence de lithium et de bore. Incorporation de ces éléments dans les films de zirconie.
Note technique DEC/SH2C/LCG/99-012, Cea Cadarache, (1999).
- [48] J. Godlewski, J.P. Gross, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger.
Raman spectroscopy study of the Tetragonal-to-Monoclinic transition in Zirconium oxide scales and determination of the overall oxygen diffusion by nuclear microanalysis of O¹⁸.
In C.M. Eucken and A.M. Garde, editors, *Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1132*, pages 416–36, (1991).
- [49] A. Grandjean and Y. Serruys.
Metal and Oxygen mobilities during Zircaloy-4 oxidation at high temperature.
J. Nucl. Mat., **273**:111–15, 1999.
- [50] J. Haines and J.M. Léger.
X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides.
Phys. Rev. B, **55**:11144–54, 1997.
- [51] J. Haines, J.M. Léger, and A. Atouf.
Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia.
J. Am. Ceram. Soc., **78**:445–48, 1995.
- [52] M. Hanfland, M. Lorenzen, C. Wassilew-Reul, and F. Zontone.
Structure of Molecular Nitrogen at high pressure.
Personal publication.
- [53] G. Harbeke, E.F. Steigmeier, and R.K. Wehner.
Soft phonon mode and mode coupling in SbSI.
Solid State Commun., **8**:1765–68, 1970.

- [54] R.M. Hazen and L.W. Finger.
J. Geophys. Res., **84**:6723–, 1979.
- [55] T. Hirata.
Raman-active modes and the Tetragonal-Monoclinic phase transition in ZrO_2 with 12mol% CeO_2 .
J. Phys. Chem. Solids, **56**:951–57, 1995.
- [56] T. Hirata, E. Asari, and M. Katajima.
Infrared and Raman spectroscopic Studies of ZrO_2 Polymorphs doped with Y_2O_3 or CeO_2 .
J. Solid State Chem., **110**:201–07, 1994.
- [57] A.M. Hofmeister.
Geophys. Res. Lett., **20**:635, 1993.
- [58] B. Hutchinson and B. Lehtinen.
A theory of the resistance of Zircaloy to uniform corrosion.
J. Nucl. Mat., **217**:243–49, 1994.
- [59] N. Igawa, T. Nagasaki, Y. Ishii, K. Noda, H. Ohno, Morii.Y., and J.A. Fernandez-Baca.
Phase-transformation study of metastable tetragonal zirconia powder.
J. Mater. Sci., **33**:4747–58, 1998.
- [60] X. Iltis, F. Lefebvre, and C. Lemaignan.
Microstructural study of oxide layers formed on Zircaloy-4 in autoclave and in reactor.
Part II: Impact of the chemical evolution of intermetallic precipitates on their zirconia environment.
J. Nucl. Mat., **224**:121–30, 1995.
- [61] R.P. Ingel and D. Levis.
Elastic anisotropy in Zirconia single crystals.
J. Am. Ceram. Soc., **71**:265–71, 1988.
- [62] M. Ishigame and T. Sakurai.
Temperature Dependence of the Raman spectra of ZrO_2 .
J. Am. Ceram. Soc., **60**:367–69, 1977.
- [63] M. Ishigame and E. Yoshida.
Study of the defect-induced Raman spectra in cubic zirconia.
Solid State Ionics, **23**:211–18, 1987.
- [64] Y.H. Jeong, K.H. Kim, and J.H Baek.
Cation incorporation into Zirconium oxide in LiOH, NaOH and KOH solutions.
J. Nucl. Mat., **275**:221–24, 1999.
- [65] S. Kawasaki and T. Yamanaka.
Elastic properties of monoclinic and orthorhombic ZrO_2 .
J. Mat. Sci. Lett., **13**:514–15, 1994.
- [66] V.G. Keramidas and W.B. White.
Raman scattering study of the crystallisation and phase transformations of ZrO_2 .
J. Am. Ceram. Soc., **57**:22–24, 1974.
- [67] D. Khatamian and S.D. Lalonde.
Crystal structure of thin oxide films grown on Zr-Nb alloys studied by RHEED.
J. Nucl. Mat., **245**:10–16, 1997.
- [68] B.-K. Kim, J.-W. Hahn, and K.R. Han.
Quantitative phase analysis in Tetragonal-rich Tetragonal/Monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy.
J. Mater. Sci. Lett., **16**:669–71, 1997.

- [69] B.-K. Kim and H.-O. Hamaguchi.
Role of oxygen phonons in the martensitic phase transformation of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals.
J. Mater. Sci., **16**:645–47, 1997.
- [70] D.-J. Kim, J.-W. Jang, and H.-L. Lee.
Effet of tetravalent dopants on Raman spectra of Tetragonal Zirconia.
J. Am. Ceram. Soc., **80**:1453–61, 1997.
- [71] D.-J. Kim, H.-J. Jung, and I.-S. Yang.
Raman spectroscopy of Tetragonal Zirconia solid solutions.
J. Am. Ceram. Soc., **76**:2106–08, 1993.
- [72] K.J. Kingma, R.E. Cohen, R.J. Hemley, and H.K. Mao.
Nature, **374**:243, 1995.
- [73] E.H. Kisi and C.J. Howard.
Elastic constants of Tetragonal Zirconia measured by a new powder diffraction technique.
J. Am. Ceram. Soc., **81**:1682–84, 1998.
- [74] C.G. Kontoyannis and G. Carountzos.
Quantitative determination of the cubic-to-monoclinic phase transformation in fully stabilized zirconias by Raman spectroscopy.
J. Am. Ceram. Soc., **77**:2191–94, 1994.
- [75] C.G. Kontoyannis and M. Orkoulas.
Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy.
J. Mater. Sci. Lett., **29**:5316–20, 1994.
- [76] E. Kourouklis, G.A. and Liarokapis.
Pressure and temperature dependence of the Raman spectra of zirconia and hafnia.
J. Am. Ceram. Soc., **74**:520–23, 1991.
- [77] G.A. Kourouklis and E. Anastassakis.
Pressure-Induced phase transition and Anharmonicity study of Alkaline-Earth Fluorides.
Phys. Stat. Sol., **152**:89–99, 1989.
- [78] M.A. Krebs and R.A. Condrate.
Vibrational spectra of $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions.
J. Am. Ceram. Soc., **65**:C144–45, 1982.
- [79] D. Landolt.
Traité des Matériaux 12.
1^{re} édition PURomane, (1993).
- [80] S. Lawson.
Environmental degradation of zirconia ceramics.
J. Europ. Ceram. Soc., **15**:485–502, 1995.
- [81] M. Lax.
Temperature rise induced by a laser beam.
J. Applied Physics, **48**:3919–24, 1977.
- [82] M. Lax.
Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case.
Appl. Phys. Lett., **33**:786–88, 1978.
- [83] J.M. Léger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, and A.S. Pereira.
Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure.
Phys. Rev. B, **47**:14075–83, 1993.

