



Université Paris XII – Val de Marne

Thèse

présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'université Paris XII

le 20 novembre 2009

par **Julien JOURDAN**

**Étude expérimentale
et thermodynamique
des systèmes
erbium–oxygène–zirconium et
gadolinium–oxygène–zirconium**

| | | |
|---------------|--------------------------------------|---------------------|
| Jury : | Dr. Pierre BARBERIS | rapporteur |
| | Pr. Jean-Marc FIORANI | rapporteur |
| | Pr. Ivan GUILLOT | examineur |
| | Dr. Jacques ROGEZ | examineur |
| | Dr. Olivier DEZELLUS | invité |
| | Dr. Caroline TOFFOLON-MASCLET | encadrante de thèse |
| | Dr. Jean-Marc JOUBERT | directeur de thèse |

Près des cimes ...



Avant-Propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été financé par le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et effectué au sein des **Laboratoire d'Analyse Microstructurale des Matériaux** (LA2M) du CEA Saclay et à l'équipe de **Chimie Métallurgique des Terres-Rares** (CMTR) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) à Thiais.

Je remercie tout d'abord **Jean-Luc BECHADE**, chef du LA2M et **Michel LATROCHE**, chef de l'équipe CMTR pour m'avoir accueilli dans leurs établissements et donné les moyens de réaliser ce travail.

Que les enseignants et/ou chercheurs qui ont consenti à juger ce travail trouvent ici ma profonde gratitude :

M. **Pierre BARBERIS**, ingénieur de recherche chez AREVA/CEZUS et M. **Jean-Marc FIORANI**, professeur à l'université Henri Poincaré, pour avoir tous deux acceptés la lourde tâche d'être rapporteur.

M. **Jacques ROGEZ**, directeur de recherche à l'université Paul Cézanne et M. **Ivan GUILLOT**, professeur à l'université Paris XII, pour vouloir participer au jury en qualité d'examineurs. M. Olivier DEZELLUS, enseignant-chercheur à l'université Claude Bernard de Lyon, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'invité.

Je prie **Jean-Marc JOUBERT**, chargé de recherche au CNRS de bien vouloir accepter ma profonde gratitude pour avoir dirigé ces trois années de recherche. J'ai su apprécier sa rigueur et ses conseils avisés autant pour les parties expérimentales que celles de modélisation. Sa disponibilité a également été grandement utile.

Que **Caroline TOFFOLON-MASCLET**, ingénieur de recherche au CEA trouve également ma gratitude pour m'avoir confié ce sujet et pour l'avoir encadré. Sa jovialité, sa disponibilité et ses recommandations m'ont permis d'affronter les difficultés rencontrées au cours de cette thèse.

Je désire remercier chaleureusement **Jean-Christophe BRACHET** et **Valérie VANDENBERGHE**, ingénieurs de recherche au CEA ; l'un pour la transmission de son expérience de la métallurgie et pour ses connaissances sur le domaine du gainage du combustible nucléaire et l'autre pour son précieux éclairage en terme de mécanique.

Je ne pourrais assez remercier tous les membres du LA2M et du CMTR m'ayant fait part de leur compétences scientifiques et techniques, et plus particulièrement :

- **Valérie LALANNE**, **Daniel NUNES** et **Patrick OLIER** pour leurs conseils sur la synthèse et les traitements thermiques des échantillons,
- **Stéphane URVOY** et **Véronique RABEAU** pour m'avoir enseigné la préparation métallographique,
- **Françoise BARCELO** et **Éric LEROY** pour leurs conseils efficaces et discussions sur la microscopie électronique,
- **Didier HAMON** pour ses analyses si précieuses à la microsonde électronique de

Castaing,

- **Thomas GUILBERT** pour son aide en calorimétrie,
- **Fabrice COUTURAS**, **Benjamin VILLEROY** et **Olivier ROULEAU** pour leur aide technique toujours efficace sur les expériences capricieuses,
- **Théodore COZZIKA** pour ses prestations en matière de microscopie électronique en transmission (préparation et observation de lames),
- **Séverine CHAISE** pour son aide lors de la réalisation des essais mécaniques,
- **Élodie ROUESNE** pour m'avoir assisté pour la réalisation des expériences de fin de thèse.

Je salue également **Mathieu RATTI**, **Blaise MASSICOT**¹ et **Jocelyn PRIGENT**, doctorants et collègues de bureau pour leur aide et la patience dont ils ont fait preuve pour me supporter pendant ces trois années.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué à faire avancer ce travail, de près ou de loin. Par leur apport direct ou indirect, formel ou informel, elles sont toutes des moteurs essentiels au développement de ce travail.

Enfin, je pense à mes proches, que ce soit ma famille ou mes amis, et à la confiance qu'ils m'ont accordé tout au long de mon parcours scientifique. Je vous en serai éternellement reconnaissant et vous dédie ce travail.

1. Mon fidèle conseiller de L^AT_EX et partenaire de bloc à *Bleau*.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Présentation de l'étude | 5 |
| 1.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire | 7 |
| 1.1.1 L'énergie nucléaire | 7 |
| 1.1.2 Les réacteurs à eau pressurisée (REP) | 12 |
| 1.2 Généralités sur les métaux utilisés | 21 |
| 1.2.1 Le zirconium | 21 |
| 1.2.2 L'erbium | 22 |
| 1.2.3 Le gadolinium | 23 |
| 1.3 Étude bibliographique des diagrammes de phases terre rares - zirconium | 23 |
| 1.3.1 Systèmes non étudiés | 24 |
| 1.3.2 Diagrammes de phases eutectiques | 24 |
| 1.3.3 Diagrammes hypothétiques | 25 |
| 1.3.4 Conclusions sur les diagrammes terres rares - zirconium | 25 |
| 1.4 Modélisation de diagrammes de phases | 27 |
| 1.5 Objectifs de la thèse | 28 |
| 2 Techniques expérimentales | 31 |
| 2.1 Techniques d'élaboration des alliages métalliques | 33 |
| 2.1.1 Métaux utilisés | 33 |
| 2.1.2 Fusion à l'arc | 37 |
| 2.1.3 Fusion à induction | 38 |
| 2.1.4 Recuits de mise à l'équilibre | 39 |
| 2.2 Techniques d'élaboration de cermets | 40 |
| 2.2.1 Matières premières | 40 |
| 2.2.2 Pulvérisation des métaux massifs | 41 |
| 2.2.3 Synthèse par métallurgie des poudres | 44 |
| 2.3 Techniques d'analyse des diagrammes de phases | 45 |
| 2.3.1 Analyses par microscopie | 45 |
| 2.3.2 Analyse par diffraction des rayons X | 53 |
| 2.3.3 Analyse thermique | 56 |
| 2.4 Techniques d'analyses des propriétés physiques | 58 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.4.1 | Essais mécaniques de traction | 59 |
| 2.4.2 | Mesures de pouvoir thermo-électrique (PTE) | 60 |
| 2.5 | Conclusions du chapitre | 61 |
| 3 | Description de la méthode CALPHAD | 63 |
| 3.1 | Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD | 65 |
| 3.1.1 | Choix des données expérimentales | 65 |
| 3.1.2 | Choix des modèles thermodynamiques | 66 |
| 3.1.3 | Principe de l'optimisation | 66 |
| 3.2 | Modèles thermodynamiques disponibles | 67 |
| 3.2.1 | Modélisation de l'enthalpie libre | 67 |
| 3.2.2 | Description des éléments purs | 68 |
| 3.2.3 | Description des composés stœchiométriques | 68 |
| 3.2.4 | Description des solutions de substitution | 69 |
| 3.2.5 | Description du modèle en sous-réseaux | 72 |
| 3.3 | Calcul d'un diagramme de phases | 74 |
| 3.4 | Conclusions du chapitre | 76 |
| 4 | Étude des systèmes binaires erbium-zirconium et gadolinium-zirconium | 77 |
| 4.1 | Le système erbium-zirconium | 79 |
| 4.1.1 | Étude expérimentale | 79 |
| 4.1.2 | Modélisation du système erbium-zirconium | 104 |
| 4.1.3 | Conclusions sur le système erbium-zirconium | 109 |
| 4.2 | Le système gadolinium-zirconium | 109 |
| 4.2.1 | Étude expérimentale | 109 |
| 4.2.2 | Modélisation du système gadolinium-zirconium | 116 |
| 4.2.3 | Conclusions sur le système gadolinium-zirconium | 118 |
| 4.3 | Conclusions | 119 |
| 5 | Étude des équilibres entre phases dans les systèmes erbium-oxygène-zirconium et gadolinium-oxygène-zirconium | 121 |
| 5.1 | Le système ternaire erbium-oxygène-zirconium | 123 |
| 5.1.1 | Données bibliographiques | 123 |
| 5.1.2 | Étude expérimentale conduite | 128 |
| 5.2 | Le système ternaire gadolinium-oxygène-zirconium | 141 |
| 5.2.1 | Étude bibliographique | 141 |
| 5.2.2 | Création d'une base de données pour le système Gd-O-Zr | 146 |
| 5.2.3 | Calculs effectués | 154 |
| 5.2.4 | Conclusions sur le système gadolinium-oxygène-zirconium | 154 |
| 5.3 | Conclusions du chapitre | 157 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6 | Microstructures et caractéristiques mécaniques d'alliages erbium–zirconium « dilués » élaborés en milieu semi-industriel | 161 |
| 6.1 | État de l'art antérieur (CEA) | 163 |
| 6.1.1 | Échantillons élaborés | 163 |
| 6.1.2 | Caractéristiques des échantillons obtenus | 164 |
| 6.1.3 | Résumé des données antérieures | 168 |
| 6.2 | Matériaux et gamme de fabrication (ce travail) | 168 |
| 6.2.1 | Élaboration des alliages | 168 |
| 6.2.2 | Mise en forme | 170 |
| 6.3 | Étude de la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium | 170 |
| 6.3.1 | Étude microstructurale des échantillons bruts de fusion | 170 |
| 6.3.2 | Évolution de la précipitation des oxydes | 173 |
| 6.4 | Caractéristiques des tôles (fabrication CEZUS) | 178 |
| 6.4.1 | Caractérisation microstructurale | 178 |
| 6.4.2 | Essais mécaniques effectués | 181 |
| 6.4.3 | Discussion | 186 |
| 6.5 | Conclusions du chapitre | 190 |
| | Conclusions et perspectives | 193 |
| A | Résultats expérimentaux sur le système pseudo-binaire Er–Zr(–Ta) | 199 |
| B | Composition des phases des échantillons recuits à 500°C | 203 |
| C | Micrographies MEB des échantillons ternaires Er–O–Zr | 205 |
| D | Base de données compilée au cours de ce travail pour le système Gd–O–Zr₂₀₉ | |
| E | Certificat d'analyse de l'erbium non distillé | 217 |
| F | Certificat d'analyse du zirconium grade D | 219 |
| G | Certificats d'analyse des tôles élaborées par CEZUS | 221 |
| H | Micrographies optiques des échantillons vieillis / évolution microstructurale | 223 |
| | Bibliographie | 227 |

Liste des figures

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Réaction de fission | 7 |
| 1.2 | Réaction de fusion | 7 |
| 1.3 | Schéma d'une réaction en chaîne contrôlée dans les réacteurs nucléaires | 9 |
| 1.4 | Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée | 12 |
| 1.5 | Photographie et schémas d'un assemblage de crayons combustibles . . | 15 |
| 1.6 | Schéma d'un assemblage de REP et de son remplissage | 16 |
| 1.7 | Coupe schématique d'une gaine Zr-Nb ₁ (O)/alliage terre rare-Zr/Zr-Nb ₁ (O) | 20 |
| 1.8 | Photographie de l'assemblage utilisé pour la fabrication de gaines triplex | 21 |
| 1.9 | Diagramme de phases du système Y-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.10 | Diagramme de phases du système Gd-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.11 | Diagramme de phases du système Tb-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.12 | Diagramme de phases du système Dy-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.13 | Diagramme de phases du système Ho-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.14 | Diagramme de phases du système Er-Zr selon [Massalski90] | 26 |
| 1.15 | Diagramme de phases du système Lu-Zr selon [Massalski90] | 27 |
| 1.16 | Diagramme de phases du système Yb-Zr selon [Massalski90] | 27 |
| 1.17 | Diagramme de phases du système Eu-Zr selon [Massalski90] | 27 |
| 1.18 | Diagramme de phases du système Ce-Zr selon [Massalski90] | 27 |
| 2.1 | Schéma du dispositif de purification par voie Van Arkel | 34 |
| 2.2 | Image MEB et cartographies EDS (dosage de Er L α et de Ta M α) . . | 36 |
| 2.3 | Certificat d'analyse de l'erbium China Rare Metal Materials distillé . . . | 37 |
| 2.4 | Photographie du creuset en cuivre utilisé pour la fusion à l'arc | 38 |
| 2.5 | Photographie du creuset utilisé pour la fusion à induction | 39 |
| 2.6 | Schéma du banc de mesure volumétrique utilisé pour l'hydrogénation . . | 42 |
| 2.7 | Photographie du banc de désorption utilisé au cours de ce travail | 44 |
| 2.8 | Influence de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon sur les interactions électrons incidents-matière | 47 |
| 2.9 | Principe d'un microscope électronique à balayage | 48 |
| 2.10 | Schéma technique de la microsonde CAMECA SX 100 | 52 |
| 2.11 | Schéma des éprouvettes utilisées pour les essais de traction | 59 |
| 2.12 | Schéma de principe de mesure de pouvoir thermo-électrique | 60 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.1 | Énergie de Gibbs idéale et énergie d'excès d'un système A–B | 70 |
| 3.2 | Enthalpie de référence d'un système A–B dans le cas où A et B ont des états SER différents | 71 |
| 3.3 | Influence du terme d'interaction sur la répartition des atomes du réseau cristallin | 72 |
| 3.4 | Diagrammes de phases d'un système A–B et courbes d'enthalpies libres correspondantes, à 200°C et 480°C | 75 |
| 4.1 | Diagramme binaire d'équilibre entre phases du système erbium–zirconium | 80 |
| 4.2 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₆₅ Zr ₃₅ brut de fusion | 83 |
| 4.3 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₆₅ Zr ₃₅ recuit 3 semaines à 850°C . | 83 |
| 4.4 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₆₅ Zr ₃₅ recuit 6 semaines à 850°C . | 83 |
| 4.5 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₄₂ Zr ₅₈ recuit 3 semaines à 1200°C | 84 |
| 4.6 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₆₆ Zr ₃₄ recuit 3 semaines à 850°C . | 84 |
| 4.7 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₆₀ Zr ₄₀ brut de fusion | 85 |
| 4.8 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₅₅ Zr ₄₅ brut de fusion | 85 |
| 4.9 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₅₀ Zr ₅₀ brut de fusion | 85 |
| 4.10 | Micrographies optiques de l'échantillon Er ₄₅ Zr ₅₅ brut de fusion | 85 |
| 4.11 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₄₀ Zr ₆₀ brut de fusion | 85 |
| 4.12 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₅₅ Zr ₄₅ brut de fusion | 86 |
| 4.13 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₅₀ Zr ₅₀ brut de fusion | 86 |
| 4.14 | Micrographies optiques de l'échantillon Er ₄₅ Zr ₅₅ brut de fusion | 86 |
| 4.15 | Micrographie optique de l'échantillon Er ₄₀ Zr ₆₀ brut de fusion | 86 |
| 4.16 | Micrographie MET de l'échantillon Er ₆₆ Zr ₃₄ recuit à 500°C pendant 6 mois | 89 |
| 4.17 | Micrographies MET de l'échantillon Er ₄₂ Zr ₅₈ recuit 6 mois à 500°C . . | 89 |
| 4.18 | Clichés MET de diffraction des phases (Zr) et (Er) | 90 |
| 4.19 | Composition (mesure EDS au MET) des phases de l'échantillon Er ₆₆ Zr ₃₄ recuit à 500°C | 91 |
| 4.20 | Composition (mesure EDS au MET) des phases de l'échantillon Er ₄₂ Zr ₅₈ recuit à 500°C | 91 |
| 4.21 | Thermogramme ATD de l'échantillon Er ₆₅ Zr ₃₅ brut de fusion | 92 |
| 4.22 | Photographie de creusets ATD en Y ₂ O ₃ contaminés | 93 |
| 4.23 | Thermogramme DSC de l'échantillon Er ₄₀ Zr ₆₀ recuit 3 semaines à 850°C | 94 |
| 4.24 | Thermogramme DSC de l'échantillon Er ₂₅ Zr ₇₅ recuit 3 semaines à 850°C | 95 |
| 4.25 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₂₅ Zr ₇₅ recuit 3 semaines à 850°C . | 95 |
| 4.26 | Micrographie MEB de l'échantillon Er ₂₅ Zr ₇₅ analysé par DSC | 95 |
| 4.27 | Thermogramme DSC de l'échantillon Er ₁₀ Zr ₉₀ recuit 3 semaines à 850°C | 96 |
| 4.28 | Diagramme de phases Ni–Zr et thermogramme ATS de l'échantillon Ni ₁₄ Zr ₈₆ brut de fusion | 97 |
| 4.29 | Thermogrammes ATS du zirconium pur et d'un échantillon de composition Er ₂₀ Zr ₈₀ brut de fusion. | 98 |
| 4.30 | Paramètres de maille <i>a</i> des phases hexagonales (Er) et (Zr) des échantillons élaborés | 101 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.31 | Paramètres de maille c des phases hexagonales (Er) et (Zr) des échantillons élaborés | 101 |
| 4.32 | Diagramme de phases du système Er–Zr proposé à partir des données expérimentales | 102 |
| 4.33 | Diagramme de phases du système Er–Zr proposé et comparé à celui de la littérature | 103 |
| 4.34 | Diagramme d'équilibre Er–Zr optimisé au cours de cette étude. | 106 |
| 4.35 | Diagramme de phases Er–Zr, calculé en suspendant la phase cubique . | 107 |
| 4.36 | Diagramme de phases calculé du système Er–Zr et tracé de la T_0 <i>line</i> . | 108 |
| 4.37 | Données expérimentales et diagramme de [Copeland60] | 110 |
| 4.38 | Micrographies MEB des échantillons $Gd_{20}Zr_{80}$: à l'état brut de fusion (a) et après traitement thermique à $950^{\circ}C$ pendant 5 semaines (b) . . . | 112 |
| 4.39 | Micrographie MEB de l'échantillon $Gd_{90}Zr_{10}$ recuit 5 semaines à $1150^{\circ}C$ | 112 |
| 4.40 | Micrographie MEB de l'échantillon $Gd_{60}Zr_{40}$ recuit 5 semaines à $850^{\circ}C$ | 112 |
| 4.41 | Thermogrammes de l'échantillon $Gd_{47}Zr_{53}$ analysé par ATD (creusets tantale et Y_2O_3) | 114 |
| 4.42 | Diagramme proposés par [Copeland60] comparé aux limites de solubilité mesurées | 115 |
| 4.43 | Données expérimentales de [Copeland60] et diagramme de [Zinkevich01] | 117 |
| 4.44 | Diagramme Gd–Zr de [Zinkevich01] et mesures expérimentales de ce travail | 118 |
| | | |
| 5.1 | Données expérimentales disponibles pour le système erbium-oxygène . . | 124 |
| 5.2 | Diagramme de phases oxygène–zirconium - données expérimentales . . | 125 |
| 5.3 | Diagramme de phases du pseudo-binaire Er_2O_3 – ZrO_2 | 126 |
| 5.4 | Micrographie MEB de l'échantillon de composition $Er_{40}O_{12}Zr_{48}$ synthétisé à l'arc | 128 |
| 5.5 | Photographie d'une tentative de fusion de l'échantillon de composition $Er_{12}O_8Zr_{80}$ | 128 |
| 5.6 | Diffractogramme de la poudre de zirconium fabriquée | 129 |
| 5.7 | Diffractogramme de la poudre d'erbium fabriquée | 130 |
| 5.8 | Compositions des phases de l'échantillon de composition $Er_8O_{46}Zr_{46}$ recuit 7 semaines à $1100^{\circ}C$ | 132 |
| 5.9 | Affinement Rietveld de l'échantillon de composition $Er_8O_{46}Zr_{46}$ recuit 7 semaines à $1100^{\circ}C$ | 133 |
| 5.10 | Paramètres de maille a de la phase (Zr) avec de l'oxygène ou de l'erbium | 136 |
| 5.11 | Paramètres de maille c de la phase (Zr) avec de l'oxygène ou de l'erbium | 136 |
| 5.12 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_4O_8Zr_{88}$ recuit 7 semaines à $1100^{\circ}C$ | 137 |
| 5.13 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{31}O_{17}Zr_{52}$ recuit 7 semaines à $1100^{\circ}C$ | 137 |
| 5.14 | Coupe isotherme ($1100^{\circ}C$) proposée du système erbium–oxygène–zirconium | 138 |
| 5.15 | Coupe isotherme ($800^{\circ}C$) proposée du système erbium–oxygène–zirconium | 140 |
| 5.16 | Diagramme d'équilibre entre phases O–Zr optimisé par [Ma08] | 143 |
| 5.17 | Diagramme de phases du système Gd_2O_3 – ZrO_2 proposé par [Lakiza06] | 145 |
| 5.18 | Système Gd_2O_3 – ZrO_2 : modèles de [Lakiza06] et [Corcoran09] | 147 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.19 | Enthalpie libre des <i>end-members</i> (Zr : O) de la zircone quadratique, selon [Lakiza06] et [Ma08] | 150 |
| 5.20 | Enthalpie libre des <i>end-members</i> (Zr : □) de la zircone quadratique, selon [Lakiza06] et [Ma08] | 150 |
| 5.21 | Diagramme de phases du système Gd ₂ O ₃ -ZrO ₂ calculé à partir du modèle [Ma08] (liquide et formes de la zircone de [Lakiza06]) | 151 |
| 5.22 | Diagramme de phases du système Gd ₂ O ₃ -ZrO ₂ calculé à partir du modèle [Ma08], (liquide et formes monocliniques et hexagonales de la zircone de [Lakiza06]) | 151 |
| 5.23 | Diagramme de phases O-Zr calculé avec les paramètres de [Lakiza06] pour la zircone et ceux de [Ma08] pour les autres phases | 152 |
| 5.24 | Coupe isotherme calculée (1100°C) du système Gd-O-Zr | 155 |
| 5.25 | Coupe isotherme calculée (1000°C) du système Gd-O-Zr | 155 |
| 5.26 | Coupe isotherme calculée (900°C) du système Gd-O-Zr | 156 |
| 5.27 | Coupe isotherme calculée (800°C) du système Gd-O-Zr | 156 |
| 5.28 | Zoom de la pointe riche en Zr du système Gd-O-Zr à 1010 et 1020°C . | 157 |
| 6.1 | Micrographie MET d'un alliage Zr-1%Nb(O) + Er | 164 |
| 6.2 | A _t en fonction de R _m des alliages étudiés, à T _{ambiante} , par Brachet <i>et al</i> | 167 |
| 6.3 | Micrographie optique de l'échantillon témoin (grade D) à l'état brut de fusion | 171 |
| 6.4 | Micrographie optique de l'échantillon à 2,9 pds% Er, brut de fusion . . | 171 |
| 6.5 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, brut de fusion . . | 171 |
| 6.6 | Micrographie MEB de l'échantillon témoin (grade D) à l'état brut de fusion | 172 |
| 6.7 | Micrographie MEB de l'échantillon à 2,9 pds% Er, à l'état brut de fusion | 172 |
| 6.8 | Micrographie MEB de l'échantillon à 4,0 pds% Er, à l'état brut de fusion | 172 |
| 6.9 | Micrographie MEB et cartographies X de l'échantillon témoin à l'état brut de fusion | 173 |
| 6.10 | Micrographie MEB de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 10h à 700°C . | 174 |
| 6.11 | Micrographie MEB de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 100h à 700°C | 174 |
| 6.12 | Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 700°C | 176 |
| 6.13 | Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 750°C | 176 |
| 6.14 | Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 800°C | 176 |
| 6.15 | Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 850°C | 176 |
| 6.16 | Micrographies optiques des échantillons laminés | 179 |
| 6.17 | Micrographie MEB de l'échantillon à 2,9 pds% Er, après laminage . . . | 180 |
| 6.18 | Micrographie MEB de l'échantillon à 4,0 pds% Er, après laminage . . . | 180 |
| 6.19 | Micrographie MEB d'une colonie de précipités d'Er ₂ O ₃ sur un échantillon à 4,0 pds% Er laminé | 181 |
| 6.20 | Courbes de traction à 25°C des tôles laminées | 182 |
| 6.21 | Courbes de traction à 325°C des tôles laminées | 183 |

| | | |
|------|---|-----|
| 6.22 | Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de zirconium grade D témoin, laminée à chaud et à froid | 185 |
| 6.23 | Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid | 185 |
| 6.24 | Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de zirconium grade D témoin, laminée à chaud et à froid | 185 |
| 6.25 | Faciès de rupture (micrographies électroniques) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid | 185 |
| 6.26 | Faciès de rupture (micrographies électroniques) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid | 186 |
| 6.27 | Comparaison des grandeurs mécaniques $R_{p\ 0,2}$ et R_m de [Brachet09] et de ce travail (traction à 25°C) | 188 |
| 6.28 | Comparaison des grandeurs mécaniques A_r et A_t de [Brachet09] et de ce travail (traction à 25°C) | 188 |
| 6.29 | Comparaison des grandeurs mécaniques $R_{p\ 0,2}$ et R_m de [Brachet09] et de ce travail (traction à 325°C) | 188 |
| 6.30 | Comparaison des grandeurs mécaniques A_r et A_t de [Brachet09] et de ce travail (traction à 325°C) | 188 |
| 6.31 | (A_t) en fonction de (R_m) pour des alliages de zircaloy, Zr-1%Nb (O) et les alliages de ce travail | 189 |
| A.1 | Limites de solubilité acquises sur le système Er-Zr(-Ta) | 199 |
| C.1 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{31}O_{17}Zr_{52}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 206 |
| C.2 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{39}O_5Zr_{56}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 206 |
| C.3 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{13}O_8Zr_{79}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 206 |
| C.4 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_8O_{46}Zr_{46}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 206 |
| C.5 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{10}O_{20}Zr_{70}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 207 |
| C.6 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_4O_8Zr_{88}$, recuit 7 semaines à 1100°C | 207 |
| C.7 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{5,5}O_{55,5}Zr_{39}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 207 |
| C.8 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_6O_{17}Zr_{77}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 207 |
| C.9 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{11}O_{14,5}Zr_{74,5}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 208 |
| C.10 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{20}O_{10}Zr_{70}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 208 |
| C.11 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{24,5}O_{49,5}Zr_{26}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 208 |
| C.12 | Micrographie MEB de l'échantillon $Er_{44,5}O_{25}Zr_{30,5}$, recuit 5,7 mois à 800°C | 208 |
| H.1 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 10h à 700°C | 224 |
| H.2 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 30h à 700°C | 224 |
| H.3 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 100h à 700°C | 224 |

| | | |
|------|---|-----|
| H.4 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 1000h à 700°C | 224 |
| H.5 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 1h à 850°C | 225 |
| H.6 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 10h à 850°C | 225 |
| H.7 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 100h à 850°C | 225 |
| H.8 | Micrographie optique de l'échantillon à 4,0 pds% Er, recuit 1000h à 850°C | 225 |
| H.9 | Micrographie optique de l'échantillon témoin, brut de fusion | 226 |
| H.10 | Micrographie optique de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 700°C . . | 226 |
| H.11 | Micrographie optique de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 750°C . . | 226 |
| H.12 | Micrographie optique de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 800°C . . | 226 |
| H.13 | Micrographie optique de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 850°C . . | 226 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Caractéristiques neutroniques de certains isotopes du gadolinium | 15 |
| 1.2 | Caractéristiques neutroniques de certains isotopes de l'erbium | 15 |
| 1.3 | Terres rares et leur nombre atomique | 24 |
| 2.1 | Analyse de la composition chimique du zirconium utilisé au cours de cette étude | 35 |
| 2.2 | Analyse de la composition chimique de l'erbium CHEMPUR utilisé en début de thèse | 35 |
| 2.3 | Analyse de la composition chimique de la poudre de zirconium utilisée au cours de cette étude | 41 |
| 2.4 | Analyse de la composition chimique de la poudre de sesquioxyde d'erbium utilisée au cours de cette étude | 41 |
| 2.5 | Caractéristiques (composition, gamme d'énergie couverte) des cristaux utilisés pour les analyses à la microsonde électronique | 50 |
| 2.6 | Radiations choisies des éléments dosés par microsonde électronique et cristal correspondant utilisé | 51 |
| 4.1 | Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr | 88 |
| 4.2 | Résultats des analyses thermiques simples | 99 |
| 4.3 | Compositions et paramètres de maille des solutions solides terminales saturées en soluté, pour le système Er–Zr | 100 |
| 4.4 | Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons du système gadolinium–zirconium | 113 |
| 4.5 | Limites de solubilité expérimentales obtenues au cours de ce travail comparées à celles calculées à partir du modèle de [Zinkevich01] | 117 |
| 5.1 | Données cristallographiques du composé ZrO_2 issues de [Villars91] | 124 |
| 5.2 | Positions atomiques de la phase $Er_4Zr_3O_{12}$ ($R\bar{3}$) selon [Rossel76] | 127 |
| 5.3 | Paramètres de maille du Zr et de l'Er fabriqués par métallurgie des poudres | 130 |
| 5.4 | Compositions des échantillons cermets Er–O–Zr élaborés | 131 |
| 5.5 | Résultats des analyses par microsonde et diffraction des rayons X des échantillons Er–O–Zr | 135 |
| 5.6 | Modèles utilisés par différents auteurs pour décrire la phase liquide et la phase γ_{ZrO_2} du système O–Zr | 142 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.7 | Modèles thermodynamiques utilisés par [Ma08] pour la modélisation du système O–Zr | 142 |
| 5.8 | Données cristallographiques du composé Gd ₂ O ₃ issues de [Villars91] . . | 144 |
| 5.9 | Modèles thermodynamiques utilisés pour décrire les phases des systèmes de Gd–Zr, O–Zr et Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ | 148 |
| 5.10 | Références bibliographiques desquelles sont tirées les équations mathématiques pour décrire les paramètres du zirconium (phases α_{Zr} et β_{Zr}) . | 153 |
| 6.1 | Caractéristiques mécaniques des essais de traction (T_{ambiante}) réalisés antérieurement au CEA | 166 |
| 6.2 | Caractéristiques mécaniques des essais de traction (à 325°C) réalisés antérieurement au CEA | 166 |
| 6.3 | Calcul de <i>Delta</i> PTE théoriques à partir de la relation de Brachet <i>et al</i> | 177 |
| 6.4 | $R_{p\ 0,2}$, R_m , A_r et A_t obtenus à température ambiante | 182 |
| 6.5 | $R_{p\ 0,2}$, R_m , A_r et A_t obtenus à 325°C | 184 |
| A.1 | Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr (erbium pollué au tantale). Partie 1. | 200 |
| A.2 | Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr (erbium pollué au tantale). Partie 2. | 201 |
| B.1 | Compositions (en at%) des phases (Er) et (Zr) des échantillons de composition Er ₆₆ Zr ₃₄ et Er ₄₂ Zr ₅₈ recuits à 500°C pendant six mois. Les compositions sont mesurées à l'EDS au microscope électronique à transmission | 204 |
| E.1 | Analyse de la composition chimique de l'erbium non distillé utilisé au cours de ce travail | 217 |
| F.1 | Analyse de la composition chimique du zirconium grade D utilisé par CEZUS | 219 |
| G.1 | Certificats d'analyse des tôles élaborés par CEZUS | 222 |

Introduction

Dans un contexte de consommation d'énergie toujours croissante, de réduction des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) et de diminution des réserves de combustibles fossiles, la politique de production d'énergie est souvent discutée de part le monde et on connaît un renouveau du nucléaire civil. La France contribue à l'essor de cette énergie de façon significative en mettant en place un programme de R&D en constant développement afin de produire une énergie « propre », fiable et rentable. Le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) y participe activement, en partenariat avec les industriels EDF et AREVA.

Afin de pouvoir exploiter le maximum d'énergie du combustible et de limiter son empreinte écologique (épuiement des ressources), des études de neutronique s'intéressent à optimiser la gestion de celui-ci. L'optimisation de l'exploitation du combustible se traduit souvent par l'allongement de la durée d'un cycle² et/ou l'atteinte de taux de combustion à décharge élevés. L'évolution de ces conditions d'utilisation a des conséquences sur les matériaux du cœur qui nécessitent des adaptations continues pour améliorer leur comportement vis-à-vis des nombreuses sollicitations (corrosion, irradiation, contraintes mécaniques).

Une des solutions utilisée pour le contrôle de la réactivité du réacteur est l'emploi de poisons neutroniques consommables solides. Aujourd'hui, le gadolinium est utilisé à ces fins sous forme d'oxyde ajouté au combustible. Pour des réacteurs de type EPR (European Pressurized Reactor : réacteurs à eau pressurisée innovants) et si on vise des très forts taux de combustion à décharge, l'erbium pourrait être un meilleur candidat que le gadolinium puisque sa section efficace d'absorption est plus adaptée à un empoisonnement de longue durée. De plus, une nouvelle géométrie de gaine « innovante » est en cours d'évaluation au CEA, dont le principe consiste à insérer le poison sous forme d'alliage à l'intérieur même du gainage en zirconium. Les équipes qui travaillent sur ce projet ont envisagé différents types de conception de gaines et les résultats qu'ils ont obtenus indiquent qu'une géométrie à trois couches serait mieux adaptée. Il s'agit alors d'insérer un alliage poison/zirconium entre deux couches d'alliages de zirconium de type

2. Dans un réacteur, la position des assemblages combustibles au sein du cœur fait l'objet d'une optimisation rigoureuse pour gérer au mieux l'homogénéité de puissance et tirer le meilleur parti du combustible.

M5TM ou Zircaloy, éprouvés industriellement. Ce concept a fait l'objet de tests préliminaires, notamment concernant les étapes de fabrication et de mise en forme, ainsi que la microstructure et les propriétés résultantes. Or, au cours de ce travail préliminaire réalisé sur des alliages de zirconium « dilués » en erbium³, on a pu constater des phénomènes « d'oxydation interne » (précipitation d'oxydes d'erbium au sein de la matrice de zirconium) dont les conséquences sur les propriétés restent à mieux évaluer. Ainsi, il est apparu un manque de connaissances concernant les équilibres de phases dans une matrice base zirconium contenant de l'erbium (ou du gadolinium).

Ceci a motivé le présent travail de thèse qui consiste à déterminer expérimentalement les équilibres de phases dans les systèmes métalliques erbium–zirconium et gadolinium–zirconium et à les intégrer dans une base de données thermodynamique existante pour les alliages de zirconium. Plus précisément, nous nous sommes intéressés aux systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium pour prendre en compte la présence d'oxygène dans les alliages industriels⁴. Ce travail a permis d'aboutir à une première confrontation des équilibres thermodynamiques calculés avec les phases observées dans des alliages semi-industriels. Par ailleurs, les alliages semi-industriels étudiés ont fait l'objet d'une caractérisation mécanique sommaire pour relier la microstructure aux propriétés résultantes.

Avant de rentrer dans la description de la démarche développée au cours de ce travail, il apparaît nécessaire de faire des rappels sur le fonctionnement des réacteurs nucléaires (chapitre 1) pour comprendre l'intérêt métallurgique d'étudier les systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium. Les outils expérimentaux utilisés au cours de ce travail sont détaillés au chapitre 2.

Le chapitre 3 introduit l'approche CALPHAD, utilisée pour la modélisation des diagrammes de phases. La présentation du principe et des modèles de cette technique permettront de comprendre les choix que nous avons faits pour modéliser les phases des systèmes auxquels nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse.

Nous abordons au chapitre 4 les systèmes métalliques binaires erbium–zirconium et gadolinium–zirconium. Nous y explicitons les données expérimentales acquises et les modèles thermodynamiques élaborés.

Le chapitre 5 est dédié à l'étude des systèmes ternaires erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium. Nous y présentons l'étude expérimentale du système contenant de l'erbium, notamment des coupes isothermes à 800°C et 1100°C, alors que pour le système au gadolinium, nous détaillons comment nous avons intégré différentes données de la littérature pour constituer une base de données thermodynamique permettant la prédiction du diagramme de phases.

3. On entend par alliage « dilué » des alliages contenant au maximum quelques pourcents d'éléments d'addition, contrairement aux teneurs plus fortement alliées que nous avons été amenées à étudier pour établir les diagrammes de phases

4. Une certaine quantité d'oxygène (1000 à 1500 ppm) est introduite volontairement dans les alliages industriels base zirconium pour renforcer le matériau (en particulier à haute température).

Enfin, dans le chapitre 6, les données tirées de l'étude des diagrammes de phases sont confrontées aux résultats issus de l'étude d'alliages semi-industriels dont les caractérisations microstructurales et mécaniques ont été conduites lors de ce travail.

Chapitre 1

Présentation de l'étude

Ce premier chapitre a pour objectif d'exposer les principes de production de l'énergie nucléaire et de comprendre l'intérêt et les avantages du concept d'empoisonnement neutronique homogène via une gaine en zirconium contenant une terre rare (erbium ou gadolinium).

Dans un premier temps, nous détaillerons le principe de fonctionnement de ces réacteurs nucléaires et nous montrerons pourquoi ils contiennent les métaux étudiés au cours de la thèse. Ensuite, nous présenterons brièvement ces métaux : le zirconium, l'erbium et le gadolinium. Enfin, nous ferons une revue bibliographique des diagrammes de phases terre rare - zirconium. Cela nous permettra de comprendre la nécessité de déterminer les équilibres entre phases dans les systèmes erbium-oxygène-zirconium et gadolinium-oxygène-zirconium.

Sommaire

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1.1 | Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire | 7 |
| 1.1.1 | L'énergie nucléaire | 7 |
| | Deux types de réactions nucléaires | 7 |
| | Dans le cœur du réacteur | 8 |
| | La criticité | 8 |
| | Évolution de la réactivité | 10 |
| | Différents réacteurs à fission | 10 |
| 1.1.2 | Les réacteurs à eau pressurisée (REP) | 12 |
| | Fonctionnement | 12 |
| | Contrôle de la réaction de fission | 13 |
| | L'assemblage combustible | 14 |
| | Optimisation de l'insertion d'éléments neutrophages dans le réacteur | 16 |
| | Concept d'empoisonnement neutronique homogène | 17 |
| | Fabricabilité d'un alliage erbium - zirconium | 18 |
| | Concept mono-couche | 19 |
| | Concept bi-couches | 19 |
| | Concept tri-couches | 19 |
| | Fabrication des gaines tri-couches | 20 |
| 1.2 | Généralités sur les métaux utilisés | 21 |
| 1.2.1 | Le zirconium | 21 |
| 1.2.2 | L'erbium | 22 |
| 1.2.3 | Le gadolinium | 23 |
| 1.3 | Étude bibliographique des diagrammes de phases terre rares - zirconium | 23 |
| 1.3.1 | Systèmes non étudiés | 24 |
| 1.3.2 | Diagrammes de phases eutectiques | 24 |
| 1.3.3 | Diagrammes hypothétiques | 25 |
| 1.3.4 | Conclusions sur les diagrammes terres rares - zirconium | 25 |
| 1.4 | Modélisation de diagrammes de phases | 27 |
| 1.5 | Objectifs de la thèse | 28 |

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de recherches de solutions pour augmenter le taux de combustion¹ et/ou la durée de cycles des centrales nucléaires afin d'en améliorer la rentabilité. Ce chapitre détaille les principes de production de l'énergie nucléaire, et permet de comprendre l'intérêt d'insérer des poisons neutroniques consommables (erbium ou gadolinium) dans les réacteurs à eau pressurisée. L'insertion de ces poisons sous forme métallique, alliés à du zirconium, est récente et nécessite une étude métallurgique des alliages formés. Les résultats acquis au cours de cette thèse ont pour but d'apporter des éléments indispensables à la réalisation de cette solution innovante et prometteuse.

1.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur nucléaire

Avant de s'intéresser au cœur du sujet et de son intérêt métallurgique, prenons le temps de comprendre comment fonctionne un réacteur nucléaire. Pour cela, nous aborderons le thème de l'énergie nucléaire et son application dans le domaine électronucléaire, tout particulièrement dans les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP).

1.1.1 L'énergie nucléaire

Deux types de réactions nucléaires

Il existe deux types de réactions nucléaires :

- **La fission** est la désintégration de noyaux de matière combustible fissile² bombardée par des neutrons (fig. 1.1). L'énergie récupérée provient de la différence entre l'énergie de liaison du noyau initial et la somme des énergies des noyaux produits.
- **La fusion** est l'union de noyaux atomiques légers (fig. 1.2). Cette réaction a lieu à très haute température lorsque la matière est sous forme de plasma. L'énergie, dans ce cas-ci, provient de la différence de masse entre les deux noyaux parents et celle du noyau fils formé.

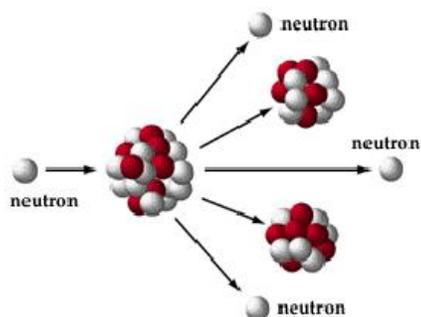


Figure 1.1– Réaction de fission

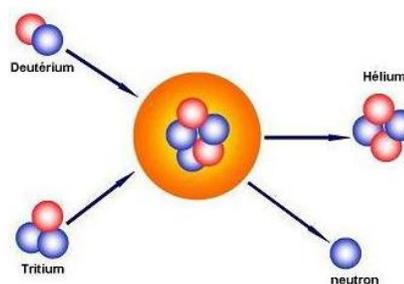


Figure 1.2– Réaction de fusion

1. On utilise aussi le terme taux de combustion sous sa forme anglaise : *burnup*.

2. Seuls quelques isotopes de quelques éléments de la classification périodique peuvent, par bombardement de neutrons, conduire à une réaction de fission.

L'énergie libérée lors de ces réactions se retrouve sous forme d'énergie cinétique des neutrons et des noyaux formés. Cette énergie, issue du défaut de masse, est à terme utilisée sous forme de chaleur.

Aujourd'hui, les réacteurs nucléaires en fonctionnement utilisent l'énergie nucléaire d'origine fissile. Cependant, les projets tels ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) développent des réacteurs par la « voie fusion », pour des applications industrielles de production d'électricité à long terme.

Dans le cœur du réacteur

Les réacteurs nucléaires actuels sont le siège de réactions de fission au sein du combustible. Les réactions nucléaires de fission impliquent la collision de neutrons avec des isotopes fissiles (p. ex. $^{235}_{92}\text{U}$). La réaction de fission typique est la suivante :



On distingue (majoritairement) deux types de neutrons :

- **les neutrons rapides (énergie de 0,1 à 3 MeV)** : ils sont produits par la réaction précédente. Leur probabilité d'interagir avec les noyaux d'atomes fissiles est très faible.
- **les neutrons lents ou neutrons thermiques (énergie de l'ordre de 0,025 eV)** : ce sont eux les principaux moteurs de la réaction de fission. Il s'agit de neutrons rapides ayant été ralentis par de nombreux chocs avec un milieu modérateur (eau pour les REP, graphite pour les UNGG³).

Les neutrons sont moteurs des réactions de fission. La gestion de leur population est donc primordiale au sein du réacteur pour contrôler sa puissance et s'assurer de son bon fonctionnement. L'étude de l'évolution de cette population a mené à la mise en place de concepts physiques que nous détaillons ci-contre.

La criticité

La neutronique modélise les interactions particules-matière en son sein. Certaines valeurs ou coefficients sont ainsi définis, comme le facteur de multiplication neutronique k_{effectif} . Ce coefficient multiplicatif donne, pour un neutron disparu (absorbé ou fuite du cœur), le nombre moyen de neutrons produits. Il fait appel à une moyenne statistique sur l'ensemble de la population de neutrons du réacteur en question (en fonction de sa géométrie, son chargement ...).

Ce coefficient est un indicateur de trois modes de fonctionnement du réacteur :

3. UNGG = Uranium Naturel Graphite Gaz

- si $k_{\text{effectif}} > 1$, il y a augmentation très rapide de la population de neutrons du réacteur, et donc du nombre de fissions par secondes : il y a divergence rapide, le réacteur est **sur-critique** (emballement du réacteur).
- si $k_{\text{effectif}} = 1$, il y a stabilité de la population de neutrons du réacteur, et donc du nombre de fissions par secondes : le réacteur est **critique**, en fonctionnement à population de neutrons et puissance constante.
- si $k_{\text{effectif}} < 1$, il y a diminution de la population de neutrons du réacteur, et donc du nombre de fissions par secondes : le réacteur est **sous-critique**, et la réaction en chaîne prend fin.

Dans le domaine de cinétique des réacteurs, on utilise préférentiellement la grandeur « réactivité » pour refléter l'évolution temporelle de la population de neutrons. On la définit comme l'écart par rapport à la criticité du facteur k_{effectif} selon la formule :

$$\text{Réactivité} = \frac{k_{\text{effectif}} - 1}{k_{\text{effectif}}} \quad (1.1.1)$$

En conséquence, les trois cas énumérés ci-dessus deviennent en termes de grandeur réactivité :

- si la réactivité > 0 , le réacteur est **sur-critique**.
- si la réactivité $= 0$, le réacteur est **critique**.
- si la réactivité < 0 , le réacteur est **sous-critique**.

La figure 1.3 illustre une réaction en chaîne dont la réactivité est nulle : une partie des neutrons émis par fission sont absorbés afin de conserver $k_{\text{effectif}} = 1$.

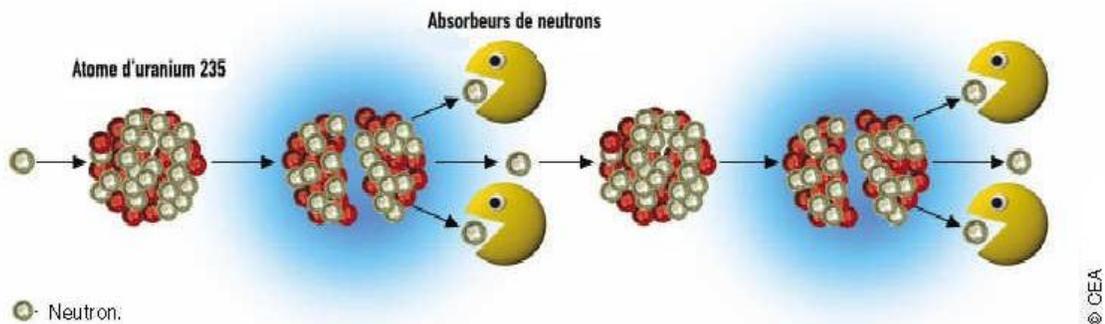


Figure 1.3– Schéma d'une réaction en chaîne contrôlée dans les réacteurs nucléaires

Les réacteurs en service sont contraints de maintenir un état **critique**. Les opérateurs surveillent par conséquent en continu *la criticité* de celui-ci. Cela implique deux conditions fondamentales : disposer d'un cœur ayant une réactivité supérieure à zéro et pouvoir réguler cette sur-réactivité afin de maintenir $k_{\text{effectif}} = 1$.

Évolution de la réactivité

Pour contrôler un réacteur, il est nécessaire de veiller à sa réactivité. La réactivité initiale est très grande et décroît au fur et à mesure que le réacteur fonctionne (consommation progressive du combustible). Elle est conditionnée par différents paramètres :

- La **teneur en matière fissile** du combustible. En effet, plus le combustible contient une forte proportion de noyaux fissiles, plus celui-ci dispose d'une réactivité importante.
- Le **type de modération** retenu pour le milieu fissile. La nature du modérateur influe sur la thermalisation des neutrons, c'est-à-dire sur le ralentissement de neutrons rapides en neutrons thermiques. En effet, plus les atomes qui constituent le modérateur sont légers (Z faible) et peu capturants, plus le ralentissement des neutrons est efficace, créant ainsi plus de neutrons capables à leur tour d'engendrer des fissions. Ainsi, plus le modérateur est peu capturant, plus la réactivité est importante.
- La **géométrie** retenue pour la configuration du réacteur. Elle est fondamentale, car elle caractérise l'ensemble des surfaces de fuites des neutrons.
- La présence éventuelle de **poisons neutroniques** dans le cœur afin de garder le réacteur en mode « critique ». Les poisons neutroniques contrôlent la quantité de neutrons dans le réacteur par absorption.

La réactivité doit être maîtrisée par régulation de la population de neutrons. Celle-ci s'effectue en dynamique par l'utilisation de poisons neutroniques. Par ailleurs, chaque type de réacteur met en œuvre des modes de contrôle de la population de neutrons différents. Attardons-nous désormais sur les différents types de réacteurs à fissions.

Différents réacteurs à fission

Plusieurs types de réacteurs électronucléaires sont développés aujourd'hui. Ils utilisent tous l'énergie produite par réaction de fission nucléaire mais la gestion de celle-ci ou la façon de transformer la chaleur est différente. Parmi ces réacteurs, on distingue :

- **Les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR ou FBR en anglais)** : les neutrons de ces réacteurs ne sont pas ralentis. Les flux neutroniques sont compacts afin de réaliser un maximum de fissions et de captures fertiles⁴. Le fluide caloporteur du circuit primaire est alors du métal liquide ou du gaz. Aujourd'hui les réacteurs en fonctionnement sont des réacteurs de démonstration, comme Phénix ou Superphénix. Lorsque les RNR commerciaux verront le jour (d'ici 30 ans environ), nous en serons à la 4^{ème} génération de réacteurs.
- **Les Réacteurs à Eau Bouillante (REB ou BWR en anglais)** : Ces réacteurs n'ont qu'un seul circuit de circulation d'eau. L'eau bout au contact du combustible et une

4. Une capture fertile signifie qu'un élément stérile devient fertile par absorption d'un neutron. L'exemple suivant illustre la capture fertile voulue dans un RNR :



turbine, au sommet du réacteur, génère de l'électricité. Les puissances obtenues s'étendent de 570 à 1300 MWe.

- **Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP ou *Fast Breeder Reactor* en anglais) :** le combustible chauffe de l'eau sous pression ($T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 155$ bars) dans un circuit primaire. C'est dans un circuit secondaire que l'eau passe à l'état de vapeur. Typiquement, les REP atteignent des puissances de l'ordre de 900 à 1600 MWe.

De nombreux réacteurs sont en cours de développement, dont les réacteurs pressurisés européens (EPR⁵)⁶. Ce sont en fait des REP dont la sûreté et la rentabilité économique ont été améliorées. La puissance visée est de 1 600 MWe et la durée de vie allongée à 60 ans au lieu de 40-45 ans pour les REP actuels.

Nous nous attarderons à présent sur les réacteurs à eau pressurisée et étudierons les réactions nucléaires qui prennent place dans la cuve. Après avoir explicité leurs différents modes de contrôle, nous montrerons pourquoi il est nécessaire de travailler sur la caractérisation métallurgique des systèmes erbium-oxygène-zirconium et gadolinium-oxygène-zirconium.

5. On utilise l'abréviation anglaise EPR (*European Pressurized Reactor*) pour parler de ces réacteurs

6. Pour le remplacement de ses centrales actuelles, EDF envisage de construire 1 à 1,5 EPR de 1 600 MWe par an à partir de 2020 durant au moins 20 ans.

1.1.2 Les réacteurs à eau pressurisée (REP)

La France est dotée d'un parc nucléaire uniquement constitué de REP. Elle en compte 58 répartis sur 19 sites (34 tranches de 900 MWe, 20 tranches de 1300 MWe et 4 tranches de 1500 MWe). La puissance ainsi installée est de 63 363 MWe.

Fonctionnement

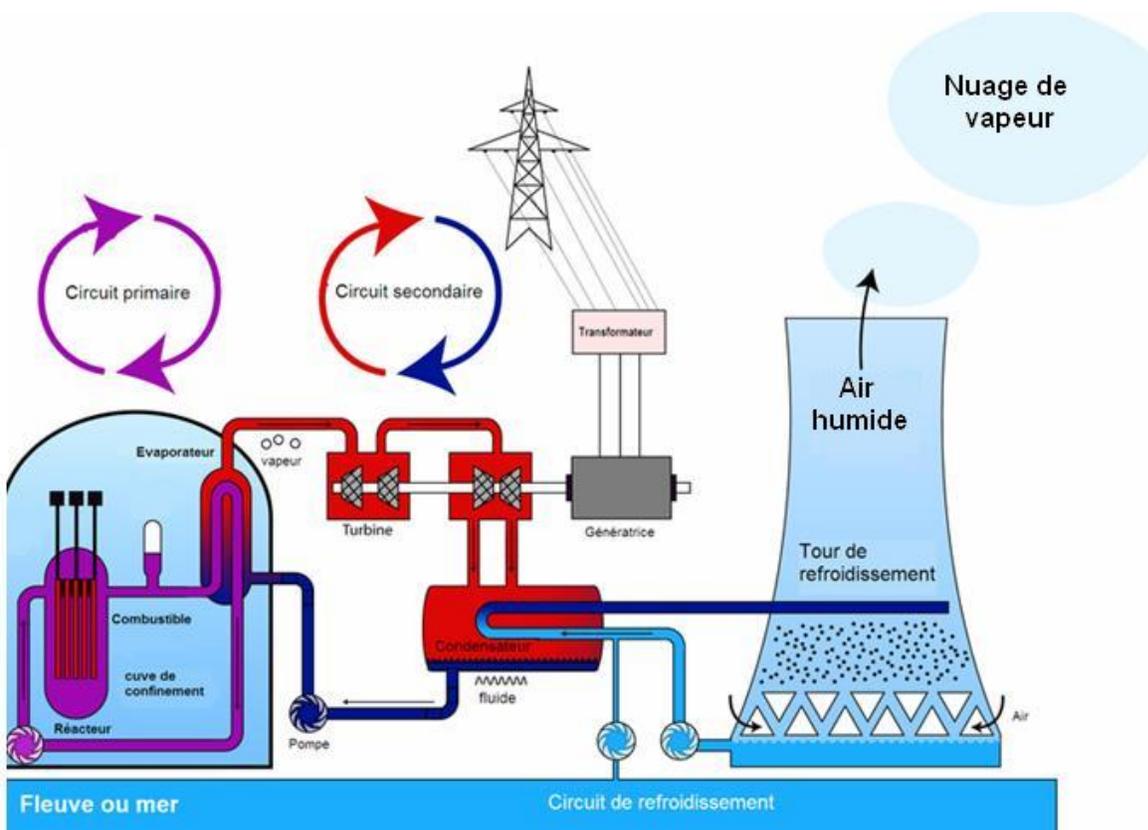


Figure 1.4– Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée. *Source : Steffen Kuntoff - publié sur http://www.hellfirez.de/web/referate/inhalte/Physik_Energie.htm*

La figure 1.4 détaille les éléments principaux d'un REP. Le circuit violet représente le circuit primaire. Il contient de l'eau à une température d'environ 330°C. Une pression proche de 155 bars est exercée par un pressuriseur afin de garder l'eau à l'état liquide⁷. Celle-ci circule dans la cuve (de bas en haut) et est chauffée par l'énergie libérée par les réactions de fission. On parle alors de « caloporteur chaud ». Celui-ci voyage jusqu'à l'échangeur de chaleur⁸ où son énergie est transmise au circuit secondaire. A l'issue de cet échange, le caloporteur dans le circuit primaire est dit « froid » ($T \approx 290^\circ\text{C}$) et est redirigé vers la cuve.

7. Dans les REP, on s'interdit toute production de vapeur dans le cœur (contrairement aux REB, réacteurs à eau bouillante).

8. Assurée par les générateurs de vapeur.

Dans le circuit secondaire, la vapeur (en rouge) formée via le transfert de chaleur depuis le circuit primaire, alimente une turbine et un alternateur afin de produire de l'électricité. En sortie de la turbine, l'eau est condensée (en bleu) par contact avec un refroidisseur (rivière, mer, aéroréfrigérant) afin d'être renvoyée vers l'échangeur de chaleur.

Le combustible nucléaire utilisé aujourd'hui par les exploitants des REP est du dioxyde d'uranium (UO_2) ou du MOX⁹. Le combustible est, en général, renouvelé tous les ans par tiers. Cela signifie que tous les ans, le réacteur est arrêté et on remplace un tiers des assemblages par des assemblages neufs. Les deux autres tiers sont redistribués dans le cœur.

Les matériaux auxquels nous nous sommes intéressés au cours de la thèse sont destinés à fonctionner dans la cuve. Intéressons-nous alors au cœur du réacteur et au contrôle des réactions de fission qui y prennent naissance.

Contrôle de la réaction de fission

Nous avons vu précédemment qu'au démarrage d'un cycle, le réacteur possède une réactivité élevée due à la concentration en isotope fissile dans le cœur. Cet excès de réactivité en début de vie est obligatoire si l'on veut atteindre, au bout d'un an, « juste assez de réactivité » pour maintenir le réacteur à l'état critique (au taux de combustion voulu). Nous avons également expliqué que la criticité du réacteur est régulée en contrôlant la quantité de neutrons dans le cœur. Intéressons-nous désormais aux moyens de contrôle de cette population de neutrons dans un REP.

La réactivité d'un réacteur peut être contrôlée de trois façons au niveau du cœur.

- **par contrôle chimique** : le bore est utilisé comme absorbant grâce à sa forte section efficace d'absorption neutronique¹⁰. Son pouvoir absorbant et sa dilatation thermique en font un régulateur naturel de la criticité du cœur. Il est ajouté à l'eau du circuit primaire sous forme **d'acide borique**. Sa concentration est ajustée en fonction de la réactivité (concentration maximale en début de cycle et minimale en fin de cycle). Cette concentration est cependant limitée à cause de l'effet modérateur de l'eau (production de neutrons thermiques) et absorbant du bore. Ces deux effets sont opposés et des rapports de concentration mal choisis pourraient conduire à un emballement du réacteur. Il existe donc un optimum de concentration, de l'ordre de 1000 ppm masse en bore. L'ajout de bore en plus forte concentration induirait des problèmes de corrosion du circuit primaire.
- **par les grappes de commande** : les grappes de commande, ou araignées (cf. figure 1.5) sont constituées de crayons absorbants, eux-même composés de maté-

9. Le MOX (de l'anglais *Mixed OXides*) un oxyde mixte d'uranium et de plutonium contenant 5 à 7% de ce dernier

10. La section efficace d'absorption neutronique d'un élément rend compte de sa probabilité d'absorber un neutron

riaux ayant une forte section efficace d'absorption de neutrons. Ces tubes en acier austénitique inoxydable peuvent contenir des pastilles en carbure de bore ou un alliage métallique ($\text{Ag}_{0,8}\text{In}_{0,15}\text{Cd}_{0,05}$). L'insertion de l'araignée parmi les crayons de combustible absorbe alors les neutrons présents dans le cœur. Le déplacement des crayons absorbants est asservi mécaniquement en fonction du taux de neutrons mesuré. Il régule en temps réel la réactivité du réacteur : si $k_{\text{effectif}} > 1$, l'araignée descend dans l'assemblage, provoquant une diminution de la quantité de fission alors que si $k_{\text{effectif}} < 1$, l'araignée remonte, favorisant alors les réactions neutroniques. En cas de problème ou pour stopper le réacteur, la grappe de commande tombe par gravité et provoque l'arrêt immédiat de la réaction nucléaire.

- **par des poisons consommables** : les poisons consommables interviennent au niveau de la régulation de la population de neutrons essentiellement dans la première partie du cycle. Ils contribuent à diminuer la population de neutrons lorsqu'elle est accrue et sont de moins en moins actifs lorsque les neutrons se font de plus en plus rares. Pourtant, ces poisons neutroniques consommables sont physiquement présents dans le cœur tout au long du cycle.

Comment est-il alors possible d'ajouter un élément permettant de capturer des neutrons selon une cinétique donnée (élevée en début de cycle et la plus faible possible en fin de vie de l'assemblage combustible)? Ceci est possible en utilisant des matériaux dont la cinétique d'absorption de neutrons décroît au cours du temps. Ces matériaux, comme le gadolinium ou l'erbium, ont une section efficace de capture des neutrons intéressante. Ce sont en fait les sections efficaces de leurs différents isotopes qui sont remarquables (cf. tableaux 1.1 et 1.2). En effet, l'erbium et le gadolinium ont tous deux des isotopes de relativement forte section efficace d'absorption ($^{155}_{64}\text{Gd}$, $^{157}_{64}\text{Gd}$ et $^{167}_{68}\text{Er}$). Ces mêmes isotopes, une fois un neutron absorbé, deviennent alors un nouvel isotope (de la même espèce) dont la section efficace est faible (respectivement $^{156}_{64}\text{Gd}$, $^{158}_{64}\text{Gd}$ et $^{168}_{68}\text{Er}$). Ils sont alors neutres au niveau de l'absorption, l'isotope actif venant d'être « consommé ». Au fur et à mesure de la durée de vie du cycle, la quantité d'isotopes absorbants diminue. On obtient ainsi un moyen de contrôle de la population de neutrons qui permet une diminution de celle-ci en début de vie sans la pénaliser en fin de vie.

