

## Cristallisation de $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ dans un verre $0,9 \text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 - 0,1 \text{LiFe}_5\text{O}_8$

C. CHAUMONT ET J. C. BERNIER

*Département Science des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France*

Received September 25, 1980; in final form December 4, 1980

X-Ray diffraction, transmission electron microscopy, and magnetic measurements are used to study the crystallization of an amorphous compound:  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$  (90 mole%)– $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (10 mole%). The crystalline phase which first appears in the amorphous matrix is  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . The average particle size (50 to 300 Å) may be controlled by varying the temperature of annealing and/or the time of annealing. The crystallization kinetics are similar to those of metallic glasses. The fraction transformed,  $x$ , as a function of time, satisfies the Johnson–Mehl–Avrami equation with an exponent  $n$  of 0.75. The activation energy for the crystallization process is approximately 0.6 eV. Both these values characterize a primary crystallization.

### Introduction

Les techniques d'hypertrempe mises au point pour les métaux sont applicables aux oxydes (1–3) et permettent d'élaborer des verres à haute concentration en cation  $\text{Fe}^{3+}$ . Nous avons pour notre part, réalisé, par ces opérations, des verres de composition  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot x - \text{LiFe}_5\text{O}_8 (1 - x)$  avec  $0,01 \leq x \leq 0,15$  (4) et étudié leurs propriétés à l'état "amorphe" (5). Ces verres sont évidemment métastables et peuvent, par un traitement thermique approprié "cristalliser". La possibilité d'obtenir un matériau composite de type vitrocéramique comportant des cristaux de ferrite dont la croissance peut être contrôlée au sein de la matrice vitreuse, nous a été suggérée à la fois par nos observations en microscopie électronique, qui nous ont permis de suivre la cristallisation in situ sous le faisceau électronique, et par les propriétés et traitements thermiques classiques de dévitrification des vitrocéramiques.

Le processus de cristallisation qui a déjà fait l'objet d'une communication montre que c'est d'abord le ferrite de lithium qui apparaît (4). Nous avons donc tenté de définir les conditions optima de recuit permettant de maîtriser la taille des cristallites et de suivre, par les méthodes magnétiques adaptées, en particulier les mesures d'aimantation et de coercivité, l'évolution de la cristallinité du verre ( $0,9 \text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ,  $0,1 \text{LiFe}_5\text{O}_8$ ).

### Mesures

Le schéma de cristallisation, dans ce système, a déjà fait l'objet d'études par rayons X et par ATD où nous avons montré quels étaient les principaux produits de recristallisation. Par l'étude qui va être exposée, nous avons voulu, par des traitements thermiques normalisés à 18 heures chacun et effectués à température croissante, examiner l'évolution et la croissance de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  dans ces verres.

### Taille des cristaux

Nos résultats confirment bien les conclusions des études dynamiques déjà effectuées par diffraction X à température variable et ATD. Au-dessous de  $350^\circ\text{C}$  aucune cristallisation n'apparaît. L'affinement des raies de diffraction X pour plusieurs échantillons ayant subi des recuits à température croissante (Fig. 1) montre la croissance des cristaux. Les dimensions des cristaux ont été déduites:

—soit par l'application de la formule de Scherrer (6), appliquée à la raie 311 des

enregistrements photographiques ( $\lambda K\alpha \text{ Fe}$ ) analysés par microdensitomètre, en mesurant la largeur à mi-hauteur et en la reliant à la taille des cristaux.

—soit par l'observation directe des cristaux en microscopie électronique à transmission (Fig. 2) qui permet d'évaluer la dimension d'une population de cristaux.

Les deux méthodes conduisent à des résultats à peu près comparables et montrent que la taille des cristaux de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  varie de  $25 \text{ \AA}$  pour un recuit à  $395^\circ\text{C}$  jusque plus de  $300 \text{ \AA}$  pour la température de  $770^\circ\text{C}$ .