- [84] E. Liarokapis, E. Anastassakis, and G.A. Kourouklis.
Raman study of phonon anharmonicity in LaF_3 .
Phys. Rev. B, **32**:8346–55, 1985.
- [85] D.M. Lipkin and D.R. Clarke.
Sample-probe interactions in spectroscopy: sampling microscopic property gradients.
J. Appl. Phys., **77**:1855–63, 1995.
- [86] L.G. Liu.
New high pressure phases of ZrO_2 and HfO_2 .
J. Phys. Chem. Solids, **41**:331, 1980.
- [87] J.E. Lowther, J.K. Dewhurst, J.M. Leger, and J. Haines.
Relative stability of ZrO_2 and HfO_2 structural phases.
Phys. Rev. B, **60**:14485–88, 1999.
- [88] J. Luo and R. Stevens.
Tetragonality of nanosized 3Y-TPZ powders.
J. Am. Ceram. Soc., **82**:1922–24, 1999.
- [89] A.A. Maradudin and A.E. Fein.
Phys. Rev., **128**:2589, 1962.
- [90] L. Markwort, B. Kip, E. Da Silva, and B. Roussel.
Raman imaging of heterogeneous polymers: a comparison of global versus point illumination.
Applied Spectroscopy, **49**:1411–30, 1995.
- [91] A.J.G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A.M. Olmedo, M.A. Blesa, A. Iglesias, and P. Koenig.
Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys.
J. Nucl. Mat., **229**:79–92, 1996.
- [92] J.D. McCullough and K.N. Trueblood.
Acta Crystallogr., **12**:507, 1959.
- [93] D. Michel, M.T. Van Den Borre, and A. Ennaciri.
Vibrational spectra and force fields of Tetragonal Zirconia Germanates.
Adv. Ceram., **24**:55–62, 1988.
- [94] D. Michel, Perez Y, M. Jorba, and R. Collongues.
Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures.
J. Raman Spectrosc., **5**:163–80, 1976.
- [95] L.C. Ming and M.H. Manghnani.
High-pressure polymorphs of ZrO_2 .
Minomura, S., 1985.
- [96] A.P. Mirgorodsky and P.E. Quintard.
Lattice-dynamic treatment of vibrational and elastic properties of cotunnite-type ZrO_2 and HfO_2 : comparison with ambient pressure polymorphs.
J. Am. Ceram. Soc., **82**:3121–24, 1999.
- [97] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, and P.E. Quintard.
Lattice-dynamical study of the cubic-tetragonal-monoclinic transformations of Zirconia.
Phys. Rev. B, **55**:19–22, 1997.
- [98] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, and P.E. Quintard.
Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c-t-m transformation.
J. Phys. Chem. Solids, **60**:985–92, 1999.

- [99] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P.E. Quintard, and T. Merle-Méjean.
Strain-induced destabilization of crystals: lattice dynamics of the cubic-tetragonal phase transition in ZrO_2 .
Phys. Rev. B, **52**:9111–14, 1995.
- [100] K. Negita.
Lattice vibrations and cubic to tetragonal phase transition in ZrO_2 .
Acta Metall., **37**:313–17, 1989.
- [101] K. Negita and H. Takao.
Condensations of phonons at the tetragonal to monoclinic phase transition in ZrO_2 .
J. Phys. Chem. Solids, **50**:325–31, 1989.
- [102] M.V. Nevitt, S.-K. Chan, J.Z. Liu, M.H. Grimsditch, and Y. Fang.
The Elastic properties of Monoclinic ZrO_2 .
Physica B, **150**:230–233, 1988.
- [103] O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, E. Ito, and A. Navrotsky.
Stability of monoclinic and orthorhombic zirconia: studies by high-pressure phase equilibria and calorimetry.
J. Am. Ceram. Soc., **74**:505–09, 1991.
- [104] O. Ohtaka, T. Yamanaka, and T. Yagi.
New high-pressure and -temperature phase of ZrO_2 above 1000 °C at 20GPa.
Phys. Rev. B, **49**:9295–98, 1994.
- [105] N. Ohtani and K. Kawamura.
Theoretical investigation of Raman scattering from microcrystallites.
Sol. State Commun., **75**:711–15, 1990.
- [106] H. Olijnyk.
High pressure X-ray diffraction studies on solid N_2 up to 43.9GPa.
J. Chem. Phys., **93**:8968–72, 1990.
- [107] M. Ozawa, S. Suzuki, C.-K. Loong, and J.C. Nipko.
Neutron and Raman scattering studies of surface adsorbed molecular vibrations and bulk phonons in ZrO_2 nanoparticles.
Appl. Surf. Science, **121-122**:133–37, 1997.
- [108] M. Parise.
Mécanismes de corrosion des alliages de Zirconium. Etude des cinétiques initiales d'oxydation et du comportement mécanique du système métal-oxyde.
Thèse de doctorat, E.N.S. Mines de Paris, (1996).
- [109] K. Parlinski, Z.Q. Li, and Y. Kawazoe.
First-Principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 .
Phys. Rev. Lett., **78**:4063–66, 1997.
- [110] C. Pecharroman and C.J. Ocana, M. et Serna.
Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared.
J. Appl. Phys., **80**:3479–83, 1996.
- [111] D. Pêcheur, J. Godlewski, Ph. Billot, and J. Thomazet.
Microstructure of oxide films formed during the waterside corrosion of the Zircaloy-4 cladding in lithiated environment.
In E.R. Bradley and G.P. Sabol, editors, *Proc. 11th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1295*, pages 94–113, (1995).
- [112] D. Pêcheur, F. Lefebvre, A.T. Motta, C. Lemaignan, and D Charquet.
Oxidation of intermetallic precipitates in Zircaloy-4: Impact of irradiation.