L'assemblage combustible

L'assemblage combustible (figure 1.5) mesure environ quatre mètres de hauteur. C'est un ensemble de tubes métalliques soudés aux extrémités maintenus par des grilles métalliques. Le métal qui constitue ces éléments de structure est en alliage de zirconium car celui-ci présente le meilleur compromis entre :

- la transparence aux neutrons. Dans un réacteur à eau légère, le matériau de gainage du combustible doit être le plus transparent possible vis-à-vis des neutrons (faible section efficace) pour pouvoir tirer le meilleur rendement du combustible.
- la tenue mécanique/irradiation. Le métal est, au cours de sa vie dans le réacteur, soumis à une température élevée, à des contraintes mécaniques et à un endom-

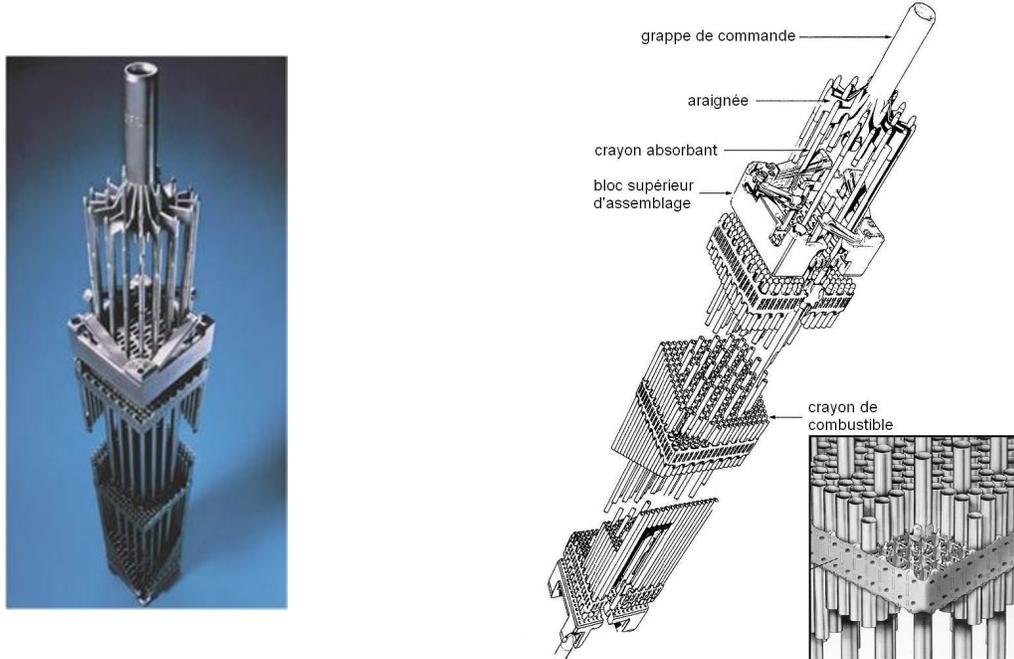


Figure 1.5– Photographie et schémas d'un assemblage de crayons combustibles

| Isotope | $^{155}_{64}\text{Gd}$ | $^{156}_{64}\text{Gd}$ | $^{157}_{64}\text{Gd}$ | $^{158}_{64}\text{Gd}$ |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| σ_a (barn) | 60790 | 1,71 | 253400 | 2,01 |
| Abondance naturelle de l'élément (%) | 14,80 | 20,47 | 15,65 | 24,84 |

Tableau 1.1– Caractéristiques neutroniques de certains isotopes du gadolinium

| Isotope | $^{166}_{68}\text{Er}$ | $^{167}_{68}\text{Er}$ | $^{168}_{68}\text{Er}$ |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| σ_a (barn) | 35 | 671 | 28 |
| Abondance naturelle de l'élément (%) | 33,61 | 22,93 | 26,79 |

Tableau 1.2– Caractéristiques neutroniques de certains isotopes de l'erbium

magement d'irradiation dû au fort flux de neutrons.

- la bonne tenue vis-à-vis de la corrosion. Les alliages métalliques dans le cœur sont soumis à la corrosion qui, pour les alliages de zirconium, se traduit par des phénomènes d'oxydation et d'hydruration (eau sous pression à 330°C). Ces phénomènes nuisent à la tenue mécanique du gainage tout en diminuant la conductibilité thermique du matériau du fait de la formation d'une couche de zircone constituant une barrière thermique.

L'intégrité de la gaine est de fait très importante vis-à-vis de la sûreté.

L'assemblage combustible contient les pastilles d' UO_2 fissiles et une partie des moyens mis en œuvre pour contrôler leur fission : les grappes de commande et les poisons consommables. Dans ce qui suit, on explique comment ces derniers sont répartis dans l'assemblage.

Optimisation de l'insertion d'éléments neutrophages dans le réacteur

Aujourd'hui on retrouve les poisons neutroniques consommables dans une vingtaine de crayons combustibles dispersés parmi les 264 crayons constituant un assemblage combustible (un REP 1300 contient 193 assemblages combustibles). La figure 1.6 illustre cette répartition. Le poison est mélangé sous forme d'oxyde (Gd_2O_3) à de l'oxyde d'uranium, le tout étant compacté sous forme de pastilles (environ 300 par crayon).

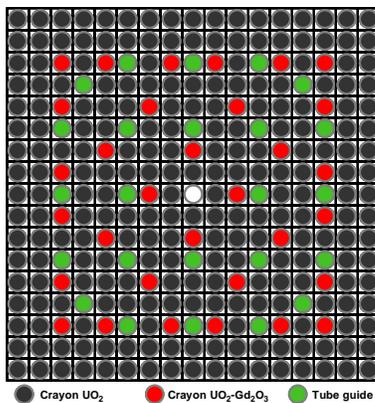


Figure 1.6– Schéma d'un assemblage de REP et de son remplissage. Les crayons symbolisés en noirs sont remplis de pastilles d' UO_2 (ou MOX). Ceux en rouge contiennent des pastilles d'un mélange UO_2 (ou MOX) + Gd_2O_3 . Les tubes en vert sont les tubes dédiés pour l'instrumentation et le contrôle.

L'inconvénient de cette configuration provient de sa géométrie : la répartition hétérogène (dans quelques crayons) du poison diminue l'homogénéité de la distribution de puissance radiale. En effet, la densité de neutrons est plus faible à proximité des tubes empoisonnés alors que les zones équidistantes des crayons gadoliniés¹¹ participent à la formation de **points chauds**, dont l'existence perturbe l'homogénéité thermique souhaitée. D'autres inconvénients sont à ajouter à l'utilisation de gadolinium sous forme d'oxyde comme son incompatibilité éventuelle avec l'oxyde d'uranium dans les crayons

11. On parlera de crayons gadoliniés pour les crayons contenant du gadolinium.

empoisonnés ou encore le fait que le mélange $\text{UO}_2 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ pollue les chaînes de fabrication du combustible et nécessite donc des lignes de fabrication dédiées.

Malgré ces inconvénients, le gadolinium constitue la solution de référence d'empoisonnement utilisée dans les REP actuels (pour un burnup voisin de 60-70 GWj/t) ou pour des applications nécessitant une forte puissance en un temps très court.

Dans le cadre d'études prospectives, on cherche à évaluer la possibilité d'aller jusqu'à des taux de combustion très élevés, de l'ordre de 100-120 GWj/t. La durée d'utilisation d'un assemblage (durée de cycle et durée de vie) serait allongée. Le gadolinium ne convient alors plus comme poison neutronique. Sa section efficace d'absorption et sa cinétique de consommation sont trop grandes, c'est-à-dire qu'il consommerait les neutrons beaucoup trop vite.

Pour palier ce défaut, il s'avère nécessaire d'utiliser de nouveaux poisons neutroniques consommables. **L'utilisation d'erbium constitue une solution** [Porta01] nettement plus appropriée que le gadolinium. L'isotope $^{167}_{68}\text{Er}$ est un excellent absorbant et sa section efficace d'absorption neutronique convient à l'absorption désirée [Chabert08b].

Les valeurs des tableaux 1.1 et 1.2 montrent en effet une absorption plus faible des neutrons pour le $^{167}_{68}\text{Er}$ par rapport au $^{155}_{64}\text{Gd}$ et $^{157}_{64}\text{Gd}$. La cinétique d'usure est donc plus lente que celle du gadolinium¹².

L'erbium, en comparaison avec le gadolinium (et d'autres terres rares candidates), possède une meilleure pénalité résiduelle d'après les calculs de neutronique de [Chabert06, Chabert08a]. En effet, nous avons expliqué l'intérêt des poisons neutroniques consommables en début de cycle pour absorber le surplus de neutrons dû à la sur-réactivité. Cependant, en fin de vie du combustible, la réactivité du cœur est juste assez suffisante pour atteindre une criticité égale à 1. L'action des poisons consommables est alors proscrite. À partir du moment où la quantité de poison consommable, calculée par les codes de neutronique et effectivement insérée dans le cœur, est considérée comme consommée, aucune absorption supplémentaire de neutrons ne devrait avoir lieu. Toutefois, certains noyaux de poison consommable continuent à absorber des neutrons ; on parle alors de **pénalité résiduelle**. On comprend alors que celle-ci doit être minimisée.

Nous venons ainsi de montrer l'importance des terres rares pour le contrôle de la réaction de fission dans les REP et les limites du mode d'empoisonnement hétérogène utilisé aujourd'hui. Ce travail s'insère dans le cadre d'études prospectives visant à évaluer un nouveau type d'empoisonnement dont nous allons détailler le principe.

Concept d'empoisonnement neutronique homogène

Le concept du nouveau type d'empoisonnement étudié est né principalement dans le but de palier les défauts liés à l'empoisonnement hétérogène explicité ci-avant. L'idée est d'insérer le poison neutronique consommable dans la première barrière de confinement

12. La cinétique d'absorption est dépendante de nombreux facteurs comme la répartition du poison dans le réacteur (homogène ou hétérogène).

du combustible (c'est-à-dire dans la gaine en zirconium) au lieu de le mélanger à l' UO_2 . En empoisonnant ainsi l'ensemble des crayons (toutes les gaines), cet empoisonnement serait bien plus homogène que la solution de référence au gadolinium et perturberait moins la puissance radiale de l'assemblage.

En outre, en introduisant le poison dans la gaine, on libère un peu de place pour le combustible fissile, ce qui va dans le sens d'un meilleur rendement énergétique de l'assemblage. On évite également la pollution des chaînes de fabrication du combustible (on reporte toutefois le problème sur les lignes de fabrication des gaines).

Différents matériaux ont fait l'objet d'études neutroniques afin d'envisager leur emploi en tant que poisons neutroniques consommables. [Asou95] a travaillé sur les terres rares et les résultats de son travail de thèse ont révélé que l'erbium était un bon candidat en tant que poison consommable s'il est réparti de manière homogène. Chabert et Courcelles [Chabert04a, Chabert04b] ont approfondi ce sujet en simulant des cœurs empoisonnés à l'erbium. Les calculs issus de ces études ont conclu que le mode d'empoisonnement homogène est parfaitement adapté pour un empoisonnement avec de l'erbium et que cet empoisonnement est même très avantageux en terme de pénalité résiduelle.

D'autres calculs ont été effectués sur les isotopes de l'erbium afin d'envisager (ou non) la possibilité d'intégrer de l'erbium dopé [Chabert06]. Un dopage en $^{167}_{68}\text{Er}$ (65%) améliore, à tous points de vue, l'empoisonnement (rapport de puissance entre le crayon le plus chaud et le crayon le plus froid diminué, longueur des cycles augmentées, pénalité résiduelle diminuée). Pour le cœur considéré dans [Chabert06], les quantités d'erbium nécessaires à l'empoisonnement sont pour l'erbium naturel et l'erbium enrichi (à 65% de $^{167}_{68}\text{Er}$), respectivement de 3,1 pds% et 1,5 pds%. Ces résultats, issus de rapports techniques internes au CEA, sont compilés dans un article [Chabert08a].

Par conséquent, les équipes du CEA ont travaillé sur l'insertion d'erbium métallique dans des gaines prototypes d'alliage de zirconium, pour des teneurs en erbium inférieures à 20 pds%. Leur travail a consisté à étudier la fabricabilité d'alliages erbium-zirconium et de certaines propriétés usuelles (mécanique, corrosion). Une analyse microstructurale de ces alliages a été effectuée dans le but d'anticiper le comportement mécanique des gaines en service. La suite de cette section résumera les résultats obtenus avant le début de la thèse sur le concept de gaine « erbiée »¹³ et permettra de comprendre certains des objectifs qui ont été fixés pour le travail de thèse.

Fabricabilité d'un alliage erbium - zirconium

L'étude préliminaire de fabricabilité menée au CEA a consisté en la synthèse d'alliages base $\text{Zr-Nb}_1(\text{O})$ ¹⁴ et d'erbium (≈ 1200 ppm d'oxygène sont entre autres introduits pour

13. Les résultats de ces études ont donné lieu à un dépôt de brevet [Brachet06].

14. Les alliages à 1% de niobium ont été choisis pour simuler l'utilisation de M5TM. Le M5TM est un alliage industriel à base de zirconium développé par AREVA ANP. Il est optimisé pour la tenue en corrosion et sa résistance à l'hydruration par l'ajout d'environ 1% de niobium. Cet alliage a pour but de succéder aux zircalloys.

renforcer la tenue mécanique) par fusion à l'arc (four du CEA/LTME_x). Un traitement thermique a été appliqué à l'issue de l'étape d'élaboration. Ceci a conduit à la présence de précipités grossiers d'oxydes d'erbium [Brachet99]. Il a été toutefois montré que pour des pourcentages d'erbium faibles (< 6 pds%), la mise en forme à chaud, puis à froid, ne pose pas de difficulté particulière.

L'étape de fabricabilité de l'alliage étant pré-validée à l'échelle du laboratoire, la suite a consisté en l'étude de l'intégration de cet alliage au sein d'un prototype de gaine combustible.

Concept mono-couche

Le premier concept envisagé a été de remplacer les tubes en alliage de zirconium par des alliages terre rares–zirconium. Le LTME_x (Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes) au CEA Saclay dispose de moyens de fabrication de tubes à l'échelle pilote. La métallurgie des poudres est la première voie d'élaboration à avoir été explorée pour ce genre de fabrication car le LTME_x ne disposait pas de capacité suffisante par fusion conventionnelle pour fabriquer la billette destinée au filage¹⁵. Cependant, le compactage à chaud des poudres nécessite des traitements thermiques haute température (1100°C) favorisant la précipitation d'oxydes d'erbium grossiers (> 1 µm de diamètre) [Brachet99] pouvant potentiellement nuire à une bonne tenue mécanique d'une gaine Zr–Nb₁(O) + Er. De plus, la résistance médiocre à la corrosion de cet alliage a vite laissé place à la conception d'un gainage à deux couches, avec une couche de Zr–Nb₁(O) en surface pour la protection à la corrosion et une couche interne avec de l'erbium pour l'empoisonnement.

Concept bi-couches

Le concept bi-couches avec une partie interne constituée d'alliage erbium–zirconium s'est avéré non satisfaisant en raison de la présence de gros oxydes d'erbium sous forme d'inclusions de plusieurs microns à plusieurs dizaine de microns (dus au procédé d'élaboration par métallurgie des poudres). Ces oxydes sont vraisemblablement à l'origine d'un état de surface interne de la gaine très dégradé après laminage à froid (par frottement sur les outils). La nature erbiée de cette couche interne serait polluante et pourrait induire des dépôts sur les outils de mise en forme. Le concept bi-couche n'est alors pas adéquat pour l'application visée.

Concept tri-couches

Pour contourner les inconvénients cités ci-dessus, Brachet *et al* ont finalement choisi de placer la couche erbiée au cœur de la gaine¹⁶, formant ainsi une gaine tri-couche

15. Le filage consiste à faire passer une billette (bloc métallique d'une hauteur de 200 mm pour un diamètre de 73 mm.) à haute température au travers d'une filière, à l'aide d'une presse.

16. La couche intermédiaire occuperait environ un sixième de l'épaisseur totale de la gaine.

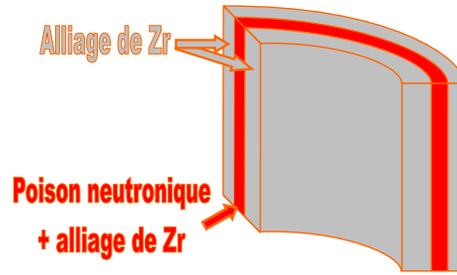


Figure 1.7– Coupe schématique d'une gaine tri-couche Zr–Nb₁(O)/alliage terre rare–Zr/Zr–Nb₁(O)

Zr–Nb₁(O)/alliage terre rare–Zr/Zr–Nb₁(O) (cf. figure 1.7). La couche centrale est un alliage terre rare–zirconium plutôt que la terre rare pure afin de conserver une continuité métallurgique avec les couches extérieures en alliage Zr–Nb₁(O). La terre rare est ajoutée à du zirconium faiblement allié plutôt qu'avec un alliage de type Zr–Nb₁(O) afin de s'affranchir des effets dûs à la présence des éléments d'addition du Zr–Nb₁(O) (notamment du niobium).

La fabrication de gaines multi-couches ne pose pas de difficulté particulière puisque les réacteurs à eau bouillante utilisent depuis longtemps des gaines avec un revêtement interne optimisé pour réduire les phénomènes de rupture par interactions pastille-gaine¹⁷.

Fabrication des gaines tri-couches

Les tests d'élaboration de prototypes de gaines erbiées mis en œuvre depuis 2003 ont abouti à la fabrication de gaines [Olier07] par **filage à chaud** sur aiguille¹⁸ puis laminage à froid. La couche d'alliage erbium–zirconium utilisée a été obtenue par métallurgie des poudres puis insérée dans une ébauche tri-couches gainée dans du cuivre (figure 1.8).

Cette méthode de mise en forme s'est avérée concluante : un tube triplex a vu le jour et a pu être laminée à froid par la suite.

Ce travail de thèse se focalisera donc sur l'alliage terre rare–zirconium pris en sandwich entre les deux couches d'alliage de zirconium industriel. La suite de ce chapitre présente les métaux (zirconium, erbium et gadolinium) avec lesquels nous avons travaillé.

17. Généralement, les gaines des REB sont revêtues de zirconium faiblement allié en face interne.

18. Le filage sur aiguille a pour principe d'utiliser une billette avec un cœur et une enveloppe en cuivre. Ceux-ci permettent une meilleure déformation de la billette pendant l'étape de pressage. Le cuivre en peau et à cœur est ensuite retiré par électro-érosion afin d'obtenir un tube.

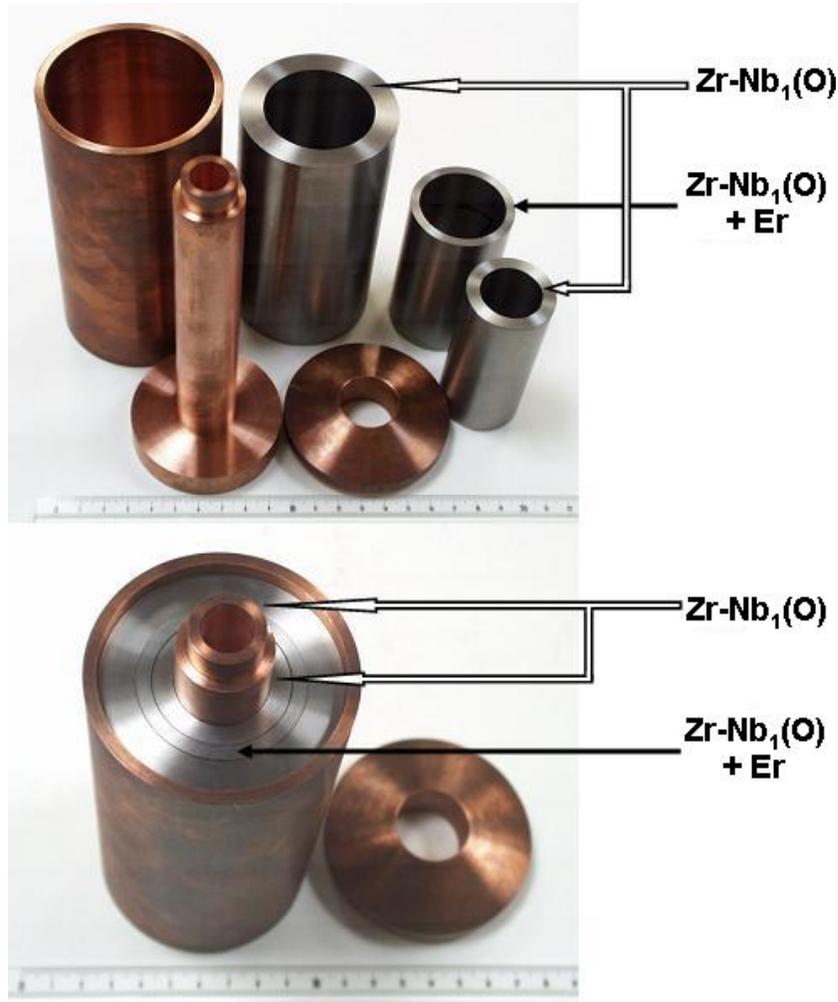


Figure 1.8– Photographie de l'assemblage utilisé pour la fabrication de gaines triplex (filage sur aiguille). Les matériaux sont assemblés afin de créer une billette cuivre/ $Zr-Nb_1(O)$ / $Er-Zr/Zr-Nb_1(O)$ /cuivre. Le filage (mise sous presse au travers d'une filière) de cette billette donne lieu à un barreau à 5 couches de plusieurs mètres de long. Les parties internes et externes en cuivre (utilisées comme « lubrifiant ») sont décapées afin de laisser place à un tube triplex $Zr-Nb_1(O)/Er-Zr/Zr-Nb_1(O)$.

1.2 Généralités sur les métaux utilisés

1.2.1 Le zirconium

Depuis l'implantation de nombreuses centrales nucléaires civiles à eau légère, le zirconium est devenu un métal davantage étudié et commercialisé. Cette section se veut synthétique sur la présentation de ce métal, sachant que de certains ouvrages [Lustman55, Douglass71, Kubaschewski VonGoldbeck76], en détaillent sa métallurgie, du mode d'extraction aux utilisations des produits finis.

Le zirconium ($Z = 40$) est un métal à haut point de fusion ($T_{\text{fusion}} = 1855^{\circ}\text{C}$ [Dinsdale91]). Il est présent naturellement sous 2 formes allotropiques. Il cristallise à basse température ($< 863^{\circ}\text{C}$) sous la forme hexagonale compacte (groupe d'espace $P6_3/mmc$) de paramètres de maille : $a = 3,231 \text{ \AA}$ et $c = 5,148 \text{ \AA}$. Cette forme basse température est d'un intérêt important puisque pour les températures de service des réacteurs (environ 350°C), c'est elle qui définit, par son anisotropie et par la texture cristallographique apportée lors de la mise forme, plusieurs facteurs déterminant tel le comportement en fluage. À plus haute température, le zirconium se trouve sous forme cubique centrée. Le groupe d'espace et le paramètre de maille sont les suivants : $Im\bar{3}m$ et $a = 3,610 \text{ \AA}$.

Transformation de phases dans le zirconium : Le passage de la phase haute température isotrope (β_{Zr}) à la phase basse température (α_{Zr}) anisotrope tend à poser des problèmes de cisaillement dans le matériau [Crépin95]. Ces transformations ont été étudiées (entre autres) par [Bürgers34, Akhtar76] pour le zirconium.

La transition $\beta \rightarrow \alpha$ conduit à des microstructures différentes en fonction de la vitesse de refroidissement. Ces microstructures sont souvent nommées « microstructures de Widmanstätten ». On en distingue différentes morphologies :

- pour une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse critique de trempe v_c ¹⁹, la microstructure est martensitique. La microstructure, caractérisée par une structure en aiguille, est très similaire aux martensites des aciers. La transformation est dite « displacive » : le changement de phases est dû à des déplacements de plans atomiques entiers et non à de la diffusion d'atomes. Il est difficile d'atteindre ces vitesses expérimentalement.
- pour une vitesse de refroidissement juste inférieure à la vitesse critique v_c , la microstructure est assimilable à une structure bainitique pour les aciers. Elle est caractérisée par des aiguilles de phase α' , de réseau cristallin légèrement distordu par rapport à celui de la phase α . On parle alors de microstructure en lattes parallèles.
- pour une vitesse de refroidissement largement inférieure à la vitesse critique v_c , les déplacements de plans atomiques sont largement assistés par la diffusion. La microstructure prend alors la forme de « panier tressé », issue de la compétition de différents sites de germinations des cristaux de la phase α [Holt70].

1.2.2 L'erbium

L'erbium ($Z = 68$) est un métal argenté faisant partie de la famille des terres rares. Il est présent sous forme hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et a pour paramètre de maille : $a = 3,56 \text{ \AA}$ et $c = 5,59 \text{ \AA}$ à température ambiante. Il fond à 1529°C .

Cet élément est peu utilisé dans l'industrie métallurgique mais ces propriétés neutroniques (coefficient d'absorption) en font un bon acteur pour le contrôle des neutrons

19. Dans un diagramme TRC (transformation en refroidissement continu, la vitesse critique de trempe définit la vitesse de refroidissement la moins rapide permettant de conserver le métal dans son état de haute température.)

dans les réacteurs nucléaires. Pour un lanthanide, l'erbium possède une cinétique d'oxydation relativement faible et se conserve assez bien à atmosphère ambiante. Il présente une pression de vapeur élevée [Beaudry78] qui le rend volatile à haute température (forte tendance à la sublimation). À 1896°C ($\approx T_{\text{fusionZr}}$ et $T_{\text{fusionEr}}+367^\circ\text{C}$), l'erbium a une pression de vapeur de 10^{-2} atm. Pour comparaison, le magnésium a une pression de vapeur équivalente à 740°C, soit 90°C au dessus de sa température de fusion.

1.2.3 Le gadolinium

Le gadolinium ($Z = 64$) est aussi un métal argenté de la famille des lanthanides. Il se décline sous deux formes allotropiques :

- phase α : hexagonal compact (groupe d'espace $P6_3/mmc$),
domaine d'existence : de la température ambiante à 1235°C.
paramètres de maille à température ambiante : $a = 3,633 \text{ \AA}$, $c = 5,774 \text{ \AA}$.
- phase β : cubique corps centré (groupe d'espace $Im\bar{3}m$).
domaine d'existence : de 1235°C à 1313°C.
paramètres de maille : $a = 4,05 \text{ \AA}$.

Le métal fond à 1313°C.

Cet élément est ferro-magnétique, son point de Curie est proche de 20°C. Il est peu utilisé dans l'industrie mais on peut le retrouver pour des applications laser, pour l'imagerie médicale ou encore comme élément d'addition dans l'acier. Le gadolinium fait partie des terres rares ayant une oxydation lente à l'air.

1.3 Étude bibliographique des diagrammes de phases terre rares - zirconium

Les diagrammes de phases sont utiles aux métallurgistes pour le développement de nouveaux alliages, leur fabrication ou pour les traitements thermiques à leur faire subir en fonction des propriétés chimiques, physiques ou mécaniques souhaitées.

La première moitié du 20^{ème} siècle a été propice à l'étude de nombreux diagrammes de phases et on retrouve au fil des ans différentes compilations de ces précieuses données par l'intermédiaire d'ouvrages [Massalski90] devenus références. Cette étude s'intéresse (principalement) à l'effet de terres rares sur le zirconium. Les lanthanides (cf tableau 1.3) ont des caractéristiques physico-chimiques proches et ce chapitre résume les informations sur leurs diagrammes de phases, en association avec le zirconium²⁰.

20. Ce chapitre a pour but d'introduire le sujet de thèse et ne consiste pas en une étude bibliographique exhaustive du travail mené. Chaque chapitre qui suivra contiendra la bibliographie relative au sujet traité au sein du chapitre lui-même.

| | | | | | | | | |
|---------|----------|------------|---------|------------|---------|------------|----------|-----------|
| Nom | yttrium | lanthane | cérium | praséodyme | néodyme | prométhéum | samarium | europium |
| Symbole | Y | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu |
| Z | 39 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 |
| | lutécium | gadolinium | terbium | dysprosium | holmium | erbium | thulium | ytterbium |
| | Lu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
| | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |

Tableau 1.3– Terres rares et leur nombre atomique

1.3.1 Systèmes non étudiés

Plusieurs systèmes lanthanides–zirconium n'ont pas été étudiés tels La–Zr, Pr–Zr, Nd–Zr, Pm–Zr, Sm–Zr et Tm–Zr. Il est évident que l'investigation du système Pm–Zr est rendue difficile par l'absence de prométhéum à l'état naturel (inexistence de noyaux stables). Pour les autres systèmes, l'intérêt mineur porté aux terres rares ainsi que les éventuelles difficultés expérimentales ont dû freiner l'élan des métallurgistes pour leur détermination.

1.3.2 Diagrammes de phases eutectiques

Un bon nombre des systèmes terres rares-zirconium de la littérature sont reportés comme étant eutectiques : Y–Zr, Gd–Zr, Tb–Zr, Dy–Zr, Ho–Zr, Er–Zr et Lu–Zr²¹. Ceux-ci sont respectivement présentés dans les figures 1.9 à 1.15. Pour la plupart des systèmes, peu de preuves expérimentales permettent de justifier le tracé de ces diagrammes. Par exemple, les tracés des diagrammes Ho–Zr, Lu–Zr et Tb–Zr sont proposés à partir des seules mesures de température des plateaux péritectoïdes, le reste étant supposé similaire à d'autres systèmes connus terres rares-zirconium. Lesquels? Seuls les systèmes Y–Zr, Gd–Zr et Dy–Zr ont fait l'objet d'une étude approfondie. Hélas, les études en question ne bénéficiaient pas toujours de métaux de puretés exceptionnelles et les techniques d'analyses étaient moins sophistiquées qu'aujourd'hui. Le diagramme Y–Zr en est un bon exemple : [Palenzona91] a compilé les données de différents auteurs. Leurs valeurs de solubilité et de température du palier péritectoïde sont peu compatibles étant données les mauvaises puretés des éléments de départ ([Love60] a travaillé avec des puretés de Zr : 99,4% et Y : 99,6 et [Lundin62] Zr : 97,3% et Y : 99,7%).

Les trois diagrammes les mieux renseignés (Y–Zr, Gd–Zr et Dy–Zr) sont similaires : eutectiques sans phase intermétallique, solubilités terminales faibles.

Certains diagrammes (Er–Zr, Ho–Zr et Lu–Zr) sont pourtant tracés avec des solubilités terminales étendues. La seule preuve expérimentale d'une solubilité étendue provient de [Love60] avec la mesure de solubilité de zirconium dans l'erbium (cf. figure 1.14).

21. Les systèmes Er–Zr et Gd–Zr sont d'intérêt pour cette étude et leur étude bibliographique est plus détaillée aux sections respectives 4.1.1 page 79 et 4.2.1 page 109

Le diagramme de phases issu de l'étude expérimentale (partielle) du système Er-Zr a inspiré le tracé des systèmes Ho-Zr et Lu-Zr, ces trois systèmes étant parents d'après [Moffatt76]. Aujourd'hui, aucune étude expérimentale n'a permis de vérifier que la solubilités du zirconium dans l'holmium ou le lutécium est étendue.

1.3.3 Diagrammes hypothétiques

Le système Ce-Zr (figure 1.18) est principalement construit autour de peu de données expérimentales : mesures de solubilité du cérium dans le zirconium pour des températures comprises dans la plage [655°C- 850°C] [Harris64] et présence d'un plateau monotectique à $1490 \pm 40^\circ\text{C}$ [Dixon57]. Ces données ne permettent pas d'avoir une idée précise du diagramme de phases. Par conséquent, la plupart du système est spéculative.

Aucune étude expérimentale ne s'est intéressée aux systèmes Yb-Zr et Eu-Zr, probablement à cause des pressions de vapeur élevées de l'ytterbium et de l'euporium. Il est donc difficile de tracer le diagramme de phases. D'autre part, [Miedema76, De Boer79] ont calculé une enthalpie de formation de composés intermédiaires positive. Ceci indique la faible tendance des systèmes à former des composés intermétalliques stables. [Massalski90] a proposé un tracé pour ces systèmes (figures 1.16 et 1.17), en s'inspirant probablement du système Ce-Zr.

1.3.4 Conclusions sur les diagrammes terres rares - zirconium

Les diagrammes de phases terres rares - zirconium ont fait l'objet de très peu de caractérisations expérimentales. Six d'entre eux n'ont jamais été tracés. Certains sont déterminés à partir de quelques valeurs expérimentales seulement. Les systèmes ayant fait l'objet d'une étude approfondie (Y-Zr, Gd-Zr et Dy-Zr) sont des systèmes eutectiques sans phase intermétallique, dont le palier est souvent proche de 1300°C et les solubilités terminales sont peu étendues.

D'autres systèmes, tels Ho-Zr, Er-Zr ou Lu-Zr présentent des solubilités terminales étendues (10 à 20 at% Zr) coté terre-rare. Le tracé incertain semble s'appuyer sur les valeurs expérimentales disponibles sur le système Er-Zr. Or, celui-ci n'a été que très partiellement étudié. Sa détermination complète pourrait permettre de vérifier l'existence de solubilités terminales étendues dans les systèmes terres rares-zirconium. Elle pourra également inspirer le tracé des diagrammes des systèmes Ho-Zr et Lu-Zr qui semblent lui être similaires.

Les systèmes à base d'éléments volatils (pression de vapeur élevée) Ce-Zr, Eu-Zr et Yb-Zr sont tracés à partir des rares données expérimentales pour Ce-Zr, mais principalement autour du simple calcul prédisant l'impossibilité d'avoir un composé intermétallique thermodynamiquement stable.

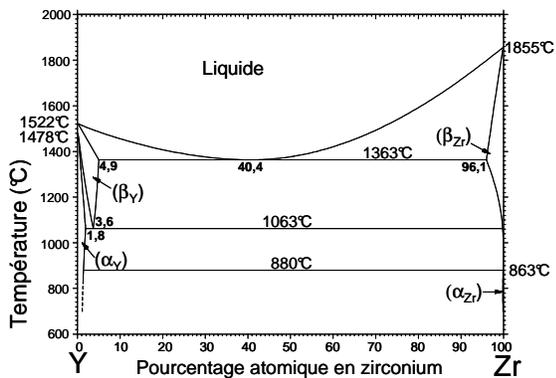


Figure 1.9– Diagramme de phases du système Y–Zr selon [Massalski90]

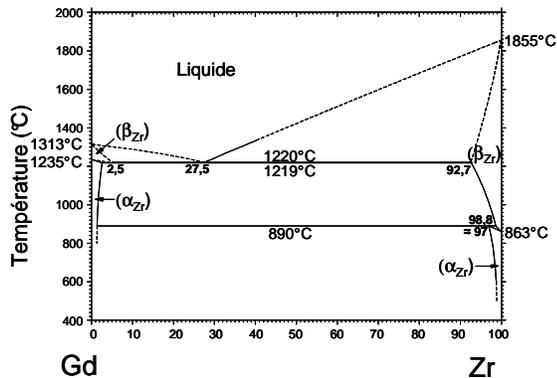


Figure 1.10– Diagramme de phases du système Gd–Zr selon [Massalski90]

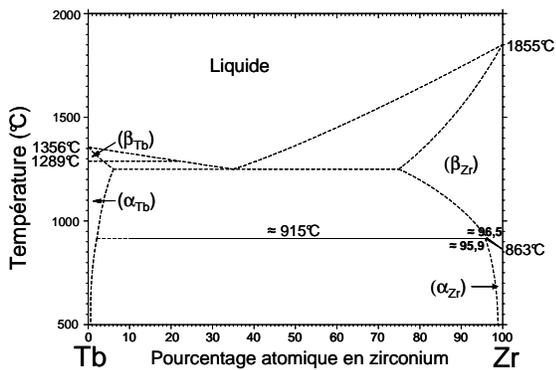


Figure 1.11– Diagramme de phases du système Tb–Zr selon [Massalski90]

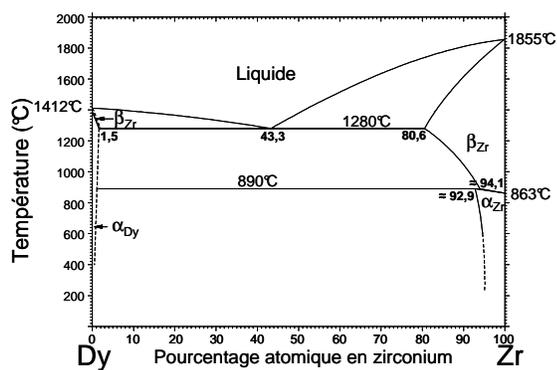


Figure 1.12– Diagramme de phases du système Dy–Zr selon [Massalski90]

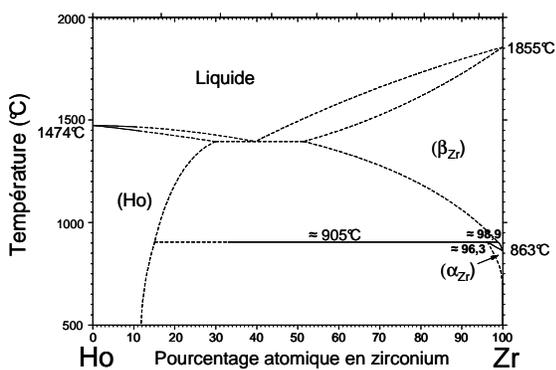


Figure 1.13– Diagramme de phases du système Ho–Zr selon [Massalski90]

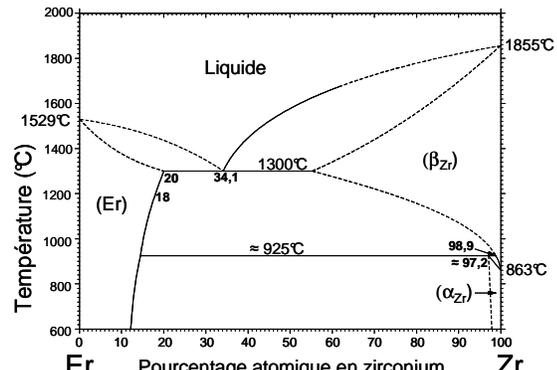


Figure 1.14– Diagramme de phases du système Er–Zr selon [Massalski90]

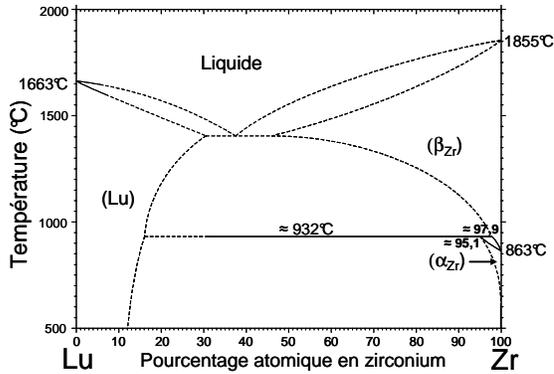


Figure 1.15– Diagramme de phases du système Lu–Zr selon [Massalski90]

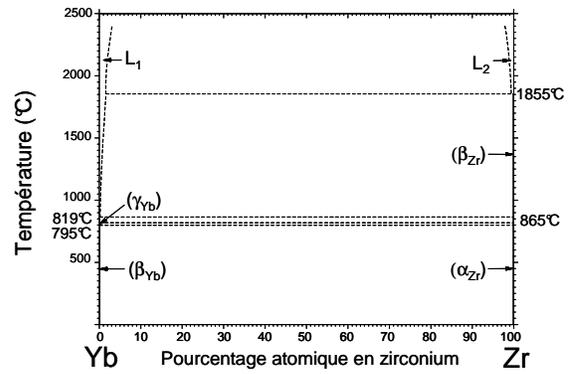


Figure 1.16– Diagramme de phases du système Yb–Zr selon [Massalski90]

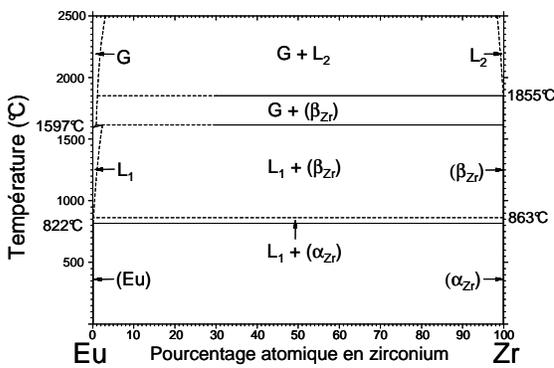


Figure 1.17– Diagramme de phases du système Eu–Zr selon [Massalski90]

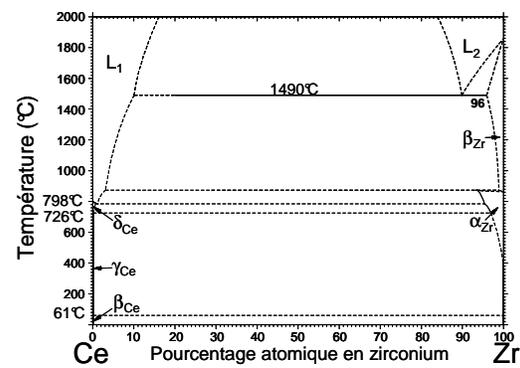


Figure 1.18– Diagramme de phases du système Ce–Zr selon [Massalski90]

1.4 Modélisation de diagrammes de phases

La détermination des diagrammes de phases est, comme nous l'avons déjà dit, essentielle au développement d'alliages industriels. La plupart de ceux-ci, que ce soient les alliages de nickel ou d'aluminium pour l'aéronautique, les aciers pour l'automobile ou le zirconium pour le nucléaire, contiennent de nombreux éléments d'alliage afin de répondre aux divers critères du cahier des charges (résistance mécanique, à la corrosion, aspect, dureté, etc). L'étude de ces alliages consiste donc bien souvent en l'étude de systèmes multi-composés. Expérimentalement, cette étude est laborieuse, voire dans certains cas impossible. Une façon de contourner cette difficulté est de s'aider d'outils informatiques en s'appuyant sur des calculs thermodynamiques.

La méthode CALPHAD a pour principe de modéliser l'enthalpie libre des phases de sous-systèmes binaires et/ou ternaires en fonction de la température et de la composition. Une extrapolation de ces sous-systèmes est alors aisée et permet d'établir des prédictions quant à la stabilité de certaines phases en fonction des conditions d'équilibre (pression, température, composition).

Ainsi, une base de données a été mise au point en 1999 [Dupin99] pour les alliages de zirconium. Celle-ci, appelée Zircobase, est sans cesse enrichie par de nouveaux systèmes pour permettre d'élaborer de nouvelles nuances d'alliages de gainage. Les systèmes étudiés au cours de ce travail feront l'objet d'une modélisation par la méthode CALPHAD afin d'enrichir cette base de données. Cela permettra d'effectuer, d'une part, des extrapolations prédictives des zones de composition et de température non-étudiées (extrapolations internes au système)²². D'autre part, cela facilitera la conception d'alliages contenant des terres rares dans le cas où le concept d'empoisonnement homogène explicité auparavant débouche sur une application industrielle (extrapolations inter-systèmes).

1.5 Objectifs de la thèse

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé l'importance de contrôler la population de neutrons d'un cœur de réacteur nucléaire. Nous avons abordé les différents moyens pratiques pour y parvenir, comme l'utilisation des terres rares **erbium** et **gadolinium** en tant que poison neutronique consommable. Ce travail contribue à l'étude d'un nouveau concept d'empoisonnement homogène dans lequel le poison consommable est introduit sous forme métallique avec les gaines en (alliage de) zirconium.

Afin d'anticiper la microstructure de ces alliages, nous avons choisi de déterminer les diagrammes de phases associés à ces alliages, étant donné que la littérature ne fournit pas beaucoup d'informations sur les systèmes terres rares – zirconium. La connaissance des diagrammes de phases des systèmes binaires erbium–zirconium et gadolinium–zirconium permet, par exemple, de connaître la solubilité du gadolinium ou de l'erbium dans le zirconium α ou β en fonction de la température, d'aider à la fabrication d'alliages industriels (connaissance des températures de liquidus), voire d'anticiper le comportement des gaines en situation accidentelle.

Nous prendrons également en compte que les gaines s'oxydent en service au contact de l'eau. Pour cela, nous étendrons l'étude des systèmes erbium–zirconium et gadolinium–zirconium à l'étude de systèmes ternaires contenant de l'oxygène de façon à connaître la solubilité de l'oxygène dans les alliages erbium–zirconium et gadolinium–zirconium et la nature des oxydes formés.

Nous déterminerons les diagrammes de phases de ces systèmes de façon expérimentale. Les appareils utilisés pour synthétiser et caractériser les alliages de ce travail de thèse seront décrits dans le chapitre 2.

Les données expérimentales obtenues nous permettront de modéliser les systèmes par le biais de la méthode CALPHAD dans le but d'intégrer ceux-ci dans une base de donnée existante. Le chapitre 3 présentera le formalisme utilisé par la méthode CALPHAD.

La détermination expérimentale d'un système métallique est différente de celle d'un

22. Une étude expérimentale complète des systèmes binaires et surtout ternaires n'est pas envisageable.

système métal–oxygène. Pour cela, nous présenterons au chapitre 4 les résultats obtenus pour les diagrammes de phases binaires erbium–zirconium et gadolinium–zirconium, tandis que le chapitre 5 s’intéressera aux systèmes ternaires. Nous y détaillerons l’approche expérimentale adoptée pour le système erbium–oxygène–zirconium ainsi que les prédictions effectuées sur le système gadolinium–oxygène–zirconium à l’aide de calculs thermodynamiques.

Enfin, étant donné que le concept d’empoisonnement homogène sur lequel nous avons travaillé a des fins industrielles, nous nous pencherons sur des alliages erbium–zirconium de type industriel (contenant un certain nombre d’impureté), tant au niveau microstructural pour l’étude de la cinétique de précipitation des oxydes qu’au niveau mécanique pour leurs propriétés en traction. Les résultats seront présentés dans le chapitre 6.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales exploitées tout au long de notre travail. Nous expliquerons en premier lieu la méthode de travail utilisée pour élaborer les échantillons : méthodes de synthèse des alliages métalliques et celles des alliages non métalliques. Puis, en seconde partie, nous nous pencherons sur les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons : la microscopie, la diffraction de rayons X, l'analyse thermique et les mesures physiques.

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Techniques d'élaboration des alliages métalliques | 33 |
| 2.1.1 | Métaux utilisés | 33 |
| | Zirconium | 33 |
| | Erbium | 35 |
| 2.1.2 | Fusion à l'arc | 37 |
| 2.1.3 | Fusion à induction | 38 |
| 2.1.4 | Recuits de mise à l'équilibre | 39 |
| 2.2 | Techniques d'élaboration de cermets | 40 |
| 2.2.1 | Matières premières | 40 |
| | Métaux purs | 40 |
| | Oxydes utilisés | 40 |
| 2.2.2 | Pulvérisation des métaux massifs | 41 |
| | Formation d'hydrures par méthode volumétrique | 42 |
| | Pulvérisation des phases hydrures | 43 |
| | Désorption de l'hydrogène | 43 |
| 2.2.3 | Synthèse par métallurgie des poudres | 44 |
| 2.3 | Techniques d'analyse des diagrammes de phases | 45 |
| 2.3.1 | Analyses par microscopie | 45 |
| | Préparation des échantillons | 45 |
| | Microscopie Optique | 46 |
| | Microscopie électronique | 46 |
| | Interaction électrons-matière | 46 |
| | Le microscope électronique à balayage | 47 |
| | Le microscope électronique à transmission | 49 |
| | La microsonde électronique | 50 |
| 2.3.2 | Analyse par diffraction des rayons X | 53 |
| | Principe physique de la diffraction des rayons X | 53 |
| | Principe de dépouillement des données acquises | 54 |
| | Principe de la méthode de Rietveld | 54 |
| | Paramètres expérimentaux | 55 |
| 2.3.3 | Analyse thermique | 56 |
| | L'analyse Thermique Différentielle (ATD) | 56 |
| | Analyse Thermique Simple (ATS) | 57 |
| | Calorimétrie Différentielle à Balayage | 58 |
| 2.4 | Techniques d'analyses des propriétés physiques | 58 |
| 2.4.1 | Essais mécaniques de traction | 59 |
| | Appareil utilisé | 59 |
| | Dépouillement des données | 59 |
| 2.4.2 | Mesures de pouvoir thermo-électrique (PTE) | 60 |
| 2.5 | Conclusions du chapitre | 61 |

Pour synthétiser les échantillons purement métalliques (p. ex. dans les systèmes Er-Zr et Gd-Zr), il est d'usage de procéder par fusion à arc. En revanche, pour les échantillons du système ternaire Er-O-Zr, nous sommes passés par la voie de la métallurgie des poudres. Dans un cas comme dans l'autre, les composés sont ensuite recuits à haute température pendant plusieurs semaines afin de tendre vers l'équilibre thermodynamique. Les échantillons sont alors analysés par diffraction des rayons X pour déterminer la nature des phases, leur structure et leurs paramètres de mailles. Puis, pour définir la composition des phases, nous avons employé la microsonde électronique, et pour déterminer les températures de transition de phases, nous avons réalisé différentes méthodes d'analyse thermique.

Nous détaillerons toutes ces techniques expérimentales dans ce chapitre. Nous expliciterons toutes celles utilisées lors de notre travail en nous focalisant d'abord sur les techniques d'élaboration puis sur les techniques de caractérisation des diagrammes de phases et des propriétés des alliages industriels.

2.1 Techniques d'élaboration des alliages métalliques

2.1.1 Métaux utilisés

Cette étude visant à la détermination de diagrammes de phases, nous avons eu besoin de recourir à des matériaux constitutifs de très haute pureté ($\geq 99,9\%$). Il est en effet crucial de s'affranchir de toutes les impuretés car elles modifient (entre autres) les valeurs de limites de solubilité des matériaux. Nous avons donc fait appel à différents fournisseurs pour ensuite choisir les éléments les plus purs. Nous avons employé le zirconium, l'erbium et le gadolinium, ceux-ci étant les trois constituants métalliques des systèmes étudiés expérimentalement au cours de la thèse (Er-O-Zr et Gd-Zr).

Zirconium

Les propriétés chimiques du zirconium sont proches de celles du hafnium. Ceci rend leur séparation difficile. En effet, le zirconium que l'on peut acheter chez différents fournisseurs est en général riche en hafnium. D'autre part, le zirconium est un métal pyrophorique¹ dont la solubilité en oxygène dans le métal est élevée, à l'état solide comme à l'état liquide. Il est par conséquent difficile d'en obtenir avec un faible taux d'oxygène.

Moteur de nombreuses études sur le zirconium, le CEA est détenteur de zirconium d'une pureté sans égale. Ce zirconium a fait l'objet de plusieurs étapes de préparation : il a été « déhafnié » et purifié par voie Van Arkel. Cette technique de purification (présentée sur la figure 2.1) évite non seulement la présence d'oxygène mais permet surtout de produire du zirconium de très haute pureté.

1. Un métal pyrophorique est un métal qui s'enflamme spontanément au contact de l'air, surtout s'il est finement divisé. Plus généralement, on parle de métal pyrophorique lorsqu'il a une forte affinité pour

Appareil en verre utilisé pour la purification du zirconium par dissociation thermique de l'iodure de zirconium.

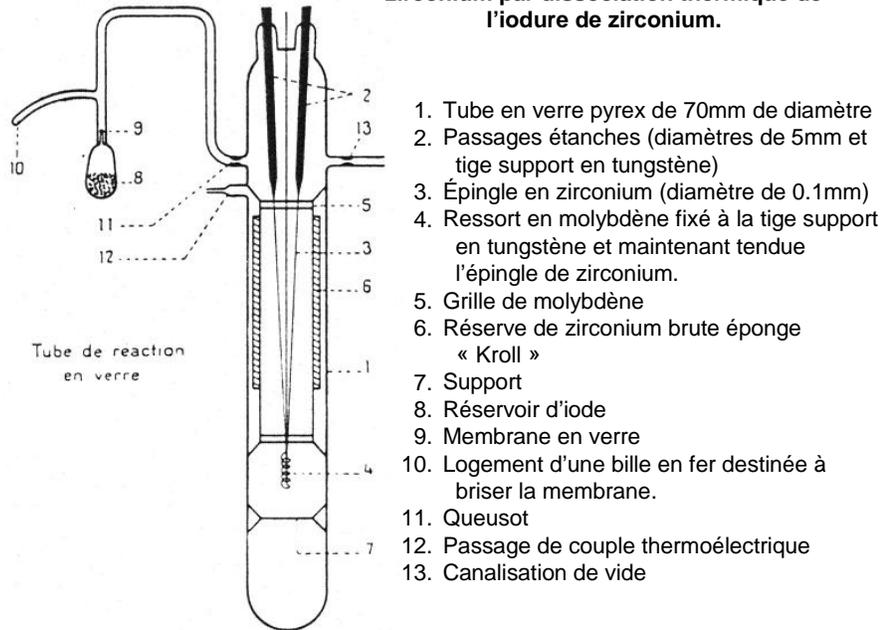


Figure 2.1– Schéma du dispositif de purification par voie Van Arkel

Le principe de purification par voie Van Arkel est le suivant : le zirconium impur est attaqué par de l'iode à environ 250°C. Il se forme du tétraiodure (ZrI_4) que l'on dissocie sur un fil de tungstène ou de zirconium chauffé par effet Joule autour de 1300°C. Le métal se dépose sur le fil et l'iode libéré va poursuivre l'attaque de la charge à purifier.

La pureté de ce zirconium est de 99,98 at% comme indiqué sur le certificat d'analyse (tableau 2.1).

l'oxygène.

| Éléments | Valeurs trouvées (%) | Incertitudes de mesure (%) | Méthodes |
|-----------|----------------------|----------------------------|----------|
| Carbone | 0,009 | ± 0,001 | CIR |
| Fer | < 0,002 | - | SEP |
| Silicium | < 0,01 | - | SEP |
| Hafnium | < 0,002 | - | SEP |
| Soufre | 0,002 | ± 0,001 | CIR |
| Oxygène | 0,0027 | ± 0,0005 | FRIR |
| Azote | 0,0003 | ± 0,0005 | FRCT |
| Hydrogène | 0,0012 | ± 0,0002 | FRCT |
| Zirconium | Base | - | - |

Méthodes analytiques

CIR : Combustion absorption Infra-Rouge

FRIR : Fusion Réductrice absorption Infra-Rouge

FRCT : Fusion Réductrice conductibilité Thermique

SEP : Spectrométrie d'Émission Plasma

Tableau 2.1– Analyse de la composition chimique du zirconium utilisé au cours de cette étude. Analyse de composition chimique n° 71991-AZ1 / échantillon repère 6Z29

Erbium

Pour étudier le système Er-Zr, nous avons tout d'abord utilisé de l'erbium acheté chez Chempur. Celui-ci était indiqué avec une pureté de 99,9%. Nous nous en sommes servis pour élaborer nos échantillons, faisant confiance au certificat d'analyse du lot (cf tableau 2.2). Néanmoins, les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de tantale en quantité non négligeable. En effet, les images X obtenues au MEB en figure 2.2 montrent la présence de précipités de tantale dans la matrice d'erbium. La teneur en Ta, annoncée à 2 ppm, s'est plutôt avérée proche du pourcent.

| Impuretés de terre rares (ppm) | | | | Autres impuretés (ppm) | | | |
|--------------------------------|-----|----|------|------------------------|----------|----|-----|
| La | 0,1 | Dy | 0,1 | Fe | 80 | Si | 27 |
| Ce | 0,1 | Ho | 57 | Ca | 16 | O | 160 |
| Pr | 0,1 | Er | main | Cu | 30 | Zn | 6 |
| Nd | 0,5 | Tm | 21 | Ta | 2 | Mg | 1 |
| Sm | 0,1 | Yb | 0,1 | Mn | 1 | Al | 1 |
| Eu | 0,1 | Lu | 330 | | | | |
| Gd | 0,1 | Sc | 0,1 | | | | |
| Tb | 0,1 | Y | 85 | | | | |

Tableau 2.2– Analyse de la composition chimique de l'erbium CHEMPUR utilisé en début de thèse

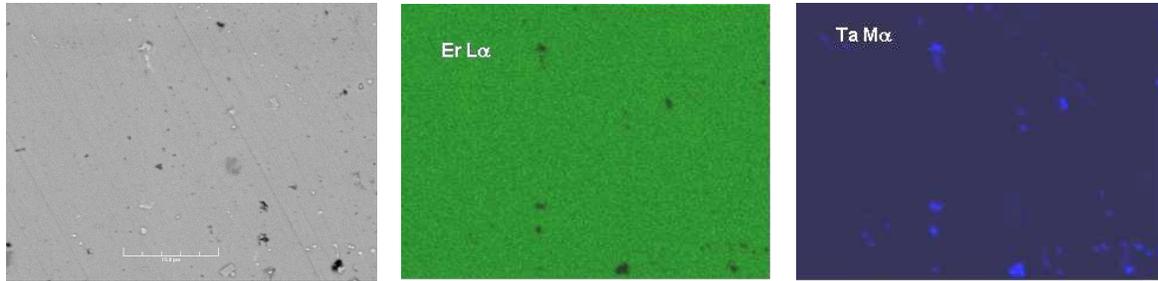


Figure 2.2– Image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone analysée et images X de l'Er L α et du Ta M α .

L'observation de l'erbium au MEB (figure 2.2), notamment en électrons rétrodiffusés, laisse apparaître des tâches plus claires que la matrice. Ceci indique la présence d'un métal plus lourd que l'erbium, sous forme de précipités. Des analyses ponctuelles² (EDS) sur ces précipités clairs mettent en évidence la présence de tantale. De plus, les images X de l'Er L α et du Ta M α sont complémentaires et confirment la présence de précipités de tantale dans une matrice d'erbium. En effet sur ces images, la présence de zones noires sur l'image X de l'Er L α correspond aux zones de présence de tantale (couleur claire) sur l'image X du Ta M α .

Nous avons donc dû rechercher un fournisseur qui puisse nous vendre de l'erbium pur³. China Rare Metals a pu fournir de la matière de bonne qualité avec un certificat d'analyse indiquant un niveau de pureté de 99,95% (2.3). Nous avons vérifié celui-ci et notre analyse n'a pas permis de déceler la présence majeure d'impureté. C'est donc cette matière qui a servi à l'élaboration des composés.

2. Les analyses ponctuelles sont communément appelées pointés.

3. Cette recherche de fournisseur a tout d'abord consisté en la demande de certificats d'analyses auprès de fournisseurs. Puis, pour les rares fournisseurs capables de produire de l'erbium pur, nous avons demandé l'envoi d'une faible quantité de matière pour pouvoir vérifier par nous-même la pureté annoncée.

中国稀有金属材料有限公司
CHINA RARE METAL MATERIAL CO., LTD.

Http://www.china-raremetal.com E-mail:sales@china-raremetal.com

检验单

产品名称 Name of Commodity: Erbium Metal
批号 Batch No.: 2007-07-20 Er Metal
合同号 Contract No.: CRM-19
分析方法 Analysing Method: ICP-MS, 差减法, 原子吸收法

INSPUR CAN LIST

数量 Pieces: 2
重量 Weight: 0.2kg
日期 Date: 2007.7.28

| 相对纯度(Er/TREM) 99.99% min | | 稀土金属总量 (TREM) 99.95% min | | | | | | | |
|-----------------------------|------|-----------------------------|------|----|-----|----|------|-----------------|-------|
| 稀土杂质 RE | PPM | 非稀土杂质 Non-RE | | | PPM | | | | |
| Sc | 1.0 | Pb | 1.0 | K | 2.0 | Cs | 0.1 | Pa | 0.1 |
| La | 2.0 | Fe | 30.0 | V | 0.5 | Ba | 3.0 | U | 0.1 |
| Ce | 12.0 | Si | 5.0 | Co | 0.5 | Hf | 0.2 | Np | 0.1 |
| Pr | 0.2 | Ca | 7.0 | Ga | 0.1 | Re | 0.1 | Pu | 0.1 |
| Nd | 0.5 | Mg | 7.0 | Ge | 0.1 | Os | 0.1 | Am | 0.1 |
| Sm | 2.0 | Cu | 15.0 | As | 1 | Ir | 0.1 | Cm | 0.1 |
| Eu | 0.2 | Ni | 9.0 | Se | 0.5 | Pt | 0.1 | Bk | 0.1 |
| Gd | 0.2 | Al | 30.0 | Rb | 0.1 | Au | 0.1 | Cf | 0.1 |
| Tb | 8.0 | Zn | 4.0 | Sr | 0.1 | Hg | 0.05 | Es | 0.1 |
| Dy | 5.0 | Ti | 3.0 | Zr | 0.5 | Tl | 0.1 | Fm | 0.1 |
| Ho | 12.0 | Mo | 0.5 | Nb | 0.5 | Bi | 0.1 | Md | 0.1 |
| Tm | 5.0 | Cr | 0.5 | Rh | 0.1 | Po | 0.1 | No | 0.1 |
| Yb | 0.3 | Mn | 4.0 | Pd | 0.2 | At | 0.1 | Br | 0.5 |
| Lu | 3.0 | Ta | 1.0 | Ag | 0.1 | Fr | 0.1 | Cl ⁻ | 35.0 |
| Y | 8.0 | W | 3.0 | Cd | 0.2 | Ra | 0.1 | H | 6.0 |
| ***** | | Li | 1.0 | In | 0.2 | Ac | 0.1 | C | 32.0 |
| | | Be | 0.1 | Sn | 0.1 | Tn | 0.1 | N | 30.0 |
| | | B | 1.0 | Sb | 0.5 | Au | 0.1 | O | 180.0 |
| | | Na | 5.0 | Te | 0.5 | Lr | 0.1 | F | 10.0 |
| | | | 15.0 | I | 0.5 | RU | 0.1 | ***** | |

审核 Examiner: [Red Seal] 确认 [Red Seal] 不合格
制表 Secretary: [Red Seal] 确认 [Red Seal]

Figure 2.3– Certificat d'analyse de l'erbium China Rare Metal Materials distillé utilisé au cours de ce travail

2.1.2 Fusion à l'arc

La synthèse par fusion à l'arc consiste en la co-fusion des éléments purs à l'aide d'un arc électrique.