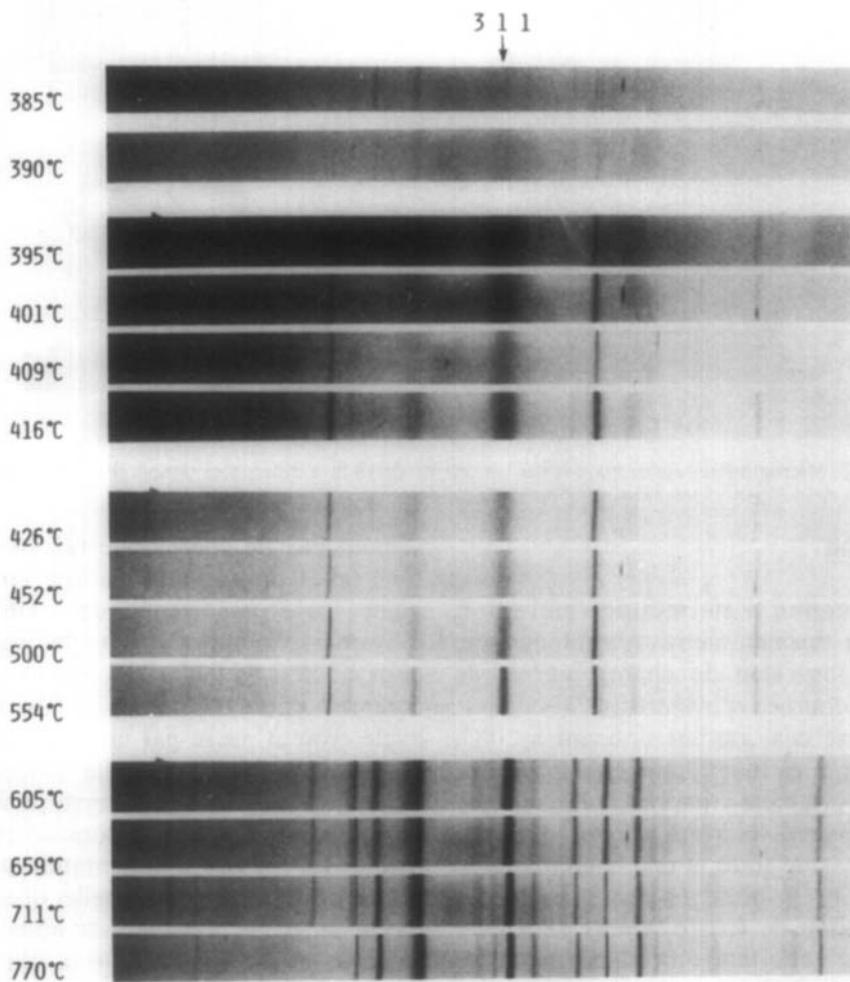


FIG. 1. Clichés de diffraction X effectués sur les recuits de 18 hr à différentes températures.