- In E.R. Garde, A.M. Bradley, editor, *Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1245*, pages 687–708, (1994).
- [113] P.S. Peercy.
Raman scattering near the tricritical point in SbSI.
Ferroelectrics, **16**:193–97, 1977.
- [114] P.S. Peercy, I.J. Fritz, and G.A. Samara.
Temperature and Pressure Dependences of the properties and phase transition in paratellurite (TeO₂: Ultrasonic, Dielectric and Raman and Brillouin scattering results.
J. Phys. Chem. Solids, **36**:1105–22, 1975.
- [115] P.S. Peercy and B. Morosin.
Pressure and Temperature Dependence of the Raman-active Phonons in SnO₂.
Phys. Rev. B, **7**:2779–86, 1973.
- [116] R.A. Perkins.
Corrosion of Zircaloy in the presence of LiOH.
Proc. 9th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1132, pages 595–612, (1991).
- [117] H.R. Peters.
Improved characterization of aqueous corrosion kinetics of Zircaloy-4.
Proc. 6th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 824, pages 507–18, (1984).
- [118] N. Pétigny, P. Barbéris, C. Lemaignan, Ch. Valot, and M. Lallemand.
In-situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 470°C on Zircaloy-4 and Zr-1%Nb0.
J. Nucl. Mat., **280**:318–30, 2000.
- [119] N. Pétigny, Ch. Valot, P. Barbéris, M. Lallemand, D. Ciosmak, M.T. Mesnier, J.J. Heizmann, A. Vadon, and C. Laruelle.
Oxydation d'alliages de Zirconium: gradients de phase et de texture.
J. Phys.IV France, **8**:179–86, 1998.
- [120] N. Pétigny-Putigny.
Comparaison de l'oxydation de deux alliages de Zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ: Texture, Phase, Contrainte.
Thèse de doctorat, Univ. de Bourgogne, (1998).
- [121] N. Pétigny-Putigny, C. Lemaignan, and P. Barbéris.
Thermoelastic contributions of internal stresses in Zr alloy oxide films.
J. Nucl. Mat., soumis, 2000.
- [122] C.M. Phillipi and K.S. Mazdidasni.
J. Am. Ceram. Soc., **54**:254, 1971.
- [123] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R.A. Forman.
J. Appl. Phys., **46**:2774–, 1975.
- [124] M.N. Rambert.
Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (1997).
- [125] Y.S. Raptis, G.A. Kourouklis, E. Anastassakis, E. Haro, and M. Balkanski.
J. Phys. (Paris), **48**:239, 1987.
- [126] J. Rodriguez-Carvajal.
Physica B, **192**:55, 1993.
- [127] C. Roy and B. Burgess.
A study of the stresses generated in Zirconia films during oxidation of Zirconium alloys.
Oxidation of metals, **2**:235–261, 1970.

- [128] C Roy and G. David.
X-ray diffraction analysis of Zirconia films on Zirconium and Zircaloy-2.
J. Nucl. Mat., **37**:71–81, 1970.
- [129] G.A. Samara and P.S. Peercy.
Pressure and Temperature Dependence of the Static dielectric constant and Raman spectra of TiO_2 .
Phys. Rev. B, **7**:1131–48, 1973.
- [130] P. Scardi, R. Di Maggio, L. Lutterotti, and P. Maistrelli.
Thermal expansion anisotropy of Ceria-stabilized Tetragonal Zirconia.
J. Am. Ceram. Soc., **75**:2828–32, 1992.
- [131] W.F. Sherman and G.R. Wilkinson.
Raman and infrared studies of crystals at variable pressure and temperature.
1986.
- [132] T.-S. Sheu.
Anisotropic Thermal expansion of Tetragonal Zirconia Polycrystals.
J. Am. Ceram. Soc., **76**:1772–76, 1993.
- [133] T. Shimanouchi, M. Tsuboi, and T. Miyazawa.
J. Chem. Phys., **35**:1597, 1961.
- [134] G.G. Siu and M.J. Stokes.
Variation of fundamental and higher-order Raman spectra of ZrO_2 nanograins with annealing temperature.
Phys. Rev. B, **59**:3173–79, 1999.
- [135] D.K. Smith and C.F. Cline.
J. Am. Ceram. Soc., **45**:249, 1962.
- [136] D.K. Smith and H.W. Newkirk.
The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 .
Acta Cryst., **18**:983–91, 1965.
- [137] M.K. Teng, M. Balkanski, and M. Massot.
Soft-phonon in the pressure-induced phase transition in SbSI .
Phys. Rev. B, **5**:1031–34, 1972.
- [138] G. Teufer.
The crystal structure of tetragonal ZrO_2 .
Acta Crystallogr., **15**:1187, 1962.
- [139] P. Toledano and V. Dmitriev.
Reconstructive phase Transitions.
World Scientific, 1996.
- [140] J.J. Vermoyal, A. Frichet, L. Dessemond, and A. Hammou.
AC impedance study of corrosion films formed on Zirconium based alloys.
Electrochim. Acta, **45**:1039–48, 1999.
- [141] B. Wadman, H.-O. Lai, Z. Andrén, A.-L. Nyström, P. Rudling, and H. Petterson.
Microstructure of Oxide layers formed during autoclave testing of Zirconium alloys.
Proc. 10th Int. Symp. on Zirconium in Nuclear Industry ASTM-STP 1245, pages 579–98, (1994).
- [142] E.D. Whitney.
J. Electrochem. Soc., **112**:91, 1965.

- [143] T.J. Wieting.
Long-wavelength lattice vibrations of MoS₂ and GaSe.
Solid State Commun., **12**:931-35, 1973.

Annexe A

Evolutions des paramètres spectroscopiques mesurés dans l'épaisseur des couches d'oxyde.

A.1 Alliages Zircaloy-4 oxydés en eau pure.