Pour cela, les éléments purs sont d'abord limés afin de limiter la présence d'oxyde en surface. Notons que pour les terres rares, cette préparation est réalisée en boîte-à-gant (< 3 ppm O₂, < 3 ppm H₂O). Les métaux sont ensuite placés dans un creuset en cuivre (cf. figure 2.4) refroidi par un circuit d'eau. Un *getter*⁴ de zirconium est ajouté dans un emplacement dédié à cet effet (cf. figure 2.4). Un dégazage sous vide secondaire élimine les gaz atmosphériques adsorbés à l'intérieur de l'enceinte puis cette enceinte est remplie d'argon haute pureté. La pression ainsi ajoutée rend le déplacement de l'électrode mobile en tungstène possible. Cette électrode maniable permet d'initier l'arc sur le creuset et de le déplacer sur les morceaux de métal à fondre. La fusion du *getter* permet de capter les derniers résidus d'oxygène de l'enceinte avant la fusion de l'échantillon.

4. Un *getter* est un morceau de métal que l'on sacrifie pour « pomper » les impuretés d'une atmosphère.

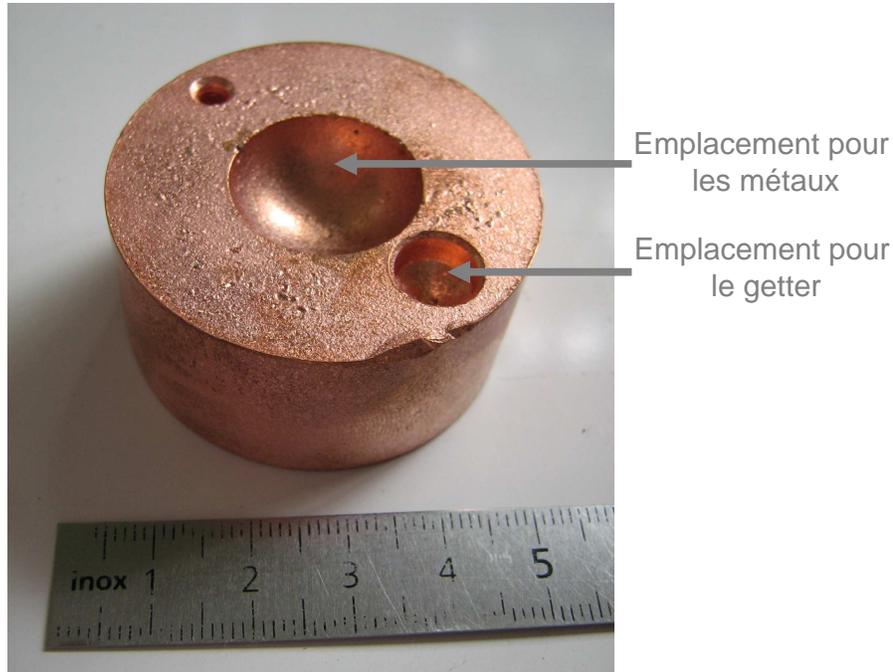


Figure 2.4– Photographie du creuset en cuivre utilisé pour la fusion à l'arc

L'étape de fusion des métaux purs est cruciale. En effet, le zirconium a une température de fusion élevée ($T_{f_{Zr}} = 1852^{\circ}\text{C}$) par rapport aux terres rares ($T_{f_{Gd}} = 1311^{\circ}\text{C}$, $T_{f_{Er}} = 1529^{\circ}\text{C}$), ce qui requiert une attention particulière lors de la synthèse si l'on veut éviter la formation d'un bouton⁵ à « noyau de zirconium ». Pour cela, nous avons rassemblé les morceaux de zirconium dans une moitié du creuset, et les morceaux de terre rare dans l'autre moitié. Une fois l'arc électrique amorcé, celui-ci est tout de suite dirigé sur les morceaux de zirconium. La goutte de zirconium fondue se déplace ainsi au fond du creuset, se rapprochant des morceaux de terre rare et permettant leur fusion. Le mélange des métaux sous forme liquide est donc assuré et garantit une bonne homogénéisation des éléments d'alliage. Ce bouton subit quatre à cinq fusions-retournements afin d'éviter la présence d'hétérogénéités. Notons que nous avons synthétisé des boutons de 3 g maximum avec l'aide du four à arc disponible au CNRS.⁶

2.1.3 Fusion à induction

Les métaux purs sont préparés de la même manière que pour la fusion à l'arc. Ces métaux sont déposés dans un creuset en cuivre (cf. figure 2.5) refroidi par un circuit d'eau, et un vide secondaire est appliqué.

5. la dénomination de *bouton* est donnée aux échantillons de faible masse (< 3 g) formés par fusion à l'arc ou induction à cause de leur forme.

6. Il est tout particulièrement destiné à des synthèses sans impuretés grâce à un environnement contrôlé (gaz neutre ultrapur, vide secondaire).

La bobine, située à l'extérieur de la cloche de verre, est parcourue par un courant alternatif haute fréquence (200 MHz). L'intensité du courant envoyé dans la bobine (et donc la puissance de chauffe) est réglée à l'aide d'un potentiomètre. Ce courant produit un champ magnétique variable (les pôles s'inversent à la fréquence du courant). Ces variations de champ magnétique induisent des courants de Foucault dans l'échantillon qui s'échauffe par effet Joule, du fait de sa résistivité non nulle.

Le creuset n'est pas chauffé par effet Joule puisque refroidi et segmenté en six sixièmes de disque (cf. figure 2.5). Pour les métaux volatils (p. ex. l'erbium), une pression d'argon peut être introduite dans l'enceinte afin de limiter la sublimation (on travaille alors dans un système fermé). Les quatre fusions-retournements appliquées nécessitent le démontage de la cloche en verre à chaque étape.



Figure 2.5– Photographie du creuset utilisé pour la fusion à induction

2.1.4 Recuits de mise à l'équilibre

Pour étudier des diagrammes d'équilibre entre phases, il est nécessaire d'analyser des échantillons à l'**équilibre thermodynamique**. Ceci implique de faire subir aux alliages un recuit qui permette la disparition des phases formées à la solidification et hors équilibre à la température considérée. Ce recuit permet également l'apparition des phases d'équilibre, le grossissement des grains et leur homogénéisation. Notons que les temps et températures de recuit sont fonctions de la nature de l'alliage considéré.

Pour éviter l'oxydation des échantillons pendant le recuit, nous les avons encapsulés dans des ampoules de silice sous vide secondaire ou sous faible pression d'argon (pour les recuits à 1200°C seulement). Les ampoules peuvent contenir plusieurs échantillons. Ceux-ci sont enveloppés dans un feuillard de tantale afin d'éviter le contact échantillon-silice.

Les ampoules ont été scellées avec une torche acétylène-oxygène.

2.2 Techniques d'élaboration de cermets

L'étude du diagramme ternaire Er-O-Zr requiert la synthèse d'échantillons ternaires. La fabrication de cermets⁷ peut s'envisager de deux façons.

La première consiste à oxyder un alliage et à lui faire subir un traitement thermique pour faire diffuser l'oxygène dans l'échantillon. Cette option est lourde à mettre en œuvre puisqu'elle nécessite l'élaboration d'un alliage binaire par composition ternaire à élaborer. De plus, l'étape de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon peut poser des problèmes d'hétérogénéité. Un autre inconvénient concerne la fabricabilité d'échantillons ternaires riches en oxygène : une forte prise d'oxygène sur des alliages métalliques conduit à la formation d'une couche d'oxyde en surface sujette à la desquamation. Lors du conditionnement de l'échantillon oxydé pour le traitement thermique, la perte de cette couche, en tout ou partie, risque de mener à la synthèse d'un échantillon ternaire de composition différente (plus pauvre en oxygène) que celle désirée.

Nous avons par conséquent opté pour une deuxième méthode. Celle-ci consiste à mélanger les métaux (Er, Zr) avec leurs oxydes respectifs (Er_2O_3 , ZrO_2). Ce mélange a tout d'abord été effectué par fusion à l'arc. Une seconde méthode par métallurgie des poudres a par la suite été préférée (ces synthèses sont décrites en détail à la section 5.1.2, page 129). Cependant, les poudres d'erbium et de zirconium ne se trouvent pas dans le commerce avec des puretés suffisantes. Nous avons donc fabriqué ces poudres à partir des mêmes métaux que ceux utilisés pour les synthèses d'alliages métalliques.

Dans un premier temps, nous décrirons ces différentes matières premières puis, en second lieu, nous présenterons le processus expérimental mis en jeu pour la fabrication de poudres de métaux purs.

2.2.1 Matières premières

Métaux purs

Les métaux utilisés pour la fabrication d'échantillons ternaires Er-O-Zr sont les mêmes que ceux utilisés pour synthétiser les échantillons métalliques : l'erbium provenant de CRM et le zirconium Van Arkel (cf. 2.1).

Oxydes utilisés

Nous avons utilisé l'oxyde de zirconium (zircon ZrO_2) et le sesquioxyde⁸ d'erbium (Er_2O_3) pour fabriquer des échantillons ternaires dans le système Er-O-Zr. Ces oxydes ont été achetés chez CERAC et sont parmi les plus purs du marché. La granulométrie

7. Un cermet est un matériau constitué de céramique mélangée avec un liant métallique.

8. Un sesquioxyde est un oxyde renfermant une fois et demie la quantité d'oxygène que contient le protoxyde ou le monoxyde, c'est-à-dire 3 atomes pour 2 atomes du corps uni à l'oxygène.

des poudres est de 325 mesh, ce qui correspond à des particules passées à un tamis de 45 microns. La pureté de la zircone (de couleur blanche) est de 99,7% et celle du sesquioxyde d'erbium (de couleur rose pâle) de 99,9%. Les certificats d'analyses des deux poudres sont présentés dans les tableaux 2.3 et 2.4 ci-après.

| Analyse de composition chimique de la zircone CERAC (lot 623424-1) | |
|--|---|
| Éléments | Valeurs trouvées (%) par analyse spectrographique |
| Cd | < 0,0003 |
| Cr | < 0,0003 |
| Fe | 0,002 |
| Hf | < 0,0075 |
| Mg | 0,0007 |
| Pb | < 0,0001 |
| Si | 0,05 |
| Analyse spécifique | Analyse moyenne de taille de particules (Fisher) : 4,55 μm |

Tableau 2.3– Analyse de la composition chimique de la poudre de zircone utilisée au cours de cette étude

| Analyse de composition chimique du sesquioxyde d'erbium CERAC (lot X0035141-1T) | |
|---|---|
| Éléments | Valeurs trouvées (ppm) par analyse spectrographique |
| Co | 1,5 |
| Fe | 2,1 |
| Ni | 1,6 |
| Terres rares | 1000 |
| Ti | 1,3 |
| V | 1,1 |
| Analyse spécifique | Analyse moyenne de taille de particules (Fisher) : 2,78 μm |

Tableau 2.4– Analyse de la composition chimique de la poudre de sesquioxyde d'erbium utilisée au cours de cette étude

2.2.2 Pulvérisation des métaux massifs

Pour obtenir des échantillons par métallurgie des poudres, il est nécessaire que tous les éléments de départ soient sous forme de poudre de même granulométrie. Le zirconium de haute pureté est rare et il est difficile de s'en procurer sous forme de poudre. Il en est de même pour l'erbium. Cela est en partie dû à leur forte affinité pour l'oxygène.

C'est pourquoi, afin d'obtenir des poudres d'une pureté excellente et dont la fabrication est contrôlée, nous avons pulvérisé les métaux massifs utilisés pour la synthèse d'échantillons métalliques. Les métaux massifs purs sont ductiles, il est par conséquent impossible de pulvériser ceux-ci par broyage mécanique direct. Nous avons donc saturé les métaux en hydrogène, formant ainsi des hydrures. Il est alors possible de pulvériser ces hydrures fragiles puis de faire désorber l'hydrogène afin d'obtenir une poudre métallique. Les techniques expérimentales utilisées pour l'absorption et la désorption d'hydrogène sont explicitées ci-après.

Formation d'hydrures par méthode volumétrique

Le principe de la méthode volumétrique est celui publié par Sieverts au début du 20^{ème} siècle [Sieverts07]. Il a pour but d'étudier l'équilibre entre un échantillon et la pression d'hydrogène (gazeux) qui l'entoure. Le schéma du dispositif expérimental est présenté en figure 2.6.

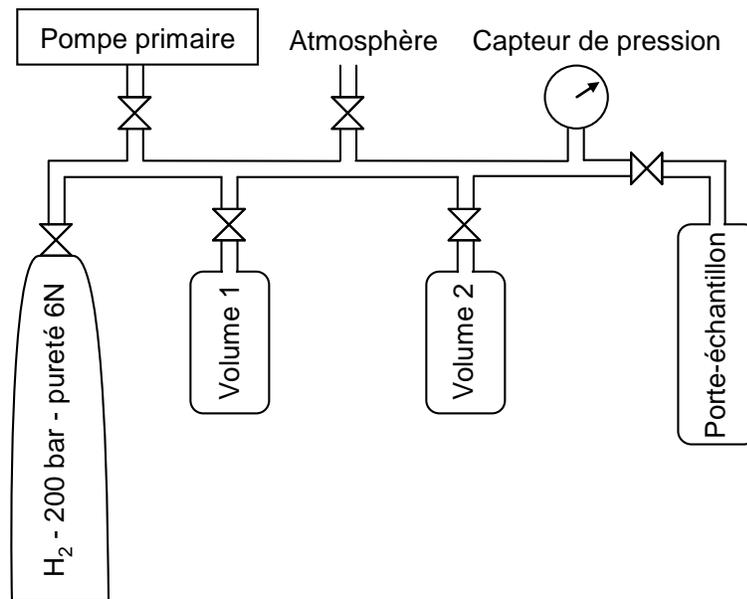


Figure 2.6– Schéma du banc de mesure volumétrique utilisé pour l'hydrogénation des métaux

Afin de mesurer des pressions exactes, nous avons étalonné les volumes des capillaires et autres réservoirs. Ces volumes baignent dans l'eau distillée thermostatée à 25°C. Le porte-échantillon peut, quant à lui, supporter des températures allant jusqu'à 600°C.

Le contrôle de la réaction d'hydrogénation se déroule en plusieurs étapes :

- un vide primaire (environ 10^{-2} mbar) est établi dans l'ensemble du dispositif afin d'en désorber les particules de gaz atmosphériques adsorbés.

- une pression d'hydrogène de l'ordre de plusieurs dizaines de bars est insérée dans le dispositif afin de tester son étanchéité. La pression est mesurée en continue pendant plusieurs heures afin d'enregistrer une éventuelle baisse de pression. En cas de fuite, les joints du porte-échantillon sont resserrés, voire changés.
- la pression d'hydrogène est ramenée à la pression atmosphérique en ouvrant la vanne adéquate. Un vide primaire est de nouveau instauré.
- le porte-échantillon est isolé par la vanne à son extrémité.
- une pression d'hydrogène de l'ordre de plusieurs dizaines de bars est inséré dans le dispositif (réservoirs inclus). Cette pression est mesurée précisément par l'intermédiaire du capteur de pression.
- le porte-échantillon est chauffé à une température permettant l'activation de la réaction d'hydrogénation. Ces températures sont respectivement d'environ 300°C pour l'erbium et d'environ 400°C pour le zirconium. Un four résistif tubulaire a été utilisé pour l'opération de chauffage.
- la vanne du porte-échantillon est ouverte et la chute de pression due à l'absorption d'hydrogène par l'échantillon est mesurée par une table traçante.
- une fois l'équilibre de pression atteint, la pression est relevée. Le calcul de la quantité d'hydrogène insérée est assisté par une feuille de calcul numérique sur ordinateur.
- l'ensemble du dispositif est mis à pression atmosphérique puis un pompage primaire est effectué. Cela permet l'ouverture du porte-échantillon en boîte-à-gant pour récupérer l'échantillon sans contaminer celle-ci par de l'hydrogène.

Il est possible de calculer la quantité d'hydrogène absorbée à partir des mesures de pression avant et après absorption. En comparant cette variation de pression avec la masse de métal présente, nous avons ainsi pu calculer le rapport nombre de moles d'hydrogène / nombre de moles de métal et vérifier la formation de l' ErH_3 et du ZrH_2 . Une analyse complémentaire par diffraction des rayons X a également confirmé l'existence de ces hydrures et le fait qu'aucune impureté (p. ex. un oxyde) n'ait été introduite par la méthode de synthèse. De plus amples détails sur la pulvérisation des métaux massifs sont donnés dans le chapitre 5.1.2.

Pulvérisation des phases hydrures

L'hydrure ainsi obtenu est broyé en boîte-à-gants à l'aide d'un mortier d'Abich, d'un mortier et d'un pilon. La pulvérisation est aisée, étant donné le caractère fragile des hydrures. La poudre formée est tamisée successivement par des tamis de 125, 63 puis 36 μm .

Désorption de l'hydrogène

On place la poudre d'hydrure dans une barquette en tantale en boîte-à-gants. On introduit ensuite cette barquette dans un tube en silice monté sur une vanne amovible. L'ensemble vanne (fermée) + tube est sorti de la boîte-à-gants et placé sur un montage

pompe primaire (à palette) + pompe secondaire (pompe à diffusion) comme présenté en figure 2.7. Ce montage permet d'atteindre un vide proche de 10^{-6} mbar. Un four résistif tubulaire peut coulisser sur le tube afin de chauffer l'échantillon et permettre la désorption (environ 650°C pour désorber l'hydrogène de l'hydrure de zirconium et environ 800°C pour l'hydrure d'erbium).

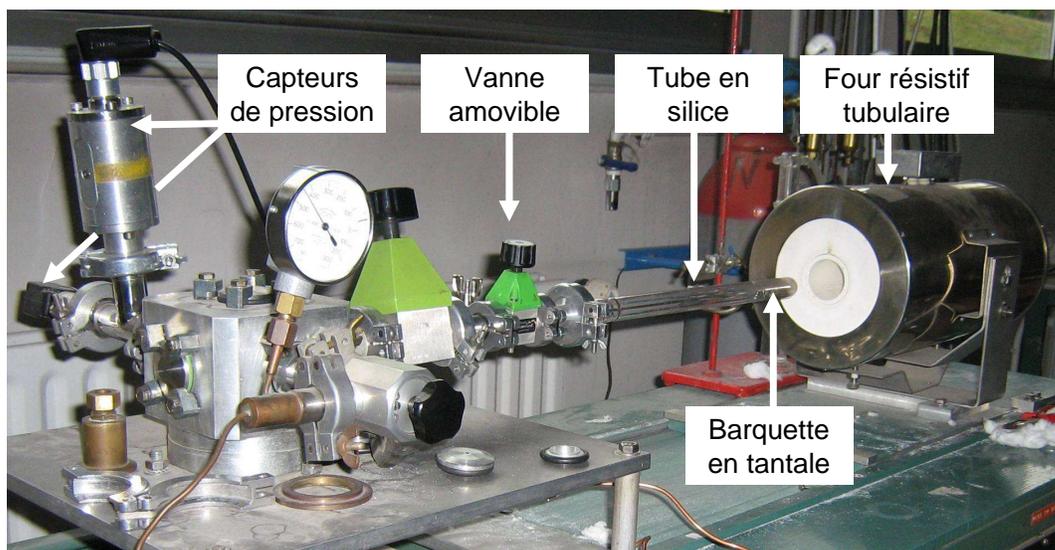


Figure 2.7– Photographie du banc de désorption utilisé pour désorber l'hydrogène des hydrures de zirconium et d'erbium

Une fois l'hydrogène désorbé et le four retiré, on attend le refroidissement de la poudre. Une quantité d'argon est insérée dans l'ensemble tube + vanne et celui-ci est introduit en boîte-à-gants. La poudre, légèrement frittée, est retirée du tube et on lui fait subir le même traitement de pulvérisation que décrit précédemment.

Les poudres métalliques obtenues sont analysées par diffraction des rayons X afin d'en vérifier le caractère monophasé (absence d'oxydes et d'hydrures). Les courbes de désorption et les analyses des poudres sont abordés au chapitre 5.1.2.

2.2.3 Synthèse par métallurgie des poudres

Afin de ne pas utiliser trop de poudres métalliques, nous avons choisi de fabriquer des échantillons de 500 mg chacun. Pour cela, nous avons pesé chaque élément indépendamment avec une balance de précision ($\pm 0,1$ mg). Les poudres ont alors été mélangées dans un mortier à l'aide d'un pilon, puis le mélange a été tamisé (tamis de $36 \mu\text{m}$) et remélangé dans le mortier. Nous avons alors compressé la poudre homogène ainsi obtenue à froid dans une pastilleuse de diamètre 0,8 mm sous une masse équivalente à 4 tonnes. Les pastilles obtenues sont enveloppées dans un feuillard de tantale et l'ensemble est scellé sous vide dans une ampoule de silice.

Nous avons laissé recuire (fritter) les ampoules à 1100°C pendant 6 semaines.

2.3 Techniques d'analyse des diagrammes de phases

Nous avons utilisé différentes techniques d'analyse en fonction de la nature des données à acquérir (nature des phases en équilibre, composition, microstructure, etc). Les appareils utilisés au cours de ce travail et leur principe sont détaillés ci-après.

2.3.1 Analyses par microscopie

Les comportements macroscopiques tels que la tenue en corrosion ou le comportement mécanique sont en partie régis par la microstructure de l'échantillon. Des informations comme la taille des grains, des précipités, l'homogénéité de la microstructure sont accessibles par microscopie.

Nous allons détailler à présent le mode de préparation des échantillons et les différents microscopes utilisés (optique et électronique) ainsi que leur principe de fonctionnement.

Préparation des échantillons

La microscopie nécessite une surface d'analyse extrêmement plane⁹. Pour observer nos échantillons, nous en avons prélevé un morceau significatif que nous avons enrobé pour faciliter le polissage. Différents types d'enrobages ont été utilisés :

- Enrobage métallique : un alliage à bas point de fusion (alliage de Wood, composition $\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{25}\text{Cd}_{12,5}\text{Sn}_{12,5}$) est chauffé (80-100°C) et coulé dans une bague en Dural contenant l'échantillon à enrober. Celui-ci y est piégé par refroidissement de l'alliage. Cet enrobage **complètement conducteur** a l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre. L'échantillon peut être désenrobé par simple chauffage : l'alliage de Wood se liquéfie et l'échantillon, moins dense, nage en surface. Cette technique présente néanmoins quelques inconvénients. En effet, les alliages à bas point de fusion sont extrêmement ductiles à température ambiante. Ils ont tendance à s'étaler sur l'échantillon au moment du polissage. Leur utilisation est à proscrire pour le polissage de matériaux poreux, sans quoi les pores risqueraient d'être remplis par de l'alliage de Wood¹⁰
- Enrobage en résine conductrice : de la bakélite chargée en carbone réticule à chaud (170°C) dans une enceinte sous pression (40 bar), emprisonnant l'échantillon à analyser. Cet enrobage est moins conducteur que le précédent et se sublime sous un faisceau d'électrons. De plus, on observe un retrait de la résine lorsque celle-ci refroidit après réticulation : cela conduit à une moins bonne tenue des échantillons dans l'enrobage. La pression exercée lors de l'enrobage peut conduire à la fracture de l'échantillon si celui-ci est fragile.
- Enrobage en résine époxy bi-composant : le mélange résine + durcisseur (époxy Presi Mecaprex MA2) est coulé dans un moule contenant l'échantillon. Une pé-

9. Sauf pour des analyses de type fractographiques.

10. L'alliage de Wood est composé de métaux lourds (Bi, Pb, Sn, Cd) nocifs pour l'environnement. L'utilisation de ce produit est cependant contrôlée afin d'éviter tout danger.

riode de polymérisation de 12 h est nécessaire avant démoulage. Cet enrobage est rendu conducteur par application sous vide d'un flash carbone (dépôt de carbone par pulvérisation). Cette technique d'enrobage présente l'avantage d'enrober les échantillons sans élévation de température ni de pression. La résine liquide mouille bien les échantillons et on n'observe pas de retrait de celle-ci une fois réticulée. Mais nous pouvons faire ressortir un inconvénient : la couche de carbone appliquée pour rendre l'enrobage conducteur n'est pas homogène en épaisseur.

Les échantillons enrobés sont ensuite polis sous eau sur des disques abrasifs (SiC) de granulométrie décroissante (250/800/1200/2500/4000). Le polissage se poursuit sur des draps diamantés (6, 3 et $\frac{1}{4}$ μm) sous éthanol. Nous avons utilisé une solution d'OPS (solution colloïdale de silice poreuse oxydée) + acide fluorhydrique pour obtenir une surface très lisse et pour ôter l'oxyde de surface dans le cadre d'analyses microsonde.

Microscopie Optique

Pour contrôler les étapes du polissage et vérifier l'homogénéité des échantillons, nous avons utilisé un microscope Reichert-Jung MeF3, dont le grossissement maximal peut atteindre $\times 1000$. Il a aussi été possible d'obtenir à cette échelle des informations sur la solidification de l'alliage et/ou sur la taille des grains ou précipités.

Microscopie électronique

La microscopie électronique présente de multiples avantages par rapport à la microscopie optique. En effet, elle permet d'accéder à des grossissements plus élevés ou d'obtenir un contraste chimique des phases.

Nous détaillerons successivement dans les paragraphes suivants les interactions électrons-matière, puis leurs applications avec trois types d'appareils : le microscope à balayage, le microscope à transmission et la microsonde électronique.

Interaction électrons-matière

En microscopie électronique, le faisceau incident utilisé est un faisceau d'électrons focalisés. Celui-ci interagit avec le matériau étudié. Les conséquences d'un bombardement électronique sur un échantillon sont multiples. Les interactions entre les électrons incidents et la matière génèrent différentes particules (électrons Auger, électrons secondaires), différentes ondes (rayons X, lumière visible) ou dévient les électrons incidents (électrons rétrodiffusés, diffractés ou transmis dans le cas d'un échantillon fin). La proportion d'émission de chacune de ces espèces dépend de plusieurs paramètres comme l'énergie des électrons incidents, le numéro atomique (Z) moyen de l'échantillon ou la profondeur à laquelle a lieu l'interaction (cf. la poire d'interaction en figure 2.8).

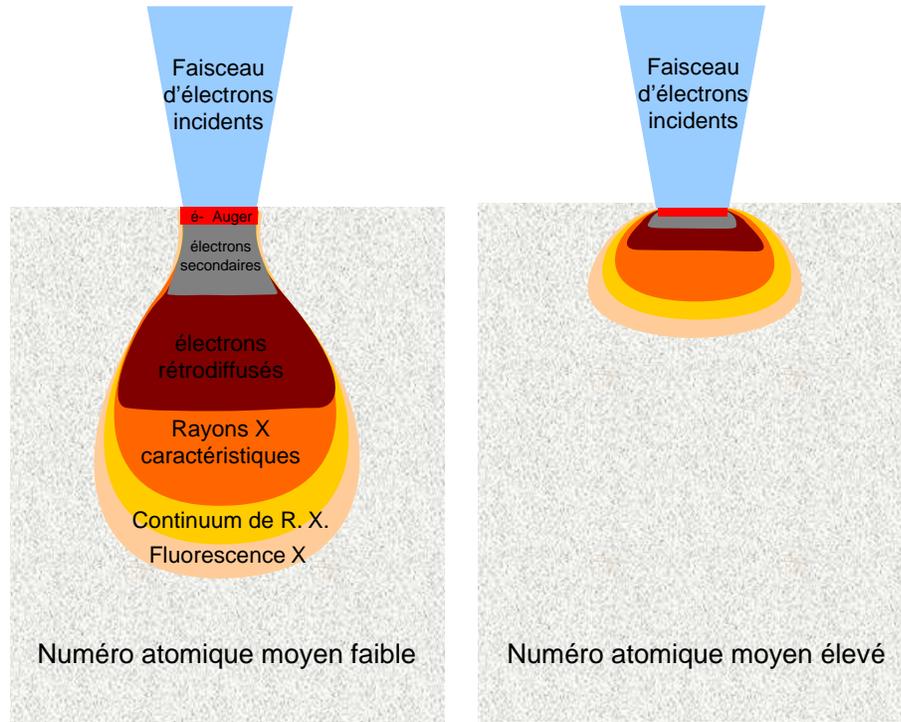


Figure 2.8– Influence de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon sur les interactions électrons incidents-matière

Grâce à l'analyse des différents signaux produits, nous avons accès à divers caractéristiques propres au matériau étudié. En général, l'analyse d'un de ces signaux est effectuée par un appareil construit pour cette analyse. Par exemple, l'analyse des électrons est optimisée sur les microscopes à balayage alors que les microsondes électroniques sont conçues pour l'analyse des rayons X.

Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) a pour principal but d'imager la surface d'un échantillon massif. L'imagerie se fait par balayage du faisceau incident d'électrons, d'où le nom de microscopie à balayage. Le MEB offre de multiples avantages : il permet d'atteindre aisément de forts grossissements ($\times 10000$) et donne accès à une information sur le contraste chimique des phases ou sur la topographie de surface. Pour comprendre ces avantages, il est nécessaire de comprendre le principe de fonctionnement d'un MEB (cf. figure 2.9).

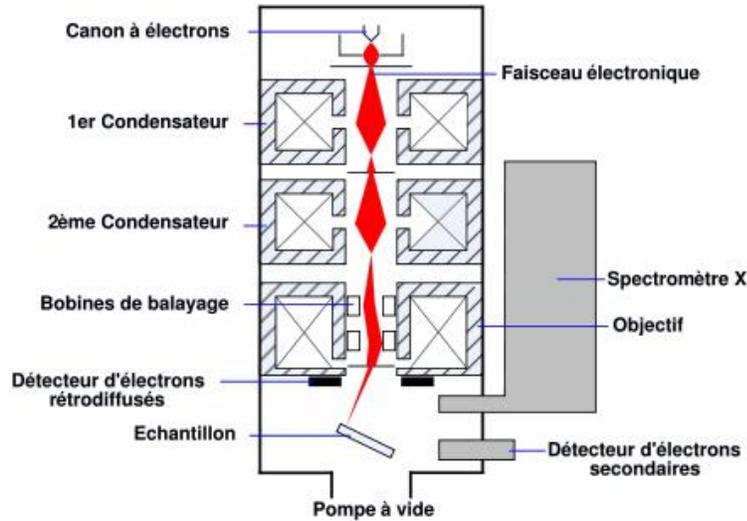


Figure 2.9– Principe d'un microscope électronique à balayage

Les électrons incidents proviennent d'un filament (W ou LaB_6) chauffé. Ils sont accélérés sous un vide secondaire poussé (10^{-7} mbar) par un champ électrique (5-40 kV) et focalisés par des bobines magnétiques (lentilles). D'autres bobines assurent le balayage du faisceau sur la surface à analyser. Pour imager l'échantillon, on utilise principalement deux types d'électrons issus de l'interaction électrons incident-matière : les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Ces deux types d'électrons apportent des informations différentes sur la nature de l'échantillon.

Les *électrons rétrodiffusés* sont des électrons réfléchis par interaction élastique (sans perte d'énergie) d'origine coulombienne (l'électron, chargé négativement rencontre les nuages électroniques des atomes, il est repoussé). L'acquisition et l'imagerie des électrons rétrodiffusés permettent d'accéder à un **contraste chimique**. En effet, les atomes lourds (Z élevé) possèdent une forte densité électronique et par conséquent, ont une section efficace de rétrodiffusion élevée, c'est-à-dire qu'ils renvoient plus facilement les électrons incidents vers leur source. Le contraste formé sur l'image donne donc un accès direct aux phases ayant des valeurs de Z moyen différentes. Lorsque l'on fait de l'imagerie d'électrons rétrodiffusés, on accélère les électrons incidents avec une tension élevée afin d'obtenir de nombreux électrons rétrodiffusés.

Les *électrons secondaires* sont des électrons émis par les atomes ionisés par le faisceau primaire. Ceux-ci sont de faible énergie (< 50 eV). Ils proviennent de l'extrême surface du matériau (quelques nanomètres) et sont réémis perpendiculairement à la surface. Leur émission est donc sensible à l'état de surface de l'échantillon analysé. Ainsi, ces électrons donnent une information topographique de l'échantillon. Ce genre d'analyse peut être intéressante pour l'analyse fractographique d'échantillons, c'est-à-dire pour l'observation de surfaces et de faciès de ruptures d'échantillons cassés. La microscopie électronique présente l'avantage de faire preuve d'une grande profondeur de champ. Il est donc aisé d'observer des surfaces qui ne sont pas dans le même plan. Si l'on s'intéresse

à la topographie de l'échantillon en analysant les électrons secondaires, il est préférable de travailler à faible tension car la poire d'interaction est réduite et la résolution spatiale est meilleure.

Dans le cadre d'études de diagramme de phases, il est plus intéressant de collecter des informations de composition. Nous avons donc préféré utiliser les électrons rétrodiffusés.

Pour nos échantillons, nous avons utilisé le MEB Jeol 6400 du CEA, également doté d'un système d'analyse à dispersion d'énergie EDS¹¹ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Ce dispositif permet l'acquisition rapide de spectres X pour chaque point balayé par le faisceau électronique (temps d'acquisition voisin de 30 secondes par point). Ces spectres permettent l'identification des éléments (énergie des pics) et l'acquisition de données semi-quantitatives sur la composition chimique (aire des pics). Ces cartographies permettent la localisation d'éléments chimiques sur la surface analysée. Contrairement à la microsonde (système d'acquisition WDS plus sensible), les éléments légers ne peuvent être détectés. L'EDS possède une faible résolution énergétique (125 eV). Certains éléments ne peuvent donc pas être dissociés (recouvrement de raies) alors qu'un système WDS le peut (résolution énergétique = 6 eV).

Le microscope électronique à transmission

Les microscopes électroniques à transmission (MET) ont des tailles de faisceau très faibles ($\approx 0,7$ nm), les rendant propice à l'observation des détails les plus fins de la microstructure (nano-précipités, dislocations, etc) d'un matériau. Ils sont capables d'atteindre des grossissements élevés ($\times 1\,500\,000$). Nous avons eu recours à cette technique pour avoir accès à la composition chimique d'échantillons ayant une microstructure trop fine (taille des phases < 1 μm) pour être analysée à la microsonde électronique. Pour nos observations, nous avons fait appel aux techniques classiques de microscopie en transmission en utilisant la diffraction des électrons et l'imagerie en champ clair.

Cette technique de microscopie repose sur l'analyse des électrons transmis. Pour cela il est nécessaire de préparer l'échantillon sous forme d'une lame mince.

Préparation des échantillons :

Nous avons découpé chaque échantillon métallique à analyser en tranche de 1 mm d'épaisseur. Celles-ci ont été réduites à une épaisseur de 100 μm par polissage mécanique (papier Sic 320/600/1200). Nous avons prélevé, sur la plaquette obtenue, une lame de 3 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. La lame est amincie par polissage électrolytique jusqu'à perforation. L'épaisseur de la zone d'intérêt (autour du trou) est d'environ 100 nm.

Appareillage et conditions d'utilisation :

Le microscope Jeol FEG-STEM 2010 utilisé au cours de ce travail est équipé d'un

11. Aussi appelé EDX.

canon à émission de champ¹² comme source d'électrons, ceux-ci pouvant atteindre une énergie de 200 keV. Ces électrons peuvent être focalisés en un point fixe ou balayer l'échantillon pour l'imager, par le biais d'un dispositif STEM¹³. Ce dispositif facilite l'acquisition de spectres en dispersion d'énergie. Nous avons utilisé l'EDS pour le dosage semi-quantitatif¹⁴ de certaines phases.

La microsonde électronique

La microsonde électronique (ou microsonde de Castaing) est équipée d'un système d'émission d'électrons semblable à celui d'un microscope électronique à balayage. Il lui est également possible de faire de l'imagerie d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. La particularité principale de cet appareil est qu'il analyse les rayons X émis par la matière en réaction au bombardement électronique incident. Ces photons sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Leur identification et leur quantification permettent d'estimer la composition des phases de l'échantillon analysé. La microsonde électronique est par conséquent un outil fondamental pour l'étude des diagrammes d'équilibre entre phases, en particulier grâce à sa capacité à mesurer quantitativement la composition des phases ou précipités. La mesure de composition est réalisée à l'aide d'un système à dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry).

Le principe de ces spectromètres est basé sur la diffraction des rayons X par un monocristal. Différents cristaux de distance inter-atomique connue peuvent tourner sur un cercle (cercle de Rowland) selon un angle θ . Les cristaux sont taillés de façon à ce qu'il fassent converger les rayons X vers un détecteur. Il est alors possible d'identifier la longueur d'onde¹⁵ des photons incidents par la relation de Bragg (cf. équation 2.3.2). Chaque cristal permet par conséquent d'analyser une gamme de longueur d'onde fonction de sa distance inter-atomique. La nature des cristaux utilisés au cours de la thèse et la gamme d'énergie couverte par chacun d'entre eux sont données dans le tableau 2.5.

| Nom du cristal | composition | gamme d'énergie couverte (en keV) |
|----------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| LPC1 | W/Si | [0,25 : 0,97] |
| TAP | C8H5O4TI | [0,6 : 2,2] |
| PET | C(CH ₂ OH) ₄ | [1,7 : 6,5] |
| LIF | LiF | [3,8 : 13,8] |

Tableau 2.5– Caractéristiques (composition, gamme d'énergie couverte) des cristaux utilisés pour les analyses à la microsonde électronique

12. On parle souvent d'émission FEG (*Field Emission Gun*).

13. STEM = *Scanning Transmission Electron Microscopy*.

14. Nous n'avons pas calibré les mesures en utilisant d'étalons et nous sommes reposé sur les valeurs données par l'appareil

15. ou l'énergie, les deux étant liés par la relation $E = \frac{h \times c}{\lambda}$

Plusieurs spectromètres WDS analysent les photons issus de l'échantillon analysé. Pour choisir les cristaux à utiliser, il faut d'abord identifier la nature des éléments à quantifier. En effet, il s'agit de choisir la raie caractéristique de plus haute intensité de ces éléments qui doit être comprise dans l'intervalle de mesure des cristaux. Cela correspond en général à la raie $K\alpha_1$ pour les éléments légers et la raie $L\alpha_1$ pour les éléments lourds. Le tableau 2.6 indique l'énergie caractéristique des raies identifiées pour les éléments de l'étude (Er Gd, Zr et O) et le (ou les) cristau(x) choisi(s) pour la quantification de ces éléments. La tension d'accélération des électrons incidents a été fixée à 15kV.

| Élément à quantifier | Raie caractéristique | énergie (ev) | Cristal choisi pour l'analyse |
|----------------------|----------------------|--------------|-------------------------------|
| Er | $L\alpha_1$ | 9770 | LIF |
| Gd | $L\alpha_1$ | 8390 | LIF |
| Zr | $L\alpha_1$ | 2550 | LPET ou TAP |
| O | $K\alpha_1$ | 525 | LPC1 |

Tableau 2.6– Radiations choisies des éléments dosés par microsonde électronique et cristal correspondant utilisé

L'intensité des raies d'émission est proportionnelle à la concentration en élément analysé. Il est alors nécessaire d'effectuer une calibration sur des standards purs (Zr, Y, Mo ...) ou alliés (ErF_3 , NaCl, GaP...) pour pouvoir quantifier ces éléments.

La crédibilité des mesures est en partie vérifiée par *le bouclage*. Le bouclage est la somme des valeurs de composition mesurées de chaque élément. Ces valeurs étant données en pourcentage massique, le bouclage doit être proche de 100%. Si pour une mesure, le bouclage est éloigné de 100%, il est possible qu'une partie de la poire d'interaction¹⁶ soit composée de vide (présence de porosité dans l'échantillon) ou qu'un élément n'ait pas été dosé (présence d'impureté). Au cours de l'étude, nous avons utilisé des pourcentages atomiques, calculés à partir des pourcentages massiques obtenus expérimentalement.

Nous avons effectué ces mesures à l'aide d'une microsonde de Castaing CAMECA SX 100 (cf. la coupe de cet instrument en figure 2.10).

La microsonde est une technique non destructive permettant de doser la composition de différentes phases d'un échantillon. Le système à dispersion de longueur d'ondes offre une excellente résolution énergétique.

Pour chaque phase analysée, nous avons procédé à plusieurs pointés (une vingtaine au minimum) au centre des différents précipités. Les données ainsi obtenues ont permis de calculer un écart-type expérimental qui s'est révélé être au maximum proche du pourcent.

16. Le volume analysé par la poire d'interaction est d'environ $1 \mu m^3$.

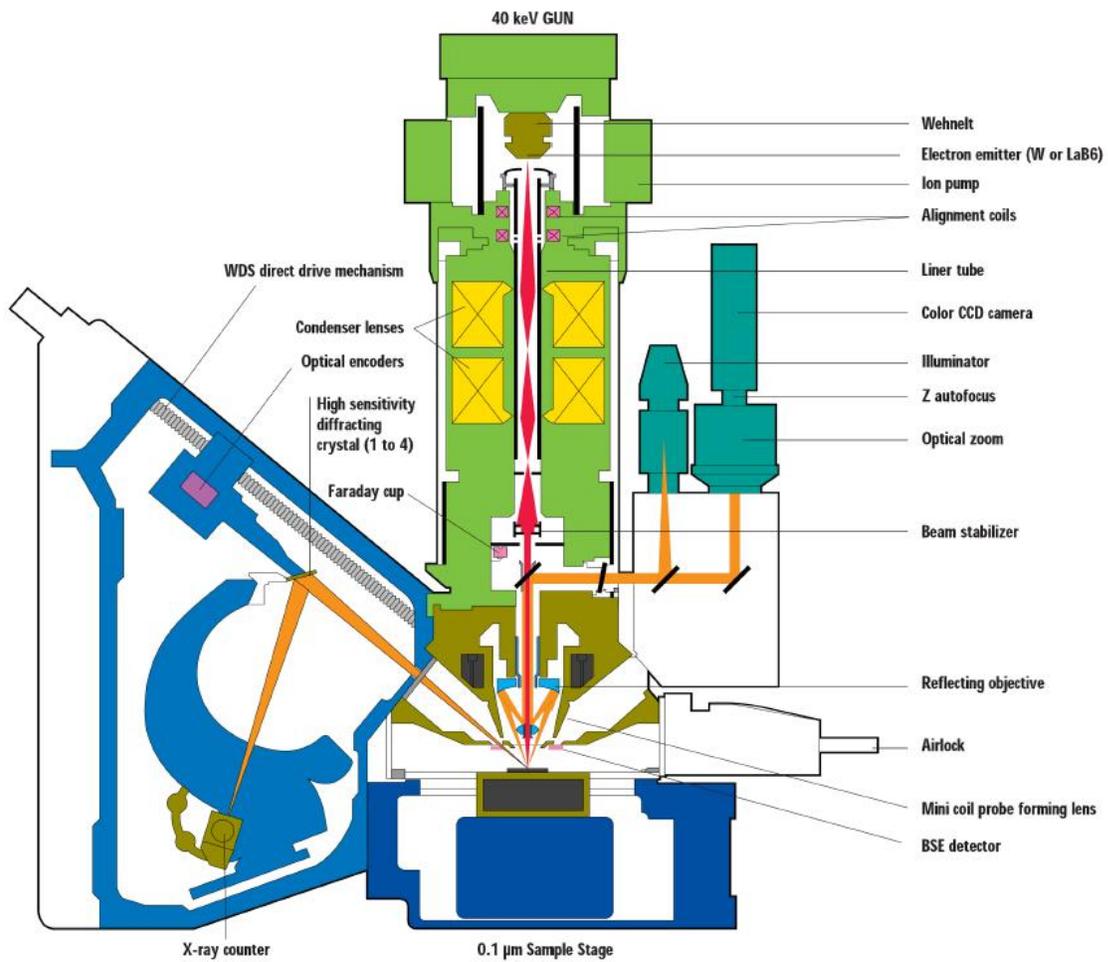


Figure 2.10– Schéma technique de la microsonde CAMECA SX 100. Cet appareil a une capacité de chargement de six porte-échantillons. Le filament utilisé comme source d'électrons est en tungstène.

2.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive permettant de déterminer la nature des phases, leurs paramètres structuraux, et éventuellement la proportion de chacune d'entre elles. Notons que cette méthode permet également d'étudier la texture cristallographique et les contraintes résiduelles d'un échantillon (non abordé au cours de ce travail).

Dans les paragraphes à venir, nous décrirons tout d'abord le principe de diffraction des rayons X sur la matière ordonnée afin de comprendre à quoi ressemble un diagramme de diffraction. Ensuite, nous verrons comment nous avons dépouillé les données de ces diffractogrammes. Nous nous pencherons par la suite sur la modélisation de ces données par la méthode de Rietveld [Rietveld69]. Enfin, nous détaillerons les paramètres expérimentaux utilisés au cours de l'étude.

Principe physique de la diffraction des rayons X

Les rayons X incidents sont produits par accélération d'électrons sur une anticathode. Le rayonnement photonique monochromatique produit est focalisé et envoyé à la surface de l'échantillon. L'interaction onde électromagnétique - matière provoque un déplacement du nuage électronique des atomes (diffusion Thomson). L'oscillation produite émet des photons de même fréquence que les photons incidents, et cela dans toutes les directions de l'espace. Ces photons ré-émis sont cohérents et proviennent d'une source quasi-ponctuelle. Il y a donc un phénomène d'interférence entre les ondes qui intervient. Seules les interférences constructives peuvent être mesurées et conduire à la caractérisation de l'échantillon analysé. Le facteur de structure F_{hkl} permet d'identifier si une interférence sera constructive ou destructive.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp\left[-B(T) \left(\frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda}\right)^2\right] \quad (2.3.1)$$

où

f_j est le facteur de diffusion atomique de l'atome j (dépendant de la nature chimique de l'atome).

x_j , y_j et z_j sont les coordonnées de l'atome j .

h , k et l sont les indices de Miller indiquant la direction de diffraction.

$B(T)$ est le facteur de Debye-Waller. Il dépend de la température et prend en compte l'agitation thermique.

L'émission de rayons X ainsi produite est dépendante de l'arrangement des plans atomiques (distance inter-atomique) et de l'angle (θ) entre le plan de l'échantillon et l'axe du faisceau incident. Ces deux phénomènes couplés créent la **diffraction des rayons X**. Le rayonnement X est utilisé dans ce cas car la diffraction est d'autant plus significative

que la longueur d'onde incidente et la taille des corps diffusants est similaire. Les longueurs d'onde des interférences constructives sur un cristal sont données par la loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (2.3.2)$$

où

d est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans d'atomes).

θ_{hkl} l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon.

n l'ordre de diffraction (nombre entier).

λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

Ainsi, pour caractériser les paramètres cristallographiques des phases de l'échantillon analysé, on mesure l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (θ). Le diffractogramme obtenu renseigne l'intensité collectée en fonction de (deux fois) cet angle. Chaque plan cristallographique hkl ayant mené à une interférence constructive est alors caractérisé par un pic de diffraction à une position $2\theta_{hkl}$ fonction de la distance inter-atomique du plan en question.

Principe de dépouillement des données acquises

Nous avons indexé les pics de diffraction à l'aide du logiciel DIFFRACTPLUS Eva. La base de donnée PDF2 (Powder Diffraction File) utilisée référence de nombreuses fiches de données éditées par l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Cette base de données permet de déterminer la nature des phases présentes dans l'échantillon. L'ajustement grossier des paramètres de maille avec ce logiciel est une première étape avant de modéliser les paramètres structuraux des phases. Cette modélisation a été réalisée selon la méthode de Rietveld lorsque cela a été jugé nécessaire.

Principe de la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [Rietveld69] consiste à calculer un diffractogramme théorique à l'aide d'un certain nombre de paramètres et à ajuster ces paramètres par la méthode des moindres carrés en comparant le diffractogramme calculé et le diffractogramme expérimental. Cela permet non seulement d'accéder aux données cristallographiques des phases présentes dans l'échantillon (paramètres de maille, taux d'occupations) mais aussi de déceler la présence de phases non visibles par simple indexation des pics.

Le diagramme simulé calcule, pour chaque point i mesuré, l'intensité théorique selon la formule suivante, en fonction des paramètres entrés par l'utilisateur.

$$y_{calc,i} = b_i + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_h L_{\varphi,h} A_{\varphi,h} P_{\varphi,h} |F_{\varphi,h}|^2 \Omega_{\varphi,h}(\theta_i - \theta_{\varphi,h}) \quad (2.3.3)$$

Ces paramètres sont les suivants :

b_i est l'intensité du bruit de fond. Ce paramètre est issu d'une série de points représentatifs du bruit de fond choisis par l'utilisateur.

φ représente les phases présentes. φ varie entre 1 et le nombre total de phases.

S représente le facteur d'échelle de la phase φ . Il ajuste l'intensité relative du diffractogramme simulé.

h représente les réflexions h , k et l (indices de Miller)

$L_{\varphi,h}$ est le facteur de Lorentz. Il corrige la polarisation due au monochromateur.

$A_{\varphi,h}$ prend en compte la microabsorption de l'échantillon.

$P_{\varphi,h}$ décrit l'orientation préférentielle. Celle-ci intervient lorsque l'orientation des polycristaux de l'échantillon n'est plus aléatoire. Ce phénomène est d'autant plus présent lorsque l'on analyse un échantillon massif et non une poudre de celui-ci.

$F_{\varphi,h}$ est le facteur de structure (cf. équation 2.3.1).

$\Omega_{\varphi,h}$ est une fonction décrivant la forme des pics. La forme des raie est calculée avec une fonction Pseudo-Voigt (couplage d'une gaussienne/lorentzienne). La largeur à mi-hauteur des raies est modélisée par une fonction de Cagliotti.

θ_i est l'angle au point i .

$\theta_{\varphi,h}$ est l'angle de la réflexion d'indice h de la phase φ

La méthode de Rietveld peut prendre en compte un bon nombre d'autres paramètres qui n'ont pas été utilisés au cours de cette étude. Des informations sur ces paramètres sont disponibles, entre autre, dans les tutoriaux d'utilisation du logiciel **Fullprof**. C'est ce logiciel qui a été utilisé pour les affinements microstructuraux.

Quelques mots sur la régression par moindres carrés : la régression est itérative et consiste à minimiser la différence entre le diffractogramme simulé et le diffractogramme expérimental en faisant varier les paramètres microstructuraux. La quantité à minimiser est donnée par l'équation suivante :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_{obs,i} - y_{calc,i})^2}{y_{obs,i}} \quad (2.3.4)$$

Plusieurs facteurs de qualité sont calculés afin de rendre compte de la qualité de l'affinement (facteur de Bragg, facteur de profil, facteur minimum espéré). Plus la valeur de ces facteurs est petite, plus la modélisation des phases est proche de la réalité.

Paramètres expérimentaux

Les échantillons métalliques, ductiles, n'ont pu être pulvérisés par compression (mortier d'Abich). Nous les avons, par conséquent, analysés sous forme massive. Pour cela, nous avons coupé l'échantillon en deux et la surface analysée a été polie au papier abrasif jusqu'à une granulométrie de papier de 4000. Nous avons fixé les échantillons à l'aide de cire ou de pâte à modeler sur une plaque en plexiglas percée d'un trou borgne à fond plat (profondeur ≈ 5 mm). La surface de l'échantillon est mise à la même surface que celle de la plaque de plexiglas afin d'être dans le plan de mesure.

Nous avons préparé les échantillons non métalliques à faible teneur en oxygène (< 10 at%) de la même manière que pour les échantillons métalliques.

Les cermet à plus forte teneur en oxygène, fragiles, ont été pulvérisé à l'aide d'un mortier d'Abich et d'un mortier en agate. La poudre obtenue a été placée sur une plaque en plexiglas du même type que précédemment (profondeur 0,5 mm) et arasé en surface.

Les diffractomètres Bruker D8 *Advance* utilisés au CEA et au CNRS sont à axe horizontal et à géométrie Bragg-Brentano. La radiation utilisée est celle du cuivre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5405 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5443 \text{ \AA}$). Le faisceau incident est rendu divergent par une lentille. Une fente de Sollers en supprime la composante axiale. Le faisceau ainsi produit est envoyé sur l'échantillon. Les photons diffractés traversent alors une fente anti-diffusion et un monochromateur en graphite qui élimine le rayonnement de fluorescence. Ces photons sont détectés par un scintillateur. Pour la plupart des diffractogrammes acquis, le domaine angulaire observé est de 10° à 120° . Nous avons couramment utilisé un pas de 0.05° et un temps de 15 secondes par pas de mesure.

2.3.3 Analyse thermique

Le principe de l'analyse thermique est d'enregistrer la température d'un échantillon au chauffage et/ou au refroidissement afin de détecter les températures auxquelles ont lieu des transformations structurales (transitions de phases). Si la mesure de température est comparée à celle d'une référence, on parle d'analyse thermique différentielle. Si non, on parle d'analyse thermique simple.

L'analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'appareil utilisé au cours de ce travail, le Sétaram TAG 24, est couplé à un système de ThermoGravimètre (ATD/TG). Cela permet de mesurer les variations de température d'un échantillon par rapport à une référence et, simultanément, d'enregistrer les variations de masse lors d'une rampe de température. Les changements d'état de l'échantillon induisent une variation de température mesurée par des thermocouples.

L'appareil utilisé est équipé d'une balance double foyer (afin d'éviter les corrections de poussée d'Archimède) de grande sensibilité ($\pm 10 \mu\text{g}$). Dans la configuration « tubes d'alumine », l'appareil peut balayer une gamme de température de 20 à 1600°C pour des vitesses de 1 à $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Les essais ont été conduits sous flux de gaz contrôlé (hélium).

Les creusets d'analyse et de référence que nous avons utilisés sont en oxyde d'yttrium (Y_2O_3), plus stables que ceux en alumine (Al_2O_3). Ces derniers réagissent avec le zirconium à partir de 1200°C (présence de nombreux composés intermétalliques dans le diagramme binaire Al-Zr). Les creusets ont été usinés à partir de deux barres d'oxyde d'yttrium sous-stoechiométriques (barre 1 de couleur gris clair et barre 2 de couleur gris foncé). Nous avons cyclé ces creusets à blanc (deux cycles : montée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ - palier de deux minutes à 1650°C - descente à $10^\circ\text{C}/\text{min}$) avant toute expérience afin de les saturer en oxygène. Ils prennent alors une couleur blanche révélatrice de leur oxydation.

La justesse¹⁷ de la mesure de température est primordiale en analyse thermique, c'est pourquoi l'appareil est régulièrement calibré. Cette calibration consiste en la fusion d'échantillons de métaux purs tels l'aluminium et l'or. Ces calibrations contrôlent la dérive de la mesure de température due au vieillissement des thermocouples.

Protocole opératoire :

Nous avons analysé des échantillons ayant une masse comprise 80 et 150 mg. Ceux-ci ont été limés, nettoyés, pesés puis introduits dans le creuset. Pour toutes ces expériences, nous avons utilisé un creuset vide de même nature que celui contenant l'échantillon comme référence. Un pompage secondaire de l'enceinte est suivi par un remplissage d'hélium haute pureté (3 vpm d'oxygène). L'analyse est lancée une fois la balance équilibrée. Un flux d'hélium haute pureté prévient de l'oxydation de l'échantillon, surtout aux hautes températures.

Cependant, l'étude d'alliages d'erbium aux hautes températures (solidus, liquidus) pose des problèmes de contamination dûs à la pression de vapeur élevée de cet élément et sa tendance à se vaporiser sur les parois du four. De plus, les mesures ATD que nous avons effectuées ont conduit à des réactions avec les creusets et à la rupture de thermocouples de cannes, même protégées. Nous avons donc envisagé un nouveau type d'analyse thermique.

Analyse Thermique Simple (ATS)

L'ATS que nous avons mis en œuvre a consisté à mesurer la température de l'échantillon par pyrométrie optique dans l'enceinte d'un four à induction. Le pyromètre utilisé est un Minolta/Land Cyclops 152A.

Protocole opératoire :

Les échantillons analysés ont été fabriqués par fusion à l'arc. Avant toute mesure, nous avons pris la précaution de faire dégazer le métal sous vide secondaire à une température inférieure à 1000°C jusqu'à complète désorption des gaz. Nous avons ensuite conduit la mesure sous argon, à une pression relative de -200 mbar.

La montée en température est manuelle (réglage d'un potentiomètre) et nous nous sommes efforcés de la maintenir régulière (de l'ordre de 250°C/min). L'apparition du liquide (mesure de la température de solidus) est observée à la disparition des retassures au sommet de l'échantillon. La température de liquidus est quant à elle identifiée lorsque l'échantillon est totalement liquide : il vibre alors sous le champ magnétique. La vaporisation d'erbium est limitée en restreignant le temps de passage de l'échantillon aux fortes températures. Dans le cas où la vaporisation a été trop forte et a influencé la mesure de température (dépôt visible sur la cloche en verre), la mesure est abandonnée et recommencée avec une cloche propre.

17. Un instrument est juste lorsque la valeur moyenne mesurée est proche de la valeur vraie.

Le refroidissement n'est pas contrôlé : il consiste simplement en l'arrêt du four. L'échantillon est alors refroidi par contact avec le creuset refroidi par circulation d'eau. Les vitesses obtenues lors de la trempe avoisinent les 65°C/s.

La technique d'ATS a l'avantage d'être robuste : les particules métalliques condensées sur la cloche en verre suite aux vaporisations peuvent être ôtées facilement a posteriori par attaque acide. Par ailleurs, aucun appareil de mesure (ou autre) ne peut être endommagé par un éventuel dépôt de métal.

Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est souvent évoquée par son sigle anglais *DSC*. Nous utiliserons ce sigle pour parler de cette méthode.

La différence entre la *DSC* et l'ATD se situe dans le capteur même :

En ATD on mesure une différence de températures (K) entre un échantillon et une référence.

En DSC on mesure une différence de flux thermiques (W). En DSC, l'énergie est obtenue par intégration du flux en fonction du temps. Comme ce flux n'est jamais mesuré dans sa totalité il est nécessaire de connaître la proportion réellement mesurée en faisant un étalonnage.

Les thermocouples placés entre les creusets de l'échantillon et de la référence conduisent directement à une mesure d'énergie. L'appareil utilisé est un calorimètre haute température SETARAM Multi HTC à flux de chaleur.

La *DSC* est une technique qui permet de mesurer des énergies de transformation. Ceci est possible via une calibration de l'appareil. Mais aussi en intégrant l'énergie des pics endothermiques et/ou exothermiques du thermogramme obtenu.

Au cours de ce travail, nous n'avons pas utilisé cette technique à des fins calorimétriques mais pour déterminer des températures de transformation à des températures inférieures à 1200°C (température supérieure limite de l'appareil). Nous n'avons pas porté nos échantillons à de hautes températures parce que nous avons préféré ne pas polluer l'appareil avec des vapeurs d'erbium.

Pour les techniques de mesures différentielles (ATD et *DSC*), nous avons effectué un blanc et avons soustrait ce signal aux thermogrammes obtenus avec les échantillons analysés. Pour statuer sur une température de transformation, nous avons travaillé sur les données au chauffage, et avons relevé la température de début de transformation comme étant la première s'écartant de la ligne de base du signal.

2.4 Techniques d'analyses des propriétés physiques

Dans cette section, nous nous intéressons aux propriétés physiques des alliages industriels développés sur le concept de l'insertion du poison neutronique consommable

dans le gainage en alliage de zirconium. La tenue mécanique de ceux-ci est primordiale. C'est pourquoi nous avons eu recours à des **essais mécaniques de traction** uniaxiale. La fragilité de ces alliages est en partie déterminée par la présence d'oxydes et nous avons suivi leur cinétique de précipitation par **mesures de pouvoir thermo-électrique**. Ces deux techniques de caractérisation des propriétés physiques sont détaillées ci-après.

2.4.1 Essais mécaniques de traction

Les essais mécaniques de traction permettent d'avoir accès à des grandeurs utiles aux ingénieurs. En effet, ils peuvent connaître la charge qu'une structure peut supporter avant de se déformer de façon irréversible (transformation plastique). Un essai de traction consiste à soumettre un échantillon à une force et à mesurer son allongement. Pour cela, on impose en général une déformation croissante à l'éprouvette et on mesure simultanément l'effort F et l'allongement.

Appareil utilisé

La machine de traction dont nous nous sommes servis au cours de ce travail, de marque Lloyd, est une machine de traction de type *dure*¹⁸, composée d'un bâti sur laquelle se déplace la cellule de charge (5 kN) par le biais d'un vérin. L'éprouvette est fixée à la cellule de charge par un raccordement articulé¹⁹, et peut être chauffée grâce à un four à chaleur ventilée. Nous avons travaillé avec une géométrie d'éprouvette plate, dont les dimensions sont données sur le graphique de la figure 2.11, celle-ci étant adaptée aux matériaux (tôles) que nous avons étudiés. Ces éprouvettes sont de petite taille et n'ont pas permis l'application d'un extensomètre²⁰ sur la zone utile.

Pour les essais, nous avons appliqué une vitesse de déformation relative de 1,5%/min. La vitesse de déformation est calculé sur le déplacement de la traverse.

Dépouillement des données

On définit, sur les courbes enregistrées, un certain nombre de grandeurs caractéristiques du matériau :

18. Pour une machine *dure*, on impose l'allongement et on mesure la force tandis que pour une machine *molle*, c'est le contraire.

19. La rotule a pour but d'éviter d'appliquer des torsions parasites à l'échantillon lors de l'essai.

20. Les extensomètres sont utilisés pour mesurer la déformation de l'échantillon.

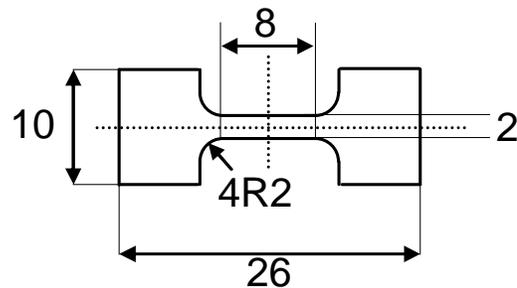


Figure 2.11– Schéma des éprouvettes utilisées pour les essais de traction. Les mesures sont en mm. Les éprouvettes ont été usinées et rectifiées à 1 mm d'épaisseur. Celles-ci ont été serrées par la tête sur des mors plats.