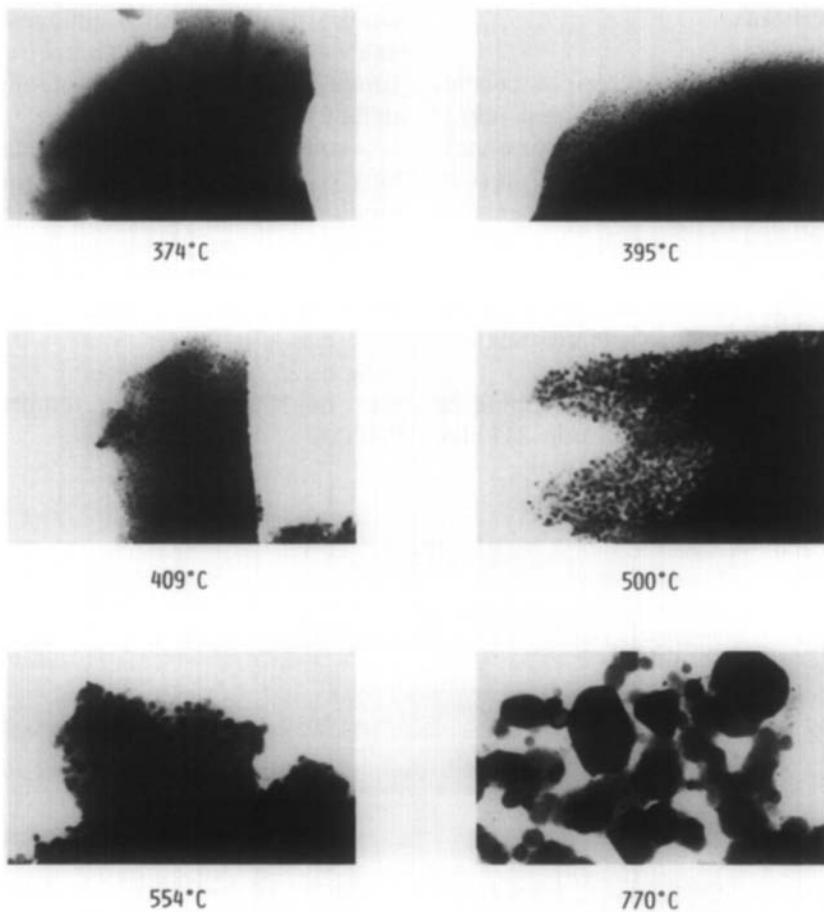


FIG. 2. Micrographies électroniques sur les recuits de 18 hr à différentes températures ( $\times 60,000$ ).

### Aimantation

L'aimantation a été mesurée entre 0 et 1,80 T au magnétomètre vibrant de type Foner. L'inversion du champ permet de tracer les courbes d'hystérésis.

L'analyse des courbes donnant à 20°C, l'aimantation en fonction du champ montre un comportement paramagnétique des échantillons recuits jusqu'à 369°C. Une faible composante ferro et une coercitivité de l'ordre de 40 Oe laissent à penser à une très faible fraction de ferrite (moins de 0,1%). Au-delà de cette température de recuit les courbes  $\sigma = f(H)$  s'incurvent notablement et tendent vers la saturation, elles ne pré-

sentent pas de coercitivité ( $H_c \approx 0 \pm 10$  Oe), elles font penser à un comportement superparamagnétique. Un cycle d'hystérésis réapparaît pour les verres recuits à 500°C, la taille des cristaux est alors comprise entre 100 et 150 Å, la surface du cycle croît et passe par un maximum pour un recuit à 711°C, la taille moyenne est alors de 300 Å qui correspondrait à l'optimum de dimension pour un monodomaine. La mesure d'aimantation à champ maximum (18,800 Oe) quelle que soit la forme du cycle d'hystérésis nous permet aussi de tracer  $\sigma_{300}/\sigma_{\max} = x$  qui permet de déterminer le taux de transformation macroscopique en  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ( $x = 0$

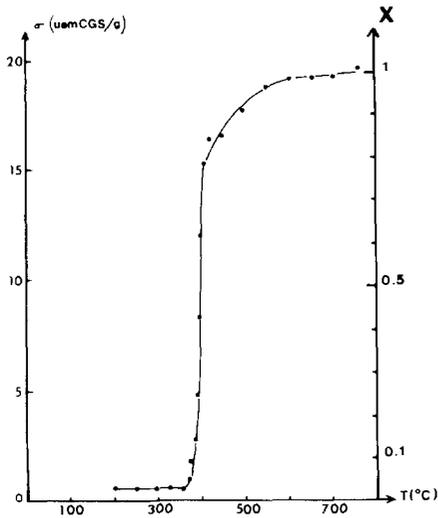


FIG. 3. Variations de l'aimantation à 1,88 T en fonction de la température pour les recuits de 18 hr.

amorphe,  $x = 1$ , tout le  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  est cristallisé) (Fig. 3).

### Cinétique

Toutes les mesures précédentes ayant été réalisées après des temps de recuit normalisés à 18 hr, nous avons voulu déterminer le rôle joué par le temps et, c'est pourquoi, nous avons analysé avec les mêmes techniques (microscopie et mesures d'aimantation), l'évolution du verre en fonction du temps pour six températures: 370, 383, 390, 431, 559, et 770°C. Les résultats sont regroupés à la Fig. 4

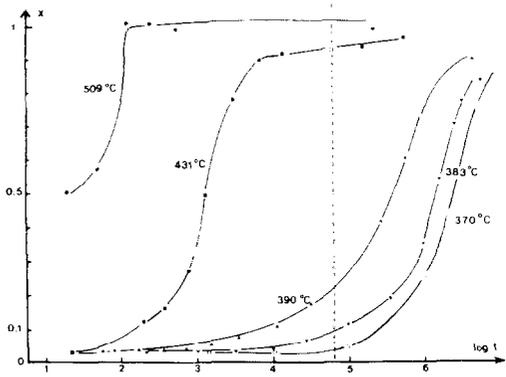


FIG. 4. Variation du taux de transformation  $x$  en fonction du log du temps pour différentes températures de recuit.

qui donne  $\sigma_{1,88T} = f(\log t)$ ; notons que sur cette figure, les points précédents ( $t = 18$  hr) se placent correctement. A la fin des recuits ( $\log t \geq 5,5$  ou  $t \geq 1000$  hr) un contrôle en microscopie électronique et par diffraction X donne la taille des cristaux. Toutes ces déterminations sont résumées au tableau I.