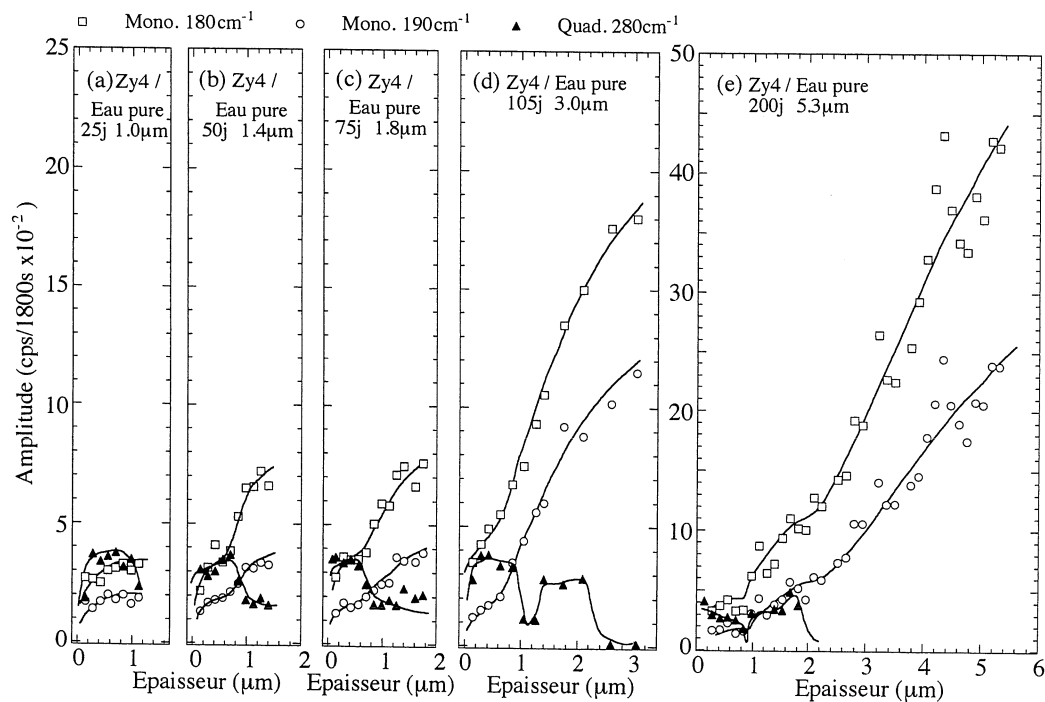


FIG. A.1 – Amplitudes des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 25, (b) 50, (c) 75, (d) 105 et (e) 200 jours en eau pure.

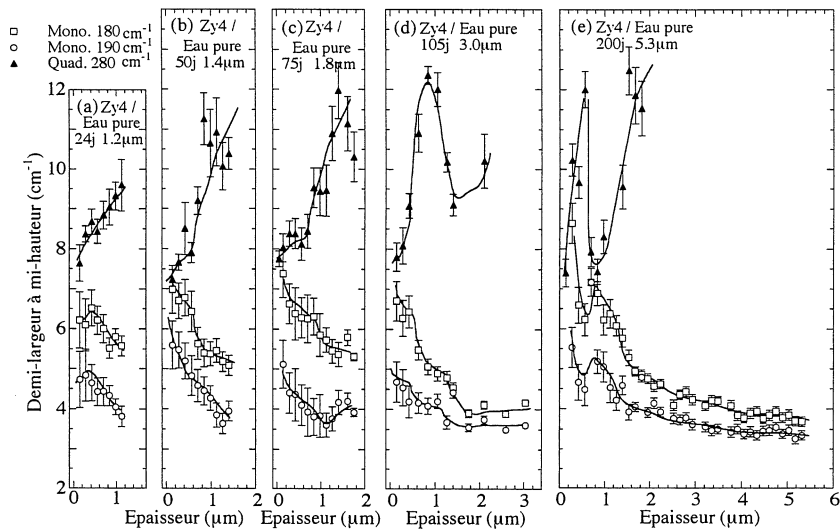


FIG. A.2 – Demi-largeur des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé (a) 25, (b) 50, (c) 75 et (d) 105 jours en eau pure.

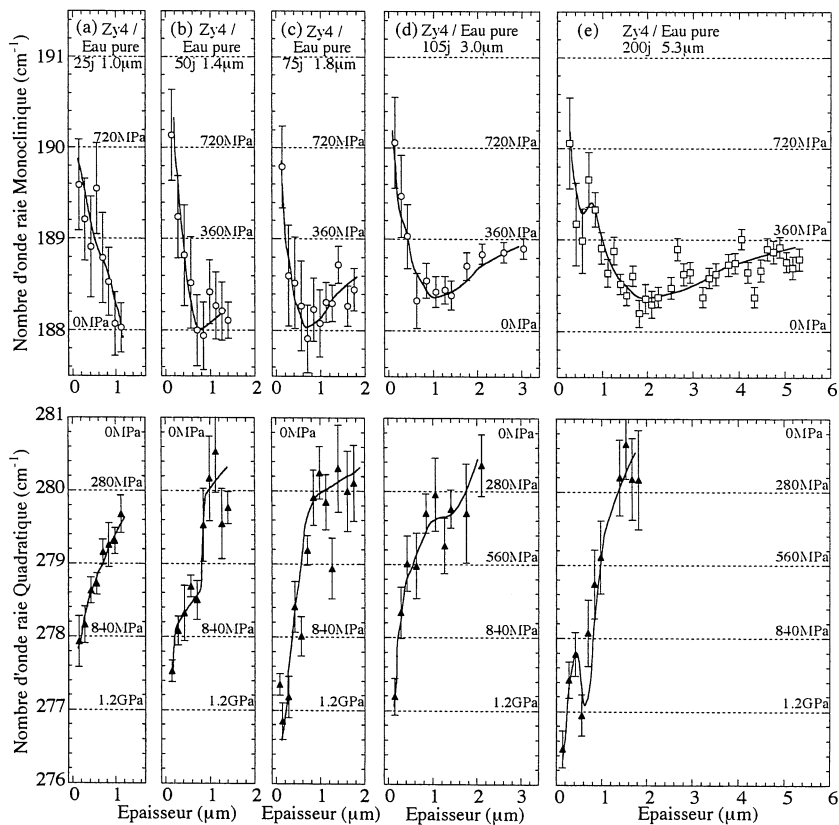


FIG. A.3 – Nombre d'onde des raies monocliniques à 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées sur une coupe biaisée pour des alliages Zircaloy-4 oxydés (a) 25, (b) 50, (c) 75 et (d) 105 jours en eau pure.