- R_e , la limite d'élasticité ($R_e = F/S_0$)
- $R_{p\ 0,2}$, la limite d'élasticité conventionnelle repérée à 0,2% d'allongement
- R_m , la résistance à la traction, *tensile strength* en anglais ($R_m = F_{\max}/S_0$)
- A_r l'allongement réparti
- A_t l'allongement total

2.4.2 Mesures de pouvoir thermo-électrique (PTE)

Le principe de cette technique s'appuie sur l'effet Seebeck. Le but est de mesurer la différence de potentiel aux bornes d'un échantillon auquel on applique un gradient de température. La figure 2.12 schématise ce principe. Les deux blocs métalliques de référence en cuivre imposent la différence de température ΔT et permettent la mesure de tension ΔV .

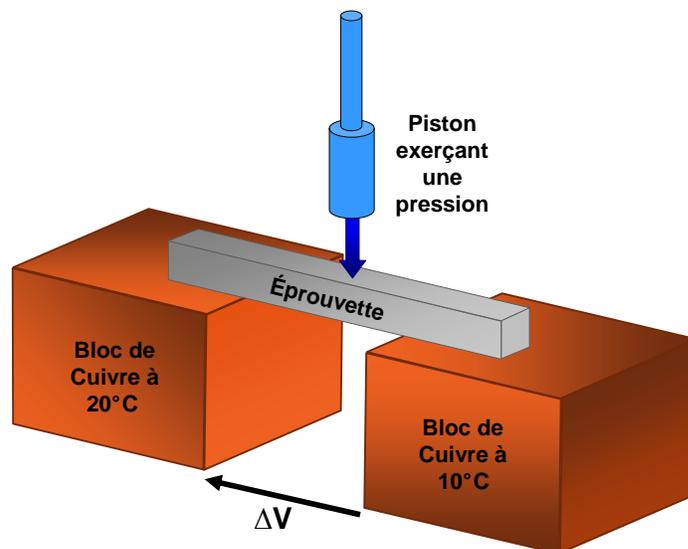


Figure 2.12– Schéma de principe de mesure de pouvoir thermo-électrique : La différence de température imposée entre les blocs de cuivre induit une différence de potentiel aux bornes de l'éprouvette. La valeur du potentiel dépend de la nature et de l'état métallurgique.

Le pouvoir thermoélectrique relatif ΔS de l'échantillon contre le métal des blocs de référence est donné par $\Delta S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$. Celui-ci est dépendant de nombreux paramètres issus des défauts du réseau cristallin (dislocations, précipités, atomes de solutés) mais aussi de la texture et de la forme de l'éprouvette analysée.

La sensibilité de la mesure permet de suivre la formation de précipités et/ou d'enrichissement (ou appauvrissement) en soluté de solutions solides. Le PTE est donc un outil utile pour appréhender l'évolution microstructurale d'échantillons au cours de traitements thermiques par exemple. Cette méthode est toutefois globale (mesure de plusieurs phénomènes en même temps) et il est important d'évaluer l'influence de l'évolution de la texture, par exemple, sur l'évolution du PTE.

Nous avons effectué ces mesures sur un appareil commercial de marque Erim, étalonné avant chaque série de mesure. La différence de température entre les blocs de cuivre était de $10,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, sachant que la température du bloc chaud était la température ambiante ($21,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$). Les éprouvettes de dimensions $12 \times 2 \times 2$ mm ont été polies avant toute mesure afin d'assurer un bon contact avec les blocs de cuivre (polis également).

Nous avons exploré la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium pour plusieurs températures et plusieurs temps de recuit. Puis, nous avons désigné, pour chaque couple temps/température, un couple d'éprouvette afin de moyenniser le résultat. Ce couple a été choisi en fonction des valeurs de PTE des éprouvettes à l'état brut de fusion. L'évolution du PTE après recuit est donc mesurée par la différence de PTE entre chaque bloc de mesure entre l'état recuit et l'état brut de fusion. On parle alors de $\Delta(\Delta\text{PTE})$.

2.5 Conclusions du chapitre

Nous voyons ainsi que nous avons à notre disposition toutes les méthodes nécessaires pour répondre aux objectifs fixés dans le chapitre 1, à savoir différentes méthodes de synthèse et de caractérisation. Certaines de ces techniques de caractérisation permettent de déterminer la nature des phases en équilibre ainsi que leur composition ; d'autres permettent d'identifier les températures de transformation. Nous pouvons également étudier le comportement mécanique d'échantillons à caractère industriel en suivant leurs propriétés mécaniques en traction et la cinétique de précipitation des oxydes au cours des traitements thermiques qu'ils subissent.

La confrontation des différentes techniques expérimentales nous permettra de valider nos conclusions pour les systèmes étudiés (chapitres 4 et 5). Afin de comprendre la méthode utilisée pour modéliser ces systèmes, intéressons-nous désormais au principe de la modélisation thermodynamique de type Calphad.

Chapitre 3

Description de la méthode CALPHAD

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principes de la modélisation CALPHAD afin de comprendre, dans les chapitres suivants, les paramètres choisis pour modéliser nos systèmes. Pour cela, nous verrons en quoi consiste cette modélisation, puis nous présenterons les modèles disponibles pour décrire des phases de natures différentes. Enfin, nous expliciterons comment il est possible de calculer un diagramme de phases à partir de la description de l'enthalpie libre des phases du système.

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CAL-PHAD | 65 |
| 3.1.1 | Choix des données expérimentales | 65 |
| 3.1.2 | Choix des modèles thermodynamiques | 66 |
| 3.1.3 | Principe de l'optimisation | 66 |
| 3.2 | Modèles thermodynamiques disponibles | 67 |
| 3.2.1 | Modélisation de l'enthalpie libre | 67 |
| 3.2.2 | Description des éléments purs | 68 |
| 3.2.3 | Description des composés stœchiométriques | 68 |
| 3.2.4 | Description des solutions de substitution | 69 |
| 3.2.5 | Description du modèle en sous-réseaux | 72 |
| | Notations | 72 |
| | Calcul des enthalpies libres | 73 |
| 3.3 | Calcul d'un diagramme de phases | 74 |
| 3.4 | Conclusions du chapitre | 76 |

La méthode CALPHAD¹ repose sur la modélisation des propriétés thermodynamiques d'un système. En décrivant l'enthalpie libre de toutes les phases appartenant à un système (p. ex. corps purs, systèmes binaires ou ternaires), il est possible de calculer le diagramme de phases. Il est aussi possible de combiner les descriptions de systèmes simples pour prévoir les équilibres de phases de systèmes complexes².

L'énergie de Gibbs de chaque phase est décrite par un modèle mathématique. Les coefficients entrant dans ces expressions sont ajustés à partir de données expérimentale (et parfois de calculs *ab initio*) telles des températures de transformation, des limites de solubilité, des enthalpies de formation ou des capacités calorifiques. La méthode CALPHAD est par conséquent semi-empirique. Elle offre de nombreux avantages comme la rationalisation d'un plan d'expériences (limitation du nombre d'expériences et de leurs coûts), l'étude de systèmes multi-constitués par extrapolation des sous-systèmes simples, mais aussi la facilité de calcul de sections isothermes ou isoplèthes.

Il est possible de distinguer deux types d'utilisation de la méthode CALPHAD. La première consiste à créer des bases de données thermodynamiques à partir de données expérimentales. Cela s'appelle l'optimisation de diagrammes de phases. La deuxième utilisation se place du côté des personnes qui se servent les bases de données afin de calculer les équilibres qui prennent place au sein d'un système.

Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons le principe d'optimisation d'un système, puis nous verrons les modèles utiles pour la description des phases. Enfin, le principe de calcul d'un diagramme de phases sera explicité.

3.1 Optimisation d'un diagramme de phases selon la méthode CALPHAD

Pour optimiser un système, c'est-à-dire le modéliser, il est nécessaire d'utiliser des données expérimentales fiables et de modéliser chaque phase avec le modèle adéquat. Nous allons aborder les paramètres intervenants dans le choix des données expérimentales, et dans celui des modèles thermodynamiques. Cela permettra de comprendre en quoi consiste l'optimisation d'un système.

3.1.1 Choix des données expérimentales

La détermination expérimentale d'un système peut passer par de nombreuses caractérisations, dont la nature dépend principalement du système. Elles dépendent par exemple de l'état physique des éléments ou composés d'intérêt (solide, liquide, gaz) dans la plage de température ou de pression d'intérêt mais aussi du caractère réfractaire ou volatil des éléments, etc.

1. L'histoire de la méthode CALPHAD est publiée par P.J. Spencer dans un article récent [Spencer08].

2. Le livre de [Lukas07] s'intéresse à la méthode CALPHAD. On y trouve de nombreuses informations sur celle-ci, des bases de la thermodynamique à un exemple concret de modélisation.

Les données expérimentales utiles pour optimiser un système peuvent provenir de :

- la détermination de diagrammes de phases : mesures de températures d'invariants, de liquidus ou de solidus, de limites de solubilités
- mesures thermodynamiques : activité, potentiel chimique, enthalpie de formation, de transformation ou de mélange
- mesures physiques : chaleur spécifique, magnétisme
- données calculées : enthalpies de formation ou de mélange par l'approche de Miedema et/ou calculs *ab initio*

Ces données doivent être choisies, pour la modélisation, en fonction de leur crédibilité (type d'appareillage utilisé, conditions de mesures, écarts-types, pureté des éléments de départ, atteinte de l'équilibre thermodynamique...) et il est de mise de connaître les incertitudes de mesure. Si des données sont contradictoires, l'optimisation du système peut permettre de sélectionner un jeu de données plutôt qu'un autre.

Une fois le jeu de données expérimentales sélectionné, il convient de choisir les modèles thermodynamiques adaptés aux phases à modéliser.

3.1.2 Choix des modèles thermodynamiques

Une bonne optimisation d'un système est synonyme d'un choix de modèles cohérent avec la physique qui leur est associée. Pour cela, il est tout d'abord indispensable de connaître la nature de la phase à modéliser, c'est-à-dire ses données cristallographiques, le fait qu'elle soit stœchiométrique, ordonnée... Ensuite, il est essentiel de lui associer le bon modèle. Nous détaillerons, en section 3.2 de ce chapitre les différents modèles disponibles pour modéliser une phase en fonction de sa nature.

Il est également utile, lors de l'optimisation d'un système, de s'intéresser à la compatibilité de celle-ci avec d'autres optimisations mettant en jeu des éléments et des phases communs. Cela permet la mutualisation d'optimisations et par conséquent la construction de bases de données permettant d'extrapoler des équilibres dans des systèmes multi-constitués.

Les modèles choisis ont des paramètres ajustables, et le rôle de l'optimisation est de déterminer les valeurs de ces paramètres.

3.1.3 Principe de l'optimisation

L'optimisation consiste à ajuster les paramètres des modèles par une méthode de moindres carrés. Il s'agit de déterminer les valeurs des termes d'interactions (équation 3.2.9) et des enthalpies libres de formation des composés à partir des données expérimentales. Il est possible de donner un poids plus élevé à certaines de celles-ci jugées importantes.

L'optimisation d'un système (et l'exécution de calculs) s'opère par le biais de modules spécialisés de logiciels commerciaux tels Pandat [Chen02], Factsage [Bale02] ou MT-DATA [Davies02]. Au cours de ce travail, nous avons utilisé Thermocalc [Sundman85]

pour tous les calculs thermodynamiques (optimisation et calcul de diagrammes de phases).

Une bonne optimisation repose, d'une part, sur de nombreuses données expérimentales de bonne qualité, provenant de mesures thermodynamiques (calorimétrie), et de données diagrammatiques du système considéré ; et d'autre part sur le choix de modèles appropriés. Il existe une infinité d'optimisations d'un système, celles-ci étant dépendantes, entre autres, du jeu de données expérimentales choisi et du poids accordé aux différentes mesures, mais aussi des modèles choisis et de leur nombre de paramètres. On s'accorde à dire qu'une optimisation correcte met en jeu le minimum de paramètres.

On considère que l'optimisation est terminée lorsqu'on a réussi à décrire toutes les données expérimentales sélectionnées de manière satisfaisante, avec le minimum de paramètres.

3.2 Modèles thermodynamiques disponibles

Cette partie a pour but de décrire le formalisme mathématique utilisé pour la description des phases. Nous verrons tout d'abord comment modéliser l'enthalpie libre puis nous aborderons la description des éléments purs, puis celle des composés stœchiométriques ainsi que les solutions de substitution pour enfin détailler le modèle en sous-réseaux.

3.2.1 Modélisation de l'enthalpie libre

Dans un système, chaque phase est décrite par une fonction mathématique. En fonction des phases, il est possible d'utiliser différents modèles prenant en compte la dépendance en pression, en température et composition ou en fonction des propriétés magnétiques.

Pour les composés ferromagnétiques, la contribution magnétique G_{mag} est calculée à partir de la fraction de l'enthalpie magnétique totale provenant de l'ordre à courte distance des spins des atomes [Hillert78]. La valeur est fonction de la structure cristallographique de la phase considérée.

$$G_{mag}^{\varphi} = RT \ln(\beta_0 + 1)g(\tau) \quad (3.2.1)$$

Dans cette expression, β_0 est le moment magnétique moyen par atome exprimé en magnéton de Bohr (μ_B) et $g(\tau)$ est calculé à partir de la fraction de l'enthalpie magnétique totale. La température magnétique critique τ ($=T/T_C$) est la température de Curie T_C pour les matériaux ferromagnétiques et la température de Néel T_N pour les matériaux antiferromagnétiques.

La dépendance en pression des phases condensées, dans des conditions normales (pression atmosphérique), est en général ignorée.

Par la suite, nous allons aborder comment modéliser la dépendance en température et en composition de différentes phases (élément purs, composés stœchiométriques, solutions de substitution) et détailler le modèle en sous-réseaux, couramment utilisé.

3.2.2 Description des éléments purs

La description des éléments purs dans leur structure stable [Dinsdale91] est définie par le SGTE (*Scientific Group Thermodata Europe*). Dinsdale les a présentées sous la forme :

$${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298, 15 \text{ K}) = f(T) \quad (3.2.2)$$

${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T)$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément i dans la structure φ à la température T . ${}^{\circ}H_i^{SER}(298, 15 \text{ K})$ est l'enthalpie molaire de l'élément i dans son état SER (*Stable Element Reference*). L'état SER est l'état de référence à une température de 298,15 K, une pression de 10^5 Pa , dans la structure cristallographique stable de l'échantillon et, pour les matériaux ferromagnétiques, dans l'état paramagnétique. La dépendance en température est donnée par l'expression suivante :

$$G^{\varphi}(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_n d_n T^n \quad (3.2.3)$$

n est un entier positif ou négatif, souvent égal à 2, 3, -1 et 7 ou -9.

Nous verrons par la suite qu'il est également nécessaire de décrire les éléments purs dans des structures communes où ils sont métastables.

3.2.3 Description des composés stœchiométriques

L'enthalpie libre des composés stœchiométriques est uniquement dépendante de la température. En prenant l'hypothèse de Kopp-Neumann, c'est-à-dire que la capacité calorifique³ d'un composé est la somme pondérée des capacités calorifiques des éléments purs ($C_{p_{comp}} = \sum_i a_i C_{p_i}$), l'enthalpie libre molaire (par mole d'atome) d'un composé

${}^{\circ}G_{comp}(T)$ est définie de la manière suivante :

$${}^{\circ}G_{comp}(T) - {}^{\circ}H_{comp}^{SER}(298, 15 \text{ K}) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{SER}(T) \quad (3.2.4)$$

$$\text{avec } {}^{\circ}H_{comp}^{SER}(298, 15 \text{ K}) = \sum_i a_i {}^{\circ}H_i^{SER}(298, 15 \text{ K})$$

a_i est la fraction molaire de l'élément i dans une mole de composé noté *comp* ;

${}^{\circ}H_i^{SER}(298, 15 \text{ K})$ est l'enthalpie d'un mélange mécanique des éléments purs dans leur état SER pour obtenir la composition du composé considéré à 298,15 K.

3. La capacité calorifique C_p d'un élément i est reliée à son enthalpie libre par l'équation suivante : $\frac{\partial^2 [{}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}]}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T^2}$

Dans cette description, $a + bT$ est l'enthalpie libre de formation du composé *comp* formé à partir des éléments purs dans leur état SER. L'enthalpie et l'entropie de formation du composé sont respectivement a et b .

3.2.4 Description des solutions de substitution

Pour décrire une solution de substitution, il est utile d'exprimer l'enthalpie libre molaire en la somme de 3 termes (on néglige le magnétisme). Dans le cas d'un système binaire A–B, l'enthalpie libre molaire d'une solution solide φ , fonction de la fraction molaire x_i^φ de l'élément i , s'exprime ainsi :

$$G_m^\varphi = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad (3.2.5)$$

avec :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{i=A,B} x_i^\varphi {}^\circ G_i^\varphi \quad (3.2.6)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (3.2.7)$$

$${}^{ex}G^\varphi = x_A^\varphi x_B^\varphi L_{A,B}^\varphi \quad (3.2.8)$$

${}^{ref}G^\varphi$, défini par l'équation 3.2.6, est l'enthalpie libre de référence. C'est la somme des enthalpies libres des éléments purs ${}^\circ G_i^\varphi$ (cf. chapitre 3.2.2) dans la structure de φ pondérée par les fractions molaires (cf. figure 3.1-a). On remarque ici qu'il est nécessaire de connaître les enthalpies libres des éléments purs dans un état qui n'est pas forcément celui d'équilibre (p. ex. G_A^φ si A ne cristallise pas dans la structure de φ). Pour un système ternaire, la somme est effectuée sur A, B et C.

${}^{id}G^\varphi$, défini par l'équation 3.2.7, est l'enthalpie libre liée à l'entropie configurationnelle d'un mélange aléatoire des éléments A et B appelé mélange idéal (cf. figure 3.1-b). Pour un système ternaire, la somme est effectuée sur A, B et C.

${}^{ex}G^\varphi$, défini par l'équation 3.2.8, est l'enthalpie libre d'excès de la solution. Le terme $L_{A,B}^\varphi$ représente le terme d'interaction entre les atomes de A et de B. Il est relié aux énergies de liaisons A–A, A–B et B–B. Le terme d'interaction est souvent modélisé par un polynôme de Redlich-Kister sous la forme :

$$L_{A,B}^\varphi = \sum_{\nu} {}^\nu L_{A,B}^\varphi (x_A^\varphi - x_B^\varphi)^\nu \quad (3.2.9)$$

Pour un terme d'interaction nul, le modèle est équivalent avec un modèle idéal. Lorsque $L_{A,B}^\varphi$ ne varie pas avec la composition (c'est-à-dire ${}^\nu L = 0$, pour $\nu \neq 0$), il est d'usage de parler de solution régulière. Si ${}^\nu L = 0$ ($\nu \neq 0, 1$), on parle de solution sous-régulière, etc.

Au cours de ce travail, ${}^\nu L_{A,B}^\varphi$ a été modélisé sous la forme ${}^\nu a + {}^\nu bT$.

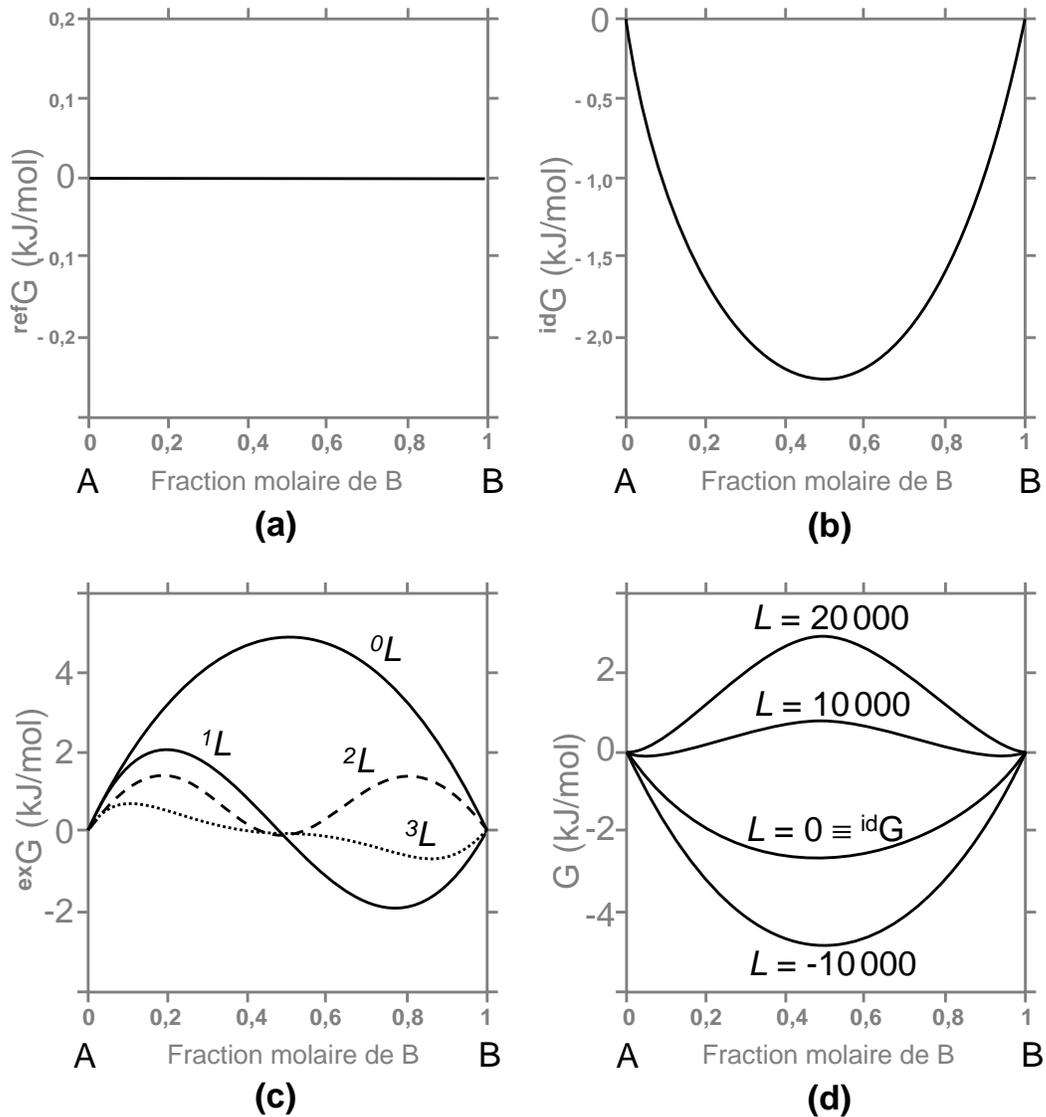


Figure 3.1– Graphiques représentant, pour un système A–B, l'énergie de référence (a), l'énergie de Gibbs idéale (b). Le graphique (c) trace l'énergie d'excès générée par les paramètres 0L à 3L alors que (d) présente l'influence de la valeur d'un paramètre d'excès régulier sur la courbe d'énergie de G totale. A et B ont le même état SER

Le graphique 3.1(a) est le tracé de l'énergie de référence. Nous avons défini l'enthalpie libre des composés A et B comme étant égale à zéro par mesure de simplicité.

La figure 3.2 illustre l'exemple où l'élément B cristalliserait dans un autre état que celui de A à l'état SER (p. ex. CC). Dans ce cas, l'énergie libre de B sous forme CFC est plus élevée et la différence entre cette énergie et celle dans l'état SER est appelée **énergie de stabilité de réseau** (on parle de *lattice stability* en anglais).

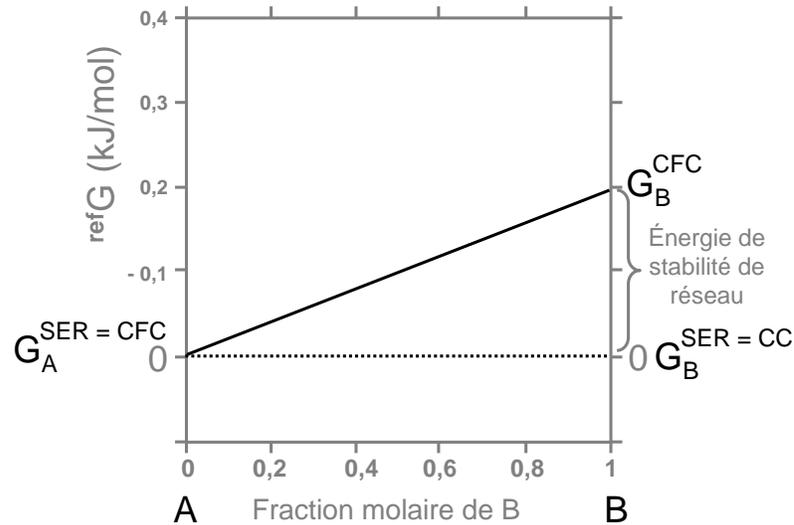


Figure 3.2– Graphique représentant l'enthalpie de référence de la phase CFC dans un système A–B dans le cas où les deux éléments ont des états SER différents. Ce diagramme introduit la notion d'énergie de stabilité de réseau (*lattice stability*).

La figure 3.1-c représente différentes courbes d'énergie d'excès, fonctions de l'ordre des termes d'interactions. On constate alors qu'en sommant ces différentes contributions, il est possible d'obtenir des formes d'enthalpie libre très diverses. La modélisation de systèmes thermodynamiques passe par l'optimisation des coefficients du polynôme de Redlich-Kister, c'est-à-dire des termes d'interactions. La valeur absolue de ceux-ci, ainsi que leur signe, influe sur l'énergie d'excès (cf. figure 3.1-d). La valeur de L modélise la façon dont les atomes interagissent à courte distance au sein de la microstructure (cf. figure 3.3).

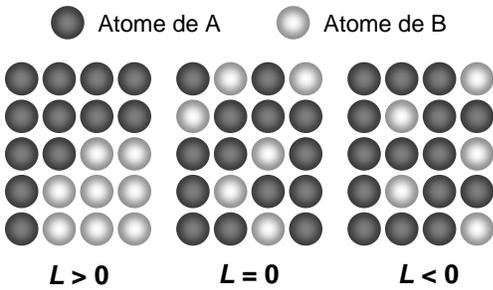


Figure 3.3– Schéma de la répartition des atomes sur un réseau cristallin dont le terme d'interaction est différent. Ces schémas traduisent une tendance de répartition à courte distance.

Un terme d'interaction positif traduit la répulsion des atomes de natures différentes, et par conséquent la tendance à regrouper les atomes de même nature. Cela peut se traduire, pour certains systèmes et dans un certain intervalle de température, par la présence d'une lacune de miscibilité. Un terme d'interaction nul reflète un placement des atomes aléatoire (aucune interaction entre atomes) alors qu'un terme négatif va traduire une tendance attractive entre atomes de natures différentes à interagir. Dans ce dernier cas, les deux types d'atomes auront chacun tendance à s'entourer de l'autre.

Dans les systèmes métalliques, le liquide peut être décrit avec le modèle de solution de substitution. Dans le cas de liquides présentant une tendance à la mise en ordre à courte distance autour de compositions précises, on applique généralement le modèle du liquide associé; sauf si cet ordre est dû à un transfert de charge électronique. Dans ce cas, on préfère le modèle quasi-chimique. Ces modèles ne nous seront pas utiles par la suite; nous n'en détaillerons donc pas le formalisme mathématique.

Le modèle que nous venons de décrire est adapté à la description de solutions solides de substitution désordonnées⁴. Nous allons voir comment modéliser les solutions ordonnées.

3.2.5 Description du modèle en sous-réseaux

Un composé est dit ordonné si il présente plusieurs sites dont les taux d'occupations sont différents. Dans ce cas, on généralise le modèle des solutions de substitution à chacun des sites de la structure présentant un mélange d'atomes. Ce modèle est appelé modèle en sous-réseaux, et a été généralisé par Sundman et Ågren [Sundman81]. Il offre de nombreux paramètres et est très usité dans la communauté CALPHAD.

Ce modèle offre, entre autres, la possibilité de modéliser des solutions solides d'insertion, la non-stœchiométrie⁵ des composés intermétalliques et les transitions ordre / désordre.

Notations

Chaque sous-réseau est symbolisé dans une paire de parenthèses. Elles contiennent, pour chaque sous-réseau, les éléments présents sur le site cristallographique associé au

4. Une solution solide de substitution est désordonnée lorsque les sites de la structure ont les mêmes taux d'occupations.

5. Pour un composé, la non-stœchiométrie se traduit par l'existence d'un domaine d'homogénéité.

sous-réseau. Les sous-réseaux peuvent être pondérés en fonction de la multiplicité des sites cristallographiques qu'ils représentent. Dans l'exemple suivant : $(A,B)_m(C,D)_n$, le premier sous-réseau contient deux éléments A et B, pondéré par m , alors que le deuxième sous-réseau contient les espèces C et D, pondérées par n . Ces deux coefficients m et n sont les multiplicités de chaque sous-réseau.

Dans certains cas, pour distinguer des éléments présents sur des sous-réseaux différents, ceux-ci sont séparés par « : ». Par exemple, $G_{A:C}$ est l'enthalpie libre du composé AC, modélisé par deux sous-réseaux contenant chacun, respectivement, un atome de A et un atome de C.

Si une seule espèce (atome, ion, lacune) est présente dans chaque sous-réseau, le modèle est alors équivalent à celui du composé stœchiométrique. Si on choisit un seul sous-réseau (contenant au moins deux éléments), le modèle est alors identique à celui des solutions de substitution décrit plus haut.

Calcul des enthalpies libres

L'enthalpie libre est définie comme à l'équation 3.2.5, c'est-à-dire comme la somme d'une enthalpie de référence, d'une enthalpie configurationnelle et d'une enthalpie d'excès. Les équations suivantes en détaillent le calcul.

$${}^{ref}G^\varphi = y'_A y''_C \circ G_{A:C} + y'_A y''_D \circ G_{A:D} + y'_B y''_C \circ G_{B:C} + y'_B y''_D \circ G_{B:D} \quad (3.2.10)$$

$${}^{id}G^\varphi = RT [m[y'_A \ln(y'_A) + y'_B \ln(y'_B)] + n[y''_C \ln(y''_C) + y''_D \ln(y''_D)]] \quad (3.2.11)$$

$${}^{ex}G^\varphi = y'_A y'_B y''_C L_{A,B:C} + y'_A y'_B y''_D L_{A,B:D} + y'_A y''_C y''_D L_{A:C,D} + y'_B y''_C y''_D L_{B:C,D} + y'_A y'_B y''_C y''_D L_{A,B:C,D} \quad (3.2.12)$$

Dans ces expressions, y_i^s est la fraction du sous-réseau s occupée par l'espèce i ⁶. C'est le rapport entre le nombre de site du sous-réseau s occupé par des atomes de i et le nombre de site total du sous-réseau.

Les enthalpies libres $\circ G_{A:C}$, $\circ G_{B:D}$, $\circ G_{A:D}$ et $\circ G_{B:C}$ sont les énergies des quatre composés formés en associant les quatre éléments des deux sous-réseaux. Ces composés sont appelés *end-members*⁷.

L'utilisation du modèle en sous-réseaux, lors de l'optimisation d'un système, implique la détermination des enthalpies libres des *end-members* à partir des données expérimentales (ou *ab initio*) ainsi que la détermination des termes d'excès sur chaque sous-réseau.

Voyons maintenant comment, à partir de la description de l'enthalpie libre, il est possible de calculer un diagramme de phases.

6. Dans notre cas, y'_A représente la fraction de A sur le premier sous-réseau (noté par un « ' »).

7. Le terme anglais est utilisé, en l'absence d'un équivalent français adéquat.

3.3 Calcul d'un diagramme de phases

Le calcul de l'équilibre dans un système multi-constitué consiste en la minimisation de l'énergie du système. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte toutes les phases du système et d'en minimiser la somme :

$$\sum_{i=1}^{n_p} n_i G_i^\varphi \quad (3.3.1)$$

n_p représente le nombre total de phases du système ; n_i est le nombre de moles de la phase φ dont l'enthalpie libre est G_i^φ .

La plupart des logiciels commerciaux sont dotés d'interfaces graphiques conviviales pour permettre aux utilisateurs d'effectuer ce calcul pour des systèmes multi-constitués.

La notion de force motrice (*driving force*) est importante pour la comprendre la relation entre la stabilité d'une phase et son enthalpie libre. La force motrice est l'affinité qu'a une espèce chimique de réagir face à un processus interne. D'après la deuxième loi de la thermodynamique, ce processus interne tend à s'approcher de l'équilibre. Pour une phase, la force motrice est la distance la plus courte entre la surface de l'énergie de la phase et le plan qui joint les potentiels chimiques des composants du système à l'état d'équilibre. Ce plan est appelé plan des tangentes communes car c'est le plan tangent aux surfaces des énergies de Gibbs des phases stables. La force motrice d'une phase stable est nulle. Pour une phase instable, celle-ci est d'autant plus négative que la phase est instable.

Ce concept est illustré sur la figure 3.4, pour laquelle on considère un système binaire A–B incluant un lacune de miscibilité⁸.

Le logiciel Thermocalc calcule l'équilibre d'un système par une procédure de minimisation d'énergie (depuis la version R). Cette technique est plus efficace que la méthode précédente d'approche de constante d'équilibre puisqu'elle assure une meilleure cohérence mathématique et thermodynamique du système. À partir de ce calcul, le logiciel est capable de tracer le diagramme de phases, mais aussi des isoplèthes ou des fonctions thermodynamiques du système (C_p , H , S ...) en fonction de bon nombre de variables.

Les calculs thermodynamiques permettent de prédire les équilibres stables dans un système, mais également des équilibres métastables. Cela offre l'avantage d'avoir une idée des phénomènes prenant place dans des domaines de température ou de composition difficilement explorables expérimentalement. Les calculs permettent aussi d'extrapoler des calculs d'équilibre pour des systèmes multi-constitués, par combinaison de descriptions de sous-systèmes.

8. Dans un système binaire (ou d'ordre supérieur), il est possible que deux phases de même structure, mais de compositions différentes soient en équilibre. Le domaine bi-phasé contenant ces phases est appelé « lacune de miscibilité ».

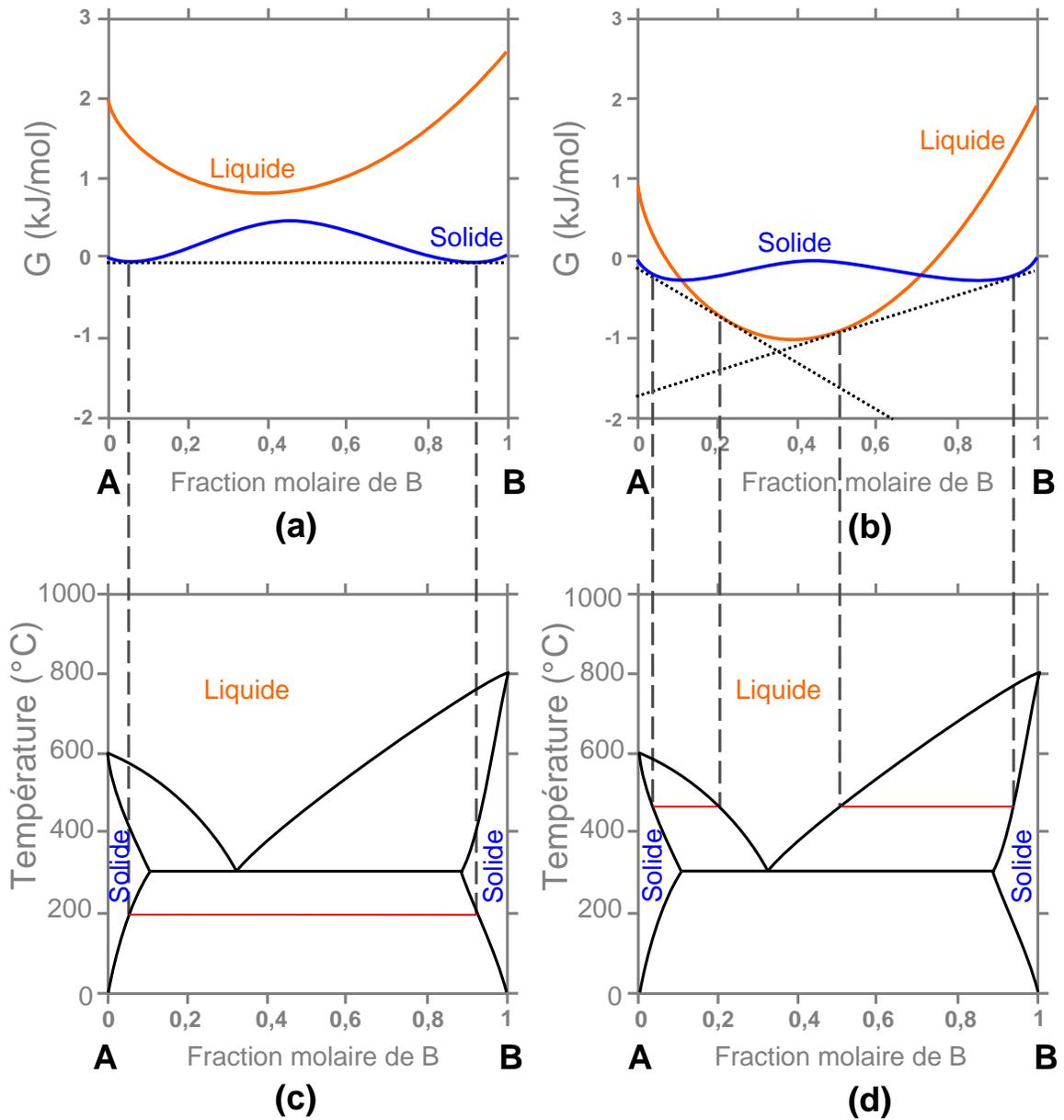


Figure 3.4– Diagrammes de phases d'un système A–B et courbes d'enthalpies libres correspondantes, à 200°C et 480°C . Les Schémas (a) et (b) correspondent respectivement aux courbes de d'enthalpies libres (des phases liquide et solide) à 200°C et 480°C . Sur ces graphiques, les tangentes communes sont en pointillé noirs. En (c) et (d) est tracé le diagramme de phases du système A–B, avec une ligne rouge représentant la température de l'isotherme à 200°C et 480°C .

3.4 Conclusions du chapitre

La méthode CALPHAD est une méthode de calcul thermodynamique permettant de travailler sur des diagrammes de phases de systèmes multi-éléments. L'utilisation des modèles associés à cette méthode implique une connaissance des données cristallographiques et expérimentales de chaque phase prise en compte dans le calcul. Ce chapitre nous a permis d'introduire les différents modèles utiles à la description thermodynamique des systèmes étudiés au cours de la thèse et de comprendre la relation entre la stabilité thermodynamique d'une phase et son enthalpie libre. Nous verrons dans les chapitres IV et V comment nous avons appliqué la méthode CALPHAD pour modéliser le système Er-Zr et pour prédire les équilibres de phases dans le système Gd-O-Zr.

Chapitre 4

Étude des systèmes binaires erbium–zirconium et gadolinium–zirconium

Le concept d’empoisonnement homogène sur lequel nous travaillons met en jeu un alliage terre rare–zirconium. La connaissance des équilibres entre les phases de cet alliage est d’une grande importance puisque elle est le lien entre différentes propriétés (mécanique, physico-chimique). Pour cela, nous nous intéressons dans ce chapitre aux systèmes binaires métalliques erbium–zirconium et gadolinium–zirconium. Pour chacun de ces systèmes, nous séparerons l’approche expérimentale et l’approche thermodynamique (modélisation). Nous exposerons alors, dans un premier temps, les informations disponibles dans la littérature et dans un second temps, les résultats obtenus au cours de ce travail.

Sommaire

| | | |
|--------------|--|------------|
| 4.1 | Le système erbium–zirconium | 79 |
| 4.1.1 | Étude expérimentale | 79 |
| | Données bibliographiques | 79 |
| | Étude expérimentale conduite | 81 |
| | Échantillons élaborés | 81 |
| | Compositions choisies | 81 |
| | Températures de recuit choisies | 81 |
| | Temps de recuits choisies | 81 |
| | Analyse microstructurale / micrographie | 82 |
| | Microstructure des échantillons à l'équilibre thermodynamique | 82 |
| | Microstructure des échantillons bruts de fusion | 84 |
| | Analyse microstructurale / composition chimique des phases | 87 |
| | Utilisation d'erbium pollué au tantale | 87 |
| | Utilisation d'erbium pur | 88 |
| | Analyse microstructurale / Microscopie en transmission | 89 |
| | Températures de transformations de phases | 92 |
| | Analyse thermique différentielle / thermogravimétrie (ATD/TG) | 92 |
| | Calorimétrie Différentielle à Balayage | 93 |
| | Analyse Thermique Simple (ATS) | 96 |
| | Diffraction des rayons X | 100 |
| | Discussion des données expérimentales | 101 |
| 4.1.2 | Modélisation du système erbium–zirconium | 104 |
| | Modèle thermodynamique disponible | 104 |
| | Optimisation du système erbium–zirconium | 104 |
| | Choix des modèles | 104 |
| | Paramètres optimisés | 105 |
| | Accord modèle/expérience | 106 |
| | Utilisation du modèle | 107 |
| 4.1.3 | Conclusions sur le système erbium–zirconium | 109 |
| 4.2 | Le système gadolinium–zirconium | 109 |
| 4.2.1 | Étude expérimentale | 109 |
| | Données bibliographiques | 109 |
| | Étude expérimentale conduite | 110 |
| | Échantillons élaborés | 110 |
| | Analyse microstructurale / micrographie | 111 |
| | Analyse microstructurale / composition chimique des phases | 113 |
| | Analyse thermique différentielle | 113 |
| | Discussion | 115 |
| 4.2.2 | Modélisation du système gadolinium–zirconium | 116 |
| | Modèle thermodynamique disponible | 116 |
| | Comparaison données de la littérature - données expérimentales | 117 |
| | Optimisation du système gadolinium–zirconium | 118 |
| 4.2.3 | Conclusions sur le système gadolinium–zirconium | 118 |
| 4.3 | Conclusions | 119 |

4.1 Le système erbium–zirconium

4.1.1 Étude expérimentale

Données bibliographiques

Les premiers travaux sur le système erbium–zirconium ont été effectués par [Love60]. L'auteur propose des valeurs de solidus, liquidus, des mesures ATD et des limites de solubilité pour le côté riche en erbium (cf. figure 4.1). Ces mesures de solubilité, à 850°C, 1000°C et 1200°C semblent cohérentes, même si celles-ci mettent en évidence, pour la première fois, une solubilité de zirconium assez élevée dans une terre rare (cf. chapitre 1.3.2). Les limites de solubilité expérimentales ont été tirées de mesures des paramètres de maille par diffraction des rayons X. Cette technique n'offre cependant pas de mesure précise de celles-ci.

Les mesures de liquidus et solidus proposées, pour une composition étudiée, semblent proches.

Concernant les mesures ATD de [Love60], l'auteur semble mesurer plusieurs événements thermiques dans la solution solide terminale d'erbium. Il est difficile de leur attribuer une signification physique. D'autre part, on constate que pour les compositions riches en erbium (0 à 10 at%Zr), les valeurs de liquidus sont toutes à 1540°C. Même remarque pour les compositions à 40 et 65 at%Zr. La présence d'un liquidus (ou solidus) isotherme sur un domaine de composition est très surprenant.

Du côté riche en zirconium, [Love60] fait état d'une limite de solubilité mesurée par [Armantrout59] mais nous n'avons pas pu nous procurer cette référence.

[Kubaschewski VonGoldbeck76] a compilé les données issues des études de [Uy61, Love60, Copeland64] et a tracé le diagramme de phases présenté en figure 4.1.

[Uy61] s'est intéressé principalement au palier péritectoïde, du côté riche en zirconium. Cependant, ses données expérimentales n'ont pas été reportées sur le diagramme car les auteurs font état de domaines triphasés dans le système binaire. Ce problème est dû à une pureté insuffisante des éléments de départ conduisant à l'étude d'un système pseudo-binaire. Toutefois, [Kubaschewski VonGoldbeck76] s'est servie de leur étude pour fixer la température du palier autour de 925°C.

[Kubaschewski VonGoldbeck76] a choisi de placer, sur son diagramme de phases, le point eutectique à 1300°C et 35,4 at% de zirconium (23 pds%). Cette mesure a été proposée par [Copeland64]. Le palier eutectique, toujours sur le diagramme de [Kubaschewski VonGoldbeck76], se prolonge de 20 at%Zr (12 pds%) du côté de la solution solide terminale d'erbium (Er) et s'étend jusqu'à environ 55 at%Zr. Cependant, aucune valeur expérimentale n'est précisée pour justifier ces valeurs.

La plupart des articles publiés sur le système erbium–zirconium considère un erbium présentant une forme allotropique hexagonale compacte à basse température et une forme allotropique cubique centrée à haute température. Spedding *et al* ont montré que cette transformation provient d'erbium contenant des impuretés [Spedding73]. Aujourd'hui, on considère que l'erbium ne possède pas de formes allotropiques et que sa

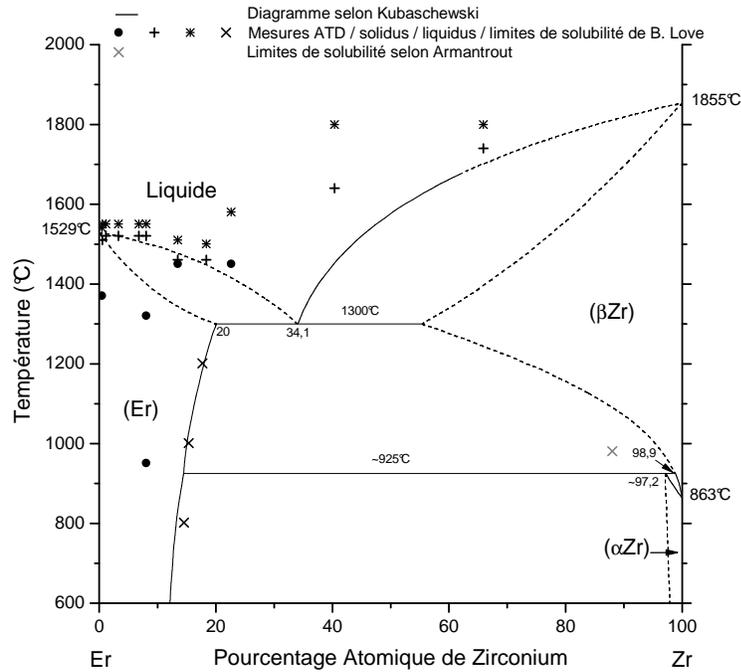


Figure 4.1– Diagramme binaire d'équilibre entre phases du système erbium–zirconium

seule forme stable est celle hexagonale compacte. Ces remarques conduisent par conséquent à penser que l'erbium ayant servi à la détermination du diagramme de phases du système erbium–zirconium n'a jamais été très pur, cela ayant des conséquences sur la détermination du diagramme.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données expérimentales de type thermodynamique (enthalpies, activité, etc).

Peu d'auteurs se sont intéressés à ce système, et les données disponibles datent des années 60. Ainsi, les métaux utilisés n'étaient pas très purs (surtout l'erbium) conduisant à des mesures de transformations allotropiques pour l'erbium ou à des zones triphasées dans le diagramme binaire. On trouve également quelques contradictions dans les données disponibles, comme la position du point eutectique. D'autre part, aucune mesure de limite de solubilité n'a pu être conduite à l'aide d'une microsonde électronique. De nombreuses zones du diagramme n'ont pas été étudiées, conduisant à un tracé du diagramme de phases avec de nombreuses incertitudes. Pour ces raisons, il est nécessaire de le redéterminer complètement.

Étude expérimentale conduite

Échantillons élaborés

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2.1.1, nous avons travaillé dans un premier temps avec un erbium dont la pureté indiquée par le fournisseur était de 99,9%. En caractérisant nos échantillons, nous nous sommes aperçus que l'erbium était pollué au tantale et en contenait environ 2%. Ainsi, la première série d'échantillons n'a pas permis d'étudier le système binaire erbium–zirconium mais le système pseudo-binaire Er–Zr(–Ta). Toutefois, les résultats acquis ont pu être mis à profit. En effet, les données obtenues sur ces échantillons ont conduit à une détermination approximative du diagramme de phases du système erbium–zirconium (en négligeant la contribution du tantale en solution solide)¹ et à mettre au point les durées de recuit nécessaires pour notre étude.

Compositions choisies

Cette détermination approximative a permis de réduire la quantité d'échantillons à synthétiser avec *l'erbium pur*. Nous avons redéterminé les limites de solubilités influencées par la présence de tantale. Nous avons donc choisi d'élaborer une composition riche en erbium ($\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$) et une riche en zirconium ($\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$) à partir *d'erbium pur*. Celles-ci ont été sélectionnées pour obtenir une microstructure biphasée solution solide d'erbium + solution solide de zirconium en proportions différentes. Cela permet d'obtenir la composition des phases en équilibre par des mesures à la microsonde électronique.

Températures de recuit choisies

Pour l'étude des phases à l'équilibre thermodynamique, nous avons recuit les échantillons à différentes températures. Nous avons choisi les températures 500°C, 850°C, 1000°C, 1100°C et 1200°C. Elles couvrent une gamme de température étendue : 1200°C est une température expérimentale élevée pour des fours à résistance électrique et des ampoules de silice. Comme nous le montrerons par la suite, 850°C est une température à laquelle l'équilibre peut être obtenu dans un temps raisonnable (6 semaines). Nous avons également réalisé un recuit à 500°C pour se rapprocher des conditions de service des gaines de combustible dans les REP ($\approx 350^\circ\text{C}$). Le fait de travailler à des températures plus basses nécessite un temps de recuit prohibitif.

Temps de recuits choisis

Chaque température nécessite un temps de recuit dépendant du système pour obtenir l'équilibre thermodynamique. Étant donné que les coefficients de diffusion de l'erbium dans le zirconium et du zirconium dans l'erbium sont inconnus, nous n'avons pas pu déterminer le temps de recuit minimal nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous avons par conséquent dû choisir les temps de recuits utiles à notre étude. Pour cela, nous avons appliqué deux durées de recuit (3 et 6 semaines) pour les basses températures

1. La présence de tantale n'a pas conduit à la formation de composés ternaires ; celui-ci s'est retrouvé en solution solide ou sous forme de précipités de tantale.

(850°C et 1000°C), pour lesquelles la diffusion est lente, afin de comparer les microstructures. Les figures 4.2, 4.3 et 4.4 illustrent l'évolution microstructurale d'un échantillon de composition $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ ² entre l'état brut de fusion et après des recuits de 3 et 6 semaines. L'état brut de fusion est représentatif d'une transformation de solidification : la microstructure est dendritique, et les dendrites sont riches en erbium. Une fois recuit, les grains se distinguent par la présence de nodules riches en zirconium le long des joints de grains. Par rapport au recuit de 3 semaines, le recuit de 6 semaines a permis une meilleure diffusion au sein des grains. En effet, la taille des nodules de zirconium intragranulaires est supérieure pour le recuit long (6 semaines) que pour le recuit court (3 semaines), caractérisant le fait que les échantillons étaient dans un état de coalescence au moment où nous avons stoppé le recuit. Le recuit le plus long est le plus favorable pour les mesures à la microsonde de Castaing puisqu'il conduit à une microstructure micronique caractérisable par cette technique. Nous avons par conséquent conclu qu'un recuit de 6 semaines était suffisant pour que les échantillons atteignent l'équilibre aux températures de 850°C et 1000°C.

Pour les températures de 1100°C et 1200°C, un recuit de 3 semaines s'est avéré largement suffisant comme en témoigne la figure 4.5 où la phase riche en erbium a atteint une taille de l'ordre de 10 μm . Cette taille est bien supérieure à celle observée dans la microstructure brute de fusion, ce qui indique que la diffusion a eu le temps de s'effectuer sur de grandes distances.

La température de service des gaines combustibles est de 325°C. Cette température est importante dans le cadre de notre étude et il est nécessaire de connaître les limites de solubilité des phases à basse température. Cependant, observer les microstructures d'équilibre à 325°C nécessite des temps de recuits beaucoup trop longs et il est expérimentalement impossible d'atteindre l'équilibre à cette température. Nous avons choisi de nous en approcher en recuisant des échantillons à 500°C pendant six mois (4400 heures). Les compositions sélectionnées pour subir ce recuit ont été $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ et $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$.

Analyse microstructurale / micrographie

Microstructure des échantillons à l'équilibre thermodynamique

La figure 4.5 présente la microstructure de l'échantillon $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$ recuit à 1200°C. Celle-ci est biphasée et la phase majoritaire est riche en zirconium pour des nodules riches en erbium. Ces nodules sont alignés ; cette orientation des cristaux provient du gradient thermique présent lors de la solidification. La phase foncée est tachetée de fines lamelles claires. Cela est représentatif de la transformation martensitique $\beta_{\text{Zr}} \rightarrow \alpha_{\text{Zr}}$. Cette microstructure en « panier tressé » est appelée structure de Widmanstätten. On retrouve celle-ci pour les échantillons recuits dans le domaine d'existence β_{Zr} puis trempés.

La figure 4.6 est une micrographie MEB de l'échantillon $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ recuit à 850°C. On y observe également le caractère biphasé : la phase majoritaire est la solution solide

2. Les temps de recuit ont été déterminés avec les échantillons de la première vague de synthèse, contenant des impuretés de tantale.

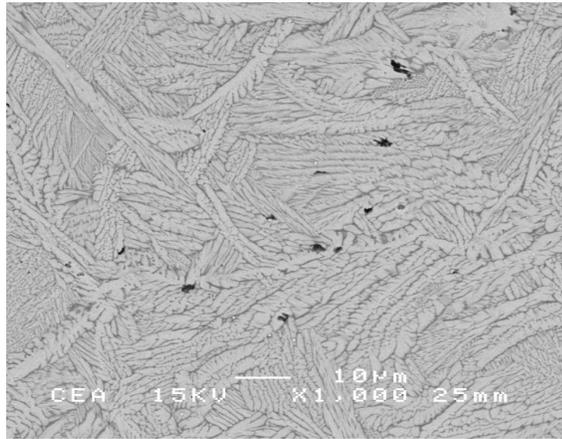


Figure 4.2– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ brut de fusion. On observe une microstructure dendritique dont les dendrites sont riches en erbium.

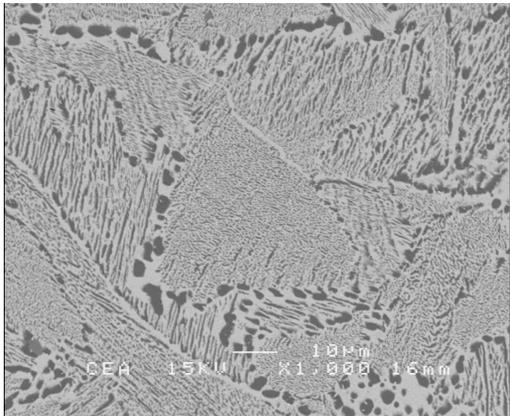


Figure 4.3– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ recuit 3 semaines à 850°C . On observe une microstructure biphasée. Au niveau intra-granulaire, la taille des nodules est inférieure à celle des nodules présents dans les joints de grains.

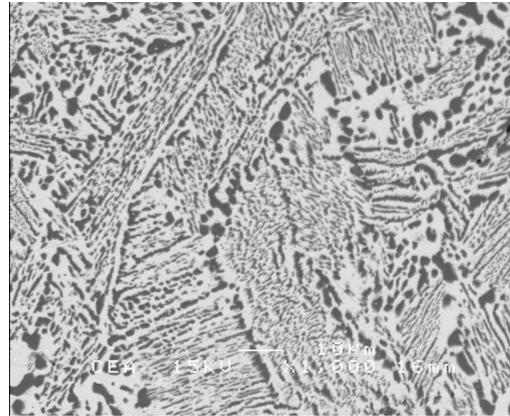


Figure 4.4– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ recuit 6 semaines à 850°C . La microstructure est similaire à celle de la figure 4.3. La taille des nodules intra-granulaires est cependant bien supérieure.

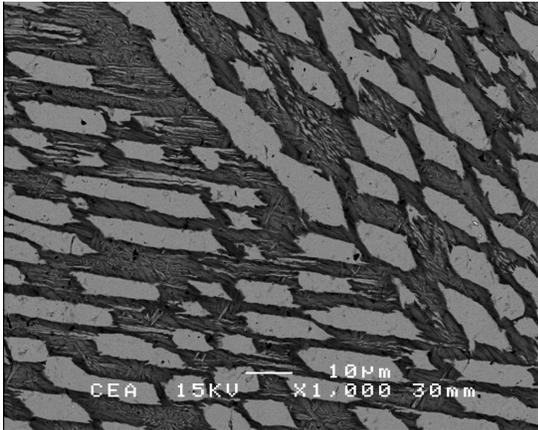


Figure 4.5– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $Er_{42}Zr_{58}$ après traitement thermique à $1200^{\circ}C$ pendant 3 semaines

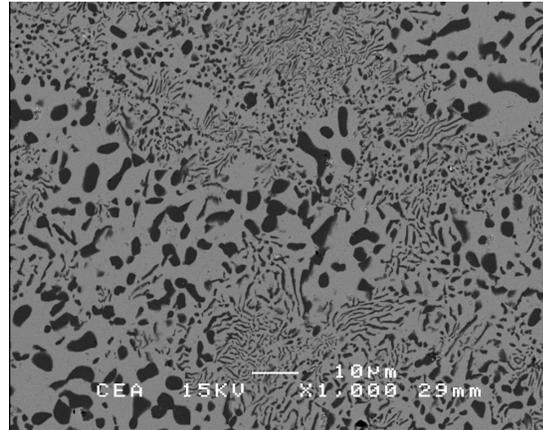


Figure 4.6– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $Er_{66}Zr_{34}$ après traitement thermique à $850^{\circ}C$ pendant 3 semaines

terminale d'erbium en équilibre thermodynamique avec la phase foncée, solution solide terminale de zirconium α .

Les nodules de la figure 4.5 sont de taille supérieure à ceux présentés en figure 4.6 car ils ont bénéficié d'une diffusion rapide (recuit haute température).

Microstructure des échantillons bruts de fusion / détermination du domaine d'existence en composition du palier eutectique

Pour déterminer la position du palier eutectique, nous avons observé la microstructure brute de fusion d'alliages synthétisés à l'arc. Nous avons élaboré des échantillons de composition $Er_{70}Zr_{30}$ à $Er_{30}Zr_{70}$, par pas de 5 at% en zirconium. Les figures 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 et 4.11 de la page 85 présentent, respectivement, les microstructures des échantillons de composition $Er_{60}Zr_{40}$, $Er_{55}Zr_{45}$, $Er_{50}Zr_{50}$, $Er_{45}Zr_{55}$ et $Er_{40}Zr_{60}$. Les photos ont été prises par microscopie optique, à faible grandissement, et au centre du bouton.

Pour toutes les compositions, on observe une microstructure de solidification dirigée, de part le gradient thermique imposé par le refroidissement dans le four à arc. En effet, les grains sont allongés dans le sens vertical (de bas en haut).