### Interpretation

#### *Recristallisation et température de cristallisation*

La mesure de l'aimantation  $\sigma$  est une technique plus fine que la radiocristallographie, l'analyse thermique différentielle ou la microscopie électronique pour déceler des changements irréversibles dans le composé amorphe: modification de l'ordre

TABLEAU I

Temp. du recuit (°C)	Durée (hr)	log $t$	Cristallisé (%)	Taille des cristaux (Å)	
				RX (tailles moyennes)	microscopie
770	113	5,61	100	300	500
509	65	5,37	100	110	150-200
431	143	5,71	95	70	100
390	1172	6,63	89	65	50-100
383	1543	6,74	83	80	50
370	2638	6,93	86	55	—

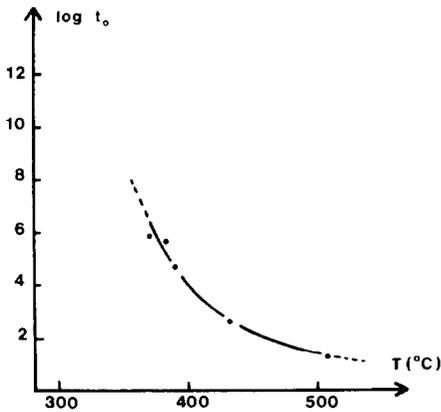


FIG. 5. Variation du log de  $t_0$  en fonction de la température de recuit.

à courte distance, germination, cristallisation. C'est sa valeur à 1,88 T (quelle que soit la forme de la courbe  $\sigma = f(H)$ ) qui nous a permis de suivre la cristallisation et de remonter au taux  $x$  de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  cristallisé ( $x = \sigma_{\text{mesuré}}/\sigma_{\text{maximum}}$ ) (Fig. 4).

L'analyse radiocristallographique et l'ATD nous avaient permis de fixer la température de cristallisation de ce verre à 420°C (4). En fait, notre analyse, à la fois en température et en durée, montre qu'elle est de l'ordre de 400°C, mais qu'un recuit à 370°C permet à 86% de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  de cristalliser après environ 100 jours. Ceci montre, s'il en était besoin, le caractère métastable du verre formé.

Pour une température de recuit, on peut définir un temps  $t_0$  de début de cristallisation qui est donné par l'intersection de la pente au point d'inflexion avec la ligne de base des sigmoïdes  $x = f(\log t)$  (Fig. 4). La Fig. 5 donnant la variation de  $\log t_0$  en fonction de la température de recuit montre que si  $t_0$  augmente rapidement lorsque la température décroît, ce phénomène n'est pas à négliger en cas d'applications des composés amorphes, même relativement loin de la température de cristallisation.

Plusieurs types de cristallisation sont pos-

sibles. U. Herold et U. Köster (7) ont proposé les schémas suivants:

1. Cristallisation polymorphe, sans changement de concentration.
2. Cristallisation primaire avec enrichissement local en l'un des constituants, le reste du matériau demeurant, pour un temps au moins, amorphe.
3. Cristallisation eutectique avec formation simultanée de deux phases cristallines.

Nos résultats montrent que le verre étudié  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$  (90)- $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (10) présente une cristallisation primaire de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . La matrice cristallise très peu de temps après en  $\text{LiBO}_2$  puis  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$  (4). Cependant, elle n'évolue plus après cristallisation et n'influe pas sur la formation et la croissance de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (Fig. 2).