A.2 Alliages ZrNb oxydés en eau pure.

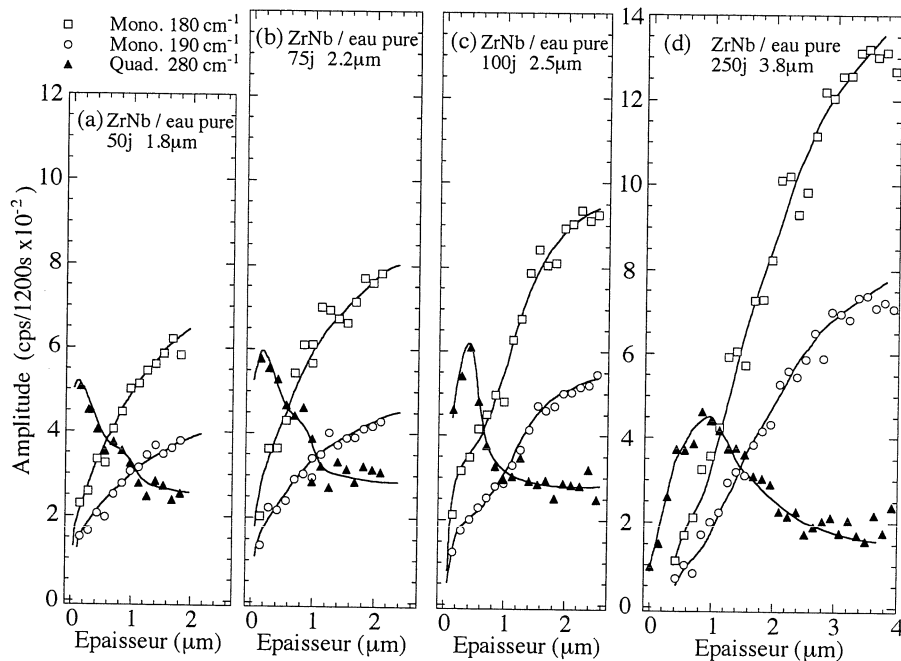


FIG. A.4 – Amplitudes des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 250jours en eau pure.

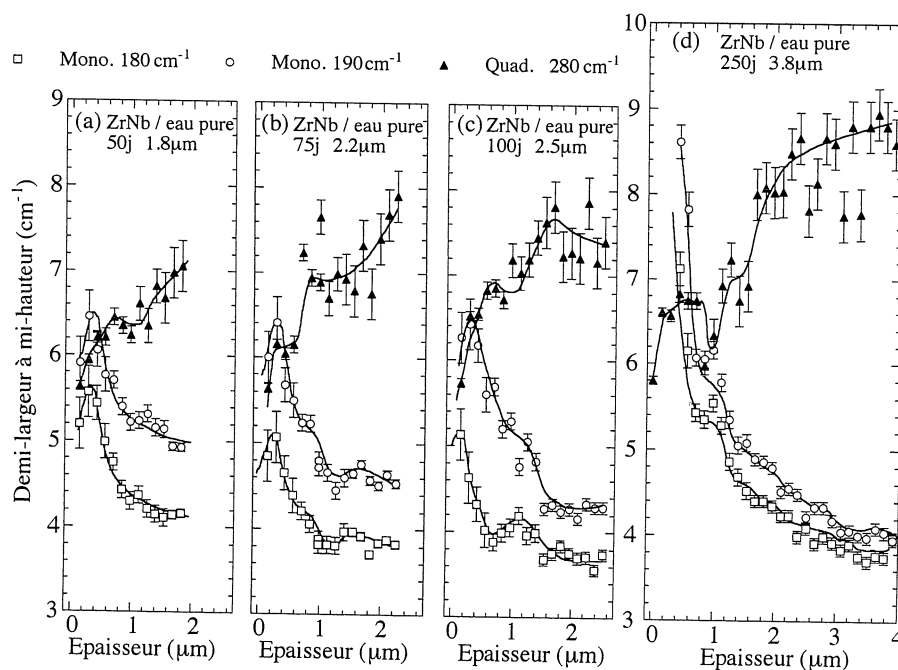


FIG. A.5 – Demi-largeur à mi-hauteur des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} et quadratique à 280cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 50, (b) 75, (c) 100 et (d) 250jours en eau pure.

A.3 Alliages ZrNb oxydés en eau lithiée (70ppm).