On observe cependant des formes de cristaux différents en fonction de la composition nominale des échantillons : La composition pauvre en zirconium ($Er_{60}Zr_{40}$) et celle riche en zirconium ($Er_{40}Zr_{60}$) présentent des grains relativement gros (200 à 400 μm). Pour les compositions intermédiaires ($Er_{55}Zr_{45}$, $Er_{50}Zr_{50}$ et $Er_{45}Zr_{55}$), les cristaux sont beaucoup plus fins et plus allongés, surtout pour $Er_{55}Zr_{45}$ et $Er_{50}Zr_{50}$. Des micrographies de ces échantillons à plus fort grandissement sont proposées en figure 4.12, 4.13 et 4.14. On

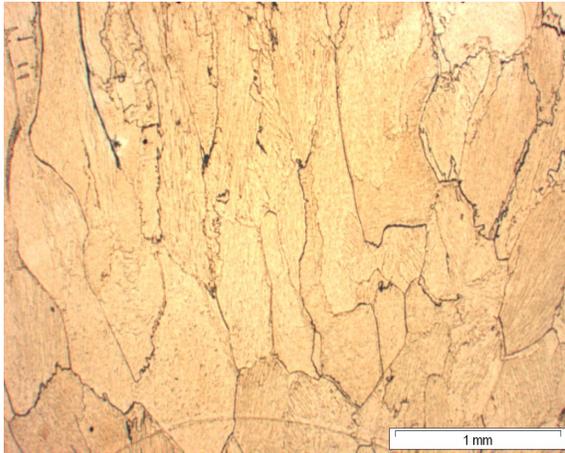


Figure 4.7– Micrographie optique de l'échantillon $\text{Er}_{60}\text{Zr}_{40}$ brut de fusion

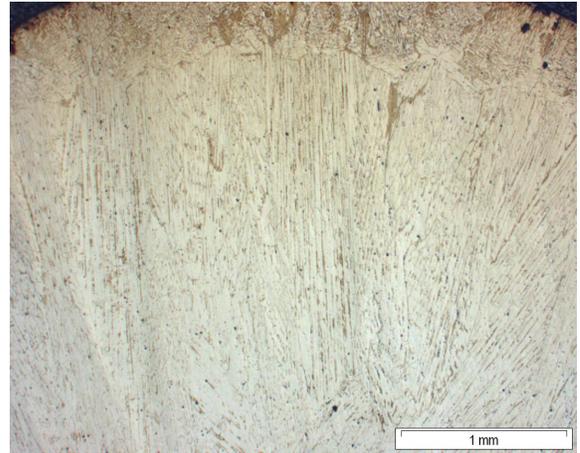


Figure 4.8– Micrographie optique de l'échantillon $\text{Er}_{55}\text{Zr}_{45}$ brut de fusion

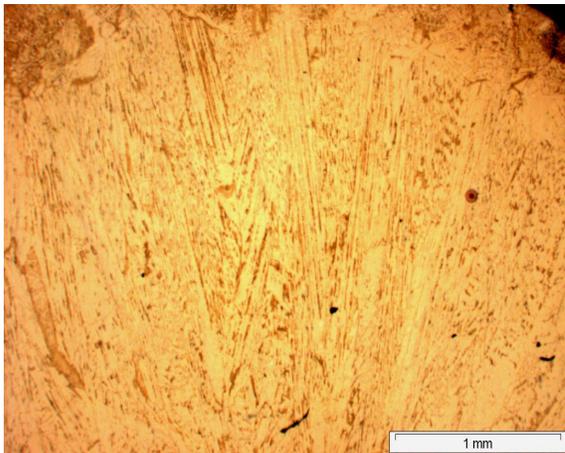


Figure 4.9– Micrographie optique de l'échantillon $\text{Er}_{50}\text{Zr}_{50}$ brut de fusion

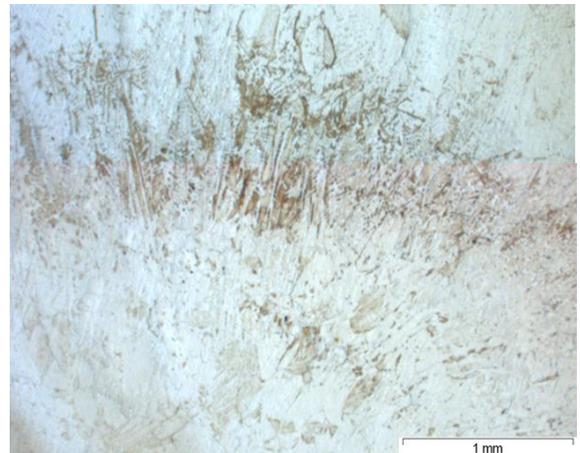


Figure 4.10– Micrographies optiques de l'échantillon $\text{Er}_{45}\text{Zr}_{55}$ brut de fusion



Figure 4.11– Micrographie optique de l'échantillon $\text{Er}_{40}\text{Zr}_{60}$ brut de fusion

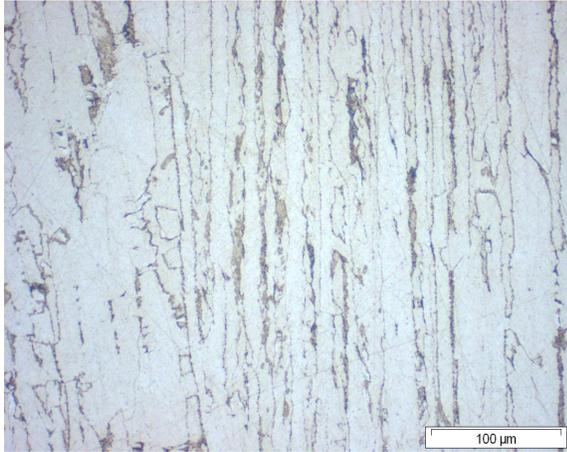


Figure 4.12– Micrographie optique de l'échantillon $Er_{55}Zr_{45}$ brut de fusion

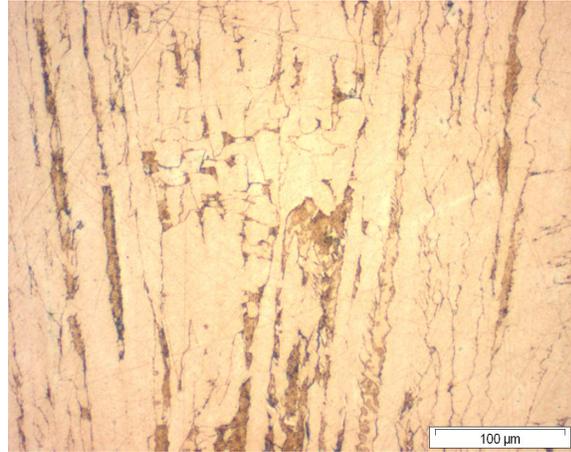


Figure 4.13– Micrographie optique de l'échantillon $Er_{50}Zr_{50}$ brut de fusion

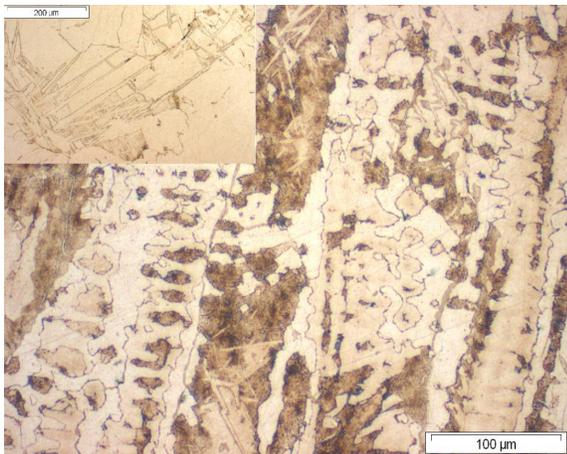


Figure 4.14– Micrographies optiques de l'échantillon $Er_{45}Zr_{55}$ brut de fusion



Figure 4.15– Micrographie optique de l'échantillon $Er_{40}Zr_{60}$ brut de fusion

y distingue pour les compositions à 45 et 50% de zirconium, des lamelles parallèles de largeur similaire ($\approx 10\mu\text{m}$), caractéristique d'une microstructure eutectique.

L'échantillon de composition $\text{Er}_{45}\text{Zr}_{55}$ présente une microstructure intermédiaire entre celle de $\text{Er}_{50}\text{Zr}_{50}$ et $\text{Er}_{40}\text{Zr}_{60}$. On y trouve en effet une microstructure allongée, mais aussi des cristaux (cf encadré de la figure 4.14) avec une microstructure de type Widmanstätten sur toute la surface de l'échantillon.

L'échantillon de composition $\text{Er}_{40}\text{Zr}_{60}$, photographié à un grossissement élevé (figure 4.15) présente très clairement une microstructure représentative d'une transformation martensitique de type Widmanstätten.

Les échantillons de composition plus riche en zirconium ($\geq 60 \text{ at}\%$) ont des grains présentant une microstructure de type Widmanstätten. Ces grains sont de taille homogène (les micrographies n'ont pas été incluses dans ce document).

Les échantillons présentant une microstructure de type Widmanstätten indiquent qu'ils comportaient, au refroidissement, des cristaux primaires riches en zirconium. Ceux-ci ont alors subi une transformation martensitique lors de la trempe.

De ces observations, nous pouvons conclure à la présence d'un eutectique dans le diagramme de phases autour des compositions 45–50% de zirconium. L'eutectique n'est en revanche plus visible dans les échantillons $\text{Er}_{60}\text{Zr}_{40}$ et $\text{Er}_{40}\text{Zr}_{60}$ qui montrent une microstructure primaire monophasée (Er et β_{Zr} respectivement). L'étendue du palier eutectique est donc limitée en composition.

Analyse microstructurale / composition chimique des phases

Chaque échantillon recuit a subi deux analyses :

- Une analyse globale (faisceau défocalisé) sur une grande surface de l'échantillon afin de vérifier la composition exacte de l'alliage. Cette mesure permet de s'affranchir des variations éventuelles de composition lors de la synthèse et du recuit.
- Des analyses ponctuelles pour connaître la composition de chacune des phases présentes.

Utilisation d'erbium pollué au tantale

Les résultats obtenus à la microsonde Castaing sur les échantillons synthétisés avec de l'erbium pollué sont présentés dans les tableaux A.1 et A.2 en annexe A. Les échantillons analysés sont, pour la plupart, au minimum biphasés. Les phases majoritaires sont les solutions solides terminales de zirconium et d'erbium. D'autres phases, en quantités minoritaires sont observées, comme de l'oxyde d'erbium (apparaissant sous forme de taches claires en imagerie rétro-diffusée). On trouve d'autres nodules blancs indiquant la présence d'une phase riche en tantale.

Les données diagrammatiques collectées sur le système pseudo-binaire Er-Zr(-Ta) ont permis d'esquisser les limites de solubilités des solutions solides terminales pour ce

système. La quantité de tantale restant minimale, nous avons supposé que ces données étaient proches de celles du système Er–Zr. Les mesures de solubilité des phases (Er)³ et (Zr) du système pseudo-binaire sont représentées sur la figure A.1 (en annexe A), et comparées au diagramme de phases du système erbium–zirconium de la littérature. Il apparaît que la présence de tantale influe sur les mesures de solubilité. Cela est notamment visible pour les mesures de composition de la phase (Er) à 850°C, lesquelles sont dépendantes de la composition nominale de l'échantillon, c'est-à-dire de la teneur en tantale.

Afin de proposer un diagramme de phases pour le système erbium–zirconium, nous avons conduit de nouvelles synthèses avec de l'*erbium pur*.

Utilisation d'erbium pur

Les limites de solubilité mesurées sur les échantillons de compositions (Er₄₂Zr₅₈ et Er₆₆Zr₃₄) sont reportées dans le tableau 4.1. À chaque température explorée, les mesures de limite de solubilité de chacune des deux phases (Er) et (Zr) observées dans les deux échantillons élaborés sont très proches. Cela indique que les valeurs mesurées sont à l'équilibre thermodynamique.

| Composition nominale | Recuit | | Composition nominale | microsonde | | |
|-----------------------------------|------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------|
| | Température (°C) | - temps de recuit (nb. sem.) | | Phase (bouclage) | Composition hors-ligne at% | |
| | | | | Er | Zr | |
| Er ₃₀ Zr ₇₀ | 1050-3 | | Er ₃₃ Zr ₆₇ | (Zr) (Er) | 16,8 75,6 | 83,2 24,4 |
| | 850-6 | | Er _{34,9} Zr _{65,1} | (Zr) (101%) (Er) (100%) | 14,9 88,7 | 85,1 11,3 |
| Er ₄₂ Zr ₅₈ | 1000-3 | | Er _{40,5} Zr _{59,5} | (Zr) (100%) (Er) (99,5%) | 26,0 79,0 | 74,0 21,0 |
| | 1100-3 | | Er ₄₁ Zr ₅₉ | (Zr) (99,5%) (Er) (99,0%) | 34,1 71,9 | 65,9 28,1 |
| | 1200-3 | | Er _{41,1} Zr _{58,9} | (Zr) (100%) (Er) (100%) | 34,6 68,3 | 65,4 31,7 |
| Er ₆₆ Zr ₃₄ | 850-6 | | Er _{61,6} Zr _{38,4} | (Zr) (101%) (Er) (100%) | 15,4 87,9 | 84,6 12,1 |
| | 1000-3 | | Er ₆₄ Zr ₃₆ | (Zr) (100%) (Er) (100%) | 25,3 79,8 | 74,7 20,2 |
| | 1200-3 | | Er _{66,7} Zr _{33,3} | (Zr) (100%) (Er) (99,5%) | 33,5 69,3 | 66,5 30,7 |

Tableau 4.1– Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr.

Les limites de solubilités mesurées pour les phases (Er) et (Zr) s'échelonnent entre 10

3. Tout au long de ce manuscrit, les solutions solides sont notées entre parenthèses.

et 30% de soluté pour chacune d'entre elles. Pour une température donnée, les solubilités de l'erbium dans le zirconium et du zirconium dans l'erbium sont assez proches, indiquant une certaine symétrie du diagramme de phases. La solubilité augmente fortement avec la température dans les deux cas.

Analyse microstructurale / Microscopie en transmission

La composition des phases des échantillons recuits à 500°C n'a pas pu être analysée par microsonde électronique de Castaing, car la microstructure n'a pas coalescé suffisamment durant le recuit, comme en témoigne les photos MET en figure 4.16 et 4.17 des échantillons de compositions respectives $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ et $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$.

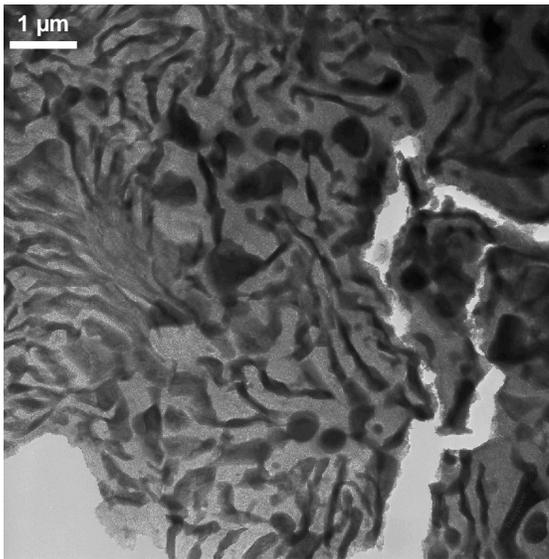


Figure 4.16– Micrographie MET (imagerie en champ clair) de l'échantillon $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ après traitement thermique à 500°C pendant 6 mois

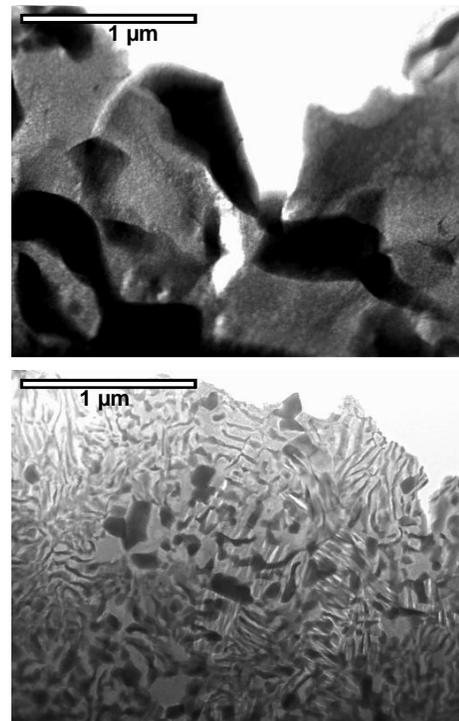


Figure 4.17– Micrographies MET (imagerie en champ clair) de l'échantillon $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$ après traitement thermique à 500°C pendant 6 mois

Nous avons donc analysé ces échantillons au MET, en s'aidant de cartographies et de mesures ponctuelles à l'EDS, bénéficiant d'une taille de faisceau beaucoup plus petite que celle de la microsonde. Nous avons révélé la présence de quelques cristaux de sesquioxyde d'erbium et avons confirmé la présence de zirconium et d'erbium (aucun élément autre que l'oxygène n'a été détecté). Nous avons identifié la phase riche en zirconium (hexagonale) par diffraction. Une identification similaire pour la phase riche en erbium n'a pas été possible car celle-ci a subi une oxydation pendant la phase d'amincissement lors de la préparation des lames minces ; la microstructure, observée par diffraction, est apparue comme amorphe. Les clichés de diffraction sont visibles en figure 4.18

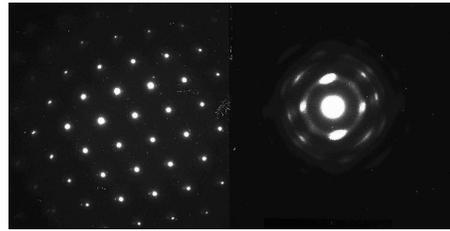


Figure 4.18– Clichés MET de diffraction des phases (Zr) (à gauche) et (Er) (à droite). *La maille hexagonale de (Zr) est mis en évidence tandis que (Er) semble amorphe.*

Sur les clichés 4.16 et 4.17, la phase claire est la solution solide d'erbium. Nous avons vérifié cette information par le biais de cartographies X (EDS). En champs clair, la phase (Er) (Z moyen élevé) devrait apparaître plus foncée que la phase (Zr). Cependant, l'étape de polissage électrolytique pendant la préparation de la lame mince a rongé préférentiellement l'erbium. Ainsi, l'épaisseur de la phase (Er) est moindre et celle-ci laisse passer plus d'électrons, faisant apparaître cette phase plus claire que (Zr). Cela s'accorde avec l'analyse de diffraction de la phase (Er) (cf. figure 4.18).

Nous avons réalisé entre 5 et 20 mesures ponctuelles à l'EDS sur les phases (Er) et (Zr) pour en connaître la composition. Celles-ci sont reportées dans le tableau B.1 en annexe B et sur les graphiques des figures 4.19 et 4.20.

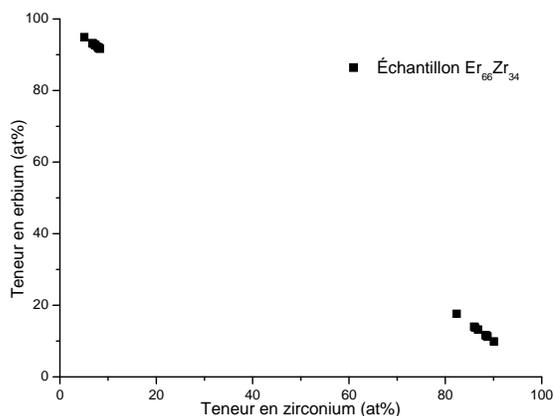


Figure 4.19– Composition des phases de l'échantillon de composition $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$ recuit à 500°C (mesure EDS au MET).

On distingue deux familles de points correspondant aux compositions des phases (Er) et (Zr), sachant que pour cet échantillon riche en erbium, les mesures de composition de la phase (Er) sont peu dispersées

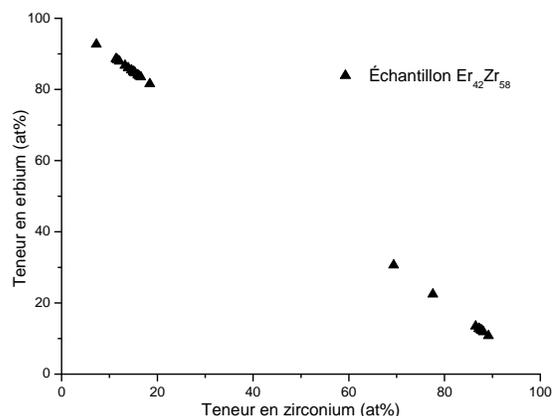


Figure 4.20– Composition des phases de l'échantillon de composition $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$ recuit à 500°C (mesure EDS au MET).

On distingue deux familles de points correspondant aux compositions des phases (Er) et (Zr), sachant que pour cet échantillon riche en zirconium, les mesures de composition de la phase (Zr) sont peu dispersées

Sur chacun de ces graphiques, on distingue la présence de deux nuages de points. Les points à basse composition en Zr donnent la mesure de la composition de la phase (Er) ; les points correspondant à des compositions riches en Zr, la composition de la phase (Zr).

Pour l'échantillon riche en erbium ($\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$, figure 4.19), on remarque que la dispersion des mesures de la phase (Er) est faible. Cette remarque est applicable à l'échantillon riche en zirconium ($\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$, figure 4.20) pour la mesure de la composition de la phase (Zr) (hormis les deux points isolés). Dans les deux cas, la dispersion de la mesure est liée à « l'effet de matrice » dû à l'interaction du faisceau entre les deux phases (Er) et (Zr).

Nous choisissons donc comme composition pour la phase (Er) à 500°C, la composition moyenne mesurée sur l'échantillon $\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$, et pour la phase (Zr), celle mesurée sur l'échantillon $\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$. Les compositions moyennes sont données en annexe B.

La technique de recuits sous ampoules scellées dans des fours résistifs ne permet pas d'atteindre des températures supérieures à 1200°C⁴. D'autres techniques de caractérisations ont par conséquent été conduites afin d'atteindre la partie « haute température » du diagramme de phases et pour déterminer les températures des paliers invariants.

4. Cela dépend de la qualité de la silice, mais il est recommandé de ne pas dépasser 1200°C pour ne pas obtenir un ramollissement de celle-ci.

Températures de transformations de phases

Analyse thermique différentielle / thermogravimétrie (ATD/TG)

L'ATD est adéquate pour détecter des transformations de phases à haute température (jusqu'à 1700°C). Nous avons voulu nous en servir pour détecter les températures de solidus et de liquidus.

L'appareil d'ATD utilisé au cours de ce travail est destiné à recevoir de faibles quantités de matières à analyser (quelques centaines de milligrammes). Nous n'avons pas observé « d'accidents » thermiques pour des transformations à l'état solide (transformation péritectique), laissant penser à des événements peu énergétiques pour le système erbium-zirconium. Les analyses n'ont, en effet, pas conduit à l'observation de pics caractéristiques d'une transformation dans l'échantillon.

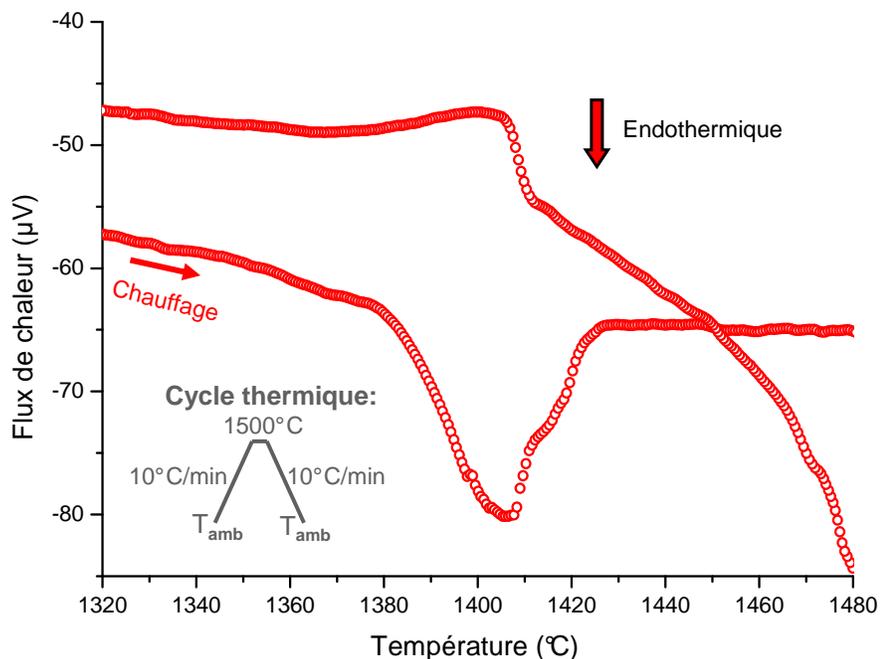


Figure 4.21– Thermogramme ATD obtenu sur un échantillon de composition $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ brut de fusion

Afin de déterminer la température du palier eutectique, un échantillon de composition $\text{Er}_{65}\text{Zr}_{35}$ brut de fusion a été analysé. Le thermogramme associé est en figure 4.21.

On observe au chauffage un pic endothermique indiquant le passage de l'état solide à l'état liquide + solide ($T \approx 1380^{\circ}\text{C}$). Ce pic est immédiatement suivi d'une autre réaction endothermique moins énergétique. La composition, proche de l'eutectique, laisse à penser que ce deuxième pic traduit le franchissement du liquidus. Au refroidissement, le pic est moins énergétique.



Figure 4.22– Photographie de creusets en Y_2O_3 ayant servis à l'ATD d'un échantillon de composition $Er_{65}Zr_{35}$. *Le creuset de gauche est le creuset échantillon et celui de droite le creuset référence. La vaporisation d'erbium a conduit à une pollution des parois des deux creusets*

La forte pression de vapeur de l'erbium, surtout à haute température, a donné lieu à une pollution des cannes et de l'enceinte de l'appareil. L'utilisation de cannes protégées (un seul thermocouple protégé par un gainage en alumine), de creusets en tantale ou en Y_2O_3 n'a pas permis d'obtenir de résultats concluants. La photo en figure 4.22 présente le creuset contenant un échantillon de composition $Er_{65}Zr_{35}$ brut de fusion (à gauche) et le creuset référence (à droite). Ces creusets sont en Y_2O_3 . On remarque que l'échantillon a réagi avec le creuset et que la contamination s'est propagée jusqu'au creuset référence.

Nous avons donc été contraints d'abandonner cette technique de caractérisation aux hautes températures pour ce système métallique à cause des problèmes de vaporisation posés par l'erbium.

Calorimétrie Différentielle à Balayage (Dynamic Scanning Calorimetry, DSC)

Le calorimètre DSC utilisé lors de cette étude est bien plus sensible que l'ATD, tout d'abord parce que les masses analysées sont de l'ordre du gramme mais aussi et surtout de part le fonctionnement de l'appareil. Nous nous en sommes servis pour déterminer les transformations de phases pour des températures inférieures à $1200^\circ C$.

Pour se rapprocher au mieux des conditions d'équilibre, les échantillons ont été recuits dans le domaine $(Er)+\alpha_{Zr}$ avant la mesure. Cela permet de démarrer les mesures à température ambiante avec un échantillon à l'équilibre thermodynamique. Par convention, nous avons sélectionné les informations des thermogrammes au chauffage, l'écart à l'équilibre étant plus faible qu'au refroidissement. On évite également de prendre en considération les informations du refroidissement, pouvant être faussées par une transformation non réversible.

Nous avons fixé la vitesse de chauffage/refroidissement à $10^\circ C/min$ pour la plupart des essais. Cette vitesse est assez lente pour être proche de l'équilibre et suffisamment rapide pour éviter l'oxydation de l'échantillon.

L'échantillon $Er_{40}Zr_{60}$ a été analysé pour déterminer la température du plateau péri-tectoïde. Le thermogramme associé (figure 4.23) présente un faible hystérésis entre le chauffage et le refroidissement, et une bonne reproductibilité entre les deux cycles subits par l'échantillon. Cela est un signe de réversibilité de la réaction. Au chauffage, le début de transformation $(\alpha_{Zr}) \rightarrow (\beta_{Zr})+(Er)$ se situe autour de $1035 \pm 15^\circ C$. Au refroidissement, la transformation $(Er)+(\beta_{Zr}) \rightarrow (\alpha_{Zr})$ débute avant cette température puisqu'au tour de

1080±15°C⁵. Pour conclure sur une température pour l'invariant, nous avons considéré seulement le signal du chauffage, et proposons une température d'environ 1035°C pour la transformation $(\alpha_{Zr}) \leftrightarrow (\beta_{Zr}) + (Er)$.

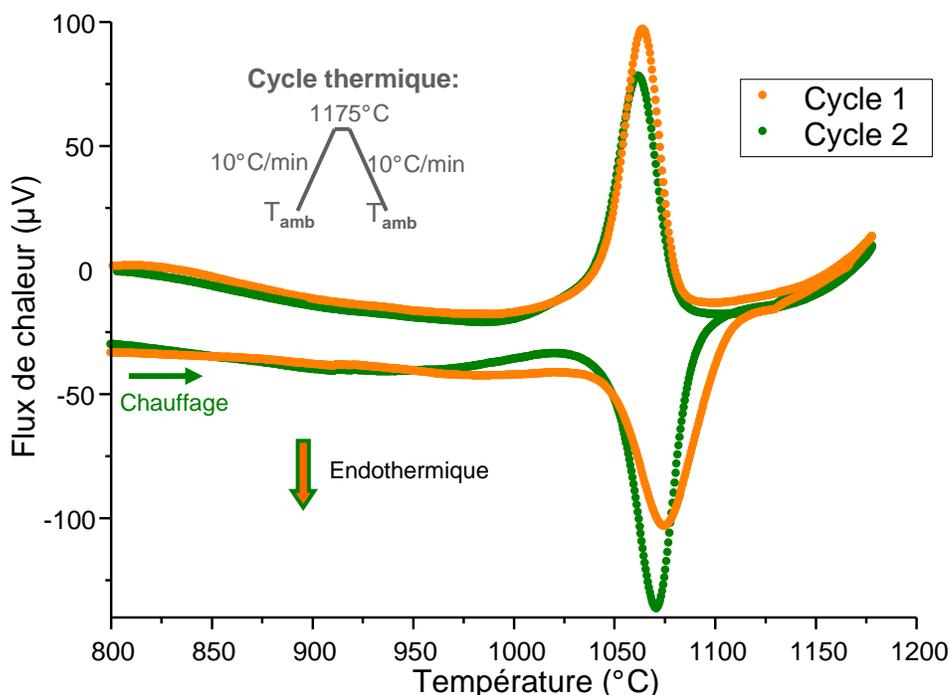


Figure 4.23– Thermogramme DSC obtenu sur un échantillon de composition $Er_{40}Zr_{60}$ recuit 3 semaines à 850°C

Cette valeur de température est corrélée avec l'analyse microstructurale d'un échantillon de composition $Er_{25}Zr_{75}$ dont le thermogramme est en figure 4.24. Plusieurs « accidents thermiques » sont visibles, s'étalant de 1000°C à 1080°C. Au moins deux pics sont discernables (cela s'observe plus facilement au refroidissement), le pic à plus basse température ($\approx 1005^\circ\text{C}$) étant moins intense que celui à plus haute température ($\approx 1030^\circ\text{C}$). Cet échantillon a donc probablement traversé une ligne monovariante avant le plateau péritectoïde.

Les microstructures des échantillons de composition $Er_{25}Zr_{75}$ recuits avant et après cyclage DSC sont présentées respectivement en figures 4.25 et 4.26. On y distingue deux phases : une phase majoritaire riche en zirconium et une phase riche en erbium. Celle-ci est présente sous forme de nodules de diamètres de l'ordre du micromètre mais également sous forme de lamelles. Les lamelles riches en erbium de l'échantillon analysé par DSC sont plus fines que celles de l'échantillon recuit puisqu'il a subi une transformation de phases.

L'échantillon de composition $Er_{10}Zr_{90}$ a également été analysé par DSC. Le thermogramme associé est présenté en figure 4.27. Ce thermogramme ne présente qu'un

5. Ce résultat est surprenant, mais nous l'avons observé à chacun des deux cycles appliqués à l'échantillon.

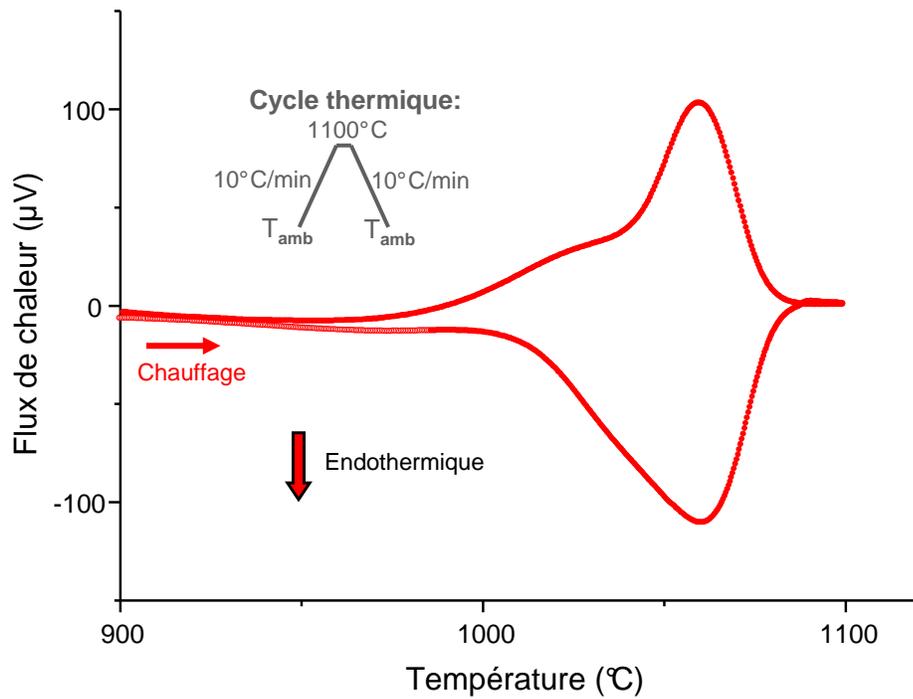


Figure 4.24– Thermogramme DSC obtenu sur un échantillon de composition $Er_{25}Zr_{75}$ recuit 3 semaines à 850°C. La ligne de base du blanc est soustraite

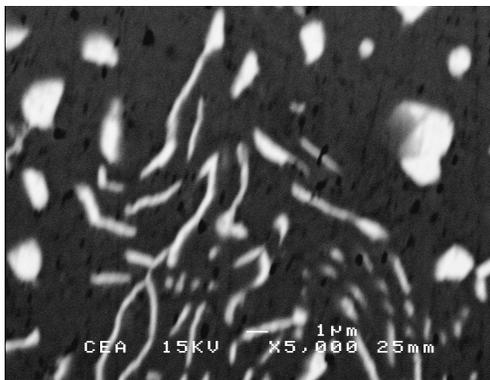


Figure 4.25– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition $Er_{25}Zr_{75}$ recuit 3 semaines à 850°C

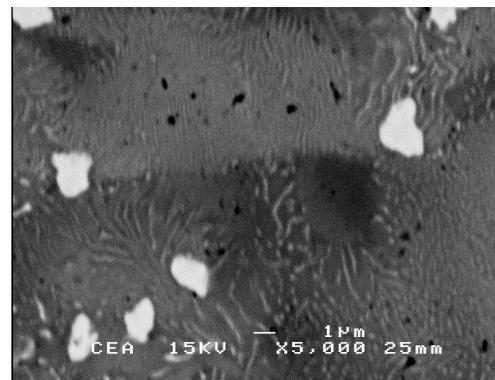


Figure 4.26– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon de composition $Er_{25}Zr_{75}$ recuit 3 semaines à 850°C et analysé par DSC

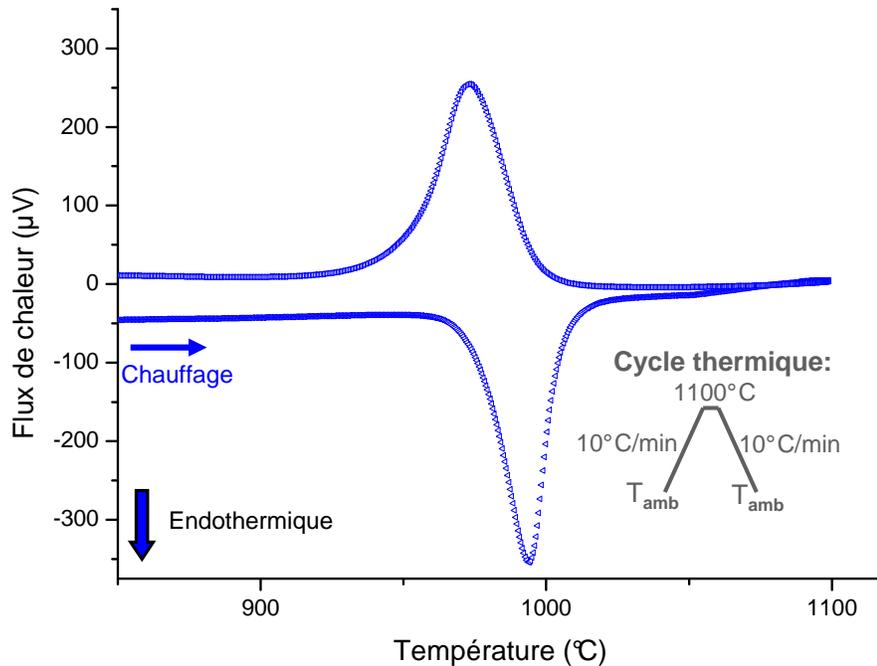


Figure 4.27– Thermogramme DSC obtenu sur un échantillon de composition $Er_{10}Zr_{90}$ recuit 3 semaines à $850^{\circ}C$

pic endothermique au chauffage et qu'un pic exothermique au refroidissement. Ce thermogramme semble représentatif du franchissement d'un palier monovariant, bien que l'intensité du signal soit plus intense que celle du thermogramme en figure 4.23.

Analyse Thermique Simple (ATS)

Les mesures hautes températures ($> 1500^{\circ}C$) à l'ATD ont été abandonnées à cause de la volatilité de l'erbium et de la réactivité avec les cannes. De façon à pouvoir caractériser notre système aux hautes températures, nous avons opté pour une analyse thermique simple (ATS) que nous avons mis en œuvre dans une enceinte de four à induction à creuset froid. Celle-ci permet de monter à des températures élevées ($2000^{\circ}C$) et l'enceinte en verre peut être aisément nettoyée en cas de dépôt d'erbium. La mesure de la température est optique et donc sans contact, permettant d'éviter toute réaction.

Mise au point de la technique d'ATS

Nous avons testé la méthode d'ATS sur un échantillon du système nickel–zirconium. Nous avons choisi ce système puisqu'il présente deux avantages majeurs : d'une part, le fait de remplacer l'erbium par le nickel élimine le problème d'évaporation du métal et d'autre part, ce système présente, autour de la composition $Ni_{14}Zr_{86}$, un large domaine de température entre le solidus (température eutectique) et le liquidus comme l'illustre la figure 4.28(a). Un échantillon de composition $Ni_{14}Zr_{86}$ a ainsi été synthétisé et caractérisé; le thermogramme associé est en figure 4.28(b). Selon le diagramme édité par [Massalski90], l'échantillon devrait, pendant l'analyse thermique, subir une trans-

formation eutectectoïde à 845°C, traverser le solidus et le liquidus aux températures respectives de 960°C et 1400°C. Le thermogramme expérimental que nous avons obtenu semble retrouver ces mêmes accidents, mais les températures données par le pyromètre sous-estiment celles de la littérature de 40°C. Cela dit, nous confirmons bien qu'il est possible de chauffer l'échantillon alors qu'il est sous forme liquide + solide. On peut remarquer que le passage du palier eutectoïde n'est pas mesuré au chauffage alors qu'il l'est au refroidissement. Au refroidissement, on remarque également une légère surfusion lors du franchissement du solidus. Cette expérience nous informe qu'il n'est pas possible de chauffer un échantillon en dessus de sa température de liquidus. La faible résistivité de l'échantillon dans cet état physique rend son échauffement difficile par induction. En effet, une augmentation de la puissance du four n'a pas permis d'augmenter la température de l'alliage liquide. En revanche, on peut aisément traverser le domaine solide+liquide jusqu'à la liquéfaction totale.

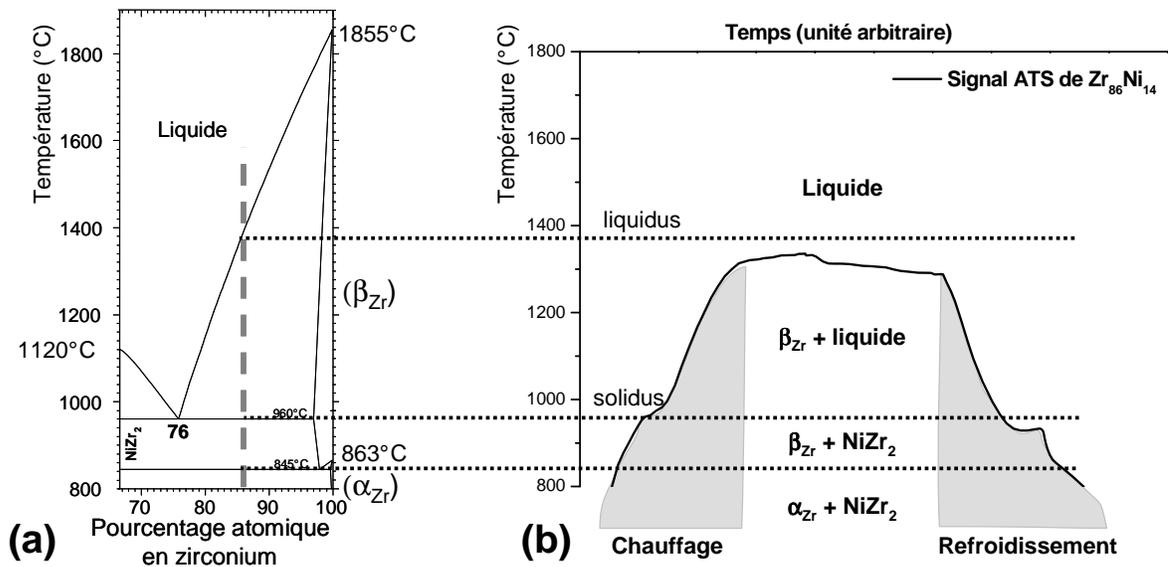


Figure 4.28– Partie riche en zirconium du diagramme de phases Ni–Zr (selon [Massalski90]) (a) et thermogramme ATS de l'échantillon de composition Ni₁₄Zr₈₆ brut de fusion (b). Les mesures ATS sous-estiment les températures des phénomènes thermiques d'environ 40°C.

La figure 4.29 présente deux thermogrammes obtenus avec cette méthode d'analyse. La température mesurée est représentée en fonction du temps, sachant que nous avons dilaté celui-ci au refroidissement pour pouvoir séparer les éventuelles transformations ayant lieu. L'échelle de temps n'est donc pas linéaire et aucune unité n'a été sélectionnée.

Le premier thermogramme est celui du zirconium pur. La mesure de la température de fusion du zirconium pur a pour but d'estimer l'erreur intrinsèque à la mesure de température. La littérature donne une température de fusion de 1855°C alors que nous mesurons 1840°C. Les mesures issues de l'ATS sont moins précises que des mesures ATD mais elles permettent de situer des températures de transformations à hautes températures

(liquidus par exemple). Il est également possible de détecter les transformations à plus basses températures ($\alpha_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$).

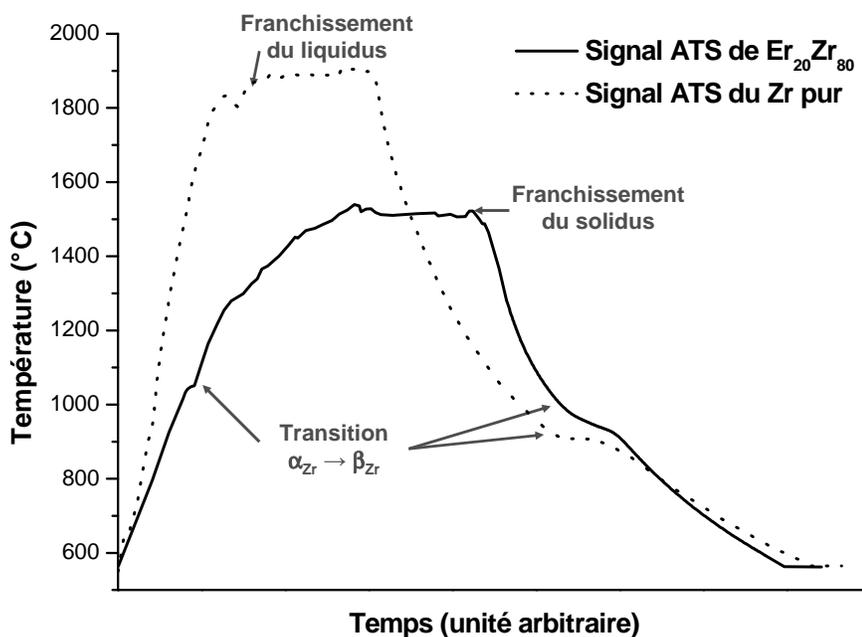


Figure 4.29– Thermogrammes ATS du zirconium pur et d'un échantillon de composition $Er_{20}Zr_{80}$ brut de fusion.

Le second thermogramme, celui de l'échantillon de composition $Er_{20}Zr_{80}$, présente au chauffage comme au refroidissement des épaulements aux températures voisines de 1000°C. Ceux-ci sont représentatifs du passage du palier péritectoïde. Aux hautes températures (> 1500°C), on observe un plateau. Il provient du fait que l'échantillon est à l'état liquide et qu'il n'est pas possible d'augmenter la température de celui-ci.

Cette technique d'analyse présente des résultats satisfaisants. Nous l'avons donc appliquée à d'autres échantillons.

Essais effectués

Différentes compositions du diagramme binaire ont été étudiées et les résultats sont résumés dans le tableau 4.2. La plupart des échantillons ont fait l'objet de plusieurs mesures et nous avons constaté une bonne reproductibilité de celles-ci.

L'observation des échantillons sous une rampe de température et l'enregistrement du signal thermique ont révélé des températures de solidus et de liquidus proches. En effet, au chauffage, l'état liquide est atteint à quelques dizaines de degrés au dessus de l'apparition des premières gouttes de liquide.

| Composition | Chauffage | Refroidissement |
|-----------------------------------|--|--|
| Zr pur | $T_{\text{fusion}} = 1840^{\circ}\text{C}$ $\alpha_{\text{Zr}} \rightarrow \beta_{\text{Zr}} = 905^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{fusion}} = 1900^{\circ}\text{C}$ $\beta_{\text{Zr}} \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} = 905^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₂₀ Zr ₈₀ | $(\alpha_{\text{Zr}}) + (\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\beta_{\text{Zr}}) + (\text{Er}) = 1040^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{liquidus}} = 1550^{\circ}\text{C}$ $(\alpha_{\text{Zr}}) + (\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\alpha_{\text{Zr}}) = 960^{\circ}\text{C}$ $(\alpha_{\text{Zr}}) \rightarrow (\text{Er}) + (\alpha_{\text{Zr}}) = 940^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₃₅ Zr ₆₅ | $T = 1460^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{liquidus}} = 1480^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1450^{\circ}\text{C}$ $(\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\alpha_{\text{Zr}}) = 1050^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₄₅ Zr ₅₅ | $T = 1400^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{liquidus}} = 1430^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1400^{\circ}\text{C}$ $(\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\alpha_{\text{Zr}}) = 1105^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₅₂ Zr ₄₈ | | $T_{\text{liquidus}} = 1406^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1385^{\circ}\text{C}$ $(\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\alpha_{\text{Zr}}) = 1140^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₆₀ Zr ₄₀ | $T = 1355^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{liquidus}} = 1390^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1375^{\circ}\text{C}$ $(\beta_{\text{Zr}}) \rightarrow (\alpha_{\text{Zr}}) = 1170^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₆₈ Zr ₃₂ | $(\text{Er}) \rightarrow (\beta_{\text{Zr}}) + (\text{Er}) = 1250^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{liquidus}} = 1415^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1390^{\circ}\text{C}$ $(\text{Er}) \rightarrow (\beta_{\text{Zr}}) + (\text{Er}) = 1250^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₈₀ Zr ₂₀ | | $T_{\text{liquidus}} = 1450^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1420^{\circ}\text{C}$ |
| Er ₉₀ Zr ₁₀ | | $T_{\text{liquidus}} = 1490^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{solidus}} = 1460^{\circ}\text{C}$ |

Tableau 4.2– Résultats des analyses thermiques simples. Sont présentées les compositions analysées et les températures auxquelles ont été observées des événements liés au passage d'une ligne monovariante ou d'un palier invariant, au chauffage et au refroidissement

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la nature des phases présentes dans le matériau étudié. Les matériaux analysés ont été analysés sous forme massive à cause de leur ductilité. Pour cela, les échantillons ont été tranchés et polis.

Deux types de modélisation ont été conduites pour interpréter les diffractogrammes :

- pour les échantillons présentant une statistique d'orientation homogène (absence d'effet de texture cristallographique), nous avons effectué un affinement de type Rietveld. Cela correspond, pour notre étude, aux échantillons recuits aux températures de 850°C et 1000°C.
- pour les échantillons texturés, nous avons alors utilisé la technique de *Full pattern matching*⁶ pour accéder aux paramètres de maille des phases présentes dans les échantillons. Vu le faible niveau de complexité des structures, la précision obtenue sur les paramètres de maille est équivalente à celle obtenue avec la méthode de Rietveld. Cela concerne, pour notre étude, les échantillons recuits aux températures de 1100°C et 1200°C. Ces recuits hautes températures ont favorisés un grossissement des grains dans les échantillons. Le nombre de grains en position de diffraction sur la surface analysée n'est pas suffisante pour obtenir des intensités justes.

Les paramètres de maille et la composition mesurés pour les solutions solides terminales sont reportés dans le tableau 4.3. Les figures 4.30 et 4.31 représentent ces données.

| Échantillon analysé | | compositions | | paramètres de maille | | | |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------|------------|--------|
| Composition en at% | température de recuit | phase (Zr) | phase (Er) | phase (Zr) | | phase (Er) | |
| | | | | a (Å) | c (Å) | a (Å) | c (Å) |
| Er pur* | | | Er pur | | | 3,56 | 5,59 |
| Zr pur* | | Zr pur | | 3,231 | 5,148 | | |
| Zr Van Arkel | | Zr pur | | 3,234 | 5,1530 | | |
| Er ₄₂ Zr ₅₈ | 850°C | Er _{14,9} Zr _{85,1} | Er _{88,7} Zr _{11,3} | 3,2786 | 5,1882 | 3,5222 | 5,5305 |
| Er ₆₆ Zr ₃₄ | 1000°C | Er _{25,3} Zr _{74,7} | Er _{79,8} Zr _{20,2} | 3,3041 | 5,2156 | 3,4889 | 5,4774 |
| Er ₆₆ Zr ₃₄ | 1100°C | Er _{21,8} Zr _{78,2} | Er _{67,9} Zr _{32,1} | 3,2888 | 5,2385 | 3,4507 | 5,4177 |
| Er ₄₂ Zr ₅₈ | 1200°C | Er _{34,6} Zr _{65,4} | Er _{68,3} Zr _{31,7} | 3,2892 | 5,1950 | 3,4470 | 5,4247 |

Tableau 4.3– Compositions et paramètres de maille des solutions solides terminales saturées en soluté, pour le système Er–Zr. Les données marquées par *, sont issus de [Villars91]

6. Cette technique ne prend pas en compte le positionnement des atomes dans la structure cristalline. La modélisation n'est alors pas sensible aux intensités des pics de diffraction.

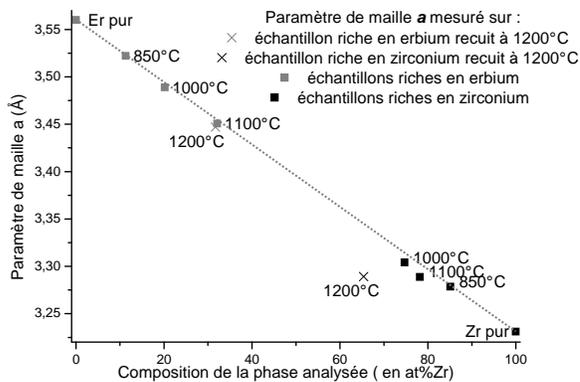


Figure 4.30– Paramètres de maille a des phases hexagonales (Er) et (Zr) des échantillons du système Er–Zr élaborés au cours de ce travail. La droite pointillée indique le caractère linéaire des changements de paramètre de maille. La loi de Vegard est respectée.

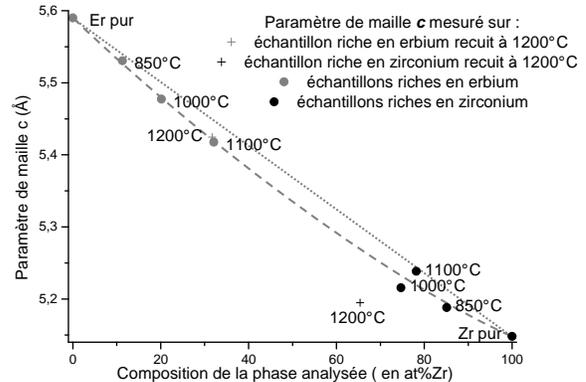


Figure 4.31– Paramètres de maille c des phases hexagonales (Er) et (Zr) des échantillons du système Er–Zr élaborés au cours de ce travail. La courbe en tirets reliant les points expérimentaux indique une déviation par rapport à la loi de Vegard (droite pointillée).

Les phases observées sont hexagonales. La phase β_{Zr} cubique centrée n'est donc pas figée par la trempe.

On constate que l'évolution du paramètre a est linéaire avec la composition (loi de Vegard respectée) tandis que pour c , on observe une légère déviation à cette linéarité.

Une anomalie est observée pour la phase riche en zirconium après recuit à 1200°C. Des paramètres de maille plus petits que ce que laisse prévoir la composition sont mesurés. Cette contradiction est expliquée par la transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ du zirconium ayant eu lieu dans cet échantillon. Nous reverrons ce phénomène dans le chapitre 4.

Discussion des données expérimentales

Les données expérimentales décrites précédemment sont rassemblées sur la figure 4.32, sous la forme d'un diagramme de phases.

Les mesures de limites de solubilité effectuées ont permis de déterminer celles-ci dans une large gamme de température, allant de 1200°C à 500°C, cette dernière valeur étant précieuse puisque proche des conditions de service de nos matériaux. Le saut de solubilité de l'erbium dans le zirconium entre les température 1000°C et 1100°C, lié aux limites de solubilités des phases (α_{Zr}) et (β_{Zr}) est en accord avec la température de palier péritectoïde mesurée par DSC (1035°C). En effet, la largeur du domaine d'existence de la solution solide (α_{Zr}) augmente jusqu'au passage de l'invariant (solubilité proche de 30 at% de soluté), où la solubilité de l'erbium dans (β_{Zr}) est plus faible (≈ 18 at% de soluté).

Les compositions des phases (Er) et (Zr) mesurées à 500°C semblent indiquer des solubilités relativement importante à faible température (p. ex. température ambiante).

La forme du domaine α_{Zr} ainsi tracée permet d'expliquer les épaulements détectés

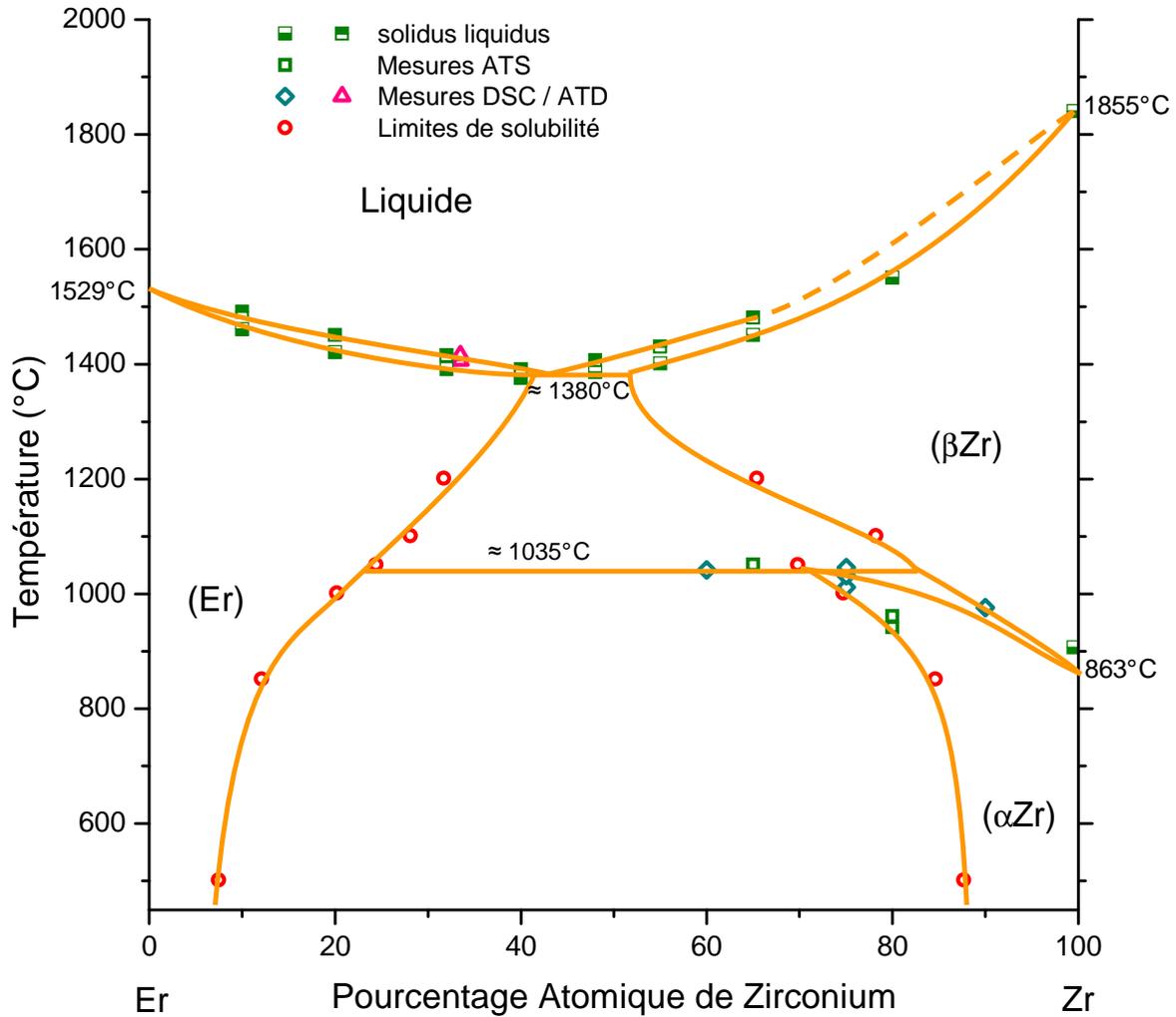


Figure 4.32– Données expérimentales acquises pour le système binaire Er–Zr et tracé du diagramme de phases proposé

sur le thermogramme de l'échantillon $\text{Er}_{25}\text{Zr}_{75}$ (cf. figure 4.24). Le premier épaulement détecté, au chauffage, est causé par la transformation $\alpha_{\text{Zr}} \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$. Le second par la transformation $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}} \rightarrow \beta_{\text{Zr}}$.

Du côté riche en zirconium, nous avons tracé le fuseau lié aux transformations $\alpha_{\text{Zr}} \leftrightarrow \beta_{\text{Zr}}$ avec un domaine d'existence $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ étroit d'après les données fournies par le thermogramme de l'échantillon de composition $\text{Er}_{10}\text{Zr}_{90}$ en figure 4.27. Celui-ci ne présente qu'un seul pic intense aux températures de 950/1000°C. D'après le diagramme de phases que nous proposons, le passage à l'analyse thermique d'un échantillon de composition $\text{Er}_{10}\text{Zr}_{90}$ devrait indiquer deux événements thermiques, liés au passage des deux lignes monovariantes correspondants aux transformations $\alpha_{\text{Zr}} \rightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ et $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}} \rightarrow \beta_{\text{Zr}}$. Nous avons conclu du thermogramme que ces transformations pre-

naient place à des températures très proches, expliquant l'intensité et la faible largeur du pic. Nous avons effectué un nouvel essai avec un échantillon de même composition (recuit à 850°C) avec une rampe de température à 2°C/min mais cela n'a pas permis de dissocier les deux phénomènes.

Le pic du thermogramme présenté en figure 4.27 s'étale, au chauffage, entre les températures 960°C et 1020°C. Nous avons donc délimité le domaine d'existence des phases $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$, à 90 at% de zirconium, entre ces deux températures.

Nous avons mesuré une température minimum de liquidus/solidus à 1380°C par ATS et nous la supposons être la température de l'eutectique. Pour connaître le domaine de composition de ce palier, nous avons observé des échantillons bruts de fusion. Cette observation nous a conduit à isoler les microstructures des échantillons de composition $Er_{55}Zr_{45}$ et $Er_{50}Zr_{50}$ puisqu'étant différentes des autres types de microstructure. En effet, les compositions plus riches en zirconium (surtout à partir de 60% de zirconium, inclus) présentent des microstructures de type Widmanstätten. Quand aux compositions riches en erbium, on distingue de gros cristaux primaires d'erbium.

La faible largeur du palier mise en évidence par microscopie optique est en accord avec les mesures de limite de solubilité à 1200°C.

Nous avons mis au point une technique d'analyse thermique simple pour pouvoir déterminer les températures de solidus et de liquidus. Cette technique originale (rarement utilisée) a permis de mettre en évidence le fait que solidus et liquidus ne sont séparés que de quelques dizaines de degrés. La seule mesure ATD conduite est en excellent accord avec les mesures ATS.

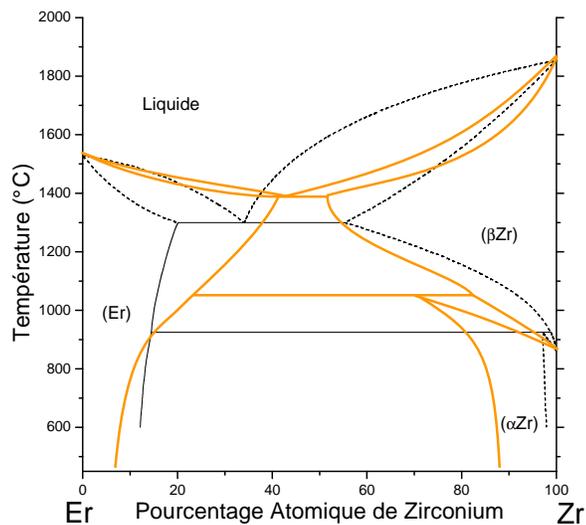


Figure 4.33– Diagramme de phases du système Er–Zr proposé suite à ce travail, comparé à celui de la littérature

Le diagramme de phases proposé est en désaccord profond avec celui de la littérature, comme l'illustre la figure 4.33. Les températures des paliers invariants ont été revues (à

la hausse) et la solubilité du zirconium dans l'erbium mesurée par [Love60] n'est pas en accord avec nos valeurs expérimentales (surtout à haute température.) Les parties du diagramme non déterminées et proposées par [Kubaschewski VonGoldbeck76], tels les solidus, liquidus et solubilité de l'erbium dans le zirconium ont été mesurées. Nous avons réduit la largeur des paliers eutectoïde et péritectoïde. Nous avons déterminé les domaines d'existence des solutions solides terminales à basse température grâce au recuit à 500°C.

Dans le cadre de notre étude, la connaissance de la solubilité de l'erbium dans le zirconium à faible température ($\approx 325^\circ\text{C}$) est importante. Nous avons déterminé cette limite de solubilité et pouvons noter une forte différence avec celle donnée par [Kubaschewski VonGoldbeck76]. Ainsi, dans le cadre de notre application, nous montrons que l'alliage Zr + 5 pds% Er utilisé dans le gainage tri-couches est monophasé à l'équilibre, contrairement à ce qu'indique Kubaschewski VonGoldbeck.

4.1.2 Modélisation du système erbium–zirconium

Modèle thermodynamique disponible

Le diagramme de phases du système erbium–zirconium ne bénéficiait, avant ce travail, que de peu de données expérimentales pour permettre son optimisation. Aucune modélisation n'a par conséquent été proposée dans la littérature. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude, nous avons modélisé le système erbium–zirconium.