#### Croissance cristalline

La taille des grains de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  dépend essentiellement de la température du recuit et très peu de la durée de ce recuit. Ce fait est mis en évidence sur la Fig. 6 où nous avons porté la taille des cristaux en fonction de la température de recuit pour des durées variables et où l'on constate que la différence entre 18 hr et la durée la plus longue (parfois 2000 hr) est infime comparée à l'influence de la température. On sait

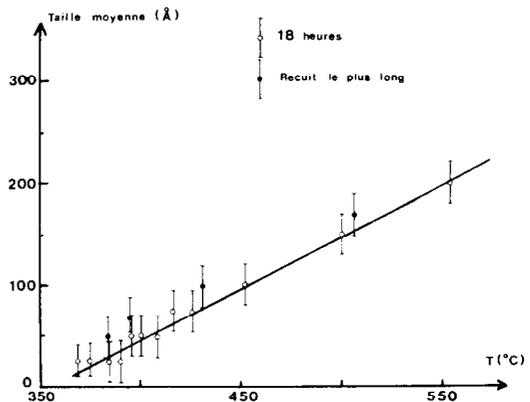


FIG. 6. Variation de la taille moyenne des cristaux de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  en fonction de la température de recuit et de la durée.

que deux phénomènes sont mis en jeu lors de la cristallisation: la germination et la croissance par diffusion. Autour de la température de cristallisation, qui est assez basse, la germination l'emporte très nettement sur la diffusion. C'est ainsi qu'à  $370^\circ\text{C}$ , le pourcentage en  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  cristallisé augmente jusqu'à 86% par la multiplication de germes qui croissent peu et gardent une taille très faible (75 Å). Quand la température augmente, la diffusion prend le pas et la croissance cristalline dépend alors des phénomènes de diffusion. En jouant sur l'influence prépondérante d'un des deux phénomènes, il est donc possible de préparer de façon reproductible des composés présentant des cristaux de taille moyenne définie.

#### Cinétique de cristallisation

La cinétique de cette cristallisation ressemble à celle qui a déjà été mise en évidence dans les composés métalliques amorphes (8, 9). Les courbes donnant le pourcentage de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  cristallisé ( $x$ ) en fonction du  $\log t$  ont l'allure de sigmoïdes. Cette cinétique peut être analysée selon la théorie générale des transformations de phase (10):

$$x(t) = 1 - \exp(-bt^n),$$

où  $b$  est une constante et  $n$  un exposant non entier, caractérisant le type de phénomènes mis en jeu lors de la transformation. Cette équation peut encore s'écrire sous la forme  $\log(-\log(1-x)) = \log(b/2,303) + n \log t$  due à Johnson-Mehl-Avrami. Nous avons porté sur la Fig. 7,  $\log(-\log(1-x))$  en fonction de  $\log t$ , nous obtenons ainsi une valeur moyenne de  $n$  de 0.75. Cette valeur ne peut s'interpréter selon les critères de J. Burke (10) étant donnée la nature amorphe du milieu de départ (théoriquement absence de défauts ponctuels). Quant à nous, nous proposons de la relier aux types de cristallisations définis plus haut (7). En effet, des

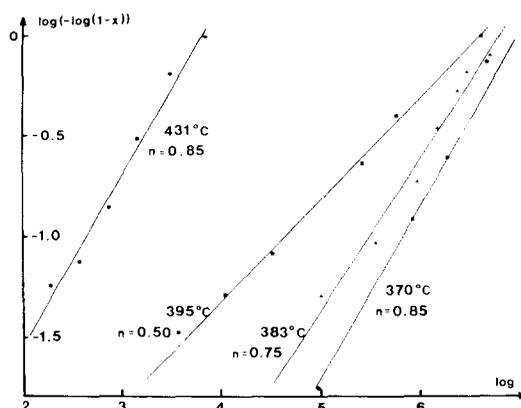


FIG. 7. Courbes de Johnson-Mehl-Avrami pour différentes températures de recuit.

indices élevés, allant de 2 à 4 correspondent en général à des cristallisations eutectiques observées dans les métaux amorphes (8, 11). Ces valeurs sont nettement supérieures à celles que nous avons obtenues dans le cas d'une cristallisation primaire. Ce point est confirmé par la détermination de l'énergie d'activation de la cristallisation qui peut être déduite de la formule donnant le temps où 50% de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ont cristallisé ( $t_{0,5}$ ) en fonction de la température du recuit  $t_{0,5} = A \exp - E/kT$  (8). Sur la Fig. 8, nous avons porté le  $\log t_{0,5}$  en fonction de  $1/T$ , ce qui donne une énergie d'activation de 0,6 eV (57 740 J/mole). Cette énergie est plus faible que celle observée pour les métaux amorphes (8, 12). Elle semble encore reliée au type de cristallisation rencontré et à la faible valeur de la température de cristallisation.