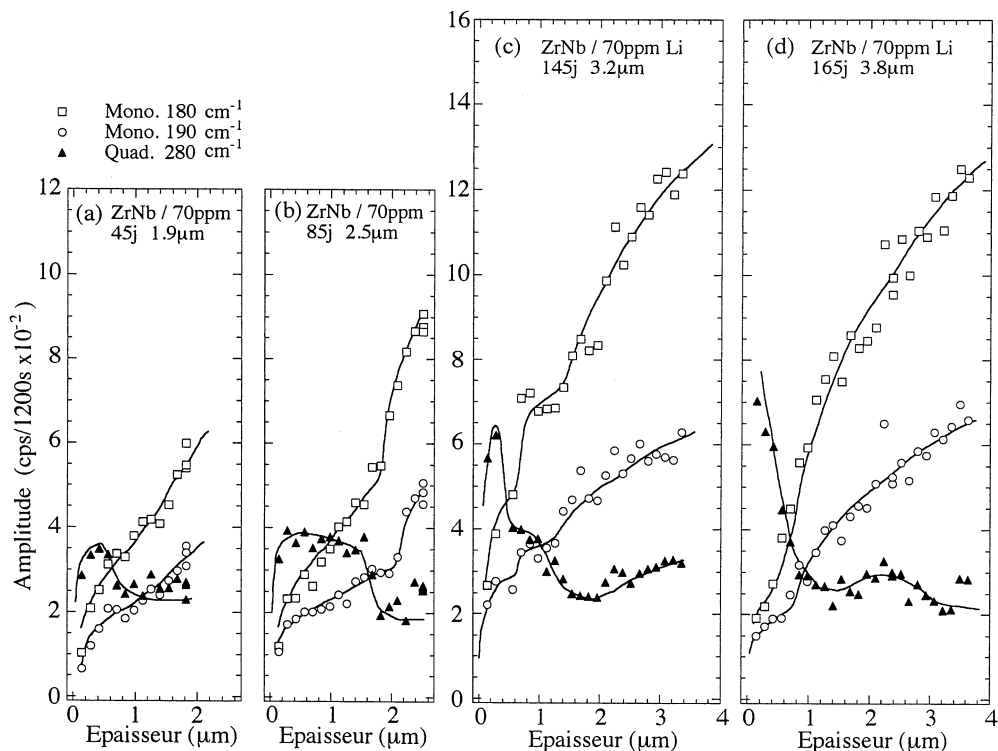


FIG. A.6 – Amplitudes des raies monocliniques à 179 et 189 cm^{-1} et quadratique à 280 cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 45, (b) 85, (c) 145 et (d) 165journs en eau 70ppm lithium.

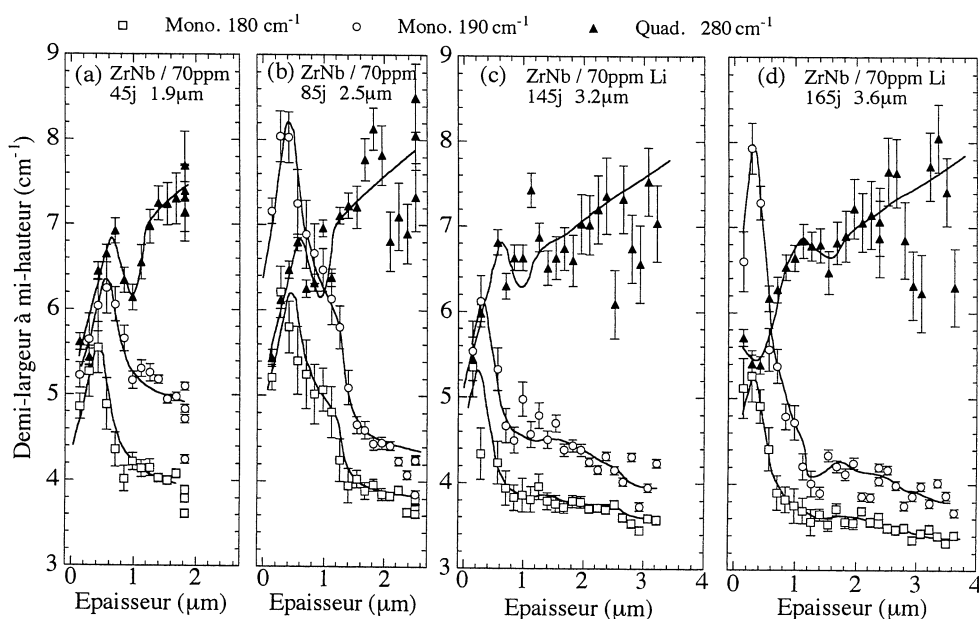


FIG. A.7 – Demi-largeur à mi-hauteur des raies monocliniques à 179 et 189 cm^{-1} et quadratique à 280 cm^{-1} mesurées le long d'une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage ZrNb oxydé (a) 45, (b) 85, (c) 145 et (d) 165journs en eau 70ppm lithium.

Annexe B

Mesure du coefficient d'absorption sur les couches d'oxydation.

Le cas simple d'une couche homogène en composition, conduit à exprimer, par intégration de la loi d'absorption de Beer-Lambert, l'intensité Raman mesurée sur une coupe biaise en fonction de l'épaisseur réelle analysée.

$$I/\gamma I^0 = (X/2\alpha) \cdot (1 - \exp(-2 \cdot \alpha \cdot x \tan \theta)) \quad (\text{B.1})$$

où I^0 est l'irradiance laser incidente, γ la section efficace de diffusion Raman, α le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde considérée, X la concentration volumique en espèce diffusante, θ l'angle de la coupe et x la position sur la coupe biaise. Pour x infini l'intensité Raman converge vers une valeur constante proportionnelle à $X/2\alpha$ (figure B.1). En pratique l'asymptote est atteinte à partir de $e_p = 1/2\alpha$. Et e_p est définie égale à la profondeur de pénétration du laser.

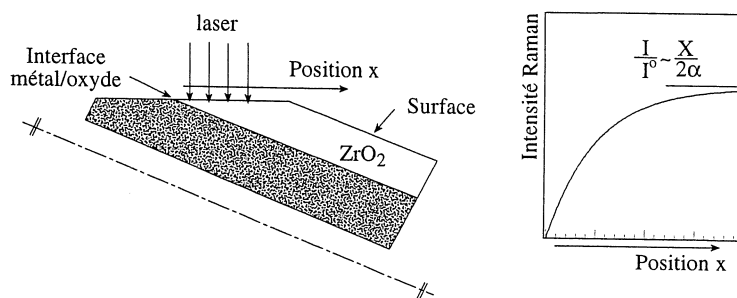


FIG. B.1 – Evolution schématique de l'intensité mesurée sur une coupe biaise d'un film homogène.

L'ajustement de l'équation B.1 avec les évolutions des intensités intégrées mesurées sur les raies monocliniques en fonction de l'épaisseur analysée permet de quantifier le coefficient d'absorption des différentes couches considérées (cf. figure B.2). Les coefficients d'absorption mesurés sur les zones externes des différentes couches d'oxyde formées sur l'alliage Zircaloy-4 entre 65 et 155 jours en eau lithiée sont regroupés dans le tableau B.1. Les valeurs d'intensité mesurées près de l'interface sont systématiquement écartées dans la mesure où nous avons montré qu'elles correspondaient à des mélanges non homogènes de phases quadratique et monoclinique.