Optimisation du système erbium–zirconium

Choix des modèles

Pour décrire les phases de ce système, nous avons choisi des modèles compatibles avec la zircobase et avec la physique liée à ces phases. Ces modèles sont les suivants :

- Phase liquide : modèle substitutionnel à 1 sous-réseau (Er,Zr).
- Phase hexagonale (solutions solides terminales d'erbium et de zirconium α) : modèle substitutionnel avec possibilité d'interstitiel à 2 sous-réseaux : $(\text{Er,Zr})_1(\square)_1$ pour compatibilité avec la phase HCP_A3 de la zircobase. Ce modèle revient ici à utiliser un modèle substitutionnel simple.
- Phase cubique centrée (β_{Zr}) : modèle substitutionnel avec possibilité d'interstitiel à deux sous-réseaux : $(\text{Er,Zr})_1(\square)_3$ pour compatibilité avec la phase BCC_A2 de la zircobase. Ce modèle revient également ici à utiliser un modèle substitutionnel simple.

Paramètres optimisés

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques, nous avons utilisé les données expérimentales issues de ce travail et nous n'avons pas considéré les données de la littérature. Nous avons pris en compte nos valeurs de solubilité, les températures des paliers invariants, les températures de liquidus et de solidus. Nous avons contraint l'existence des paliers invariants aux températures observées, tout en laissant une plage de température représentative de l'incertitude expérimentale.

Les paramètres thermodynamiques issus de cette modélisation sont listés ci-après et le tracé du diagramme obtenu est proposé en figure 4.34.

Phase liquide :

$$G_{Er}^{ref} = G_{Er}^{liquid} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{liquid}$$
$${}^0L_{Er,Zr} = 14200$$
$${}^1L_{Er,Zr} = 2650$$

Phase (β Zr) Bcc_ A2 :

$$G_{Er}^{ref} = G_{Er}^{bcc} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{bcc}$$
$${}^0L_{Er,Zr} = 15742 + 5,1 T$$
$${}^1L_{Er,Zr} = 281$$

Phase (α Zr - Er) Hcp_ A3 :

$$G_{Er}^{ref} = G_{Er}^{hcp} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{hcp}$$
$${}^0L_{Er,Zr} = 21150 + 1,5 T$$
$${}^1L_{Er,Zr} = 9060 - 5,5 T$$

La forme concave du liquidus a été obtenue en introduisant un paramètre d'excès d'ordre zéro et un d'ordre un. Nous n'avons pas fait dépendre ces paramètres de la température, car le domaine expérimental étudié est trop restreint en température pour prétendre pouvoir ajuster des paramètres dépendant de la température sur nos données expérimentales. Cela permet d'éviter notamment la formation d'une lacune de miscibilité inverse dans le domaine des hautes températures.

Les paramètres obtenus pour les 0L des phases liquides, hexagonales et cubiques centrées sont du même ordre de grandeur. D'autre part, les valeurs modérées des paramètres de température sont en accord avec la remarque du paragraphe précédent. Ces deux observations laissent penser que nos paramètres sont crédibles.

Lors de l'optimisation du système erbium–zirconium, nous avons ajusté le diagramme en donnant des poids différents à certaines valeurs expérimentales, en fonction de l'importance que nous leur accordions.

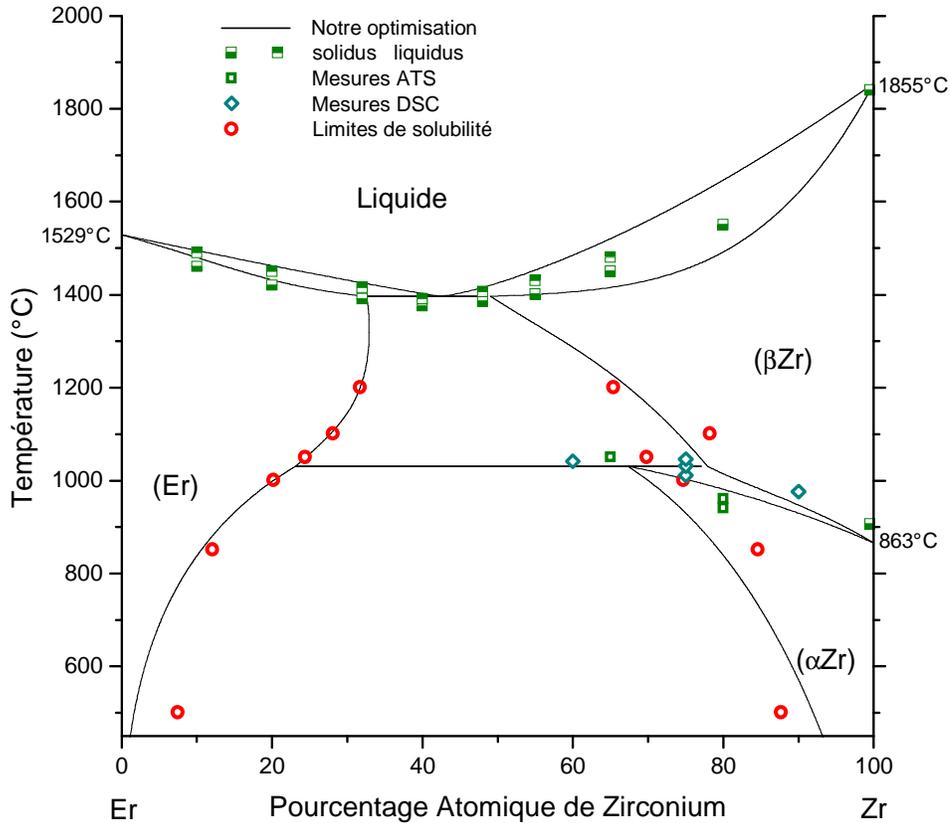


Figure 4.34– Diagramme d'équilibre entre phases Er–Zr optimisé au cours de cette étude. Les valeurs de solubilités mesurées expérimentalement sont représentées par les cercles. Les mesures par analyse thermique sont représentées par les carrés.

La modélisation des phases a été effectuée en modélisant chacune d'entre elle avec le minimum de paramètres, en prenant en compte le faible nombre de données expérimentales et l'absence de données thermodynamiques.

Accord modèle/expérience

Bien entendu, le modèle thermodynamique est calculé à partir des données expérimentales disponibles. Cependant, cela ne signifie pas forcément qu'à la fin d'une optimisation, le tracé du diagramme de phases modélisé passe par chaque point expérimental. C'est en cela qu'il est délicat d'optimiser un système puisqu'il faut faire la part entre le nombre de paramètres à utiliser pour ajuster le modèle, tout en gardant une crédibilité physique à ces paramètres. Le diagramme de phases calculé proposé est légèrement différent de l'expérimental que nous avons proposé en figure 4.32. Les différences entre ces diagrammes se situent, comme nous l'avons expliqué, au niveau des limites de solubilité à basse température et au niveau des liquidus et solidus, du côté hyper-eutectique.

L'optimisation du système s'est avérée délicate pour l'ajustement des paramètres aux données de solubilité de l'erbium dans le α_{Zr} . En effet, les solubilités à 500°C et

850°C sont toutes deux proches de 15 at% Er ; cela conduit à un tracé très vertical de la limite de solubilité. Or, cela est délicat à réaliser, en terme de modélisation, lorsque l'on est en présence d'une lacune de miscibilité. Nous avons utilisé des paramètres d'excès d'ordre zéro et d'ordre un, tous deux dépendants de la température et avons conduit l'optimisation des paramètres en prenant en compte les solubilités expérimentales de l'erbium dans α_{Zr} , et en trouvant un compromis entre les données de solubilité à 850°C et 1000°C d'une part et 500°C d'autre part.

La figure 4.35 représente le diagramme de phases métastable obtenu en suspendant la phase cubique centrée. La lacune de miscibilité de la phase hexagonale compacte ((Er) et (α_{Zr}) le sont toutes les deux)) est maintenant fermée. Elle est symétrique car essentiellement due au paramètre 0L de la phase hexagonale.

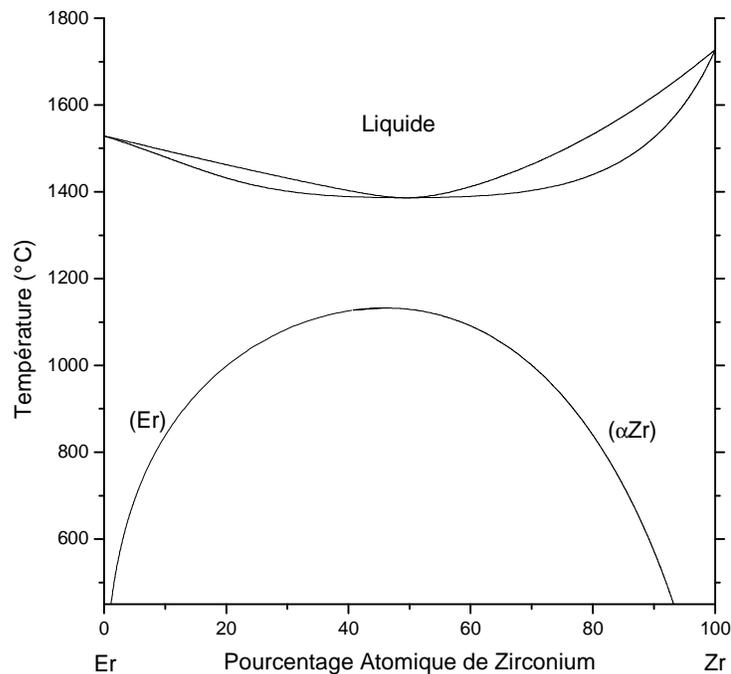


Figure 4.35– Diagramme de phases du système Er–Zr, calculé en suspendant la phase cubique afin de faire apparaître la lacune de miscibilité dans la phase hexagonale compacte

La différence entre les valeurs expérimentales de solidus/liquidus et le modèle, du côté riche en zirconium, n'est pas inquiétante puisque nous avons laissé une large gamme de température autour des mesures expérimentales pour l'optimisation. Cela est en rapport avec la précision de l'ATS, que nous avons déjà abordé.

Utilisation du modèle

D'après les données acquises en ATS, nous obtenons pour l'échantillon de composition $Er_{52}Zr_{48}$ une température de transition $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ au refroidissement égale à 1140°C

(cf tableau 4.2 page 99). Cette température est élevée par rapport à la température que nous avons choisie pour le palier péritectique (environ 1035°C).

Nous avons voulu vérifier si cet écart pouvait être attribué à la trempe. La composition de l'alliage en question est intéressante puisque la solubilité de l'erbium dans le zirconium à haute température est élevée. Or cette même solubilité à température ambiante est beaucoup plus faible. Le rejet de soluté pendant la trempe ne peut pas se faire à cause de la vitesse de celle-ci. Nous avons voulu voir si la température de transformation $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr}$ pouvait être influencée par la diffusion au refroidissement.

Pour cela, nous nous sommes servis du modèle thermodynamique présenté plus haut. Nous avons fait appel à la fonction T_0 line de Thermocalc. Cette fonction calcule les températures pour lesquels deux phases ont la même enthalpie libre. Cette fonction est intéressante puisqu'elle représente la limite théorique d'une transformation sans diffusion. La figure 4.36 représente le diagramme de phases calculé (notre modèle), ainsi que le tracé de la T_0 line.

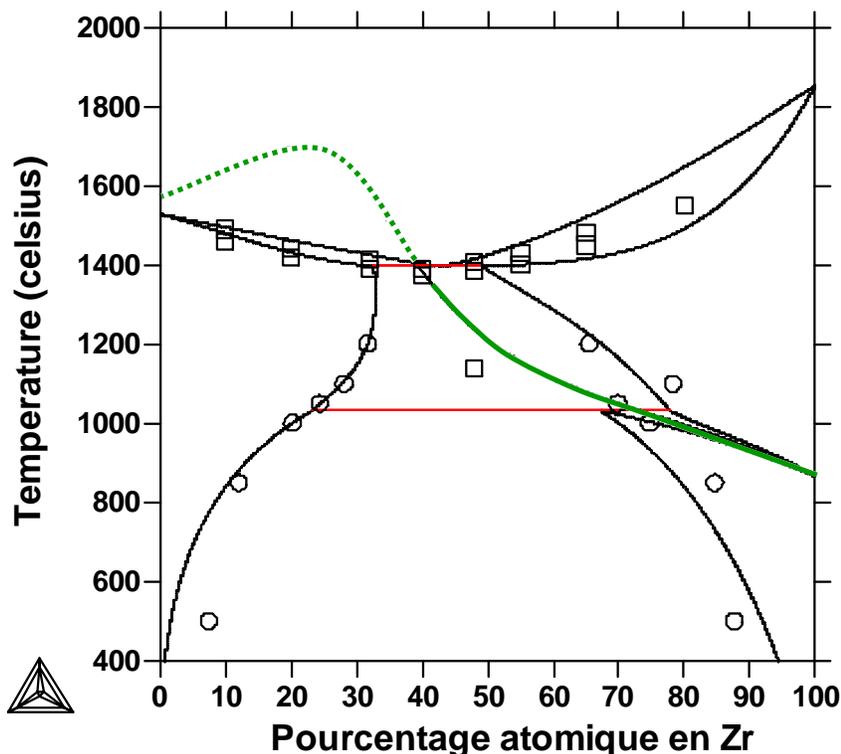


Figure 4.36– Diagramme de phases calculé du système Er–Zr et tracé de la T_0 line (en vert). La mesure ATS à 1140°C pour l'échantillon de composition $Er_{52}Zr_{48}$ est liée à la mesure de la limite de transformation sans diffusion. À $T > T_{eutectique}$, nous avons représenté la T_0 line en pointillé, puisque les phases hexagonales et cubique sont métastables ; la T_0 line n'a alors que peu d'intérêt

Ce calcul permet d'expliquer la mesure expérimentale, étant donné leur proximité. On peut se douter que la mesure expérimentale a été influencée par un problème diffusionnel

lors de la trempe.

4.1.3 Conclusions sur le système erbium–zirconium

Nous avons redéterminé complètement le diagramme de phases du système erbium-zirconium, à partir de nombreuses données diagrammatiques comme des mesures de limites de solubilité à l'équilibre, de température de transformation invariables et monovariantes. Ces données, issues de mesures dans une large gamme de température (500 à 1550°C) et de composition ($\text{Er}_{90}\text{Zr}_{10}$ à $\text{Er}_{10}\text{Zr}_{90}$), ont été obtenues sur des échantillons de haute pureté, et ont permis de tracer un diagramme de phases expérimental avec peu d'incertitudes.

La forte pression de vapeur de l'erbium n'a pas facilité les mesures dans ce système et certains appareils n'ont pas pu être utilisés. Nous n'avons pas pu faire de mesures calorimétriques sur le système à cause des effets de contamination dûs à cette pression de vapeur.

Nous avons modélisé le diagramme de phases à l'aide de la méthode CALPHAD en nous appuyant sur nos données expérimentales. Le jeu de paramètres obtenu permet le tracé du diagramme de manière satisfaisante. Ce modèle permet également d'expliquer certaines données expérimentales, comme la mesure par ATS de la limite de transformation sans diffusion. D'autre part, le modèle est compatible avec la zircobase et il permet de prédire des équilibres dans des systèmes plus complexes.

4.2 Le système gadolinium–zirconium

4.2.1 Étude expérimentale

Données bibliographiques

Le système gadolinium–zirconium est le système terre rare–zirconium le mieux étudié de la littérature. De nombreuses données expérimentales diagrammatiques sont disponibles, comme le démontre la figure 4.37.

Le diagramme de phases gadolinium–zirconium est de type eutectique, et il ne contient aucune phase intermétallique. [Love60] s'est tout d'abord intéressé au système en proposant une température de palier eutectique à 1330°C. La même année, [Copeland60] rapportaient de plus amples informations sur le diagramme de phases. Les données de ce dernier, plus riches, ont permis l'esquisse d'un premier diagramme de phases. Les données de ces auteurs sont compilées dans la figure 4.37. On y trouve de nombreux échantillons biphasés, à différentes températures, délimitant les limites d'existence du domaine biphasé (Gd) + (Zr). Plusieurs mesures de températures de solidus indiquent une même température de palier eutectique à 1220°C. La même remarque est applicable pour la température du palier péritectoïde, à 890°C. Des mesures de température de liquidus ont également été effectuées du côté riche en zirconium.

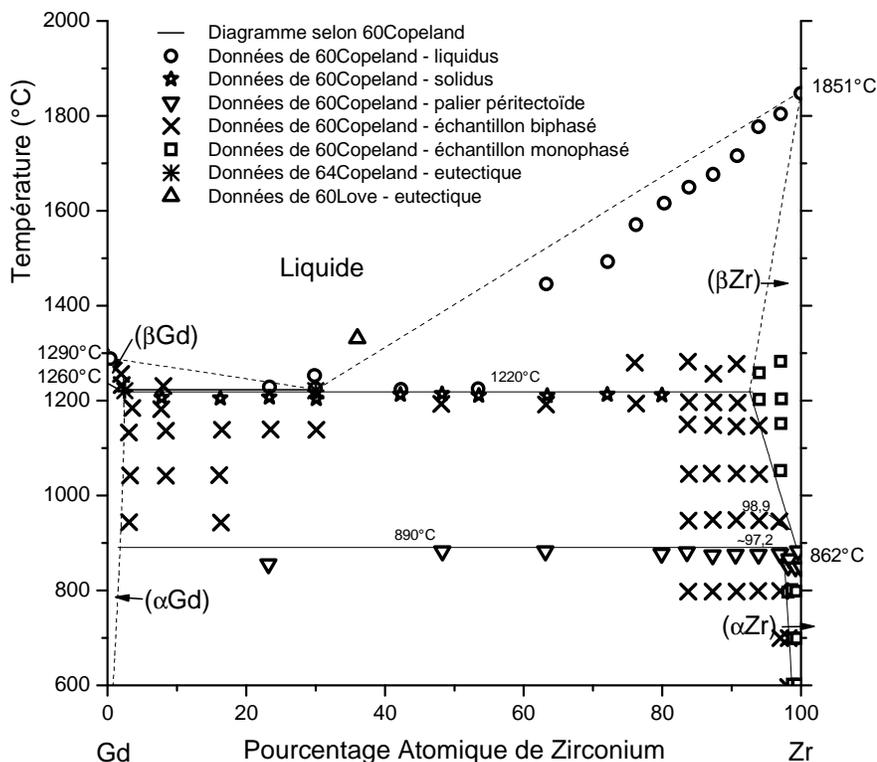


Figure 4.37– Données expérimentales de la littérature et diagramme proposé par [Copeland60]

Sur le diagramme de phases, on remarque de faibles solubilités du zirconium dans le gadolinium, ainsi que du gadolinium dans le zirconium α .

Le tracé du diagramme de phases proposé par [Copeland60], en figure 4.37, contient quelques incertitudes telles que les températures de liquidus. Aucune mesure précise des limites de solubilité des solutions solides n'a été effectuée par méthode analytique.

Nous avons par conséquent décidé de mener une étude expérimentale de ce système, notamment pour vérifier le diagramme proposé et pour déterminer les limites d'existence des solutions solides en utilisant la microsonde électronique.

Étude expérimentale conduite

Échantillons élaborés

Nous nous sommes principalement intéressé aux limites de solubilité du diagramme de phases, celles-ci n'ayant pas été déterminées précisément de façon expérimentale dans la littérature. Pour cela, nous avons procédé selon la méthode d'élaboration détaillée au chapitre 2.1. Nous avons étudié quatre compositions : $Zr_{20}Gd_{80}$, $Zr_{40}Gd_{60}$, $Zr_{60}Gd_{40}$ et $Zr_{80}Gd_{20}$. Les échantillons synthétisés ont été recuits à trois températures différentes : 850°C, 950°C et 1150°C pendant 5 semaines. Ces températures permettent, comme pour

le système erbium–zirconium, d'obtenir des informations sur une plage de température relativement étendue (300°C), et dans les domaines d'existence du α_{Zr} et du β_{Zr} .

Analyse microstructurale / micrographie

L'évolution de la microstructure entre un état brut de fusion et recuit est illustrée par l'échantillon de composition $Gd_{20}Zr_{80}$ sur les micrographies de la figure 4.38. Celles-ci révèlent l'évolution d'un état hors-équilibre (brut de fusion) vers un état thermodynamiquement stable (état recuit). En effet, la phase riche en gadolinium, à l'état brut de fusion, est sous forme d'un film intergranulaire quasi continu, représentatif d'un eutectique dégénéré. Après recuit à 950°C (équilibre (β_{Zr}) + (α_{Gd})), ce même gadolinium se retrouve sous forme globulaire dans une matrice de zirconium. La taille des nodules de gadolinium après recuit avoisine les 10 μm de diamètre. Le changement de taille de la microstructure indique que la diffusion a été suffisante pour assurer la mise à l'équilibre.

À plus haute température (1150°C), dans le domaine (β_{Zr}) + (α_{Gd}), la microstructure des échantillons plus riches en gadolinium est également globulaire : le zirconium s'est rassemblé pour former des nodules sphériques d'environ 10 μm de diamètre. L'échantillon de composition $Gd_{90}Zr_{10}$ l'illustre en figure 4.39.

L'échantillon de composition hypereutectique $Gd_{60}Zr_{40}$ (fig. 4.40) recuit à 850°C présente une microstructure biphasée. La phase riche en zirconium apparaît sous deux formes : sous forme de dendrites formées à la solidification et sous une forme plus fine, dispersée dans la matrice riche en gadolinium. La forme fine est due à une microstructure eutectique en bâtonnets. La présence de dendrites primaires en grande quantité ainsi que la composition très riche en Gd de l'eutectique laisse présager une composition eutectique plus riche en Gd que celle indiquée sur la figure 4.37. La microstructure observée est plus en accord avec la position eutectique obtenue lors de la modélisation (voir plus loin fig. 4.43).

Nous étant assurés que les échantillons synthétisés étaient à l'équilibre thermodynamique, nous nous sommes intéressés aux limites de solubilités des solutions solides terminales.

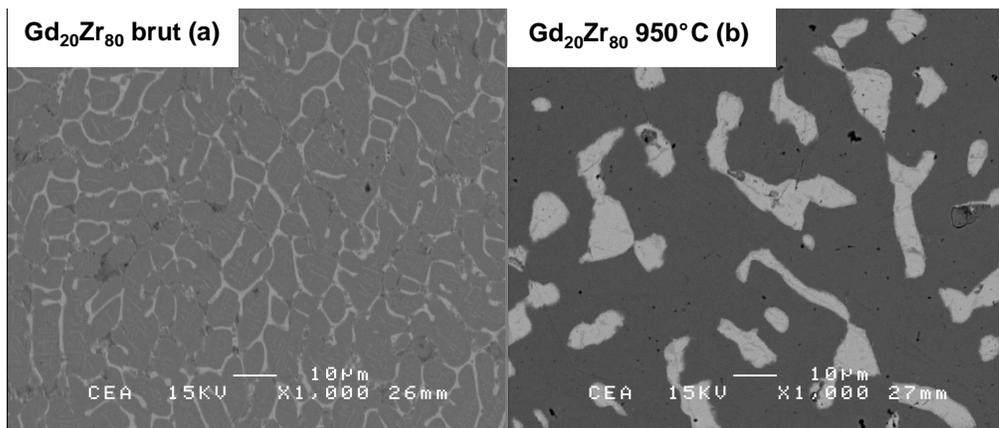


Figure 4.38– Micrographies MEB des échantillons $Gd_{20}Zr_{80}$: à l'état brut de fusion (a) et après traitement thermique à $950^{\circ}C$ pendant 5 semaines (b). La phase claire est la phase riche en gadolinium tandis que la phase sombre et majoritaire est la phase riche en zirconium

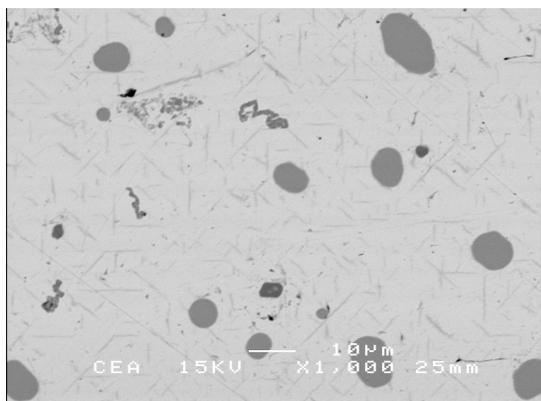


Figure 4.39– Micrographie MEB de l'échantillon $Gd_{90}Zr_{10}$ après traitement thermique à $1150^{\circ}C$ pendant 5 semaines. Les phases en équilibre à cette température sont $(\beta_{Zr}) + (\alpha_{Gd})$. Les nodules sombres sont riches en zirconium et saturés en gadolinium tandis que la phase majoritaire est riche en gadolinium et saturée en zirconium. La phase riche en zirconium, trempée bêta ne présente pas de microstructure de type Widmanstätten

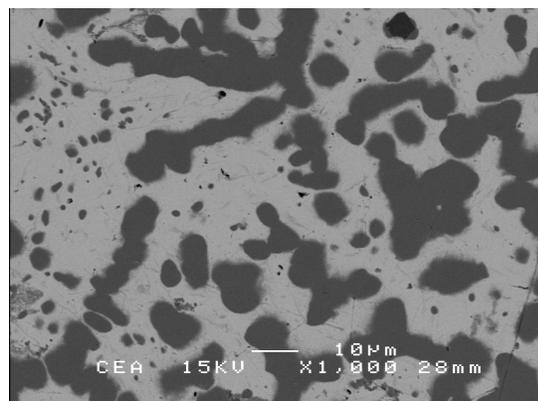


Figure 4.40– Micrographie MEB de l'échantillon $Gd_{60}Zr_{40}$ après traitement thermique à $850^{\circ}C$ pendant 5 semaines. La phase sombre, riche en zirconium a la forme de dendrites, les cristaux primaires formés au refroidissement étant des cristaux de zirconium bêta. On distingue entre les dendrites l'eutectique $(Gd)+(Zr)$, très riche en (Gd) , avec une forme de bâtonnet et partiellement dégénéré.

Analyse microstructurale / composition chimique des phases

Les compositions des précipités et matrices, mesurées à la microsonde électronique, sont données dans le tableau 4.4.

| T (°C) | Échantillon | Concentration en at%Zr | | |
|--------|-----------------------------------|------------------------|----------------------------------|------------|
| | | nominale | limites de solubilité phase (Gd) | phase (Zr) |
| 850 | Gd ₂₀ Zr ₈₀ | 81,5 | 1,9 ± 0,4 | 98,1 ± 0,2 |
| | Gd ₄₀ Zr ₆₀ | 48,2 | 1,6 ± 0,4 | 97,9 ± 0,2 |
| | Gd ₆₀ Zr ₄₀ | 38,8 | 1,7 ± 0,4 | 97,8 ± 0,3 |
| | Gd ₉₀ Zr ₁₀ | 13,1 | 1,4 ± 0,1 | 97,4 ± 0,3 |
| 950 | Gd ₂₀ Zr ₈₀ | 81,6 | 2,4 ± 0,1 | 97,6 ± 0,2 |
| | Gd ₄₀ Zr ₆₀ | 49,7 | 2,3 ± 0,1 | 97,4 ± 0,2 |
| | Gd ₆₀ Zr ₄₀ | 53,3 | 2,3 ± 0,1 | 97,3 ± 0,3 |
| | Gd ₉₀ Zr ₁₀ | 8,6 | 2,1 ± 0,1 | 97,2 ± 0,3 |
| 1150 | Gd ₂₀ Zr ₈₀ | 70,4 | 4,6 ± 6,9 | 98,6 ± 0,4 |
| | Gd ₄₀ Zr ₆₀ | 48,0 | 3,6 ± 0,2 | 95,4 ± 0,4 |
| | Gd ₆₀ Zr ₄₀ | 36,0 | 3,3 ± 0,3 | 95,5 ± 0,6 |
| | Gd ₉₀ Zr ₁₀ | 7,4 | 3,7 ± 0,1 | 96,3 ± 0,4 |

Tableau 4.4– Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons du système gadolinium–zirconium

Les mesures de composition des phases en équilibre dans les échantillons biphasés font état d'une dispersion faible ($\approx 0,3$ at%Zr). Cela indique que les compositions de ces phases sont homogènes, assurant qu'on a atteint l'équilibre thermodynamique.

À chaque température étudiée, nous obtenons quatre valeurs de composition pour chacune des phases (Gd) et (Zr). Quelque soit la composition nominale de l'échantillon, ces compositions sont équivalentes (à l'incertitude expérimentale près). Nous pouvons donc penser que les compositions déterminant les limites de solubilités de la phase (Gd), à 850°C, 950°C et 1150°C sont respectivement Gd_{98,3}Zr_{1,7}, Gd_{97,7}Zr_{2,3}, et Gd_{96,4}Zr_{3,6}. De même, pour la phase (Zr), aux mêmes températures, Gd_{2,2}Zr_{97,8}, Gd_{2,7}Zr_{97,3}, et Gd_{4,6}Zr_{95,4}.

Analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé l'ATD afin d'acquérir des données thermiques pour déceler les températures des paliers invariants et atteindre le liquidus. Pour cela, nous avons élaboré et analysé un échantillon de composition Gd₄₇Zr₅₃ brut de fusion. Celui-ci a été placé

tout d'abord dans un creuset en sesquioxyde d'yttrium, puis dans un creuset en tantale. Les thermogrammes associés sont présentés en figure 4.41.

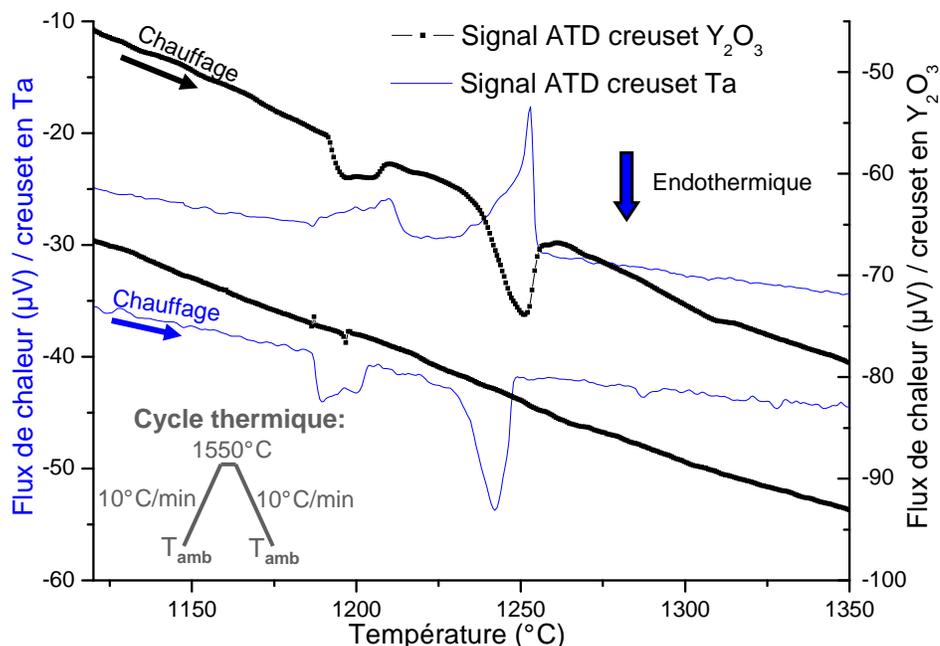


Figure 4.41– Thermogrammes d'un échantillon de composition $\text{Gd}_{47}\text{Zr}_{53}$ brut de fusion analysé par ATD, en utilisant deux types de creuset (tantale et Y_2O_3). Les deux thermogrammes indiquent, au chauffage, le passage de changements structuraux à 1185 $^{\circ}\text{C}$ et 1230 $^{\circ}\text{C}$.

Au chauffage, les deux thermogrammes (creusets en tantale et en Y_2O_3) indiquent des transformations endothermiques à 1185 et 1230 $^{\circ}\text{C}$. D'après le diagramme de phases, à ces températures, les phénomènes thermiques se produisant doivent être liés au passage du solidus, puis du liquidus. Cependant, la forme des pics n'est pas caractéristique de ces transformations. En effet, pour la fin du deuxième pic (au chauffage), la pente quasi verticale est surprenante et l'on se serait attendu à observer une telle pente en début de réaction (début de pic).

D'autre part, les pics à 1185 $^{\circ}\text{C}$, pour les deux thermogrammes, ont une forme inhabituelle. De plus, on n'observe pas de signal au refroidissement sur le thermogramme obtenu avec les creusets en Y_2O_3 .

Discussion

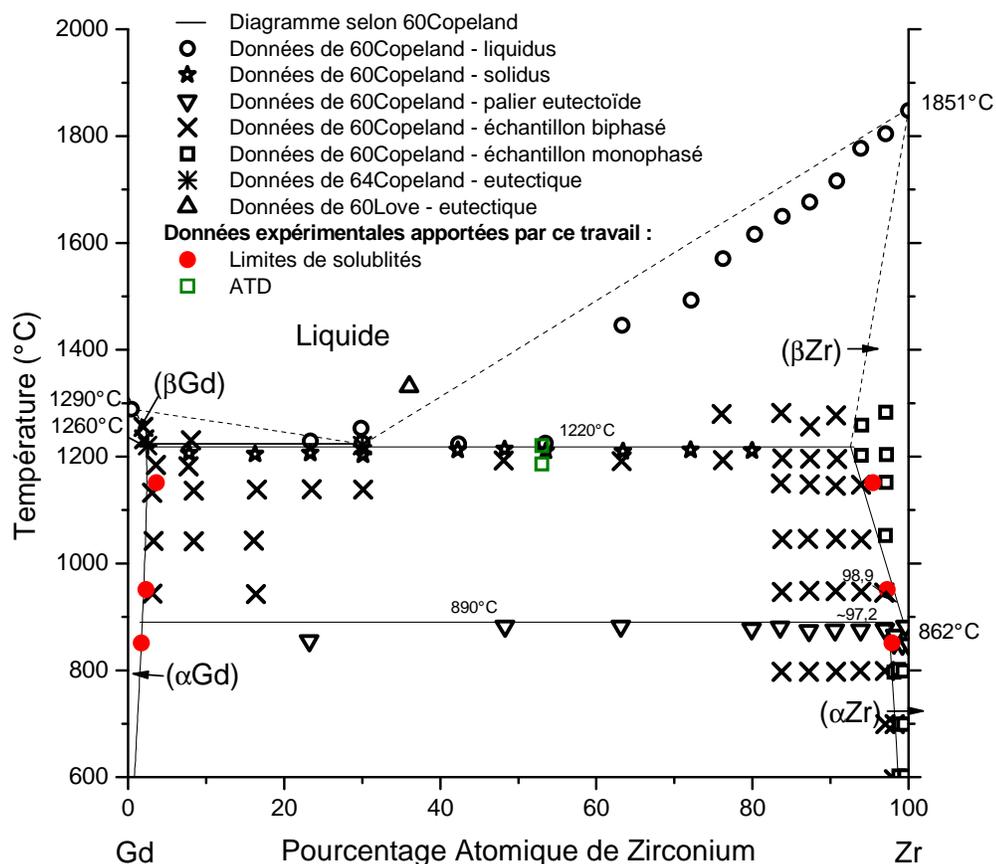


Figure 4.42– Données expérimentales de la littérature et diagramme proposé par [Copeland60] et limites de solubilité mesurées au cours de ce travail. Les données de [Copeland60] et les limites de solubilités mesurées à 850, 950 et 1150°C sont cohérentes

Nous avons déterminé les limites de solubilité des solutions solides terminales du système gadolinium–zirconium. Pour cela, nous avons utilisé une technique d'analyse consistant à mesurer, avec une microsonde de Castaing, la composition des phases (Gd) et (Zr) en équilibre dans des échantillons biphasés à différentes températures. De nombreuses données sont disponibles dans la littérature pour le système gadolinium–zirconium, mais aucune valeur précise des limites d'existence des solutions solides de ce système n'a été fournie. Cependant, les données de la littérature sont cohérentes avec les mesures de solubilités faites au cours de ce travail, comme en témoigne la figure 4.42.

Nous avons conduit des analyses thermiques pour mesurer les températures de solidus et liquidus. Les thermogrammes obtenus avec deux types de creusets semblent indiquer ces transformations à 1185 et 1230°C (cf. figure 4.42). Les pics des thermogrammes ont une allure différente de ce que l'on obtient habituellement en analyse thermique et les températures obtenues ne sont pas en accord avec les données de la littérature. Nous

n'avons pas conséquent pas effectué d'avantage de mesures par ATD.

Nous avons accordé notre confiance au diagramme de phases de la littérature puisque les données que nous avons obtenues sont en bon accord avec celui-ci. Nous ne nous sommes par conséquent pas lancés dans la redétermination des températures de paliers invariants, ceux-ci ayant été largement étudiés par [Copeland60].

4.2.2 Modélisation du système gadolinium–zirconium

Modèle thermodynamique disponible

À partir des données diagrammatiques de [Copeland60], [Zinkevich01] a optimisé le système gadolinium–zirconium par le biais de la méthode CALPHAD. Il a pour cela utilisé le modèle de substitution (cf. équation 3.2.5). Les paramètres qu'il a obtenu (en J/mol) sont les suivants :

Phase liquide :

$$G_{Gd}^{ref} = G_{Gd}^{liquid} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{liquid}$$

$${}^0L_{Gd,Zr} = 19107 + 1,9122 T$$

$${}^1L_{Gd,Zr} = 7581$$

Phase (β Zr-Gd) Bcc_ A2 :

$$G_{Gd}^{ref} = G_{Gd}^{bcc} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{bcc}$$

$${}^0L_{Gd,Zr} = 58516 - 11,8689 T$$

$${}^1L_{Gd,Zr} = 4505$$

Phase (α Zr-Gd) Hcp_ A3 :

$$G_{Gd}^{ref} = G_{Gd}^{hcp} ; G_{Zr}^{ref} = G_{Zr}^{hcp}$$

$${}^0L_{Gd,Zr} = 17005 + 18,4404 T$$

$${}^1L_{Gd,Zr} = 1428,7$$

Les paramètres utilisés pour la modélisation magnétique sont les suivants : $T_{C_{Gd}} = 293,4$ K et $B_{Gd} = 3$ J/mol.

Le diagramme binaire calculé est présenté en figure 4.43, avec les données expérimentales de la littérature. Le modèle prend bien en compte ces données. Cela n'est pas surprenant puisque [Zinkevich01] a utilisé de nombreux paramètres pour ajuster peu de données diagrammatiques expérimentales (pour une optimisation). L'auteur a choisi de prendre en compte les données du liquidus et a pour cela introduit un terme d'interaction du premier ordre. Le liquidus ainsi obtenu présente un point d'inflexion.

Nous avons comparé nos données expérimentales avec le modèle de [Zinkevich01].

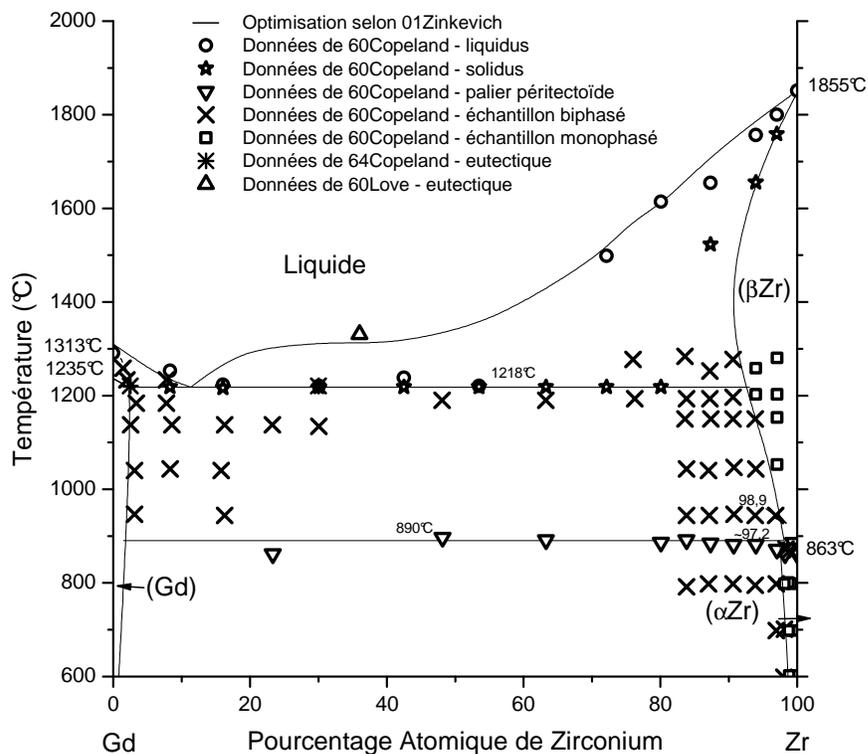


Figure 4.43– Données expérimentales de la littérature [Copeland60] et diagramme proposé par [Zinkevich01]

Comparaison du modèle de la littérature et des données expérimentales de ce travail

Le modèle de [Zinkevich01] permet de calculer les limites de solubilité aux températures étudiées expérimentalement. Le tableau suivant (4.5) compare les limites de solubilités expérimentales de ce travail aux valeurs calculées par le modèle de Zinkevich.

| Température étudiée (°C) | limite de solubilité (en at% Zr) | | | |
|--------------------------|----------------------------------|------------|----------------------------|------------|
| | de [Zinkevich01] | | expérimentale (ce travail) | |
| | phase (Gd) | phase (Zr) | phase (Gd) | phase (Zr) |
| 850 | 1,7 | 97,6 | 1,7 | 97,8 |
| 950 | 2,0 | 97,8 | 2,3 | 97,3 |
| 1150 | 2,5 | 94,6 | 3,6 | 95,4 |

Tableau 4.5– Limites de solubilité expérimentales obtenues au cours de ce travail comparées à celles calculées à partir du modèle de [Zinkevich01]

Les valeurs de limites de solubilités expérimentales données par cette étude sont représentées aux cotés du diagramme optimisé par Zinkevich sur la figure 4.44. Il apparaît que les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec le diagramme optimisé par [Zinkevich01].

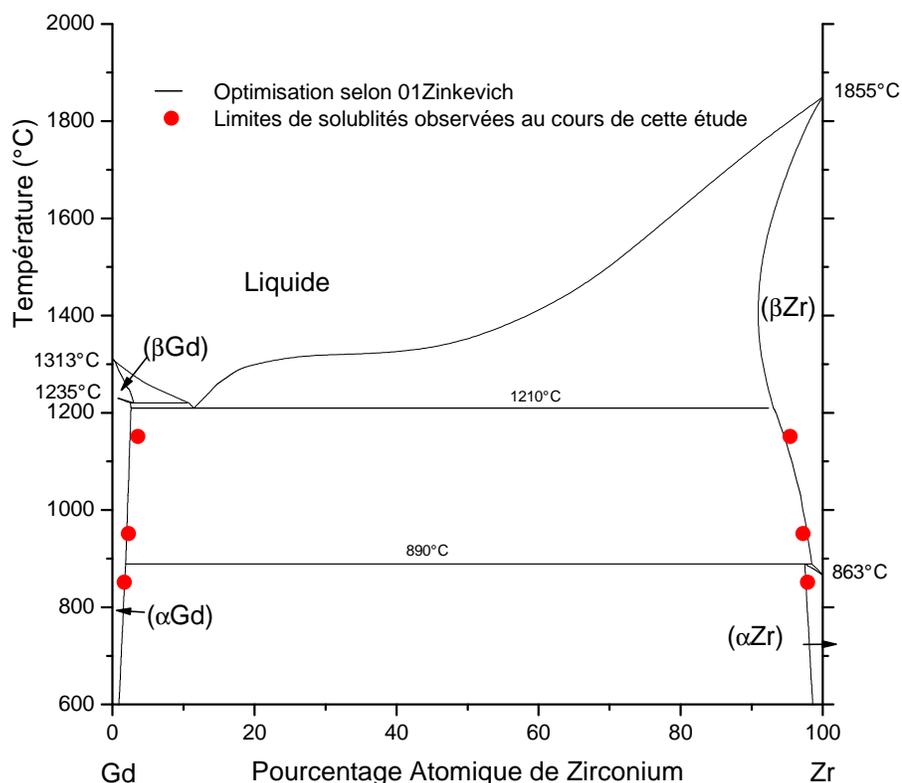


Figure 4.44– Système binaire Gd–Zr : représentation des mesures expérimentales de limites de solubilité obtenus au cours de ce travail (points rouges) et comparaison avec le diagramme de phases modélisé par [Zinkevich01]

Optimisation du système gadolinium–zirconium

L'optimisation du système gadolinium–zirconium proposée par [Zinkevich01] est en accord avec les données de solubilités acquises au cours de ce travail. De plus, les modèles thermodynamiques des phases utilisés par [Zinkevich01] sont compatibles avec la zircobase. Nous n'avons par conséquent pas jugé utile de ré-optimiser le diagramme.

4.2.3 Conclusions sur le système gadolinium–zirconium

L'étude expérimentale menée a permis de déterminer les limites de solubilité du diagramme de phases du système gadolinium–zirconium à 850, 950 et 1150°C. Ces données sont en accord avec les données de la littérature (diagramme expérimental de [Copeland60]) et avec le modèle thermodynamique de [Zinkevich01].

Nous n'avons par conséquent pas jugé nécessaire de ré-optimiser les paramètres du modèle de [Zinkevich01]. Des mesures de températures de liquidus pourraient toutefois être conduites afin de vérifier la forme de celui-ci et de s'assurer ainsi de la validité du modèle à haute température.

4.3 Conclusions

Nous avons étudié les systèmes erbium–zirconium et gadolinium–zirconium par une approche expérimentale couplée à une approche thermodynamique (modélisation par la méthode CALPHAD).

Le peu de données expérimentales disponibles sur le système erbium–zirconium ont été réfutées et un ensemble de nouvelles données est proposé. Ces données mettent en jeu des mesures de limites de solubilité, de températures d'invariants, de liquidus et de solidus. Ces données ont conduit à tracer un nouveau diagramme de phases expérimental différent de celui de [Kubaschewski VonGoldbeck76]. Les mesures expérimentales ont été rendues difficiles par plusieurs facteurs, comme la difficulté à trouver un erbium de pureté suffisante mais surtout la complexité de certaines expériences liée à la forte pression de vapeur de l'erbium et à sa réactivité.

Nous avons optimisé le système erbium–zirconium par le biais de la méthode CALPHAD et proposons des paramètres pour la modélisation des phases de celui-ci. Ce modèle est compatible avec la base de données des alliages de zirconium utilisée (notamment) au CEA.

Le système gadolinium–zirconium a fait l'objet de nombreuses caractérisations expérimentales, principalement conduites par [Copeland60]. Celui-ci n'a pas déterminé précisément les limites d'existence des solutions solides terminales, mais a encadré celles-ci en observant la microstructure (mono- ou biphasée) d'échantillons de part et d'autre. Nous avons déterminé la composition de ces limites à différentes températures (850, 950 et 1150°C) par le biais de mesures ponctuelles à la microsonde électronique sur les échantillons biphasés à l'équilibre thermodynamique.

Les mesures de solubilités expérimentales ont été confrontées à celles calculées par le modèle du système gadolinium–zirconium de [Zinkevich01]. Les valeurs sont cohérentes et nous n'avons par conséquent pas jugé nécessaire de ré-optimiser les paramètres du diagramme de phases.

La détermination des diagrammes de phases des systèmes erbium–zirconium et gadolinium–zirconium n'est pas seulement indispensable à notre étude mais elle apporte également des informations sur l'ensemble des systèmes terre rare–zirconium. La plupart de ceux-ci (Y–Zr, Dy–Zr et Tb–Zr) sont donnés comme présentant un diagramme de phases semblable à celui du système gadolinium–zirconium (principalement avec de faibles limites de solubilités pour les solutions solides terminales). D'autres systèmes de type

eutectique, tels Ho–Zr et Lu–Zr ont été tracés en s'appuyant quasi-seulement sur le fait que l'holmium et le lutécium ont des propriétés physiques très semblables avec l'erbium, c'est-à-dire en transposant le diagramme de phases du système erbium–zirconium. Or, nous avons redéterminé celui-ci en contredisant celui de [Kubaschewski VonGoldbeck76]. Ce nouveau diagramme permet d'affirmer qu'une terre rare peut être très soluble dans le zirconium, et inversement. Cela invite à penser que les diagrammes de phases des systèmes Ho–Zr et Lu–Zr peuvent présenter de fortes solubilités mais il est hasardeux de proposer un diagramme à chacun de ces systèmes sans acquérir de données diagrammatiques.

Chapitre 5

Étude des équilibres entre phases dans les systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium

Les gaines combustibles contiennent volontairement de l'oxygène et, en service, celles-ci s'oxydent. La teneur en oxygène des alliages de zirconium augmente alors. Cela influence les équilibres thermodynamiques. Pour aller plus loin dans l'étude thermodynamique des alliages poison neutronique–zirconium du concept de gaine tri-couches, nous avons étudié les diagrammes de phases des systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium. Le système erbium–oxygène–zirconium a fait l'objet d'une étude expérimentale. Pour le système gadolinium–oxygène–zirconium, nous avons prédit différentes coupes isothermes en utilisant la méthode CALPHAD, à partir des modélisations des systèmes binaires (Gd–Zr, O–Zr) et pseudo-binaires (Gd_2O_3 – ZrO_2).

Sommaire

| | | |
|--------------|---|------------|
| 5.1 | Le système ternaire erbium–oxygène–zirconium | 123 |
| 5.1.1 | Données bibliographiques | 123 |
| | Le système erbium–zirconium | 123 |
| | Le système erbium–oxygène | 123 |
| | Le système oxygène–zirconium | 124 |
| | Le système erbium–oxygène–zirconium | 125 |
| 5.1.2 | Étude expérimentale conduite | 128 |
| | Élaboration des cermets | 128 |
| | Technique développée | 129 |
| | Fabrication des poudres métalliques | 129 |
| | Méthode d'élaboration des cermets | 131 |
| | Échantillons élaborés | 131 |
| | Caractérisation des échantillons | 132 |
| | Résultats de l'échantillon $\text{Er}_3\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit à 1100°C | 132 |
| | Résultats obtenus sur les échantillons élaborés | 134 |
| | Discussion | 134 |
| | Isotherme à 1100°C | 134 |
| | Isotherme à 800°C | 139 |
| 5.2 | Le système ternaire gadolinium–oxygène–zirconium | 141 |
| 5.2.1 | Étude bibliographique | 141 |
| | Le système oxygène–zirconium | 141 |
| | Données expérimentales | 141 |
| | Modèles disponibles dans la littérature | 141 |
| | Le système oxygène–gadolinium | 143 |
| | Le système gadolinium–zirconium | 144 |
| | Le système pseudo-binaire sesquioxyde de gadolinium–zirconium | 144 |
| | Données expérimentales | 144 |
| | Modèles disponibles dans la littérature | 146 |
| 5.2.2 | Création d'une base de données pour le système Gd–O–Zr | 146 |
| | Description des bases de données utilisées | 146 |
| | Étude de la compatibilité des bases de données | 149 |
| | Paramètres thermodynamiques pour modéliser la zircone | 150 |
| | Utilisation des modèles de [Ma08] pour décrire la zircone | 151 |
| | Utilisation des modèles de [Lakiza06] pour décrire la zircone | 152 |
| | Paramètres thermodynamiques pour modéliser le zirconium | 152 |
| | Modèles utilisés pour la base de données | 153 |
| 5.2.3 | Calculs effectués | 154 |
| 5.2.4 | Conclusions sur le système gadolinium–oxygène–zirconium | 154 |
| 5.3 | Conclusions du chapitre | 157 |

Les gaines combustibles sont soumises, en service, à une diffusion d'oxygène et d'hydrogène causée par l'hydrolyse de l'eau dans laquelle elles baignent. L'insertion de ces éléments dans la matrice métallique est fragilisante et il est de rigueur d'anticiper le comportement mécanique de ces gaines, notamment en étant capable de prédire leur microstructure. L'étude de l'influence de l'hydrogène ne fait pas partie de cette étude, mais celle de l'oxygène doit être caractérisée, au niveau microstructural, par la détermination des diagrammes de phases des systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium.

5.1 Le système ternaire erbium–oxygène–zirconium

Dans cette section, nous passons tout d'abord en revue les données de la littérature pour les sous-systèmes du système erbium–oxygène–zirconium. Une seconde partie contient les résultats de l'analyse expérimentale à laquelle nous avons procédé.

5.1.1 Données bibliographiques

Le système erbium–zirconium

Nous avons étudié ce système au chapitre 4.1.

Le système erbium–oxygène

Les premières études des sesquioxydes de terres rares remontent au début du XX^{ème} siècle : [Mott18] a annoncé la fusion de Er_2O_3 vers 3000°C . L'acquisition de données diagrammatiques dans le système erbium–oxygène a débutée avec [Love61]. Celui-ci a obtenu quelques valeurs expérimentales : la limite de solubilité de la solution solide d'erbium est inférieure à 0,03 pds% (0,31 at%) à température ambiante et 0,2 pds% (2,1 at%) à 1000°C . Cette faible solubilité est justifiée par la grande stabilité du composé Er_2O_3 . Selon le même auteur, la solution solide d'erbium et l' Er_2O_3 seraient en équilibre jusqu'à 1200°C .

Cependant, le manque de données de solubilité d'oxygène dans l'erbium à des températures inférieures à 1200°C empêche de tracer la limite d'existence de la solution solide d'erbium.

La présence d'un composé de structure cubique face centrée à 1000°C et 1,32 at% d'oxygène a été traduite par Love comme la présence d'un monoxyde d'erbium ErO . [Elliott65] suggère plutôt l'existence d'une forme cubique de l'erbium à haute température. Aucune de ces deux hypothèses ne peut être confirmée par les données disponibles.

Les valeurs de liquidus mesurées par Love sont reportées sur la figure 5.1.

Selon [Elliott65], le système serait eutectique, et le point eutectique serait proche de la composition et de la température de fusion de l'erbium. Hélas, les données de liquidus croissantes de [Love61] entre 0 et 10 at% n'appuient pas cette hypothèse. Les données expérimentales existantes ne permettent pas un tracé du diagramme de phases.

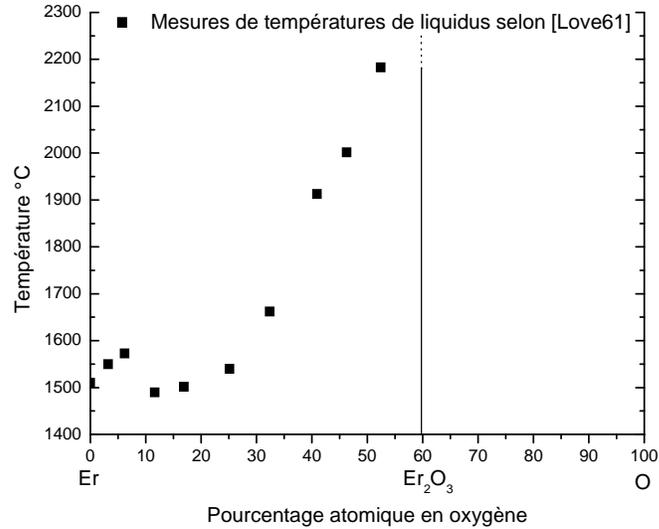


Figure 5.1– Données expérimentales disponibles pour le système erbium-oxygène. Ces données ne sont pas suffisantes pour proposer un tracé du diagramme de phases

Le système oxygène–zirconium

De nombreux auteurs [Domagala54, Gebhardt61, Holmberg61, Debuigne66, Claisse73, Arai76, Ackermann77, Ackermann78, Rauh80] se sont intéressés au diagramme de phases O–Zr, déterminant tour à tour la solubilité de l’oxygène dans le zirconium, les domaines d’existences des formes allotropiques de la zircone, les valeurs de solidus et de liquidus . . . Ces données expérimentales sont compilées dans la publication de [Abriata86] ou plus récemment celles de [Liang01] et [Wang04]. La figure 5.2 reprend ces données, en tenant compte des plus récentes.

Le diagramme de phases O–Zr (figure 5.2) illustre la forte solubilité de l’oxygène dans le zirconium. En effet, la phase β_{Zr} peut contenir jusqu’à 10% d’oxygène. D’autre part, le domaine d’existence de la phase α_{Zr} est très étendu (jusqu’à 30% de solubilité d’oxygène) et traduit le caractère alphasagène de l’oxygène pour le zirconium.

La zircone (ZrO_2) existe dans trois variétés polymorphiques (monoclinique, quadratique et cubique) décrites dans le tableau 5.1. Chacune de ces formes admet un domaine d’existence en composition (non-stœchiométrie).

| Variété polymorphique | Type structural | Groupe d’espace | Symbole de Pearson | Paramètres de maille | | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------------|---------|---------|-----------------|
| | | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | angle (°) |
| α_{ZrO_2} | ZrO_2 | $P2_1/c$ | $mP12$ | 5,15 | 5,20 | 5,31 | $\beta = 99,20$ |
| β_{ZrO_2} | ZrO_2 | $P4_2/nmc$ | $tP6$ | 3,64 | | 5,27 | |
| γ_{ZrO_2} | CaF_2 | $Fm\bar{3}m$ | $cF12$ | 5,09 | | | |

Tableau 5.1– Données cristallographiques du composé ZrO_2 issues de [Villars91]

Le type structural de la forme haute température de la zircone, γ_{ZrO_2} , est celui de la

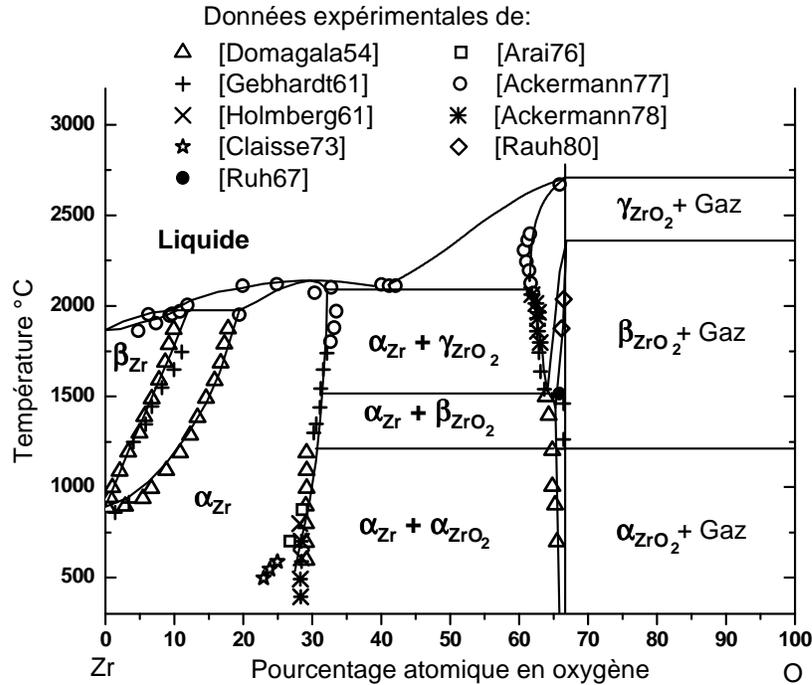


Figure 5.2– Données expérimentales de la littérature du diagramme de phases oxygène–zirconium [Ma08]

fluorine. La fluorine (*fluorite* en anglais) est le nom donné à la structure du CaF_2 . Cette structure, cubique, cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Dans son article, [Abriata86] donne une équation reliant les paramètres de maille de la phase α_{Zr} hexagonale en fonction de sa teneur en oxygène (x_{O} est la fraction atomique d'oxygène). Les relations sont les suivantes :

$$\text{pour } a \text{ (en nm)} : 0,32317 + 0,01099 \frac{x_{\text{O}}}{1 - x_{\text{O}}} \quad (5.1.1)$$

$$\text{pour } c \text{ (en nm)} : 0,51476 + 0,02077 \frac{x_{\text{O}}}{1 - x_{\text{O}}} \quad (5.1.2)$$

Le système erbium–oxygène–zirconium

Certains auteurs ont étudié le système pseudo-binaire $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Le diagramme de phases de ce système est présenté en figure 5.3 d'après les résultats de [Rouanet68a, Duran77, Yashima91, Andrievskaya96]. Les phases C_{ss} et H_{ss} ¹, nommées par [Rouanet68a], sont employées respectivement pour les solutions solides cubique et hexagonale.