#### Conclusion

Le but de ce travail était de savoir si, par des traitements thermiques appropriés le contrôle de la cristallisation de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  au sein d'un verre était possible. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes:

—Avant cristallisation apparaît une "restauration" du système amorphe, souligné

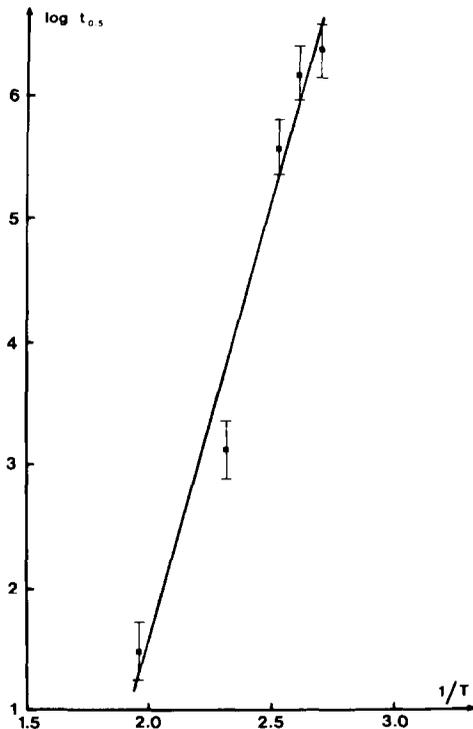


FIG. 8. Variation du log du temps correspondant à 50% de transformation ( $t_{0.5}$ ) en fonction de l'inverse de la température de recuit.

par la disparition des faibles coercivités et un comportement paramagnétique. Ceci peut s'assimiler aux disparitions d'hétérogénéités locales de concentration ou de surfaces rencontrées dans les systèmes hypereutectiques.

—Le type de cristallisation est primaire, l'importance des paramètres de germination et de diffusion est mise en évidence par la cinétique de transformation. La loi de Johnson-Mehl-Avrami ainsi que l'énergie d'activation de la cristallisation de l'ordre de 0,6 eV confirment ce type primaire qui différencie cette transition des types eutectiques généralement rencontrés dans les métaux amorphes.

—La conjugaison de la microscopie élec-

tronique et des mesures magnétiques montrent la possibilité d'obtenir des cristaux de  $\text{LiFe}_3\text{O}_8$  de taille contrôlée. Ceci permet de penser à de nouvelles applications dans divers systèmes comportant d'autres ferrites ou d'autres vitrifiants afin d'augmenter encore l'écart de température qui différencie la cristallisation de l'oxyde magnétique et de la matrice. Pour cela apparaît la nécessité, comme l'a déjà suggéré M. Scott (13) pour d'autres systèmes, de connaître les diagrammes température-temps-transformation de ces nouveaux verres.

### Remerciements

Nous remercions G. Ehret, du Laboratoire de Minéralogie (Pr. J. P. Eberhart) pour le travail au microscope électronique.

### Références

1. P. T. SARJEANT ET R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 500 (1967).
2. P. KANTOR, A. REVCOLEVSKI, ET R. COLLONGUES, *J. Mater. Sci.* **8**, 1359 (1973).
3. T. SUZUKI ET A. M. ANTHONY, *Mater. Res. Bull.* **9**, 745 (1974).
4. C. CHAUMONT, J. BOISSIER, ET J. C. BERNIER, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **15**, 23 (1978).
5. C. CHAUMONT, A. DERORY, ET J. C. BERNIER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 771 (1980).
6. A. GUINIER, "Théorie et Technique de la Radio-cristallographie," p. 464, Dunod, Paris (1955).
7. U. HEROLD ET U. KÖSTER, "Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals," Vol. 1, p. 281, The Metal Society (1978).
8. M. G. SCOTT, *J. Mater. Sci.* **13**, 291 (1978).
9. E. COLEMAN, *Mater. Sci. Eng.* **23**, 161 (1976).
10. J. BURKE, "Kinetics of Phase Transformation in Metals," p. 192, Pergamon, New York (1965).
11. T. WATANABE ET M. SCOTT, *J. Mater. Sci.* **15**, 1131 (1980).
12. F. E. LUBORSKY, *Mater. Sci. Eng.* **28**, 139 (1977).
13. M. SCOTT, "Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals," Vol. 1, p. 198, The Metal Society (1978).