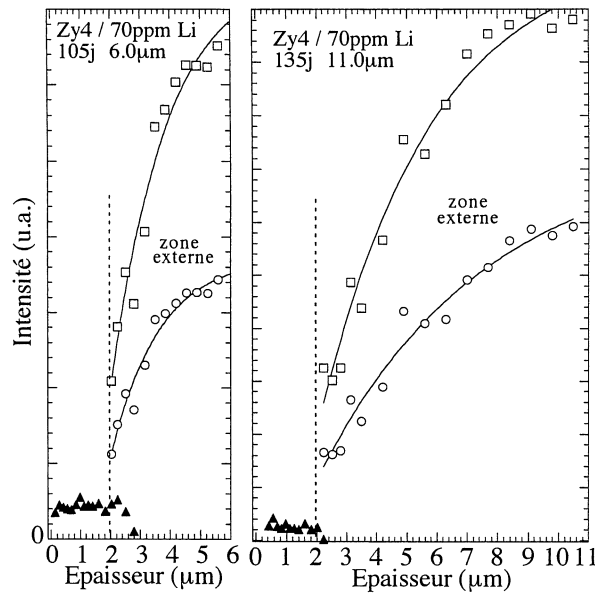


FIG. B.2 – Evolutions des intensités intégrées des raies monocliniques à 179 et 189cm^{-1} mesurées sur une coupe biaisée depuis l'interface jusqu'à la surface sur des couches formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé 65 et 135 jours en eau lithiée (70ppm). Les intensité des raies quadratique à 280cm^{-1} sont reportées à titre indicatif. L'ajustement de l'équation B.1 avec les évolutions des intensités intégrées permet de quantifier le coefficient d'absorption des différentes couches considérées.

Temps d'oxydation	65j	85j	105j	115j	135j	145j	155j
Zone externes (μm)	1.6-3.3	2.0-4.0	2.0-6.0	3.0-8.7	2.0-11.0	0-12	0-15
α_{180} (μm^{-1})	0.22(7)	0.21(9)	0.20(5)	0.20(5)	0.13(3)	0.11(1)	0.10(1)
R	0.991	0.976	0.984	0.969	0.986	0.989	0.989
χ^2 (10^{-5})	1.1	2.8	4.2	9.7	6.8	14.1	15.4
α_{190} (μm^{-1})	0.34(12)	0.25(13)	0.22(5)	0.17(5)	0.10(3)	0.11(1)	0.10(1)
R	0.986	0.957	0.987	0.970	0.984	0.989	0.989
χ^2 (10^{-5})	0.3	1.5	0.7	2.7	2.9	4.4	4.9

TAB. B.1 – Coefficients d'absorption mesurés d'après les évolutions des intensités intégrées des raies monocliniques à 180cm^{-1} (α_{180}) et à 190cm^{-1} (α_{190}) mesurées dans les zones externes des couches d'oxyde formées sur un alliage Zircaloy-4 oxydé en eau lithiée.

Les coefficients d'absorption mesurés sur les couches externes sont faibles et diminuent lorsque le temps d'oxydation augmente. Les profondeurs de pénétration correspondantes varient entre 2.5 et $5\mu\text{m}$, ce qui montre que le signal mesuré lorsque le laser est focalisé en surface est une moyenne sur une épaisseur de matière importante. Nous avons d'autre part, évalué le coefficient d'absorption d'une couche décollée en déposant la couche d'épaisseur $6\mu\text{m}$ (oxydée 105 jours en eau lithiée) sur un substrat de silicium. Le signal Raman du silicium mesuré à travers la couche, en différents points choisis aléatoirement sur la surface, permet de mesurer un coefficient d'absorption α égal à $0.15(5)\mu\text{m}^{-1}$ en bon accord avec les mesures précédentes.

Annexe C

Spectres Raman mesurés en lumière polarisée et effet de texture.

L'analyse par spectroscopie Raman en lumière polarisée des différentes couches d'oxyde formées sur les alliages ZrNb et Zircaloy-4 révèle des exaltations très marquées de l'intensité des raies de la phase monoclinique. La figure C.1 présente les spectres Raman polarisés mesurés en deux points caractéristiques ($0.56\mu\text{m}$ et $3.22\mu\text{m}$) de l'épaisseur d'une couche formée sur l'alliage ZrNb. Nous pouvons donc considérer que l'amplitude de la raie basse fréquence à 179cm^{-1} n'est pas modifiée par le croisement des polariseurs (elle présente la double symétrie A_g et B_g) et normaliser les spectres par rapport à cette raie.

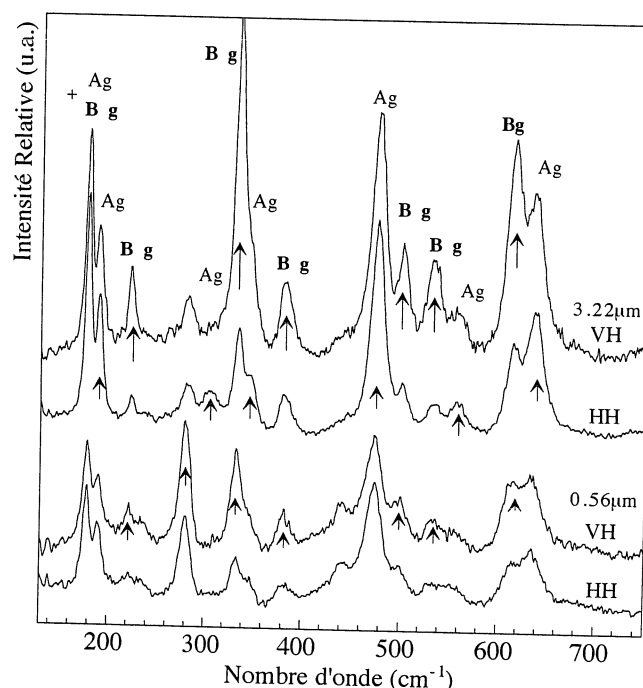


FIG. C.1 – Spectres polarisés mesurés en deux points situés à $0.56\mu\text{m}$ et $3.22\mu\text{m}$ sur une coupe biaisée de l'alliage ZrNb oxydé 175 jours en eau lithiée (70ppm). Les symétries A_g ou B_g des raies telles qu'elles sont données dans [62] sont indiquées. Les flèches représentent les exaltations d'intensité observées dans les différentes polarisations et montrent un bon accord entre les intensités des raies de la phase monoclinique mesurées sur la couche et les résultats de Ishigame et al. sur le monocristal de zircon monoclinique.