Ce système d'oxydes concerne principalement les hautes températures (p. ex. les mesures de liquidus de [Rouanet68a]). Les domaines d'existences des composés stœchiométriques ne sont pas clairement identifiés aux températures qui nous intéressent (<

1. À savoir que les phases $H_{1\text{ss}}$ et $H_{2\text{ss}}$ ont été données plus tard comme étant $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$

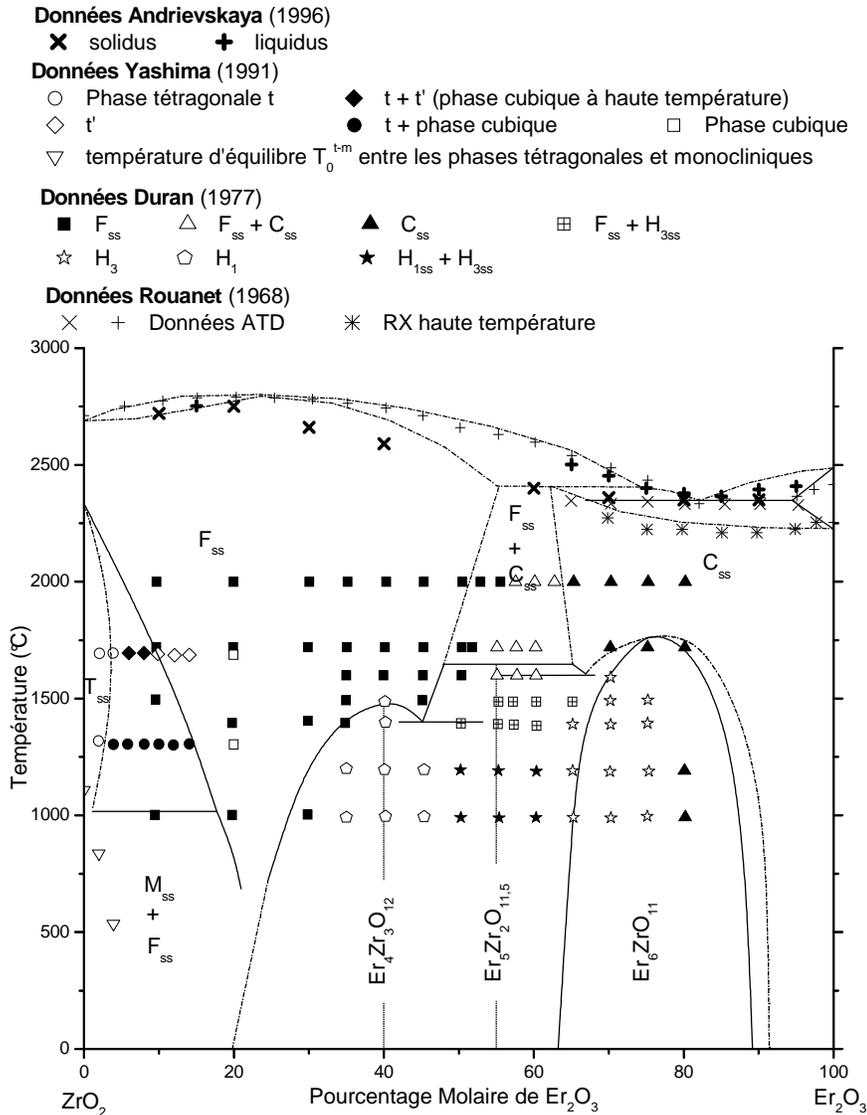


Figure 5.3– Diagramme de phases du pseudo-binaire $Er_2O_3-ZrO_2$

1200°C). Cependant, il est intéressant de noter la présence de phases intermédiaires dans le système pseudo-binaire. On distingue deux composés stœchiométriques $Er_4Zr_3O_{12}$ ² et $Er_5Zr_2O_{11,5}$ ³ et un composé ayant un large domaine d'existence en composition : Er_6ZrO_{11} ⁴.

Intéressons-nous à ces composés :

La phase $Er_4Zr_3O_{12}$ a été étudiée par plusieurs auteurs [Rossel76, Duran77, Pascual81, Red'ko92]. Ce type de phase ($TR_4Zr_3O_{12}$, $TR =$ Terre Rare) est souvent présente dans

2. Composition équivalente $(Er_2O_3)_2(ZrO_2)_3$
 3. Composition équivalente $(Er_2O_3)_{2,5}(ZrO_2)_2$
 4. Composition équivalente $(Er_2O_3)_3(ZrO_2)$

d'autres systèmes contenant des terres rares : ZrO_2 - Yb_2O_3 , ZrO_2 - Dy_2O_3 et ZrO_2 - Gd_2O_3 [Perez Y Jorba62], ou HfO_2 - Gd_2O_3 [Spiridinov68].

La structure de la phase $Er_4Zr_3O_{12}$ a été étudiée par [Rossel76]⁵ et [Red'ko92]. Cette phase présente la même structure que le composé UY_6O_{12} (groupe d'espace $R\bar{3}$) et est du type M_7O_{12} . La maille contient 57 atomes sous la forme $Er_{21}O_{36}V_6$ où V est une lacune anionique. Les positions atomiques sont données dans le tableau 5.2.

| Site | Atome | x | y | z |
|------|--------------------|--------|--------|--------|
| 3a | Zr | 0 | 0 | 0 |
| 18f | $\frac{Zr+2Er}{3}$ | 0,2887 | 0,4122 | 0,0153 |
| 18f | O I | 0,302 | 0,471 | -0,216 |
| 18f | O II | 0,300 | 0,444 | 0,263 |

Tableau 5.2– Positions atomiques de la phase $Er_4Zr_3O_{12}$ ($R\bar{3}$) selon [Rossel76]

[Duran77] a mis en évidence l'existence de la phase hexagonale Er_6ZrO_{11} après des recuits de 30h à des températures supérieures à 1450°C. [Pascual81] a également remarqué cette phase en travaillant à des températures plus basses (800 et 1150°C) en recuisant longtemps (8 mois).

La phase $Er_5Zr_2O_{11,5}$ n'a été synthétisée que par [Pascual81].

La structure des phases $Er_5Zr_2O_{11,5}$ et Er_6ZrO_{11} n'est pas clairement identifiée dans la littérature. On trouve pourtant que ces phases sont hexagonales [Perez Y Jorba62, Pascual81] et ont pour paramètres $a = 9,776 \text{ \AA}$ et $c = 9,105 \text{ \AA}$ pour $Er_5Zr_2O_{11,5}$ et $a = 9,857 \text{ \AA}$ et $c = 9,273 \text{ \AA}$ pour Er_6ZrO_{11} . Les diffractogrammes des trois composés sont donnés dans l'article de [Pascual81].

On retrouve souvent la phase $TR_4Zr_3O_{12}$ dans les systèmes Ln_2O_3 - ZrO_2 ($Ln = Y$ par exemple). Cependant, les deux autres phases $Er_5Zr_2O_{11,5}$ et Er_6ZrO_{11} ont des homologues seulement dans les systèmes ZrO_2 - Gd_2O_3 , HfO_2 - Gd_2O_3 , ZrO_2 - Dy_2O_3 et ZrO_2 - Dy_2O_3 .

Pour conclure sur les données disponibles sur le système pseudo-binaire Er_2O_3 - ZrO_2 , nous pouvons affirmer que la partie du diagramme riche en zircon a été récemment redéterminée [Yashima91]. Celle-ci supporte la forte stabilité de la zircon cubique en présence de quelques dizaine de mole% d' Er_2O_3 . Les études ayant porté sur la grosse moitié riche en Er_2O_3 sont relativement anciennes. Les quelques références indiquent la présence de trois phases intermédiaires, bien que les modes de synthèse des échantillons diffèrent d'un auteur à l'autre. La structure cristalline de deux de ces phases : $Er_5Zr_2O_{11,5}$ et Er_6ZrO_{11} , n'est pas identifiée.

5. Synthèse par calcination à 1000°C et recuit de 3-4 jours à 1400°C.

5.1.2 Étude expérimentale conduite

Élaboration des cermets

Pour étudier de façon expérimentale le système erbium–oxygène–zirconium, nous devons élaborer des cermets. Pour cela, différentes possibilités ont été envisagées (cf section 2.2 du chapitre 2, page 40) et nous avons opté pour une synthèse par mélange d'oxydes (poudres pastillées) et de métaux. Ainsi, nous avons tout d'abord opté pour une fusion de ceux-ci avec le four à arc utilisé pour les fabrications d'alliages métalliques (cf. 2.1.2 page 37). Nous avons tout d'abord essayé de synthétiser un cermet avec peu d'oxygène (échantillon de composition $\text{Er}_{40}\text{O}_{12}\text{Zr}_{48}$). Sous l'arc électrique, nous avons observé que l'oxyde surnageait et que nous n'arrivions pas à le fondre. Nous avons procédé à plusieurs fusions/retournements et avons observé l'échantillon. Une micrographie MEB de celui-ci est proposé en figure 5.4. On remarque qu'en surface de l'échantillon, la composition n'est pas homogène et une partie de l'oxyde est encore présente.

Nous avons alors voulu procéder à la fusion d'un échantillon plus riche en métal, et contenant peu d'oxygène, mais avec un four à arc plus puissant. Nous avons utilisé le four disponible au CEA/LTMEx et avons synthétisé un échantillon de composition $\text{Er}_{17}\text{O}_6\text{Zr}_{77}$. La même méthode d'élaboration ne s'est cependant pas avérée efficace pour la synthèse d'un échantillon contenant à peine plus d'oxygène (composition $\text{Er}_{12}\text{O}_8\text{Zr}_{80}$). En effet, lors du premier passage de l'arc électrique sur les éléments à fondre, une réaction exothermique s'est produite et a conduit à l'explosion de ces éléments, comme l'illustre la photographie en figure 5.5.

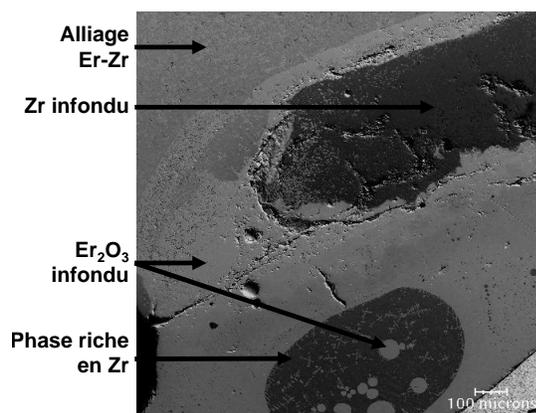


Figure 5.4– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon de composition $\text{Er}_{40}\text{O}_{12}\text{Zr}_{48}$ synthétisé à l'arc. Malgré plusieurs fusions/retournements, l'échantillon n'a pas une composition homogène



Figure 5.5– Photographie du creuset du four à arc du CEA/LTMEx après une tentative de fusion de l'échantillon de composition $\text{Er}_{12}\text{O}_8\text{Zr}_{80}$. À l'approche de l'arc électrique, une réaction exothermique a provoqué l'explosion de l'échantillon

Nous avons attribué la réaction exothermique à la réaction entre l'erbium métallique

et l'oxygène provenant de l'oxyde. Nous avons effectué plusieurs essais en changeant la nature de l'oxyde (Er_2O_3 ou zircon), mais nous n'avons pas réussi à obtenir un échantillon massif. Nous avons alors été contraints d'utiliser une autre technique d'élaboration, permettant notamment la synthèse de compositions riches en oxygène. Pour cela, nous avons choisi la métallurgie des poudres.

Voyons comment nous avons procédé pour l'élaboration d'échantillons par métallurgie des poudres.

Technique développée

Les poudres d'erbium et de zirconium ne sont pas disponibles commercialement à des puretés suffisamment élevées. Nous avons donc procédé à la synthèse de ces poudres à partir des métaux utilisés pour l'étude du système erbium–zirconium.

Fabrication des poudres métalliques

Nous avons fabriqué nos poudres métalliques d'erbium et de zirconium à partir des métaux massifs en passant par la formation d'hydrures (cf. section 2.2.2) suivie d'un broyage et de la désorption d'hydrogène à haute température. Nous avons tamisé les poudres à la fin du processus de fabrication pour atteindre une taille inférieure à $36\ \mu\text{m}$. Les diffractogrammes des poudres de zirconium et d'erbium, données en figures 5.6 et 5.7 ne révèlent pas la présence d'autres phases que les phases métalliques souhaitées.

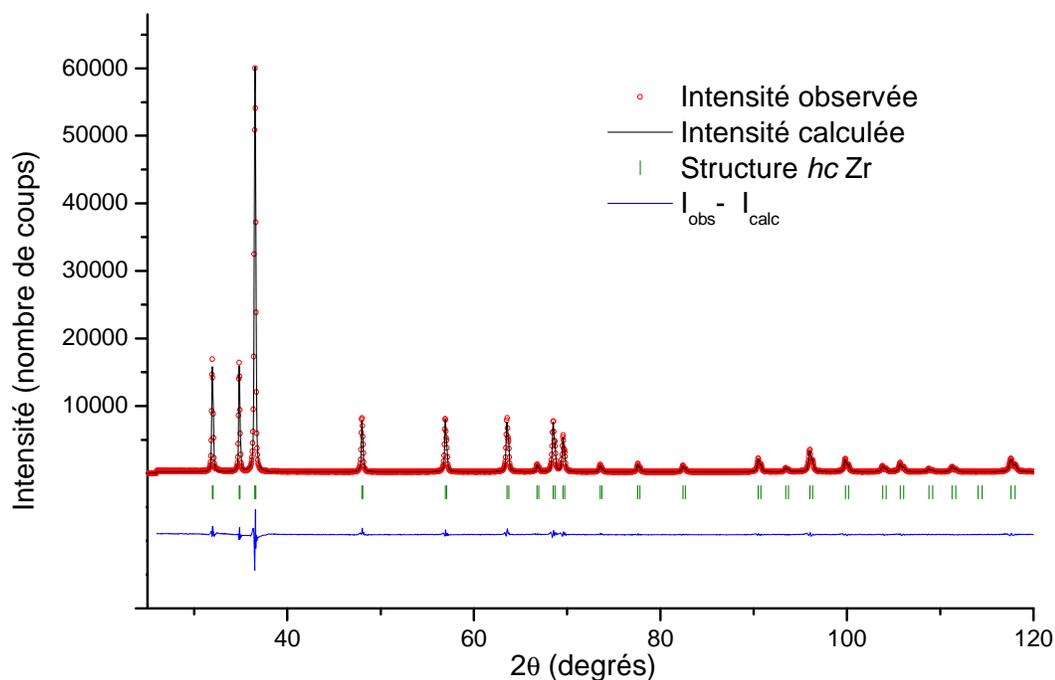


Figure 5.6– Diffractogramme de la poudre de zirconium fabriquée. *On constate que la seule phase présente est hexagonale compacte*

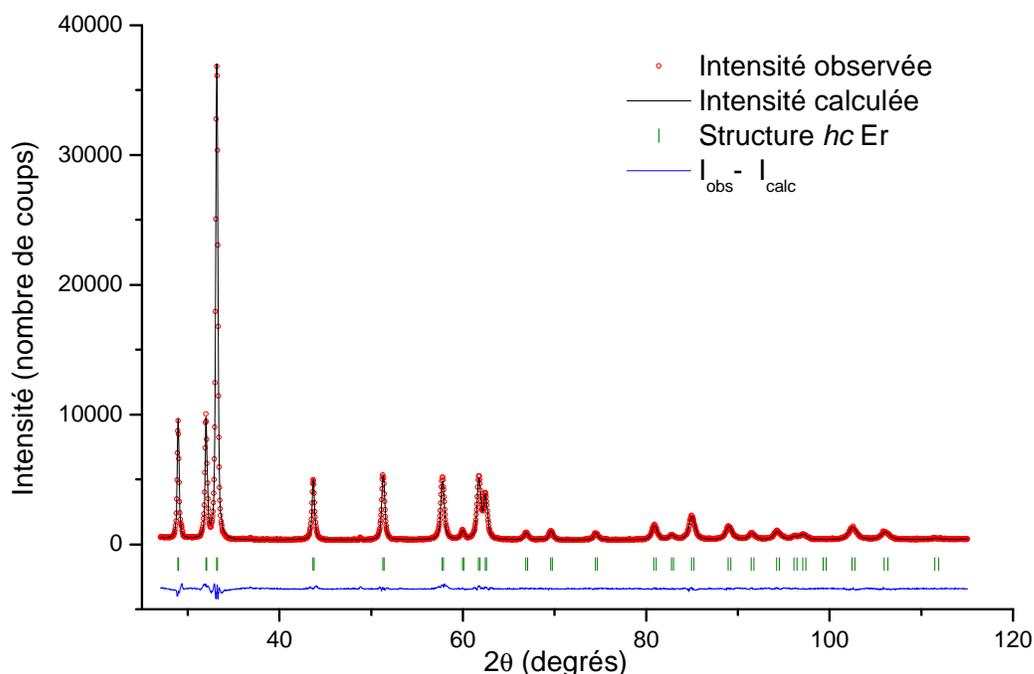


Figure 5.7– Diffractogramme de la poudre d'erbium fabriquée. On constate que la seule phase présente est hexagonale compacte

Les paramètres de maille obtenus par l'analyse de Rietveld des deux phases sont comparées à celles de la littérature dans le tableau 5.3

| | Paramètres de maille | |
|---|----------------------|---------|
| | a (Å) | c (Å) |
| Zirconium : données de [Villars91] | 3,231 | 5,148 |
| Zirconium : données obtenues (ce travail) | 3,232 | 5,1478 |
| Erbium : données de [Villars91] | 3,56 | 5,59 |
| Erbium : données obtenues (ce travail) | 3,5606 | 5,5921 |

Tableau 5.3– Paramètres de maille du zirconium et de l'erbium fabriqués par métallurgie des poudres - comparaison avec les données de la littérature

Les paramètres de maille des poudres que nous avons fabriquées sont proches de celles données par [Villars91]. Cela indique qu'il n'y a plus d'hydrogène dissous dans les métaux après désorption. D'autre part, nous n'avons pas détecté la présence d'une autre phase (p. ex. de l'oxyde ou une phase hydrure). Les poudres que nous avons synthétisées sont par conséquent très pures.

Méthode d'élaboration des cermets

Ces poudres de métaux purs ont été mélangées de façon homogène aux poudres d'oxydes (Er_2O_3 ou ZrO_2) dans le but de fabriquer des échantillons de compositions ternaires choisies. Nous avons pastillé les poudres pour former un échantillon par composition. Les pastilles ont ensuite été enrobées dans un feuillard de tantale et scellées sous atmosphère neutre. Pour l'étude des équilibres de phases à 800°C , nous avons scellé les échantillons sous vide, dans une ampoule de silice et laissé recuire pendant plus de 5 mois (174 jours).

Une série d'échantillons a été traitée thermiquement de la même façon à 1100°C . Cependant, l'analyse après un traitement thermique de 3 semaines a mis en évidence :

- un enrichissement de la composition en oxygène
- le fait que le traitement était insuffisant pour mettre à l'équilibre les échantillons
- la présence d'une pollution par le silicium mise en évidence par la détection de la phase Er_2SiO_5 par diffraction des rayons X et par analyse à la microsonde.

Nous avons émis l'hypothèse que le silicium provient de l'ampoule en silice, malgré l'absence de contact direct entre la silice et nos échantillons (les échantillons sont enrobés dans des feuillards de tantale). Il est imaginable que la silice réagisse avec les vapeurs d'erbium pour former une espèce volatile de siliciure d'erbium, venant se déposer sur les échantillons [Riello05]. Pour nous affranchir de ce problème, nous avons alors procédé à une double encapsulation. Les échantillons sont introduits dans un tube en tantale qui est scellé à l'arc en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Ce tube est lui-même introduit dans une ampoule en silice qui est scellé sous vide. Le temps de recuit, pour cette deuxième série d'échantillon a été étendu à 7 semaines.

Échantillons élaborés

Nous avons élaboré différentes compositions en fonction de la température explorée (cf. tableau 5.4).

| Recuit à 800°C (174 jours) | | Recuit à 1100°C (49 jours) | |
|---|--|---|--|
| Composition visée | poudres de départ | composition visée | poudres de départ |
| $\text{Er}_{24,5}\text{O}_{49,5}\text{Zr}_{26}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 | $\text{Er}_{31}\text{O}_{17}\text{Zr}_{52}$ | Zr, ZrO_2 , Er |
| $\text{Er}_{11}\text{O}_{14,5}\text{Zr}_{74,5}$ | Zr, ZrO_2 , Er | $\text{Er}_{39}\text{O}_5\text{Zr}_{56}$ | Zr, ZrO_2 , Er |
| $\text{Er}_{44,5}\text{O}_{25}\text{Zr}_{30,5}$ | Zr, ZrO_2 , Er | $\text{Er}_{13}\text{O}_8\text{Zr}_{79}$ | Zr, ZrO_2 , Er |
| $\text{Er}_6\text{O}_{17}\text{Zr}_{77}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 | $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 |
| $\text{Er}_{5,5}\text{O}_{55,5}\text{Zr}_{39}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 | $\text{Er}_{10}\text{O}_{20}\text{Zr}_{70}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 |
| $\text{Er}_{20}\text{O}_{10}\text{Zr}_{70}$ | Zr, ZrO_2 , Er | $\text{Er}_4\text{O}_8\text{Zr}_{88}$ | Er_2O_3 , Zr, ZrO_2 |

Tableau 5.4– Compositions des échantillons cermets Er–O–Zr élaborés et nature des poudres utilisées comme éléments de synthèse

Caractérisation des échantillons

Les échantillons synthétisés et recuits ont fait l'objet d'analyses microstructurales pour déterminer la composition chimique des phases, et d'analyse de diffraction des rayons X pour en connaître la structure cristalline. Dans tous les cas, nous avons noté qu'une réaction s'était bien produite, conduisant à la disparition d'une des phases de départ ou à un changement important de ses paramètres de maille.

À titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus sur l'échantillon de composition $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit 7 semaines à 1100°C .

Résultats de l'échantillon $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit à 1100°C

Sur la figure 5.8, nous avons représenté une coupe isotherme avec la composition nominale de l'échantillon (rond orange) et les compositions des phases analysées dans cet échantillon (cercles oranges). On y distingue le sesquioxyde d'erbium, la zircone cubique (fluorine) qui s'étend dans le ternaire, et le zirconium hexagonal saturé en oxygène (interstitiel) et sans erbium (substitutionnel). Le diffractogramme de rayons X associé à cet échantillon est fourni en figure 5.9, avec son affinement Rietveld. On y retrouve les trois mêmes phases, sachant que l' Er_2O_3 est en quantité relativement faible, ce qui explique le fait que nous n'ayons pu faire que peu de mesures à la microsonde de cette phase (même remarque pour la zircone). Ces informations s'accordent avec la micrographie MEB de l'échantillon, présentée en figure C.4 page 206.

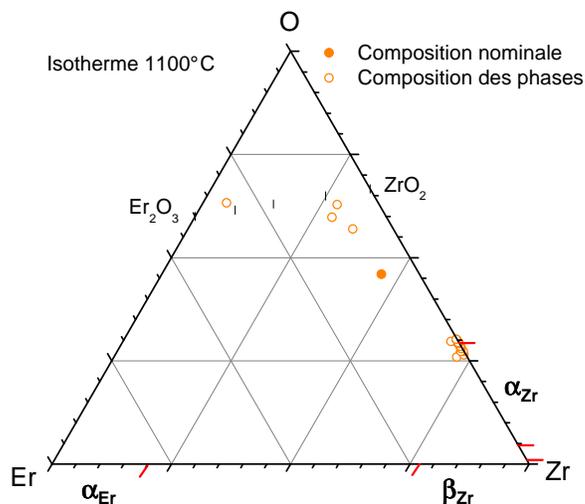


Figure 5.8– Coupe isotherme du système ternaire Er–O–Zr à 1100°C : représentation des compositions des phases de l'échantillon de composition $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit 7 semaines

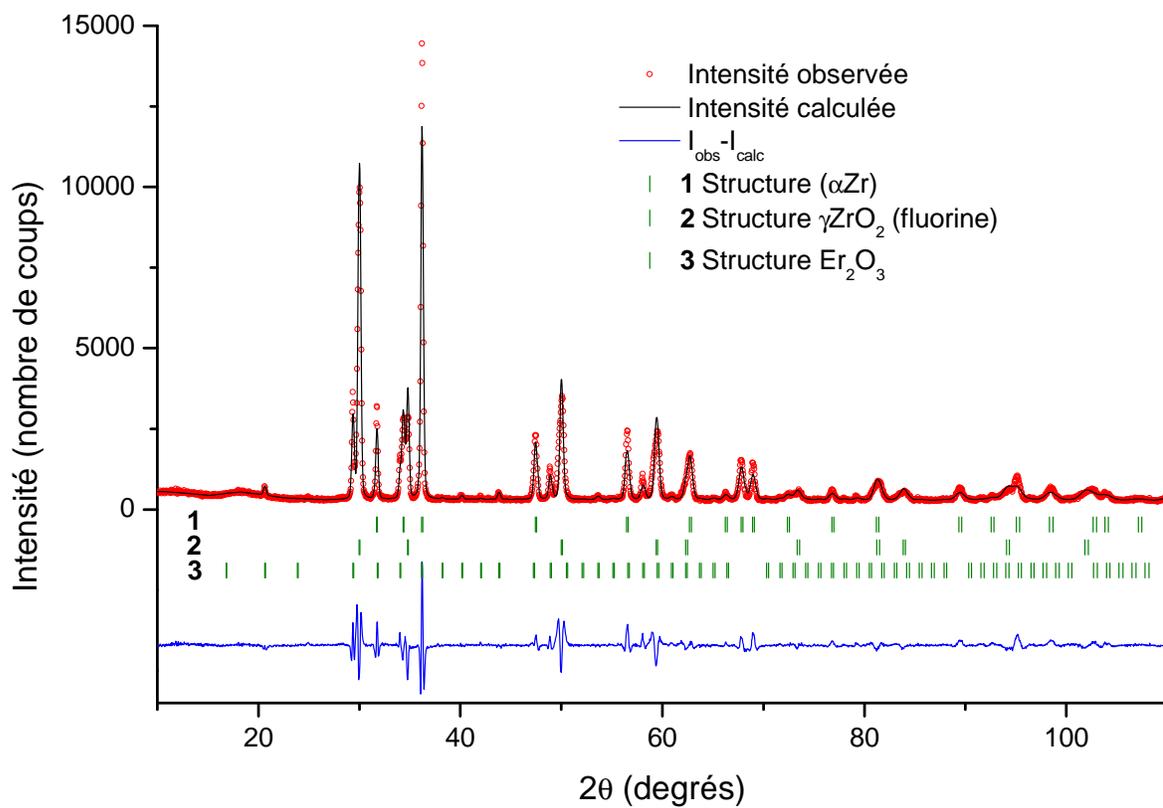


Figure 5.9– Affinement Rietveld et diffractogramme de rayons X expérimental de l'échantillon de composition $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit 7 semaines à 1100°C

Résultats obtenus sur les échantillons élaborés

Pour les autres échantillons, les résultats sont compilés dans le tableau 5.5.

À cause du caractère fragile des échantillons recuits à 800°C, nous avons eu du mal à les préparer pour l'analyse microscopique. D'autre part, les compositions riches en oxygène n'ont pas fait l'objet de mesures à la microsonde électronique à cause de problèmes de conductivité. Enfin, les échantillons riches en éléments métalliques sont ductiles et nous avons dû mener l'analyse par diffraction des rayons X sur les échantillons massifs polis.

Les micrographies MEB (images en électrons rétrodiffusés) des échantillons élaborés sont en annexe C. On constate la présence de porosités dans les échantillons, celle-ci étant expliquée par le mode de préparation par métallurgie des poudres. On distingue deux types de morphologie : une plutôt dense pour les échantillons contenant une majorité de métal, et une avec de nombreuses porosités pour les compositions riches en oxydes. Pour ces dernières, la diffusion est lente et ne conduit pas à une densification du matériau.

Les paramètres de maille fournis dans le tableau 5.5 ont été déterminés par analyse Rietveld. Pour quelques échantillons, certains pics expérimentaux de faible intensité n'ont pas pu être indexés. Nous n'avons jamais observé la présence des phases $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Er}_5\text{Zr}_2\text{O}_{11,5}$ et $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$. En comparant les diffractogrammes obtenus sur nos échantillons avec ceux de ces phases, fournis par [Pascual81], nous n'avons pas détecté de pics communs. Les données de composition de la microsonde électronique n'indiquent pas non plus la présence de ces composés. Par contre, la phase Er_2O_3 est en équilibre avec d'autres phases dans de nombreux échantillons.

On distingue trois types de structure hexagonale compacte : une phase riche en erbium et deux phases riches en zirconium : α'_{Zr} contenant de l'erbium, et α_{Zr} n'en contenant pas.

Discussion

Isotherme à 1100°C

La phase hexagonale compacte riche en erbium peut être associée sans ambiguïté à la solution solide basée sur cet élément. En revanche, la présence des deux phases hexagonales compactes riches en zirconium doit être expliquée. Les figures 5.10 et 5.11 reportent les valeurs des paramètres de maille a et c des solutions solides basées sur le zirconium hexagonal. Les données pour le système binaires oxygène–zirconium sont issues de [Abriata86] (équations 5.1.1 et 5.1.2 page 125).

| Température de recuit (°C) | Échantillon analysé | Phases | Composition moyenne microsonde | paramètres de maille | | | | |
|---|---|--|--|----------------------|------------------|------------------|-------------|---------|
| | | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | |
| 1100 | Er ₃₁ O ₁₇ Zr ₅₂ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₆ O ₆₄ Zr ₀ | 10,5513 | | | | |
| | | α'_{Zr} | Er ₁₃ O ₂₄ Zr ₆₃ | 3,2659 | | 5,1786 | | |
| | Er ₃₉ O ₅ Zr ₅₆ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₆ O ₆₄ Zr ₀ | 10,5428 | | | | |
| | | α'_{Zr} (Er) | Er ₁₄ O ₂₃ Zr ₆₃ Er ₆₈ O ₂₂ Zr ₁₀ | 3,2724 3,5443 | | 5,1830 5,5541 | | |
| | Er ₁₃ O ₈ Zr ₇₉ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₄ O ₆₄ Zr ₂ | 10,5485 | | | | |
| | | α'_{Zr} | Er ₄ O ₂₅ Zr ₇₁ | 3,2511 | | 5,1644 | | |
| | Er ₈ O ₄₆ Zr ₄₆ | Er ₂ O ₃ | | 10,5308 | | | | |
| | | α_{Zr} | Er ₀ O ₂₉ Zr ₇₁ | 3,2564 | | 5,2181 | | |
| | | | γ_{ZrO_2} | | 5,1571 | | | |
| | Er ₁₀ O ₂₀ Zr ₇₀ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₅ O ₆₄ Zr ₁ | 10,5355 | | | | |
| α_{Zr} | | Er ₀ O ₁₉ Zr ₈₁ | 3,2469 | | 5,1734 | | | |
| Er ₄ O ₈ Zr ₈₈ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₆ O ₆₄ Zr ₀ | traces | | | | | |
| | α_{Zr} | Er ₀ O ₁₆ Zr ₈₄ | 3,2460 | | 5,1735 | | | |
| R800 | Er _{5,5} O _{55,5} Zr ₃₉ | Er ₂ O ₃ | | 10,5426 | | | | |
| | | α_{Zr} | | 3,2405 | | 5,2002 | | |
| | | | α_{ZrO_2} | | 5,1456 | 5,2019 | 5,3182 | 99,2077 |
| | Er ₆ O ₁₇ Zr ₇₇ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₇ O ₆₃ Zr ₀ | 10,5349 | | | | |
| | | α'_{Zr} | Er ₄ O ₂₇ Zr ₆₉ | 3,2475 | | 5,1754 | | |
| | Er ₁₁ O _{14,5} Zr _{74,5} | Er ₂ O ₃ | Er ₃₇ O ₆₃ Zr ₀ | 10,5396 | | | | |
| | | α_{Zr} | Er ₀ O ₁₈ Zr ₈₂ | 3,2375 | | 5,1538 | | |
| | Er ₂₀ O ₁₀ Zr ₇₀ | Er ₂ O ₃ | Er ₃₆ O ₆₄ Zr ₀ | 10,5434 | | | | |
| | | α'_{Zr} (Er) | Er ₇ O ₂₃ Zr ₇₀ Er ₈₃ O ₁₂ Zr ₅ | 3,2591 3,1093 | | 5,1703 5,5452 | | |
| | Er _{24,5} O _{49,5} Zr ₂₆ | Er ₂ O ₃ | | 10,5434 | | | | |
| | | α_{Zr} | | 3,2407 | | 5,2001 | | |
| | | | α_{ZrO_2} | | 5,1440 | 5,1954 | 5,3311 | 99,1781 |
| | Er _{44,5} O ₂₅ Zr _{30,5} | Er ₂ O ₃ | Er ₃₇ O ₆₃ Zr ₀ | 10,5478 | | | | |
| α'_{Zr} (Er) | | Er ₇ O ₂₆ Zr ₆₇ Er ₇₈ O ₁₈ Zr ₄ | 3,2612 3,5533 | | 5,1717 5,5732 | | | |

Tableau 5.5– Résultats des analyses par microsonde et diffraction des rayons X des échantillons Er–O–Zr. Pour certains échantillons, la mesure de la composition des phases à la microsonde électronique n'a pas été possible, pour des raisons de taille de phase (trop petite) ou de mauvaise conductivité.

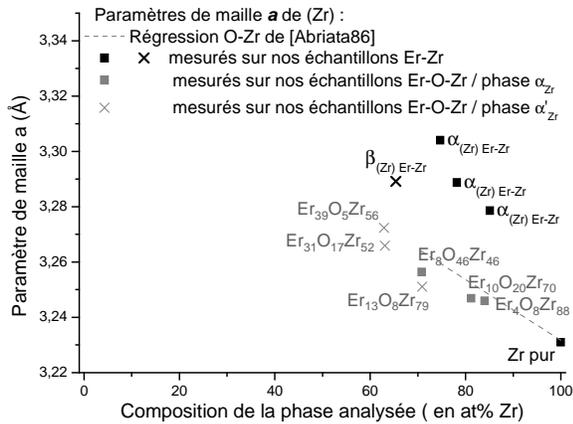


Figure 5.10– Graphique représentant les paramètres de maille a de la phase hexagonale (Zr), en fonction de la composition de celle-ci. Influence de la présence d'oxygène ou d'erbium. Pour les échantillons ternaires, on remarque que le paramètre de maille a suit la loi de régression donnée par Abriata

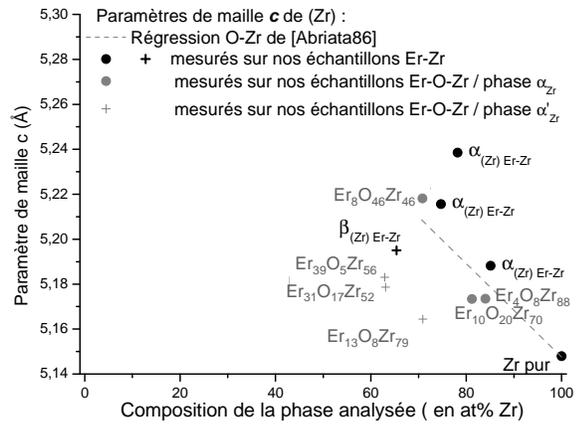


Figure 5.11– Graphique représentant les paramètres de maille c de la phase hexagonale (Zr), en fonction de la composition de celle-ci. Influence de la présence d'oxygène ou d'erbium. Pour les échantillons ternaires, on distingue deux familles de points : une qui suit la régression d'Abriata et une autre, avec un paramètre c contracté

Les données pour le système erbium–zirconium sont issues de ce travail (cf. figures 4.30 et 4.31 chapitre 4). Dans les deux cas, on observe une augmentation des paramètres de maille avec la concentration du second élément, en insertion pour l'oxygène, en substitution pour l'erbium. Les mesures des paramètres de maille des phases hexagonales dans les échantillons ternaires ont également été reportés en fonction du taux de zirconium analysé dans la phase.

On peut remarquer que les paramètres de maille de la phase hexagonale compacte dans laquelle le taux d'erbium mesuré est très faible (phase α) suivent bien la loi de variation des échantillons binaires O–Zr. Les paramètres de maille sont donc en excellent accord avec la composition en oxygène mesuré à la microsonde ce qui est une bonne confirmation de la qualité de cette mesure.

Les paramètres de maille de la phase hexagonale compacte riche en zirconium mais contenant de l'erbium (α') et, surtout, le paramètre c sont eux beaucoup plus petits que ce que laisse prévoir leur composition. Les effets de la substitution du zirconium par un atome plus gros et l'insertion d'oxygène devrait a priori se cumuler. Une contraction par rapport aux paramètres de maille attendus est donc observée, qui rappelle la contraction observée au chapitre 4 pour les échantillons présentant la phase β_{Zr} à haute température transformée en phase α_{Zr} à la trempe.

En observant la microstructure des échantillons contenant la phase α_{Zr} ou α'_{Zr} , on observe des différences. Les figures 5.12 et 5.13 sont des micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons $Er_4O_8Zr_{88}$ et $Er_{31}O_{17}Zr_{52}$ recuit à 1100°C. L'échantillon $Er_4O_8Zr_{88}$ contient la phase α_{Zr} : la surface de cette phase est uniforme. Pour l'échan-

tillon $\text{Er}_{31}\text{O}_{17}\text{Zr}_{52}$, dans laquelle est présente la phase α'_{Zr} , on remarque clairement une structure en panier tressé de type Widmanstätten. La phase α'_{Zr} est le résultat d'une transformation martensitique à la trempe.

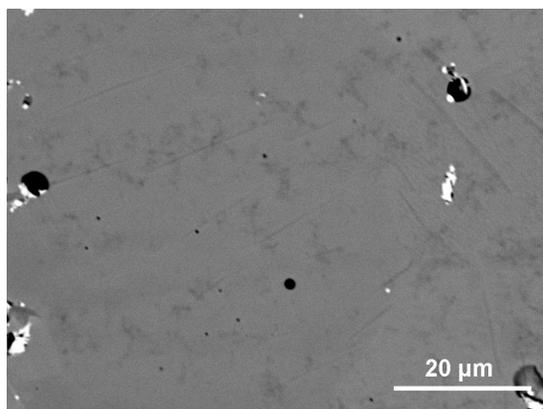


Figure 5.12– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $\text{Er}_4\text{O}_8\text{Zr}_{88}$ après traitement thermique à 1100°C pendant 7 semaines

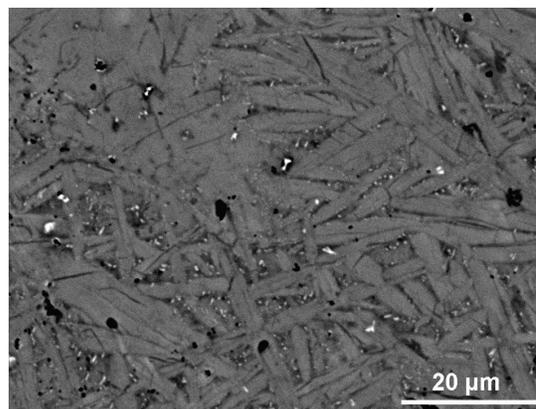


Figure 5.13– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon $\text{Er}_{31}\text{O}_{17}\text{Zr}_{52}$ après traitement thermique à 1100°C pendant 7 semaines

Nous pouvons donc conclure, à partir des trois observations suivantes :

- présence à 25°C de deux phases hexagonales de compositions différentes
- contraction des paramètres de maille de la phase contenant de l'erbium
- observation en microscopie électronique d'une structure de type Widmanstätten

que les deux phases observées correspondent, à la température de recuit, aux phases α_{Zr} et β_{Zr} . La phase α_{Zr} n'admet pas de solubilité significative d'erbium alors que la phase β_{Zr} semble avoir une extension ternaire très importante (jusqu'à $\approx 25\%$ O).

Isotherme proposée

Avec les données de composition et de structure des échantillons synthétisés, nous sommes en mesure de proposer une coupe isotherme (figure 5.14).

Sur cette isotherme, les domaines d'existences monophasés sont grisés. Les compositions nominales visées des échantillons élaborés sont représentées par des ronds de couleur, tandis que les phases en équilibre dans ces échantillons le sont par des cercles. Les compositions nominales ne se retrouvent d'ailleurs jamais sur la conode liant les deux phases en équilibre, ni dans le triangle liant les trois phases en équilibre. Une évolution de la composition nominale a été rencontrée (enrichissement en oxygène), et n'est pas expliquée mais ne constitue pas un problème majeur pour le tracé des équilibres puisque la composition de chacune des phases est mesurée.

Pour tracer cette isotherme, nous avons étendu la phase β_{Zr} dans le ternaire jusqu'aux valeurs de composition mesurées à la microsonde.

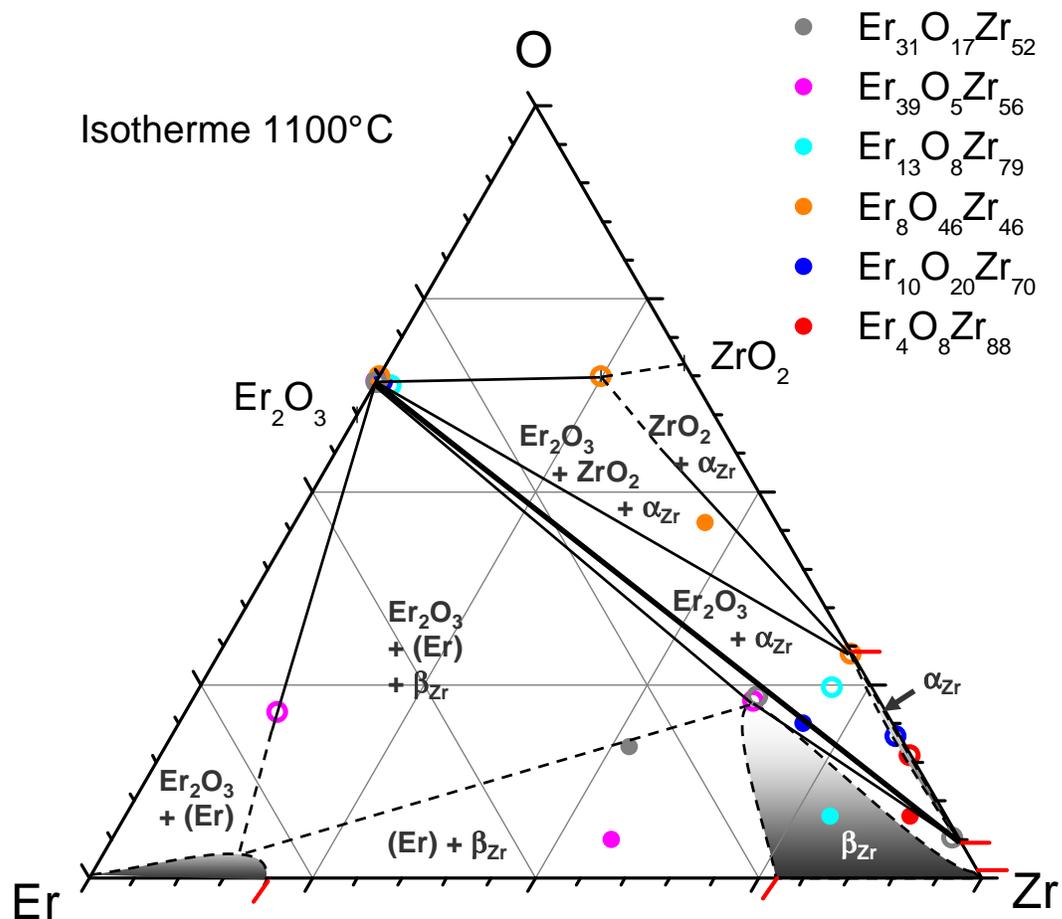


Figure 5.14– Coupe isotherme (1100°C) du système erbium–oxygène–zirconium, proposée à partir des données acquises au cours de ce travail. Les compositions nominales sont représentées par des ronds de couleurs tandis que les compositions des phases dans chacun de ces échantillons le sont par des cercles.

Une incompatibilité a été trouvée entre la mesure microsonde de la phase α'_{Zr} dans l'échantillon $Er_{13}O_8Zr_{79}$ et la mise en évidence de l'équilibre entre α_{Zr} et Er_2O_3 dans les échantillons $Er_{10}O_{20}Zr_{70}$ et $Er_4O_8Zr_{88}$. Nous avons choisi, dans notre tracé, de ne pas tenir compte de la première de ces mesures.

Concernant l'extension de la solution solide basée sur l'erbium pur, il semble que la composition $Er_{68}O_{22}Zr_{10}$ donnée par l'analyse soit surestimée en oxygène, si on croit les données existantes sur la faible solubilité de l'oxygène dans l'erbium (voir rappels bibliographique). Les précipités de cette phase étant petits (cf. micrographie C.2 page 206), les différents pointés microsonde ont pu être affectés par la matrice environnante de Er_2O_3 . Nous avons choisi de prolonger la ligne passant par Er_2O_3 et la composition mesurée pour trouver une composition plus vraisemblable pour l'extrémité du triangle représentant l'équilibre $Er_2O_3/(Er)/\beta_{Zr}$.

Les compositions mesurées pour la phase Er_2O_3 sont légèrement plus riches en oxygène que la composition théorique de 3 à 4 at.%. Nous considérons que c'est une erreur liée à la mesure particulièrement difficile pour cet élément léger. En revanche, le taux d'oxygène mesuré pour les phases moins riches en oxygène, notamment α_{Zr} est très cohérent à la fois avec les mesures de paramètres de maille, comme nous l'avons vu, ainsi qu'avec la limite de solubilité de l'oxygène dans α_{Zr} dans le système binaire O–Zr (29 at.% mesuré dans l'échantillon $Er_8O_{46}Zr_{46}$, et par [Abriata86]). Contrairement à ce qu'indique la section pseudo-binaire Er_2O_3 – ZrO_2 (figure 5.3), nous n'avons pas mis en évidence de solubilité de la zircone dans la phase Er_2O_3 dans l'échantillon $Er_8O_{46}Zr_{46}$, mais celle-ci est reportée comme incertaine sur la figure 5.3.

Dans ce même échantillon, nous mettons en évidence l'équilibre α_{Zr} /fluorine/ Er_2O_3 , ce qui confirme la stabilisation de la zircone cubique par la substitution par l'erbium. En revanche, nous ne mettons en évidence aucune des phases ternaires $Er_4Zr_3O_{12}$, $Er_5Zr_2O_{11,5}$ et Er_6ZrO_{11} reportées. Il est possible que la mise à l'équilibre des échantillons riches en oxygène prenne un temps beaucoup plus grand que le temps que nous avons utilisé (des durées de recuits supérieures à une année ont été annoncées dans certaines publications).

Isotherme à 800°C

Les données acquises sur les échantillons recuits 174 jours à 800°C présentent des similarités les résultats que nous venons de discuter (isotherme à 1100°C). En effet, on retrouve deux familles de zirconium hexagonal α_{Zr} et α'_{Zr} . Nous avons alors conclu en la présence de β_{Zr} à 800°C. Comme à 1100°C, nous n'observons pas de solubilité d'erbium dans la phase α_{Zr} .

La différence essentielle entre l'isotherme à 800°C et celle à 1100°C réside dans le fait que la phase β_{Zr} n'est plus stable dans les binaires O–Zr et Er–Zr. Pourtant nos mesures indiquent que la phase est toujours stable dans un certain domaine de compositions ternaires ce qui n'est pas surprenant vue la température d'étude qui reste proche de la

température de transformation ($\alpha_{Zr}-\beta_{Zr}$) et la grande stabilisation de cette phase dans le ternaire mise en évidence à 1100°C.

Une autre différence est la mise en évidence de l'équilibre $\alpha_{ZrO_2}-Er_2O_3-\alpha_{Zr}$ qui tendrait à montrer que la zirconite cubique n'est pas stabilisée jusqu'à la température de 800°C. Encore une fois, il est difficile de savoir si nous avons atteint l'équilibre ou si la section pseudo-binaire de la figure 5.3 est juste pour une température si basse.

Isotherme proposée

Pour 800°C, nous proposons la coupe isotherme présentée en figure 5.15.

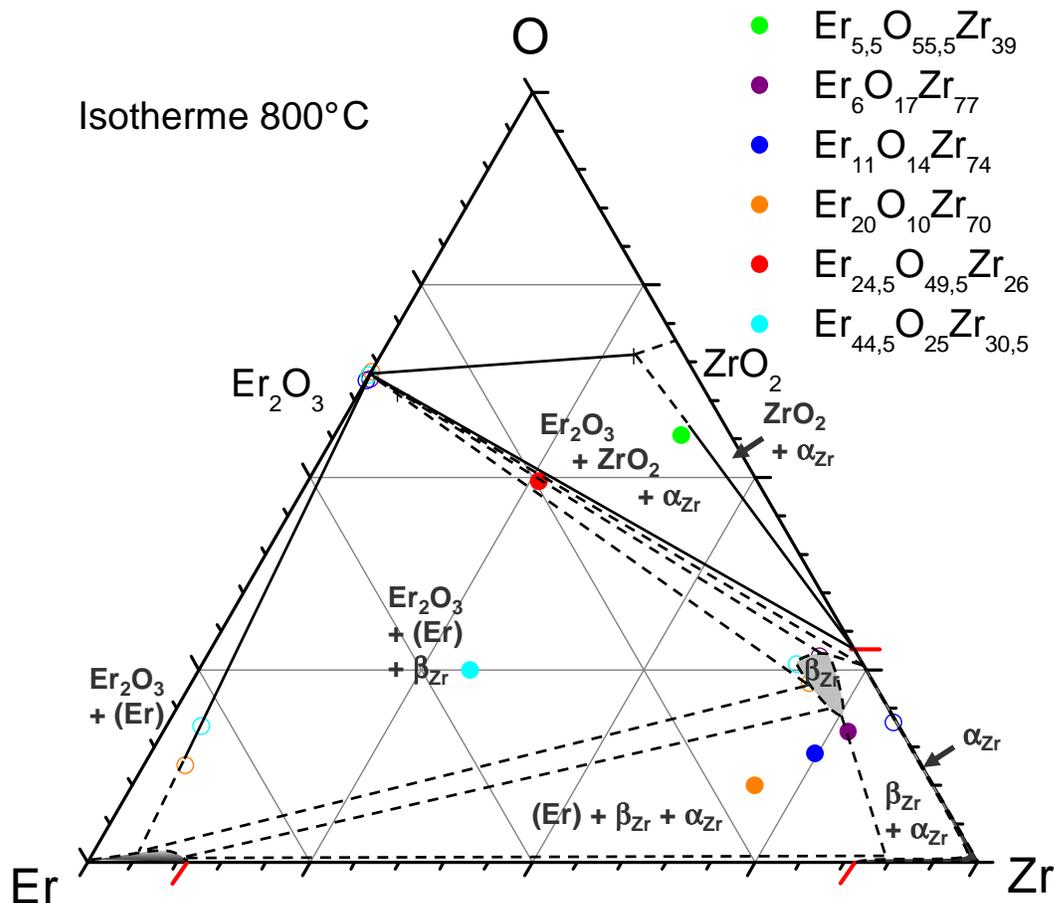


Figure 5.15– Coupe isotherme (800°C) du système erbium–oxygène–zirconium, proposée à partir des données acquises au cours de ce travail. Les compositions nominales sont représentées par des ronds de couleurs tandis que les compositions des phases dans chacun de ces échantillons le sont par des cercles.

La partie riche en oxygène [25 : 70 at% O] présente des équilibres similaires à l'isotherme à 1100°C, puisque mettant en jeu les phases α_{Zr} , ZrO_2 et Er_2O_3 . Pour le reste subsistent de nombreuses estimations, proposées à partir des données mesurées. En particulier, nous n'avons pas pu mettre en évidence une microstructure de type Wid-

manstätten dans les nuances contenant la phase α'_{Zr} , ceci étant certainement dû à une microstructure très fine à cette température (contrairement à 1100°C). En comparaison avec le système erbium–zirconium, nous n'avons pas non plus mis en évidence la présence de microstructure en panier tressée pour les phases de zirconium trempées à une température faiblement supérieure à celle du palier invariant $\beta_{Zr} \rightarrow \alpha_{Zr} + (Er)$.

D'autres synthèses permettraient de confirmer la présence d'une zone d'équilibre $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$, et de délimiter les zones d'existence des équilibres $(Er) + \alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$.

Intéressons-nous désormais aux équilibres de phases liés à l'insertion d'oxygène dans le système gadolinium–zirconium, c'est-à-dire à l'étude du système gadolinium–oxygène–zirconium.

5.2 Le système ternaire gadolinium–oxygène–zirconium

5.2.1 Étude bibliographique

Afin de décrire un système ternaire, il est nécessaire de connaître les sous-systèmes binaires constitutifs, et éventuellement de pseudo-binaires. Sur le système gadolinium–oxygène–zirconium, la littérature offre des données sur les diagrammes binaires constitutifs, à savoir O–Zr, O–Gd et Gd–Zr, et sur le pseudo-binaire Gd_2O_3 – ZrO_2 .

Le système oxygène–zirconium

Données expérimentales

Les données expérimentales disponibles dans la littérature ont été traitées à la section 5.1.1 de ce chapitre.

Modèles disponibles dans la littérature

Les nombreuses données expérimentales acquises ont permis diverses optimisations récentes [Liang01, Arroyave02, Chevalier04, Chen04, Wang04]. Les différences entre ces optimisations concernent principalement la description des phases liquide et γ_{ZrO_2} , comme l'illustre le tableau 5.6. Dans son article, [Wang04] fait une revue de ces modélisations en les comparant avec les données expérimentales. Il semble plus approprié de modéliser la phase ZrO_2 cubique avec le modèle du composé ionique pur.

La dernière optimisation du système, effectuée par [Ma08], a eu pour but de modéliser la non stœchiométrie des phases α_{ZrO_2} et β_{ZrO_2} . Elle complète la modélisation publiée par [Liang01]. Les modèles utilisés par [Ma08] sont résumés dans le tableau 5.7 et le diagramme d'équilibre associé est présenté en figure 5.16.

| Référence | Modèle de la phase liquide | Modèle de la phase γ_{ZrO_2} |
|---------------|---|---|
| [Chevalier04] | $(\text{O}, \text{ZrO}_2, \text{Zr})^\ddagger$ | $(\text{Zr})(\text{O}, \text{Va})_2(\text{Va}, \text{O})^\dagger$ |
| [Liang01] | $(\text{Zr}^{+4})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-4}, \text{O})_Q^*$ | $(\text{Zr})(\text{O}, \text{Va})_2^\dagger$ |
| [Arroyave02] | $(\text{Zr}^{+4})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-4})_Q^*$ | $(\text{Zr}^{+4})(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-2})_2^*$ |
| [Chen04] | $(\text{Zr}^{+4})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-4})_Q^*$ | $(\text{Zr}, \text{Zr}^{+4})(\text{O}^{-2}, \text{Va})_2^*$ |
| [Wang04] | $(\text{Zr}^{+4})_P(\text{O}^{-2}, \text{Va}^{-4})_Q^*$ | $(\text{Zr}^{+2}, \text{Zr}^{+4})(\text{O}^{-2}, \text{Va})_2^*$ |

Tableau 5.6– Modèles utilisés par différents auteurs pour décrire la phase liquide et la phase γ_{ZrO_2} du système O–Zr. Les symboles \ddagger , \dagger et $*$ marquent respectivement les modèles associés, en sous-réseaux et ioniques.

| Phase | Modèle |
|--|---|
| Gaz | Solution idéale (Zr, Zr ₂ , ZrO, ZrO ₂ , O, O ₂ , O ₃) |
| Liquide | $(\text{Zr}^{+4})_1(\text{O}^{-2}, \square)_2$ |
| α_{Zr} | Solution interstitielle $(\text{Zr})_1(\text{O}, \square)_1(\square)_1$ |
| β_{Zr} | Solution interstitielle $(\text{Zr})_1(\text{O}, \square)_3$ |
| ZrO ₂ cubique (γ) | $(\text{Zr})_1(\text{O}, \square)_2$ |
| ZrO ₂ quadratique (β) | $\text{Zr}_1(\text{O}, \square)_2$ |
| ZrO ₂ monoclinique (α) | $\text{Zr}_1(\text{O}, \square)_2$ |

Tableau 5.7– Modèles thermodynamiques utilisés par [Ma08] pour la modélisation du système O–Zr

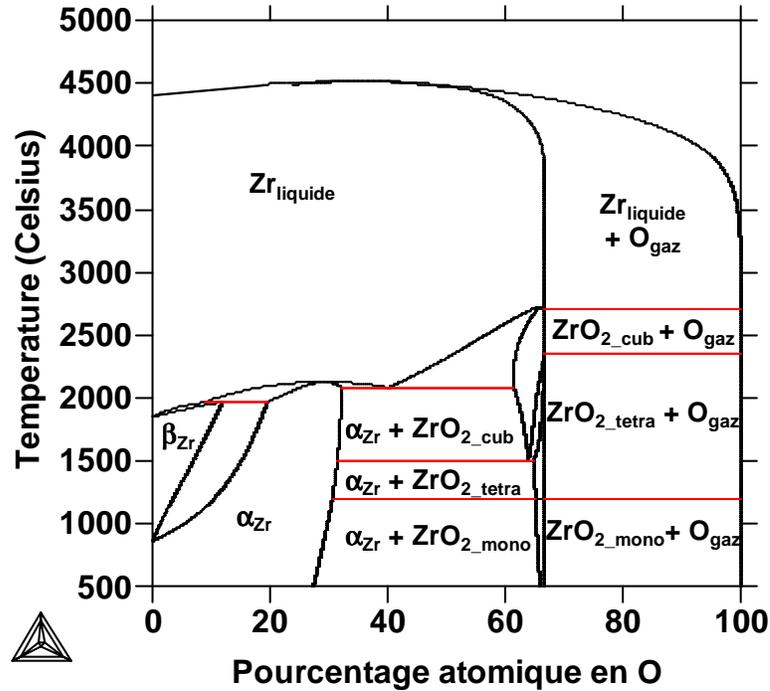


Figure 5.16– Diagramme d'équilibre entre phases O–Zr optimisé par [Ma08]

Cette description est compatible avec la Zircobase mais le modèle utilisé pour modéliser la phase γ_{ZrO_2} (Zr)₁(O, □)₂ n'est pas celui conseillé par [Wang04] puisqu'il ne considère pas d'espèces chargées pour modéliser la phase γ_{ZrO_2} . C'est pourtant le modèle de [Ma08] que nous avons choisi pour décrire le système O–Zr.

Le système oxygène–gadolinium

Aucun diagramme de phases n'est disponible pour le système Gd–O. La seule information disponible est la présence du sesquioxyde de gadolinium Gd_2O_3 . Ce composé a fait l'objet de plusieurs études expérimentales, compilées par [Zinkevich06]. Dans cet article, l'auteur rassemble les données thermodynamiques disponibles pour les polymorphes de sesquioxydes de terres rares. Celles-ci peuvent cristalliser sous cinq formes : A (hexagonale), B (monoclinique), C (cubique basse température), H (hexagonale haute température) et X (cubique haute température) dont les structures sont représentées dans [Zinkevich06].

Le sesquioxyde de gadolinium fond vers 2340°C et existerait, à plus basse température, sous trois formes allotropiques stables [Traverse65] dont les informations cristallographiques sont reportées dans le tableau 5.8.

La stabilité thermodynamique de la forme cubique basse température (C) est encore débattue aujourd'hui [Zinkevich06], apparemment à cause des temps de recuit très longs nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique pour des températures inférieures à 1500°C. Les autres formes A et X ont été observées par [Rouanet68a] mais leur faible domaine d'existence en température fait douter de leur stabilité thermodynamique.

| Forme allotropique | Type structural | Groupe d'espace | Symbole de Pearson | Paramètres de maille | | | |
|--------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------|----------------------|-------|-------|---------------|
| | | | | a (Å) | b (Å) | c (Å) | angle (°) |
| Hexagonale H | La ₂ O ₃ | $P\bar{3}m1$ | $hP5$ | 3,858 | | 6,16 | $\beta = 120$ |
| Monoclinique B | Sm ₂ O ₃ | $C2/m$ | $mC30$ | 14,08 | 3,57 | 8,74 | $\beta = 100$ |
| Cubique C | Mn ₂ O ₃ | $Ia\bar{3}$ | $cI80$ | 10,80 | | | |

Tableau 5.8– Données cristallographiques du composé Gd₂O₃ issues de [Villars91]

L'étude de diffraction X de ces composés aux hautes température ne semble pas avoir été mise à jour avec des techniques de caractérisation plus récentes afin de confirmer (ou non) la présence des formes allotropiques A et X.

Dans son article, [Zinkevich06] donne les paramètres thermodynamiques utiles pour modéliser les formes cubique C et monoclinique B. Il utilise pour sa description le modèle du composé pur décrit au chapitre 3.4, équation 3.2.3. Les équations sont les suivantes :

$$^{\circ}G_{C-Gd_2O_3} = -1\,868\,812 + 660,0623 T - 119,1688 T \ln T - 0,006438 T^2 + 772\,000 T^{-1}$$

$$^{\circ}G_{B-Gd_2O_3} = -1\,858\,111 + 620,0992 T - 114,534 T \ln T - 0,007203 T^2 + 540\,000 T^{-1}$$

Le système gadolinium–zirconium

Ce système a été décrit dans le chapitre 4.2.

Le système pseudo-binaire sesquioxyde de gadolinium–zircon

Données expérimentales

Le système pseudo-binaire Gd₂O₃–ZrO₂ a été étudié par de nombreux auteurs. Les données de ces auteurs sont compilées par [Lakiza06] ou [Wang07] et présentées en figure 5.17. On y trouve par exemple les valeurs de liquidus de [Rouanet68b].

Les données expérimentales disponibles coté riche en Gd₂O₃ laissent présager l'existence de plusieurs formes allotropiques de ce composé. Certaines références, telle [Rouanet68b], font état d'une phase hexagonale A à haute température. Cette phase est analogue à la plupart des phases hexagonales des oxydes de lanthanides. La forme hexagonale de type H possède cependant un volume spécifique supérieur au type A et présente une plus grande symétrie. La présence de la phase hexagonale de type A est hypothétique et son domaine d'existence faible [Rouanet68b].

De nombreux auteurs se sont intéressés aux phases A₂B₂O₇ et [Perez Y Jorba62] a déterminé la structure de la phase Gd₂Zr₂O₇. Celle-ci est de type pyrochlore. Le groupe d'espace associé à cette structure cubique est $Fd\bar{3}m$. La maille élémentaire contient 8 unités formulaires et le paramètre de maille est voisin de 10,5 Å. La structure de type pyrochlore se différencie de la structure fluorine par la présence de lacunes dans le réseau des anions et montre un ordre des cations [Perez Y Jorba62].