Dans la partie externe de la couche ($3.22\mu\text{m}$), les spectres montrent un effet de polarisation avec une prédominance des raies B_g en polarisation croisée VH et A_g en HH.

Dans la partie interne de la couche ($0.56\mu\text{m}$), cet effet est moins marqué. Il apparaît autant pour la zircone monoclinique que pour la zircone quadratique (la bande à 280cm^{-1} est plus intense en VH qu'en polarisation parallèle HH).

L'analyse du tenseur des polarisabilités dans la phase monoclinique montre que les modes de symétrie B_g sont observables suivant les polarisations XZ et YZ tandis que les modes A_g sont observables suivant les polarisations XX, YY, ZZ et XY (cf. tables de caractères dans le groupe ponctuel C_{2h}). L'exaltation des modes de symétrie B_g dans la configuration VH indique donc que les axes cristallographiques x,z ou y,z de la phase monoclinique sont situés dans le plan de l'interface métal/oxyde, et donc que l'axe z est dans le plan de l'interface. Le changement de polarisation suivant HH (ou VV) fait tourner la polarisation suivant les directions XX, ZZ ou YY, ce qui se traduit par une exaltation des modes A_g .

Quelque soit leur symétrie, les modes sont systématiquement observés dans les deux polarisations. Ces fuites de polarisation peuvent s'expliquer par le fait que dans la configuration géométrique adoptée pour l'analyse des coupes biaises, la direction du laser fait un angle de 3° avec la direction perpendiculaire à l'interface métal/oxyde (cf. chapitre 2). D'autre part, nous sommes en présence d'une couche polycristalline texturée et non pas d'un monocristal et par conséquent le phénomène de biréfringence peut intervenir largement. Finalement, cette texture n'évolue pas sensiblement dans l'épaisseur de la couche. Nous avons vérifié qu'elle ne modifie pas significativement (à $\pm 10\%$) les proportions de phase quadratique déterminées à partir des mesures de l'intensité des raies basse fréquence.

ETUDE RAMAN DES DISTRIBUTIONS DE PHASE ET DE CONTRAINTE DANS DES COUCHES D'OXYDATION D'ALLIAGES DE ZIRCONIUM : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES EFFETS DE PRESSION ET DE TEMPERATURE SUR DIFFERENTES ZIRCONES NANOMETRIQUES.

Le présent travail s'inscrit dans la problématique des mécanismes d'oxydation des alliages de Zirconium entrant dans la fabrication des gaines de refroidissement des réacteurs à eau pressurisée. Différents échantillons prélevés pendant le processus d'oxydation, en eau pure ou lithiée sous 180bar et 360°C, sont analysés par spectroscopie Raman. Les résultats obtenus permettent de quantifier les distributions de phase et de contraintes dans l'épaisseur de la couche d'oxyde et de montrer qu'il existe une corrélation marquée entre la présence de la phase quadratique dense au voisinage de l'interface métal/oxyde et un état de contrainte compressif (2GPa). Les différents paramètres tels que le gradient de contrainte, les concentrations de phases et le degré de désordre (en relation avec la taille des cristallites) peuvent être quantifiés précisément en s'appuyant sur des travaux menés sur des échantillons modèles représentés par des Zircons monocliniques et quadratiques synthétisés par pyrosol et constituées de cristallites nanométriques calibrées (entre 6 et 50nm) soumises à des effets contrôlés de température (entre -177 et 700°C) et de pression (entre 1atm et 20GPa en cellule à enclume de diamant).

Les résultats obtenus montrent que la dimension nanométrique induit des déplacements spectaculaires des frontières d'équilibre entre phases dans le diagramme pression-Température de la Zircone (environ 1000°C pour une taille de cristallites de 7nm). Ainsi, les effets couplés de taille et de contrainte permettent d'expliquer la stabilisation d'une forme quadratique à l'interface métal/oxyde dans les couches d'oxydation.

En parallèle, le mécanisme de transition entre les phases quadratique et cubique observé sous très haute pression (40GPa) a été développé sur la base de la théorie de Landau des transitions de phases, à partir des observations de spectrométrie Raman et de diffraction de RX en faisant intervenir le passage par une phase intermédiaire D_{4h}^{14} .

Mots clés: Oxydation, Alliages de Zirconium, Contraintes, Contraintes, Spectrométrie Raman
Transitions de phases, Haute pression, Théorie de Landau

RAMAN STUDY OF PHASES AND STRESSES DISTRIBUTIONS IN OXIDATION SCALES OF ZIRCONIUM ALLOYS: SPECTROSCOPIC STUDY OF PRESSURE AND TEMPERATURE EFFECTS ON DIFFERENT NANOMETRIC ZIRCONIA.

The present work is related to the study of oxidation mechanisms of zirconium alloys entering into the fabrication of cooling system in the nuclear plants. Different samples taken during oxidation in pure or lithiated water under 180 bar and 360°C have been studied by Raman spectrometry. Stresses and phase distributions of tetragonal and monoclinic forms in the scale thickness have been determined and the pronounced correlation between the presence of a dense tetragonal phase in the neighbourhood of the metal/oxide interface with compressive stress state (2GPa) has been observed. Different parameters such as stress gradients, phases concentrations and disorder (in connection with crystallite size) have been quantified using data obtained on model samples represented by monoclinic and tetragonal Zirconia prepared by pyrosol technique, which allowed to obtain nanometric crystallite of determined size (between 7 and 18nm), and submitted to controlled temperature (between -177 and 700°C) and pressure (between 1atm and 20GPa in diamond anvil cell).

It is shown that the nanometric size is responsible for pronounced displacement of equilibrium line between phases in the p-T diagram of Zirconia (a 100°C down shift is observed for crystallite size of 7nm). Thus coupled effect of size and stresses are able to explain the stabilisation of the tetragonal form at the metal/oxide interface in oxidation layers.

In parallel, the phases transition between the tetragonal and the cubic form observed under high pressure (40GPa) has been modelled on the Landau theory of phase transition basis. The existence of an intermediate phase (D_{4h}^{14}) has been evidenced from Raman and x-rays diffraction experimental considerations.

Key words: Oxidation, Zirconium Alloys, stress, Raman spectrometry, phase transition, High pressure