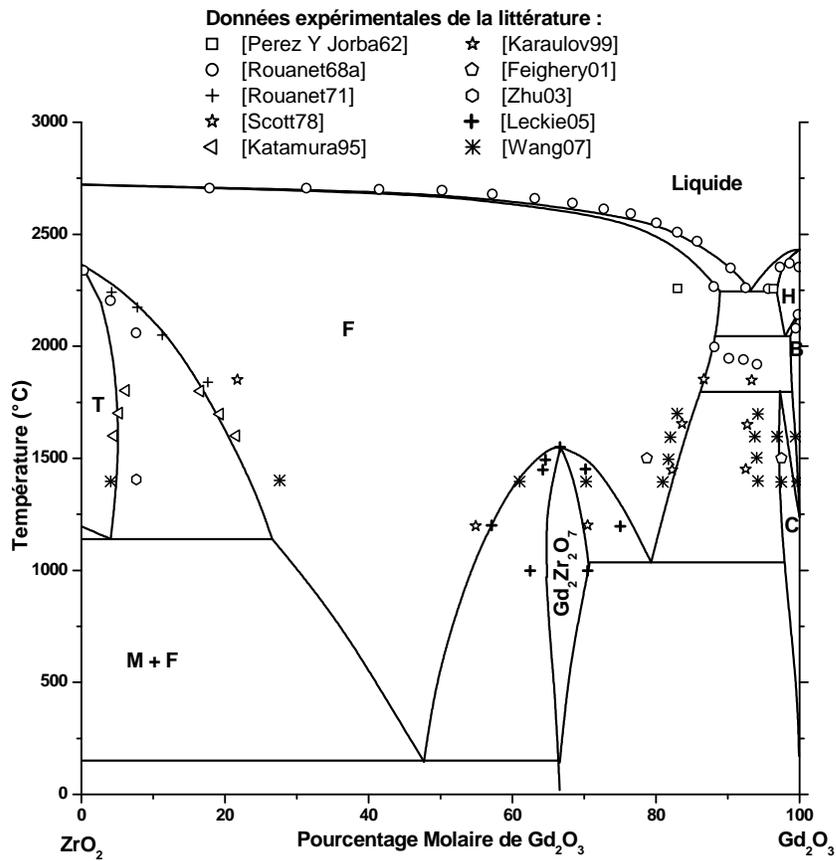


Figure 5.17– Diagramme de phases du pseudo-binaire $Gd_2O_3-ZrO_2$ proposé par [Lakiza06] et données expérimentales. La zircone apparaît sous les formes monoclinique (M), quadratique (T) et cubique du type fluorine (F) alors que l'oxyde de gadolinium se retrouve sous les formes allotropiques : cubique basse température (C), monoclinique (B) et hexagonale (H). Le tracé du diagramme correspond à celui calculé à partir du modèle de [Lakiza06]

Les structures pyrochlore et fluorine sont proches mais se distinguent par diffraction des rayons X. Le pyrochlore possède un paramètre de maille double de celui de la fluorine (changement de groupe d'espace). La structure pyrochlore présente des raies supplémentaires par rapport à celle de la fluorine à cause de la mise en ordre de la structure. Cette mise en ordre est congruente de premier ordre. [Zinkevich05] s'est intéressé à cette transformation et a conclu de son travail que la différence d'énergie entre ces deux phases est tellement faible qu'elles pourraient être modélisées comme une seule présentant une mise en ordre à courte distance.

Côté riche en zircon, on distingue une faible solubilité du sesquioxyde de gadolinium dans les formes monoclinique et quadratique de la zircon. La forme cubique (fluorine) présente, au contraire, une forte solubilité, acceptant jusqu'à 85 mol% de Gd_2O_3 . Cette phase est stable pour un large domaine de température ($> [1000^{\circ}C ; 2700^{\circ}C]$).

Modèles disponibles dans la littérature

Le système $Gd_2O_3-ZrO_2$ a été modélisé par [Yokokawa93, Lakiza06, Corcoran09]. Les diagrammes associés à ces modèles sont présentés en figure 5.18. [Yokokawa93] a modélisé le système en considérant $Gd_2Zr_2O_7$ comme étant stœchiométrique. [Lakiza06] a, pour sa modélisation, pris en compte plus de données expérimentales récentes comme les mesures calorimétriques de [Lutique04]. [Corcoran09] a, pour sa part, proposé un modèle prenant en compte les paramètres du liquidus de [Lakiza06] et les paramètres de [Yokokawa93] pour les données de plus basse température.

Le modèle de [Lakiza06] semble être le plus fidèle aux données expérimentales disponibles, notamment pour $Gd_2Zr_2O_7$, même si les données expérimentales disponibles sont peu nombreuses (surtout à basse température). Nous avons choisi ce modèle pour décrire le système $Gd_2O_3-ZrO_2$. Les paramètres de celui-ci seront abordés par la suite.

Aucune donnée de modélisation, autre que celle du pseudo-binaire $Gd_2O_3-ZrO_2$ n'a été trouvée dans la littérature pour le système ternaire Gd-O-Zr.

5.2.2 Création d'une base de données pour le système Gd-O-Zr

Pour pouvoir prédire les équilibres prenant place dans le système Gd-O-Zr, il est nécessaire de concevoir une base de données thermodynamique prenant en compte les données des systèmes détaillés auparavant. Pour cela, nous décrirons les bases de données associées à la modélisation de chaque système, puis nous verrons comment regrouper les descriptions de celles-ci en une seule base de données pour permettre des calculs thermodynamiques dans le système ternaire Gd-O-Zr.

Description des bases de données utilisées

Chaque base de données possède une description des phases mises en jeu au sein du système qu'il modélise. Cette description est donnée dans le tableau 5.9. Les phases

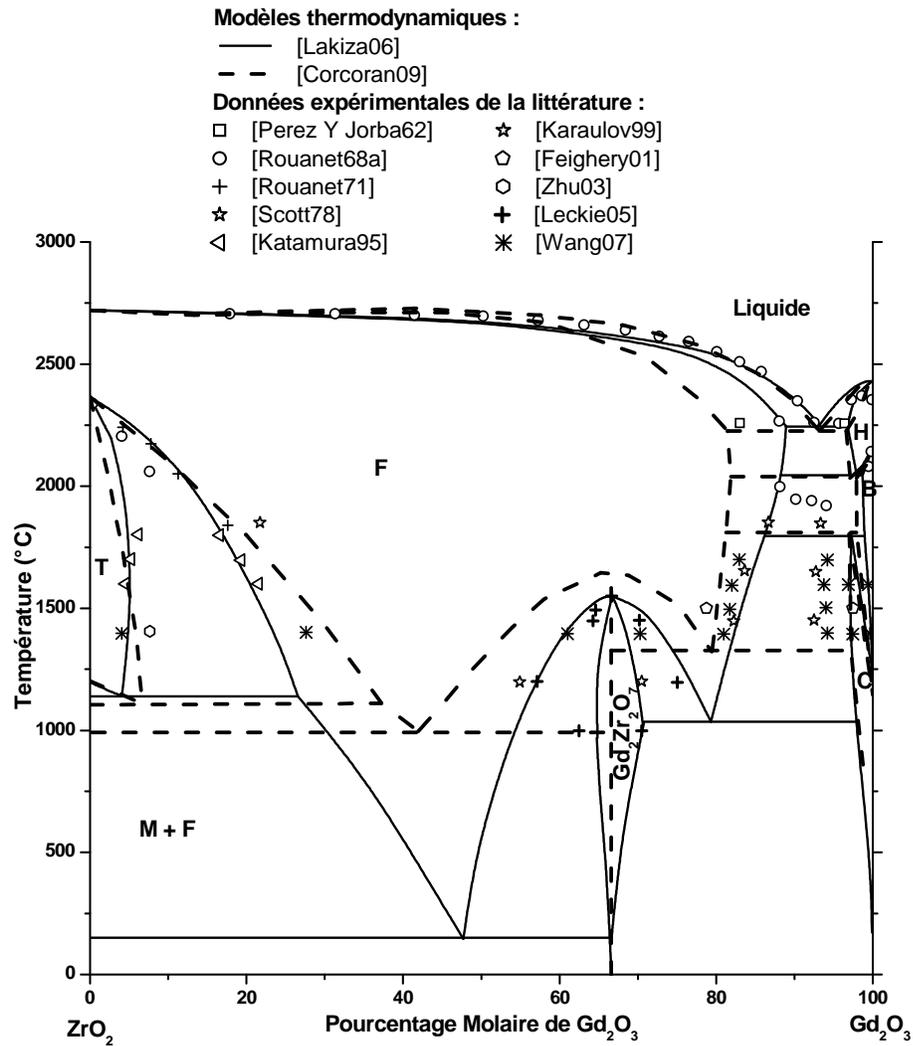


Figure 5.18– Système Gd_2O_3 - ZrO_2 : représentation des mesures expérimentales de la littérature et comparaison avec les modèles thermodynamiques proposés par [Lakiza06] et [Corcoran09]

mises en jeu dans le système Gd–O–Zr sont les suivantes :

- la forme basse température du zirconium : α_{Zr} , hexagonal, nommée **HCP_A3**.
- la forme haute température du zirconium : β_{Zr} , cubique centré, nommée **BCC_A2**.
- la forme basse température de la zircone : α_{ZrO_2} , monoclinique, nommée **MONOCLINIQUE**.
- la forme haute température de la zircone : β_{ZrO_2} , quadratique, nommée **TETRA-GONAL**.
- la forme très haute température de la zircone : γ_{ZrO_2} , de type fluorine, nommée **FLUORITE**.
- la phase de type pyrochlore : nommée **PYROCHLORE**.
- la forme basse température du sesquioxyde de gadolinium : C-Gd₂O₃, cubique, nommée **CUBIQUE**.
- la forme haute température du sesquioxyde de gadolinium : B-Gd₂O₃, monoclinique, nommée **GD2O3_B**.
- le polymorphe très haute température du sesquioxyde de gadolinium : H-Gd₂O₃, hexagonal, nommée **HEX**.

| Phase | système | modèles thermodynamiques | |
|--------------|---|---|----------------------------------|
| HCP_A3 | Gd–Zr [Zinkevich01] | (Gd,Zr) ₁ (□) _{0,5} | |
| | O–Zr [Ma08] | (Zr) ₁ (O,□) ₁ | (□) ₁ |
| BCC_A2 | Gd–Zr [Zinkevich01] | (Gd,Zr) ₁ (□) ₃ | |
| | O–Zr [Ma08] | (Zr) ₁ (O,□) ₃ | |
| MONOCLINIQUE | O–Zr [Ma08] | (Zr) ₁ (O,□) ₂ | |
| | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₁ (O ⁻² , □) ₂ | |
| QUADRATIQUE | O–Zr [Ma08] | (Zr) ₁ (O,□) ₂ | |
| | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₁ (O ⁻² , □) ₂ | |
| FLUORITE | O–Zr [Ma08] | (Zr) ₁ (O,□) ₂ | |
| | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₁ (O ⁻² , □) ₂ | |
| PYROCHLORE | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₂ (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₂ (O ⁻² , □) ₆ (O ⁻²) ₁ (O ⁻² , □) ₁ | |
| CUBIQUE | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₂ (O ⁻²) ₃ | (O ⁻² □) ₁ |
| GD2O3_B | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₂ (O ⁻²) ₃ | (O ⁻² □) ₁ |
| HEX | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₂ (O ⁻²) ₃ | (O ⁻² □) ₁ |
| LIQUIDE | Gd–Zr [Zinkevich01] | (Gd,Zr) | |
| | O–Zr [Ma08] | (Zr ⁺⁴) _{2,00374} (O ⁻² , □) ₄ | |
| | Gd ₂ O ₃ –ZrO ₂ [Lakiza06] | (Gd ⁺³ ,Zr ⁺⁴) ₁ (O ⁻²) ₁ | |
| GAS | O–Zr [Ma08] | (O, O ₂ , O ₃ , Zr, Zr ₂ , ZrO, ZrO ₂) | |

Tableau 5.9– Modèles thermodynamiques utilisés pour décrire les phases des systèmes de Gd–Zr, O–Zr et Gd₂O₃–ZrO₂

Ces phases sont décrites par le modèle en sous-réseaux. Elles mettent en jeu plusieurs *end-members*⁶ dont le nombre dépend d'une part du nombre de sous-réseaux utilisé pour décrire la phase et d'autre part du nombre d'éléments que contient chaque sous-réseau.

6. N'ayant pas de traduction du terme *end-member*, nous utiliserons le terme originel anglais.

On peut remarquer que [Lakiza06] remplit ses sous-réseaux par des espèces chargées. Ce formalisme est beaucoup utilisé pour modéliser les interactions ioniques entre éléments dans un oxyde. La modélisation thermodynamique d'une espèce chargée ou non est la même pour la méthode CALPHAD.

Les descriptions thermodynamiques des trois systèmes O–Zr, Gd–Zr et Gd₂O₃–ZrO₂ sont compatibles si les *end-members* communs ont la même description, c'est-à-dire si la pondération des sous-réseaux est la même et si les équations modélisant l'enthalpie libre des phases sont les mêmes.

Étude de la compatibilité des bases de données

Les trois bases de données liées aux systèmes O–Zr, Gd–Zr et Gd₂O₃–ZrO₂ ont quelques phases en commun : les polymorphes de la zirconite pour les systèmes O–Zr et Gd₂O₃–ZrO₂, les formes allotropiques du zirconium pour les systèmes O–Zr et Gd–Zr, et le liquide pour les trois systèmes.

Pour déterminer si ces données sont compatibles, intéressons-nous à la description des polymorphes de la zirconite ; en particulier aux formes monoclinique et quadratique. Nous allons discuter de la phase quadratique mais l'approche est complètement transposable à la phase monoclinique.

La phase quadratique tirée de la description de [Ma08] met en jeu les *end-members* suivants : (Zr : O) et (Zr : □). Le premier composé est associé (physiquement) à de la zirconite quadratique ; le second à du zirconium sous forme quadratique. Ces descriptions ne sont pas données dans la base *SGTE*, car le mode de cristallisation quadratique (de type P4₂/nmc) n'est pas courant. [Ma08] a par conséquent modélisé l'énergie de Gibbs de ces *end-members* avec des paramètres propres à sa modélisation (uniquement).

Dans la description de [Lakiza06], les *end-members* impliqués sont (Gd⁺³ : O⁻²), (Zr⁺⁴ : O⁻²), (Gd⁺³ : □), (Zr⁺⁴ : □). Ils représentent respectivement un sesquioxyde de gadolinium quadratique, de la zirconite quadratique, du gadolinium trivalent pur quadratique et du zirconium tétravalent sous forme quadratique. Les descriptions de ces *end-members* dans la structure en question ne sont pas dans la littérature ; [Lakiza06] a modélisé leur enthalpie libre avec, lui aussi, des paramètres qui lui sont propres.

Le problème de compatibilité se pose alors entre les descriptions de [Lakiza06] et [Ma08], pour les *end-members* de la zirconite et du zirconium. Si les descriptions de ceux-ci sont différentes, les modèles ne sont pas compatibles.

Afin de le vérifier, nous avons tracé et comparé, pour les formes monoclinique et quadratique de la zirconite, les enthalpies libres (Zr : O et °G_{Zr⁺⁴,O⁻²} (ainsi que °G_{Gd⁺³,O} et °G_{Gd⁺³,O⁻²})⁷.

La figure 5.19 représente les énergies de Gibbs des composés (Zr : O) de [Ma08] et (Zr⁺⁴ : O⁻²) de [Lakiza06] et la figure 5.20 représente les sous-réseaux (Zr : □) de

7. Une façon de rendre plusieurs modèles compatibles entre eux est que les auteurs de chaque modèle attribuent à ce genre de composés une énergie standard de 5000 J/mol.

[Ma08] et $(\text{Zr}^{+4} : \square)$ de [Lakiza06]. Les enthalpies libres sont tracées en fonction de la température.

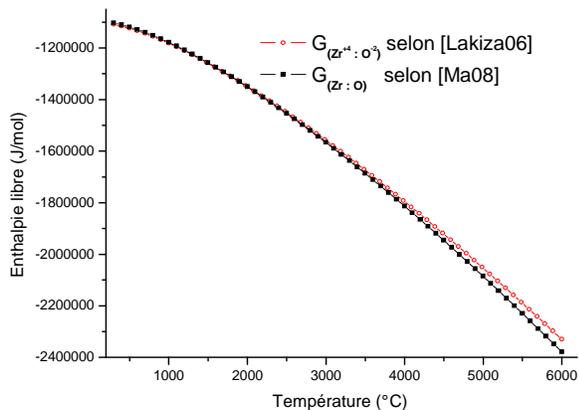


Figure 5.19– Graphique représentant l'enthalpie libre des *end-members* $(\text{Zr} : \text{O})$ de la forme quadratique de la zirconite, selon les optimisations de [Lakiza06] et [Ma08]. On observe que les énergies sont modélisées avec des paramètres mathématiques proches, mais différents (surtout à haute température).

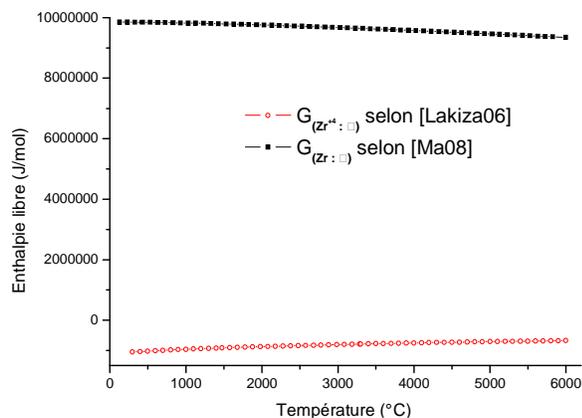


Figure 5.20– Graphique représentant l'enthalpie libre des *end-members* $(\text{Zr} : \square)$ de la forme quadratique de la zirconite, selon les optimisations de [Lakiza06] et [Ma08]. On observe que les énergies ne sont pas du tout modélisées par les mêmes paramètres mathématiques.

Il apparaît alors que les descriptions mathématiques des *end-members* sont différentes entre les modèles de [Lakiza06] et [Ma08]. Ces modèles ne sont donc pas compatibles. S'ils l'avaient été, il aurait suffi, pour construire une seule base de données, d'ajouter à la description du système O–Zr les phases du système $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (c'est-à-dire les polymorphes de Gd_2O_3 et la phase de type pyrochlore) et les *end-members* des phases HCP_A3 et BCC_A2 du système Gd–Zr traitant la solubilité du zirconium dans le gadolinium et du gadolinium dans le zirconium, c'est-à-dire $(\text{Gd}, \text{Zr} : \square)$.

Cela n'étant pas possible, nous avons dû choisir quelle description adopter pour modéliser les polymorphes de la zirconite afin de construire une base de données commune.

Sélection des paramètres thermodynamiques pour modéliser les formes allotropiques de la zirconite

Nous avons vu que les descriptions des polymorphes de la zirconite des modèles de [Lakiza06] et [Ma08] sont différentes, nous obligeant à choisir une description plutôt que d'une autre. Les modèles de [Ma08] sont intéressants puisqu'ils prennent en compte la non-stœchiométrie des phases monoclinique et quadratique. Nous avons par conséquent préféré, dans un premier temps, prendre ces paramètres pour modéliser la zirconite.

Utilisation des modèles de [Ma08] pour décrire la zircon

Pour vérifier que la description de la zircon de [Ma08] (modélisation du système O–Zr) ne perturbe pas le tracé du pseudo-binaire $Gd_2O_3-ZrO_2$, nous avons compilé les données des modélisations des systèmes O–Zr et $Gd_2O_3-ZrO_2$, en sélectionnant les paramètres de [Ma08] pour la zircon. Nous avons ensuite tracé le diagramme de phases du $Gd_2O_3-ZrO_2$ pour en vérifier la validité (cf. figure 5.21). Ce diagramme n'est pas satisfaisant, puisqu'il ne reflète pas les bons domaines d'existence de la phase pyrochlore, et la fluorine n'est pas présente. Cet exemple illustre celui donné en page 251 du livre de [Lukas07]. Il concerne le fait qu'une phase instable dans un système peut devenir stable après avoir combiné ce système avec un autre. Pour tenter de remédier à cela, nous avons pris la description de la fluorine de [Lakiza06], tout en conservant celles de [Ma08] pour les deux autres formes allotropiques. Le calcul du diagramme de phases $Gd_2O_3-ZrO_2$ est présenté en figure 5.22.

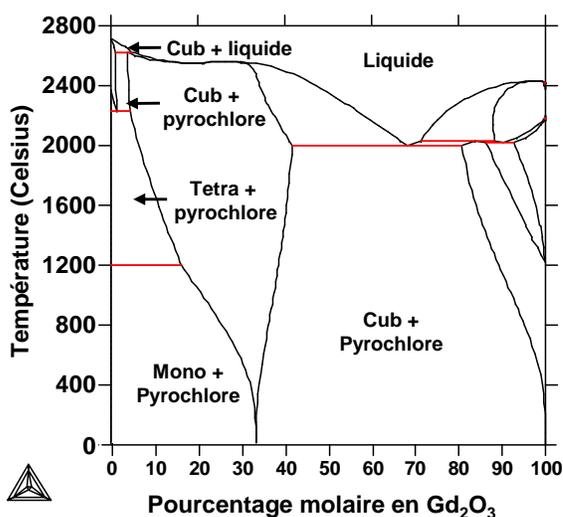


Figure 5.21– Diagramme de phases du système $Gd_2O_3-ZrO_2$ calculé à partir du modèle [Ma08], dont la phase liquide et les trois formes polymorphiques de la zircon ont été remplacées par celles de [Lakiza06]. La fluorine n'est pas stable et est remplacée par la phase cubique relative au polymorphe basse température de Gd_2O_3 . Le domaine d'existence de la phase pyrochlore est plus étendu que ce que désiré.

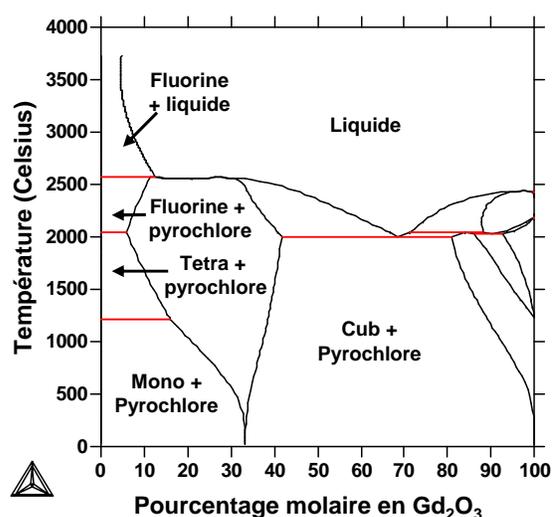


Figure 5.22– Diagramme de phases du système $Gd_2O_3-ZrO_2$ calculé à partir du modèle [Ma08], dont la phase liquide et les formes monocliniques et hexagonales de la zircon ont été remplacées par celles de [Lakiza06]. Avec les paramètres de la fluorine de [Ma08], on stabilise celle-ci à haute température. Ce n'est pas correct, d'autant plus que la phase pyrochlore présente toujours une trop grande solubilité.

Ces deux diagrammes ne sont pas satisfaisants puisque vraiment différents de celui présenté en figure 5.17. Nous nous sommes par conséquent tourné vers les paramètres de [Lakiza06] pour modéliser la zircon.

Utilisation des modèles de [Lakiza06] pour décrire la zirconite

La description de la zirconite avec les paramètres de [Lakiza06] a pour inconvénient qu'elle fait perdre l'information concernant la non-stœchiométrie des phases α , β et γ_{ZrO_2} dans le système O–Zr. Cependant, ses paramètres permettent de tracer le reste du diagramme de phases O–Zr (cf. figure 5.23) de manière fidèle par rapport à celui donné par [Ma08] (cf. figure 5.16 page 143). Nous avons par conséquent opté pour ces paramètres pour décrire la zirconite dans la base de données ternaire.

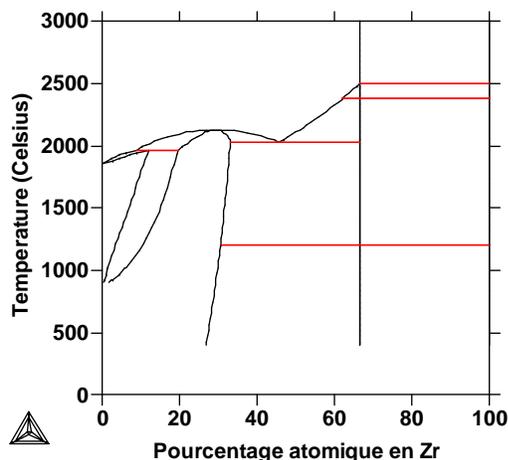


Figure 5.23– Diagramme de phases du système O–Zr calculé avec les paramètres de [Lakiza06] pour les polymorphes de la zirconite et les paramètres de [Ma08] pour les autres phases. Ce diagramme de phases est acceptable car similaire à celui présenté en figure 5.16, bien que l'information de non-stœchiométrie des formes de la zirconite soit absente.

Pour la construction de la base de données ternaire Gd–O–Zr, nous avons dû déterminer quels paramètres thermodynamiques adopter pour décrire les formes allotropiques du zirconium, à partir de ceux de [Zinkevich01] et [Ma08].

Sélection des paramètres thermodynamiques pour modéliser les formes allotropiques du zirconium

Pour modéliser les formes allotropiques du zirconium, il s'agit de coupler les informations de [Zinkevich01], portant sur la solubilité du gadolinium dans le zirconium, et les données de [Ma08] sur la solubilité de l'oxygène.

Pour décrire les phases α_{Zr} et β_{Zr} , [Zinkevich01] utilise les descriptions des énergies libres des *end-members* (Zr : \square) et (Gd : \square), données par [Dinsdale91]. L'auteur modélise les paramètres d'interaction $L_{(\text{Zr},\text{Gd}:\square)}^{\alpha}$ et $L_{(\text{Zr},\text{Gd}:\square)}^{\beta}$.

Pour le système O–Zr, [Ma08] utilise les descriptions des énergies libres des *end-members* (Zr : \square) et (Zr : O). La première est tirée de la description des éléments purs de [Dinsdale91] et la seconde, tout comme $L_{(\text{Zr}:\text{O},\square)}^{\alpha}$ et $L_{(\text{Zr}:\text{O},\square)}^{\beta}$, sont optimisés par l'auteur.

Afin de regrouper les informations de ces modélisations pour décrire les phases HCP_A3 et BCC_A2, nous leur avons associé, respectivement, les modèles : $(\text{Zr}, \text{Gd})_1(\text{O}, \square)_1$ et $(\text{Gd}, \text{Zr})_1(\text{O}, \square)_3$. Cette description engendre quatre *end-members* et d'autres paramètres d'interaction liés aux solubilités des éléments dans chaque sous-réseau. La description mathématique (ou plutôt la référence de laquelle elle est tirée)

que nous avons sélectionné pour chacun d'entre eux est donnée dans le tableau 5.10.

| Paramètres | | référence choisie pour la description mathématique du <i>end-member</i> ou du paramètre d'interaction | |
|----------------------------------|----|---|---------------------------------|
| $G_{(Zr: O)}^{\alpha}$ | et | $G_{(Zr: O)}^{\beta}$ | [Ma08] |
| $G_{(Gd: O)}^{\alpha}$ | et | $G_{(Gd: O)}^{\beta}$ | aucune |
| $G_{(Zr: \square)}^{\alpha}$ | et | $G_{(Zr: \square)}^{\beta}$ | [Dinsdale91, Ma08, Zinkevich01] |
| $G_{(Gd: \square)}^{\alpha}$ | et | $G_{(Gd: \square)}^{\beta}$ | [Dinsdale91, Zinkevich01] |
| $L_{(Zr: O, \square)}^{\alpha}$ | et | $L_{(Zr: O, \square)}^{\beta}$ | [Ma08] |
| $L_{(Zr, Gd: \square)}^{\alpha}$ | et | $L_{(Zr, Gd: \square)}^{\beta}$ | [Zinkevich01] |

Tableau 5.10– Références bibliographiques desquelles sont tirées les équations mathématiques pour décrire les paramètres du zirconium (phases α_{Zr} et β_{Zr})

Les modèles de [Zinkevich01] et [Ma08] sont compatibles (contrairement aux modèles de la zircone de [Lakiza06] et [Ma08]) puisque les deux auteurs ont effectué leurs optimisations à partir des données de [Dinsdale91] pour les éléments purs.

N'ayant aucune donnée disponible pour modéliser ${}^{\circ}G_{Gd:O}$, nous lui avons attribué la valeur arbitraire de 500000 J/mol.

Modèles utilisés pour la base de données

La base de données ainsi construite est donnée en annexe D, codée en format TDB. Les phases liquide et gaz n'ont pas été insérées volontairement. En effet, les différences de description entre les bases de données de [Ma08], [Zinkevich01] et [Lakiza06] rendent la compilation impossible. Nous avons par conséquent fait l'hypothèse que les phases liquide et gaz ne sont pas présentes aux températures étudiées. Dans le système Gd–Zr, le plateau eutectique est à 1218°C, mais la présence d'oxygène dans les alliages métalliques a, en général, plutôt tendance à élever leur température de fusion qu'à la diminuer.

Nous avons également fait l'hypothèse qu'aucune phase ternaire (autre que celles décrites) n'existait dans le système Gd–O–Zr. Cette hypothèse repose sur le fait que pour le système Er–O–Zr, aucune phase autre que celles du pseudo-binaire Er_2O_3 – ZrO_2 n'a été détectée. Et les terres rares ont des propriétés similaires.

Concernant les phases du système Gd_2O_3 – ZrO_2 , nous avons supposé qu'aucune déviation de la stœchiométrie n'était possible. Aucune solubilité d'oxygène ne peut alors être prédite dans les phases hexagonales et cubique du zirconium et du gadolinium. D'autre part, n'ayant aucune donnée sur la solubilité de l'oxygène dans le gadolinium, nous avons supposé celle-ci nulle. Cette hypothèse se justifie par le fait que le sesquioxyde de gadolinium est très stable.

Lors du choix des paramètres décrivant la zirconite, nous avons été contraints de perdre l'information sur la stœchiométrie des polymorphes de la zirconite.

5.2.3 Calculs effectués

Nous avons alors effectué des calculs prédictifs des équilibres dans le système ternaire Gd–O–Zr pour différentes températures, grâce à la base de données ternaire construite. Les isothermes à 1100°C, 1000°C, 900°C et 800°C sont présentées en figures 5.24, 5.25, 5.26 et 5.27.

Ces coupes ternaires montrent que la phase Gd_2O_3 est très stable. En effet, la quasi-totalité des phases du diagramme sont en équilibre avec le sesquioxyde de gadolinium. Les coupes isothermes se caractérisent par un large domaine triphasé $\alpha_{Gd} + Gd_2O_{3\text{cubique}} + Zr$ (α_{Zr} ou β_{Zr} en fonction de la température).

Pour les différentes isothermes, la phase α_{Zr} est en équilibre avec les phases du pseudo-binaire Gd_2O_3 – ZrO_2 . Les compositions riches en α_{Zr} pour lesquels il y a un équilibre entre ces phases (Gd_2O_3 , pyrochlore et fluorine) et α_{Zr} , traduisent la stabilité des phases dans Gd_2O_3 – ZrO_2 . Si le sesquioxyde de gadolinium était très stable par rapport aux phases pyrochlore et fluorine, l'équilibre $Gd_2O_3 + \alpha_{Zr}$ serait ancré en composition, pour le côté riche en α_{Zr} , au niveau de la limite d'existence de cette phase et du côté riche en oxygène.

Sur les isothermes prédites par nos calculs, on remarque que l'équilibre $Gd_2O_3 + \alpha_{Zr}$ se situe, pour le côté riche en α_{Zr} , au centre du domaine d'existence de α_{Zr} (composition proche de O_5Zr_{95}). La compétition de stabilité entre l'oxyde de gadolinium et les autres phases n'est donc pas tant en faveur de Gd_2O_3 . La valeur du paramètre d'interaction $L_{Gd,Zr,O}$ pour la phase α_{Zr} n'a pas été affiné et la valeur nulle de ce paramètre n'a pas favorisé une solubilité d'oxygène.

L'isotherme à 1100°C présente un équilibre triphasé $Gd_2O_3 + \alpha_{Gd} + \beta_{Zr}$ alors qu'à 1000°C, l'équilibre triphasé principal de l'isotherme fait intervenir Gd_2O_3 , α_{Gd} et α_{Zr} . Cela indique le passage d'un invariant entre ces deux températures. La figure 5.28 présente les isothermes à 1010°C et 1020°C du système ternaire, côté riche en zirconium, afin de déterminer la nature de cette transformation invariante.

Les diagrammes présentés sur la figure 5.28 illustrent le passage d'un équilibre $\alpha_{Gd} + \beta_{Zr}$ à un équilibre $Gd_2O_3 + \alpha_{Zr}$ au chauffage. Cela détermine la présence d'un palier quasi-péritectoïde ternaire entre ces deux températures.

5.2.4 Conclusions sur le système gadolinium–oxygène–zirconium

Nous avons construit une base de données pour le système gadolinium–oxygène–zirconium à partir des modélisations des systèmes oxygène–zirconium, gadolinium–zirconium et Gd_2O_3 – ZrO_2 , optimisés respectivement par [Ma08], [Zinkevich01] et [Lakiza06]. Cette base nous a permis d'effectuer des calculs prédictifs pour déterminer les équilibres de phases prenant place pour différentes températures. Nous avons alors détecté la

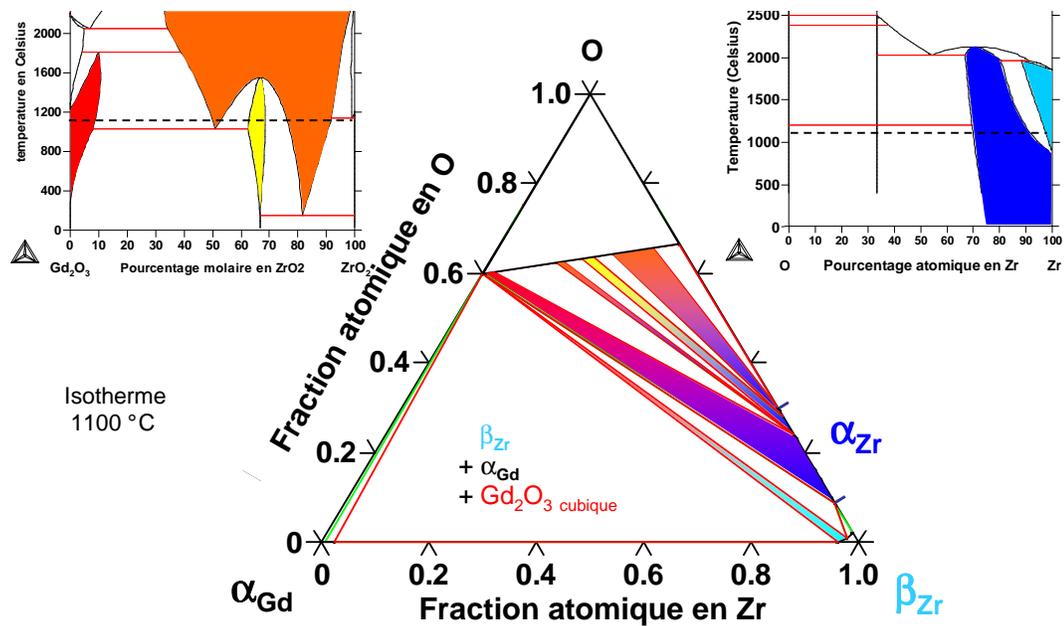


Figure 5.24– Coupe isotherme (1100°C) du système Gd–O–Zr, calculé à partir de la base de données ternaire compilée au cours de ce travail. Les zones colorées représentent les domaines biphasés dont les phases en présence sont codées par les couleurs des zones monophasées des diagrammes binaire O–Zr et pseudo-binaire Gd_2O_3 - ZrO_2

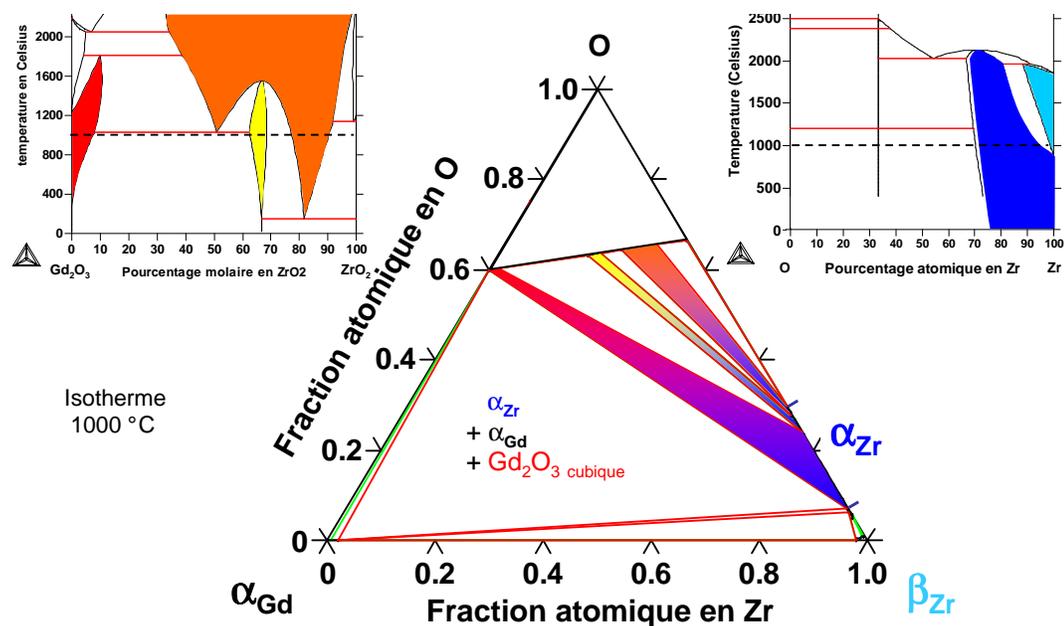


Figure 5.25– Coupe isotherme (1000°C) du système Gd–O–Zr, calculé à partir de la base de données ternaire compilée au cours de ce travail. Les zones colorées représentent les domaines biphasés impliquant les phases codées par les couleurs des zones monophasées des diagrammes binaire O–Zr et pseudo-binaire Gd_2O_3 - ZrO_2

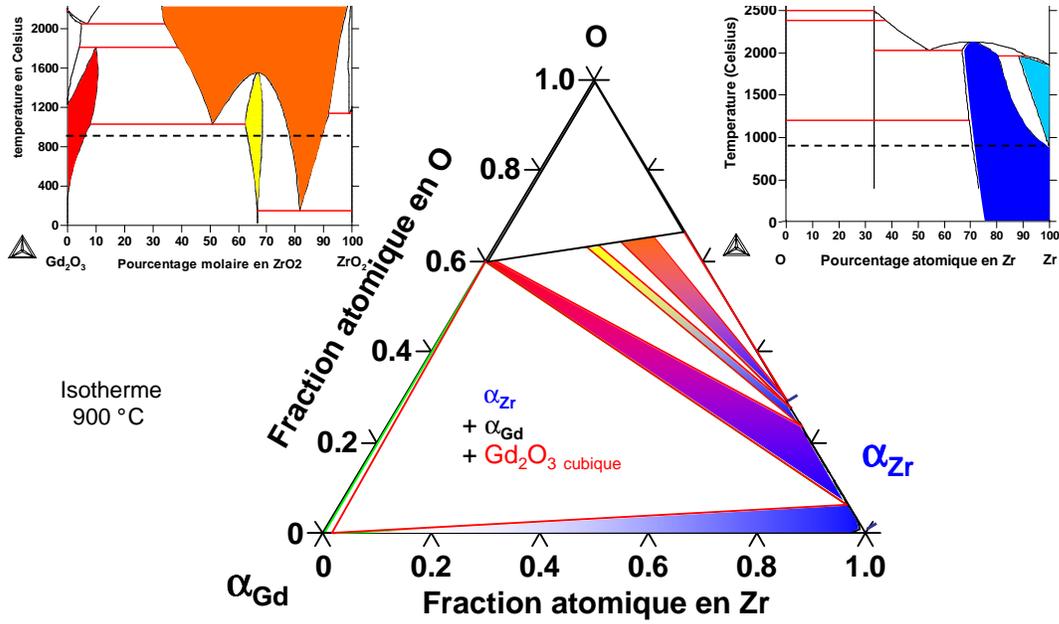


Figure 5.26– Coupe isotherme (900°C) du système Gd–O–Zr, calculé à partir de la base de données ternaire compilée au cours de ce travail. Les zones colorées représentent les domaines biphasés impliquant les phases codées par les couleurs des zones monophasées des diagrammes binaire O–Zr et pseudo-binaire Gd_2O_3 - ZrO_2

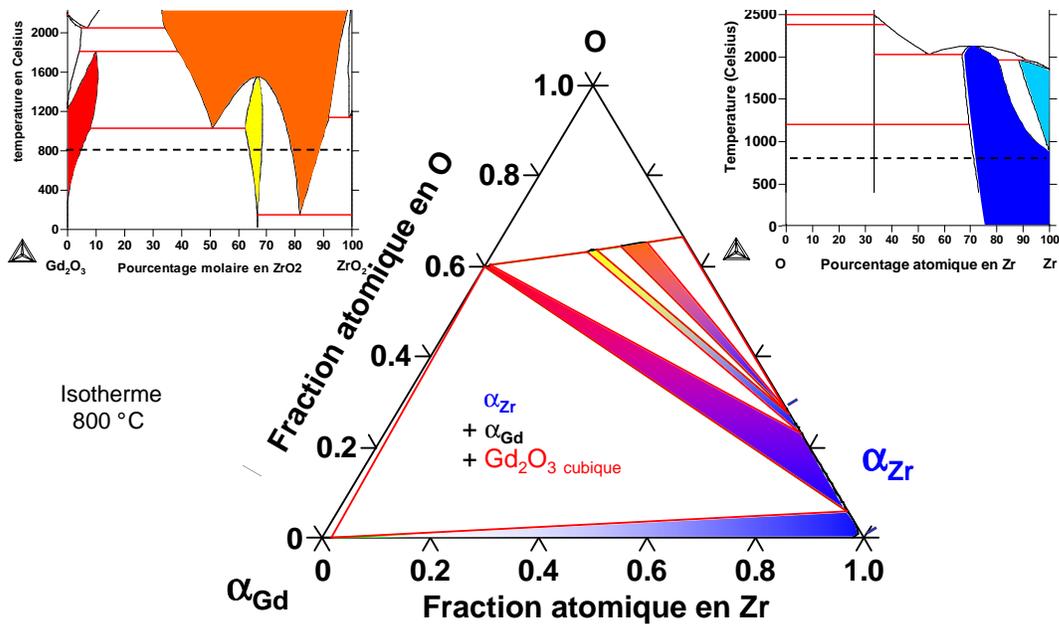


Figure 5.27– Coupe isotherme (800°C) du système Gd–O–Zr, calculé à partir de la base de données ternaire compilée au cours de ce travail. Les zones colorées représentent les domaines biphasés impliquant les phases codées par les couleurs des zones monophasées des diagrammes binaire O–Zr et pseudo-binaire Gd_2O_3 - ZrO_2

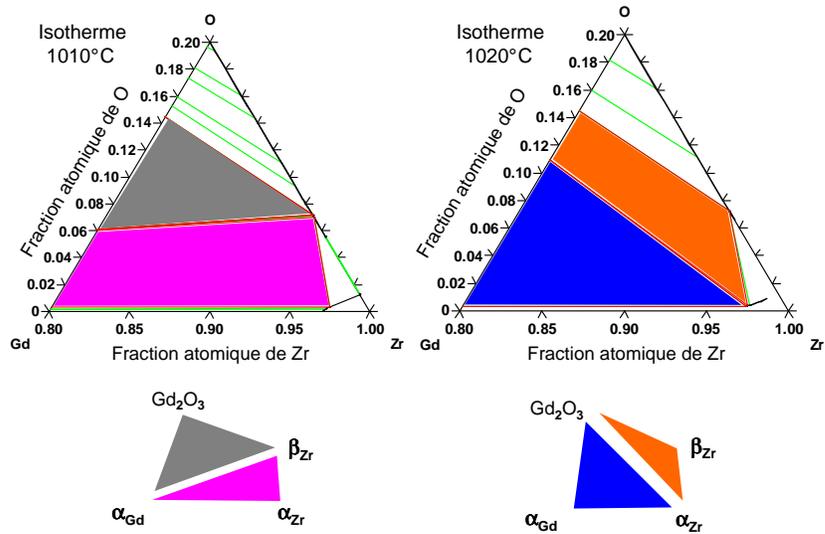


Figure 5.28– Coupes isothermes (zoom pointe riche en Zr) du système Gd–O–Zr à 1010°C et 1020°C et schémas décrivant la transition de phases caractéristique d'un palier quasi-péritectoïde ternaire. *Le passage, au chauffage, d'un équilibre $\alpha_{Gd} + \beta_{Zr}$ à un équilibre $Gd_2O_3 + \alpha_{Zr}$ comme décrit sur les schémas, indique la passage d'un palier quasi-péritectoïde*

présence d'un palier quasi-péritectoïde entre 1010 et 1020°C. Les calculs favorisent les équilibres avec le sesquioxyde de gadolinium. Cette remarque va dans le sens de nos attentes puisque les sesquioxydes de terres rares sont, en général, très stables.

5.3 Conclusions du chapitre

Les études des systèmes erbium–oxygène–zirconium et gadolinium–oxygène–zirconium ont été différentes : pour le premier système, nous avons procédé à une étude expérimentale tandis que pour le second, nous avons mis au point un modèle thermodynamique pour prédire les équilibres entre phases.

Pour le système ternaire erbium–oxygène–zirconium, nous avons mis en place différentes stratégies de synthèse d'échantillons ternaires. Pour cela, nous avons essayé la fusion à l'arc d'oxydes (Er_2O_3 ou ZrO_2) avec du métal. Différents fours ont été mis à contribution mais la réaction exothermique entre l'oxyde et l'erbium métallique n'a pas rendu la synthèse par fusion possible. Nous avons alors opté pour une technique par « métallurgie des poudres ». Nous avons dû fabriquer nos propres poudres métalliques pour les synthèses et avons pour cela utilisé des techniques d'hydruration et de désorption. Ces synthèses de poudres pures ont été réussies et différents teneurs d'alliages ont été élaborées. Nous avons rencontré des difficultés lors de la mise à l'équilibre thermodynamique de ces échantillons à 1100°C à cause d'une réaction entre les vapeurs d'erbium

sublimées et la silice de l'ampoule dans laquelle les pastilles étaient scellées. Nous avons alors eu recours à une technique de double encapsulation dans un tube de tantale sous pression d'argon, ce tube étant lui-même scellé dans une ampoule de silice sous vide. Cette technique est longue et multi-étape mais a permis de fabriquer plusieurs échantillons. La caractérisation de ceux-ci nous a conduit à proposer une isotherme à 1100°C pour laquelle nous avons mis en évidence une extension ternaire relativement importante et inattendue de la phase β_{Zr} .

Nous avons également étudié les équilibres entre phases, pour ce système, à 800°C. Nous proposons également une isotherme d'après les résultats des caractérisations des échantillons fabriqués.

À ces deux températures, nous avons mis en évidence une grande stabilité de l'oxyde d'erbium (bien plus stable que la zirconite).

Nous sommes bien conscients que certaines incertitudes sont toujours présentes sur la constitution du système erbium–oxygène–zirconium. Cependant, nous pensons avoir démontré :

- la grande stabilité de l'oxyde d'erbium dans le système ternaire par rapport à l'oxyde de zirconium
- l'absence de solubilité de l'erbium dans la phase α_{Zr}
- la présence d'une extension importante et assez inattendue de β_{Zr} dans le ternaire

La technique d'élaboration des cermets mise en place est lourde mais fonctionnelle. De nouvelles synthèses peuvent être réalisées pour confirmer les équilibres suggérés. D'autres méthodes peuvent être envisagées, comme l'utilisation de frittage réactif par SPS (*Spark Plasma Sintering*). Cette technique a fait l'objet de nombreuses études en mise en forme [Orrù09]. Son utilisation en tant que technique d'élaboration est nouvelle mais prometteuse puisque, récemment, [Zhang09] a réussi à former des phases par synthèse SPS en une journée alors que les techniques traditionnelles de recuits mettent plusieurs semaines. De plus, le frittage réactif par SPS peut avoir lieu dans une enceinte sous haute pression, ce qui réduirait les problèmes d'évaporation d'erbium.

Concernant le système gadolinium–oxygène–zirconium, nous avons compilé les modèles des systèmes oxygène–zirconium [Ma08], gadolinium–zirconium [Zinkevich01] et Gd_2O_3 – ZrO_2 [Lakiza06]. Nous avons alors effectué des calculs prédictifs pour déterminer les équilibres de phases prenant place pour des températures comprises entre 800°C et 1100°C.

Les équilibres entre phases prédits à 1100°C présentent des similarités avec ceux obtenus expérimentalement pour le système erbium–oxygène–zirconium. En effet, la phase α_{Zr} ne s'étend pas dans le ternaire, indiquant que le gadolinium n'est pas soluble dans cette phase. On remarque aussi le caractère très stable du sesquioxyde de gadolinium, puisque la plupart des phases a tendance à être en équilibre avec Gd_2O_3 . La phase β_{Zr} ne présente pas d'extension dans le ternaire (contrairement à ce qui est observé dans le système erbium–zirconium). Cela peut être relié au fait que gadolinium ne se dissout pas significativement dans la phase β_{Zr} (contrairement à l'erbium).

Nous avons prédit, pour le système gadolinium–oxygène–zirconium, la présence d'un palier quasi-péritectoïde entre 1010 et 1020°C.

Chapitre 6

Microstructures et caractéristiques mécaniques d'alliages erbium–zirconium « dilués » élaborés en milieu semi-industriel

Ce chapitre concerne la partie du travail de thèse s'intéressant à l'application industrielle potentielle des gaines erbiées. Nous présenterons tout d'abord certains acquis des travaux antérieurs menés au CEA ayant abouti à un concept de gaine à trois couches, puis nous nous focaliserons sur les caractéristiques obtenues sur quelques nuances d'alliages erbium–zirconium élaborées et fabriquées par AREVA/CEZUS à partir de zirconium de qualité industrielle. Nous nous intéresserons en particulier aux phénomènes de précipitation d'oxydes d'erbium dans la matrice et aux caractéristiques mécaniques usuelles de traction obtenues sur les matériaux ici étudiés.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | État de l'art antérieur (CEA) | 163 |
| 6.1.1 | Échantillons élaborés | 163 |
| 6.1.2 | Caractéristiques des échantillons obtenus | 164 |
| | Caractérisation microstructurale | 164 |
| | Étude de la cinétique de précipitation des oxydes | 164 |
| | Étude du comportement mécanique | 165 |
| | Transposabilité du concept vers des géométries tubulaires (gainés) | 167 |
| 6.1.3 | Résumé des données antérieures | 168 |
| 6.2 | Matériaux et gamme de fabrication (ce travail) | 168 |
| 6.2.1 | Élaboration des alliages | 168 |
| 6.2.2 | Mise en forme | 170 |
| 6.3 | Étude de la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium | 170 |
| 6.3.1 | Étude microstructurale des échantillons bruts de fusion | 170 |
| | Caractérisation de l'état brut | 171 |
| | Analyse par microscopie optique | 171 |
| | Analyse par microscopie électronique | 172 |
| 6.3.2 | Évolution de la précipitation des oxydes | 173 |
| | Microstructure des échantillons vieillis | 174 |
| | Observation par microscopie optique | 174 |
| | Observation par microscopie électronique | 174 |
| | Évolution du PTE des échantillons recuits | 175 |
| 6.4 | Caractéristiques des tôles (fabrication CEZUS) | 178 |
| 6.4.1 | Caractérisation microstructurale | 178 |
| | Analyse par microscopie optique | 178 |
| | Analyse par microscopie électronique | 180 |
| 6.4.2 | Essais mécaniques effectués | 181 |
| | Essais à température ambiante | 181 |
| | Essais à température de service | 183 |
| | Fractographie | 184 |
| 6.4.3 | Discussion | 186 |
| | Relation microstructure / comportement mécanique | 186 |
| | Résistance mécanique | 186 |
| | Ductilité | 187 |
| | Comparaison avec les résultats antérieurs | 187 |
| 6.5 | Conclusions du chapitre | 190 |

Le concept étudié et développé de manière prospective au CEA pour l'insertion de poison neutronique consommable dans des assemblages de combustible de réacteurs à eau légère consiste en un gainage multi-couches. Une partie du travail de thèse a pour but d'étendre les caractérisations métallurgiques et mécaniques afin de vérifier que ce concept ne dégrade pas le comportement des matériaux de gainage.

6.1 État de l'art antérieur (CEA)

Nous avons vu au chapitre 1.5 que le concept de gaine le plus adapté est celui à trois couches, la couche intercalaire étant en alliage erbium-zirconium. Celle-ci est prise insérée entre deux couches d'alliage industriel (par exemple de type Zircaloy ou M5TM¹) pour la protéger de la corrosion interne et externe.

Les études menées au CEA [Brachet99, Brachet09] sur le concept de gaines erbiumées ont consisté à étudier en particulier la fabricabilité d'alliages erbium-zirconium à différents teneurs en erbium, puis d'en réaliser un premier prototype à trois couches (M5TM/Er-Zr/M5TM).

6.1.1 Échantillons élaborés

Le concept à trois couches prévoit l'utilisation de M5TM (préférentiellement) pour les couches en face interne et externe des tubes, cet alliage étant résistant à l'hydruration et à l'oxydation. L'alliage inséré entre ces deux couches doit contenir une majorité de zirconium afin de conserver une continuité métallurgique tout au long de l'épaisseur de la gaine. Cependant, différents types d'alliages base zirconium peuvent être utilisés pour la fabrication de l'alliage contenant l'erbium. Brachet *et al* ont alors travaillé avec deux familles d'alliages contenant de l'erbium :

- une première où cet erbium est allié avec un alliage Zr-1%Nb(O) (\approx M5TM), et
- une seconde avec du zirconium grade D² [Brachet09].

Ces deux familles correspondent à deux choix stratégiques : en utilisant l'alliage Zr-1%Nb(O), on s'assure d'avoir une bonne continuité métallurgique et de conserver au maximum les qualités de cet alliage aux propriétés optimisées ; l'utilisation de zirconium sans éléments d'addition (faiblement allié donc ductile) permet de compenser le durcissement et la fragilisation potentielle apportée par l'incorporation d'erbium.

Brachet *et al* ont synthétisé des plaquettes d'alliages de 100 à 200 g par fusion à l'arc. Celles-ci ont été laminées à chaud puis à froid, au sein du CEA/LTME_x.

Dans un premier temps, afin de simuler les traitements thermiques appliqués dans l'industrie, un traitement d'homogénéisation³ des alliages (1100°C - 30 minutes) et un

1. Le M5TM est un alliage contenant environ 1% de niobium et dont la gamme de fabrication est optimisée pour son utilisation en tant qu'alliage de gainage combustible.

2. Le zirconium grade D est le nom donné, dans le milieu industriel, au zirconium peu allié.

3. Cette opération a pour but d'atténuer les ségrégations provenant de l'élaboration.

traitement de recristallisation⁴ de 5h à 580°C ont été appliqués.

6.1.2 Caractéristiques des échantillons obtenus

Caractérisation microstructurale

Sur les premiers alliages réalisés (≈ 1 à 2 pds% Er), à l'état brut de fusion à l'arc, l'erbium était piégé en solution solide, et réparti de manière homogène. L'observation microstructurale après le traitement thermique d'homogénéisation à 1100°C a montré la précipitation d'oxydes d'erbium grossiers (cf. figure 6.1). Brachet *et al* ont ainsi conclu que les traitements thermiques devaient être limités à des températures suffisamment basses pour éviter une trop forte coalescence des oxydes qui pourraient nuire aux propriétés résultantes. En effet, la présence de ces oxydes peut avoir un rôle sur la laminabilité d'alliages et cette étape est cruciale pour la mise en forme du produit final.

Par la suite, une étude de la cinétique de précipitation des oxydes a alors été conduite pour comprendre comment minimiser la coalescence de ceux-ci.

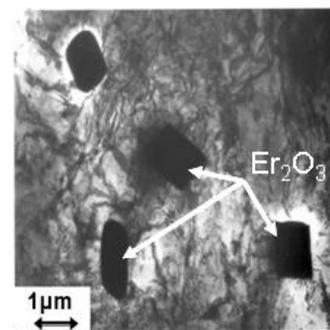


Figure 6.1– Micrographie MET d'un alliage Zr-1%Nb(O) + Er après traitement thermique à 1100°C pendant 30 minutes.

Étude de la cinétique de précipitation des oxydes

L'étude a consisté à suivre l'évolution de la microstructure d'échantillons entre l'état brut de fusion et après des recuits de 1h, 10h et 100h à des températures allant de 580°C (domaine α_{Zr}), à 980°C (domaine β_{Zr}). Cette évolution a notamment été étudiée par le biais de mesure du pouvoir thermo-électrique (PTE). Les compositions des alliages étudiés étaient :

Zr-1%Nb(O) témoin

Zr-1%Nb(O) + 1,5 pds% Er + 0,12 ppm masse O

Zr-1%Nb(O) + 1,4 pds% Er + 0,40 ppm masse O

Zr-1%Nb(O) + 0,9 pds% Er + 0,13 ppm masse O

Zr-1%Nb(O) + 1,9 pds% Er + 0,13 ppm masse O

Zr-1%Nb(O) + 1,2 pds% Er + 0,13 ppm masse O⁵

4. La recristallisation a pour but de faire migrer les joints de grains pour éliminer les défauts du matériau. Cette étape contrôle entre autre la taille de grain et la texture cristallographique du matériau.

5. Cet échantillon a subi un traitement thermique différent des autres : 800°C pendant 2h et laminage à chaud à 700°C.

Les auteurs ont observé une variation linéaire du PTE (diminution) avec la concentration d'oxygène :

$$\Delta\text{PTE}(\mu\text{V}/^\circ\text{C}) \approx 5,84 \cdot 10^{-4} \Delta x_0 \quad (6.1.1)$$

(Δx_0 est la variation de concentration d'oxygène en solution solide, en ppm masse)

et d'erbium :

$$\Delta\text{PTE}(\mu\text{V}/^\circ\text{C}) \approx 0,422 \Delta x_{\text{Er}} \quad (6.1.2)$$

(Δx_{Er} est la variation de concentration en erbium en solution solide, en pds%)

Ces relations linéaires du PTE avec la teneur en erbium et oxygène pour des échantillons de compositions connues permettent d'estimer, de manière simple et rapide, les quantités d'erbium et d'oxygène précipitées ou résiduelles en solution solide.

En observant l'évolution du PTE de chaque alliage en fonction du temps de recuit, Brachet *et al* ont tenté de relier de manière quantitative la **diminution du PTE** avec la **formation de Er_2O_3** , appauvrissant la solution solide de zirconium en erbium et en oxygène. Il est en général admis que les précipités n'ont pas d'effets intrinsèques sur le PTE (contrairement à la résistivité par exemple). Seule l'évolution de la composition de la solution solide a alors un impact sur celui-ci.

L'étude de la cinétique de précipitation des oxydes a permis de conclure que les traitements thermiques à appliquer aux matériaux erbiés doivent limiter l'exposition des échantillons aux hautes températures. Le premier traitement thermique consistant en un recuit d'homogénéisation à 1100°C pendant 30 minutes et un recuit de recristallisation de 5h à 580°C a donc été remplacé par deux traitements thermiques à plus basse température. Les tôles à la microstructure ainsi optimisée ont été testées mécaniquement au moyen d'essais de traction.

Étude du comportement mécanique

Des essais mécaniques de traction ont été effectués pour étudier la résistance mécanique et la ductilité des alliages erbium–zirconium. Les essais ont été conduits sur les éprouvettes décrites au paragraphe 2.4.1 et dont le schéma est donné en figure 2.11 (page 59). La vitesse de déformation relative utilisée a été de 1,5%/min. Les résultats sont fournis dans le tableau 6.1 pour les essais conduits à température ambiante et dans le tableau 6.2 pour les essais à 325°C.

Les essais de traction effectués sur les matériaux erbiés ont été comparés à des alliages de type Zircaloy4 et Zr–1%Nb(O) élaborés par le CEA/LTMEEx selon une gamme de fabrication voisine. Sur la figure 6.2, nous avons reporté l'allongement total en fonction de la résistance maximale. Cette représentation permet de comparer les alliages du point de vue du compromis entre ductilité et résistance mécanique. On constate tout d'abord deux familles de matériaux liés aux recuits qu'ils ont subi : les alliages détendus sont plus résistants mais moins ductiles que les alliages recristallisés. Cela provient de la présence, en quantité plus importante, de dislocations à l'état revenu. On observe

| Nuance | Température d'essai | Rp _{0.2} (MPa) | Rm (MPa) | A _r (%) | A _t (%) |
|--------------------------|---------------------|-------------------------|----------|--------------------|--------------------|
| Zr-1%Nb (O) Témoin | ambiante | 330 | 443 | 14,0 | 33,9 |
| | | 329 | 444 | 14,8 | 41,3 |
| Zr-1%Nb (O) + 1,2 pds%Er | ambiante | 341 | 487 | 16,6 | 36,3 |
| | | 353 | 491 | 15,2 | 36,4 |
| Zr-1%Nb (O) + 2 pds%Er | ambiante | 337 | 472 | 14,6 | 33,8 |
| | | 340 | 473 | 14,9 | 35,4 |
| Zr(D) Témoin | ambiante | 192 | 321 | 16,3 | 38,0 |
| | | 191 | 307 | 16,6 | 38,3 |
| Zr(D) + 6 pds%Er | ambiante | 245 | 401 | 16,7 | 35,2 |
| | | 241 | 395 | 17,8 | 35,4 |
| Zr(D) + 10 pds%Er | ambiante | 209 | 374 | 12,7 | 21,7 |
| | | 221 | 373 | 11,1 | 21,3 |

Tableau 6.1– Caractéristiques mécaniques des essais de traction (à température ambiante) réalisés antérieurement au CEA

| Nuance | Température d'essai (°C) | Rp _{0.2} (MPa) | Rm (MPa) | A _r (%) | A _t (%) |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------|--------------------|--------------------|
| Zr-1%Nb (O) Témoin | 325 | 89 | 179 | 28,3 | 45,7 |
| | | 94 | 176 | 23,0 | 50,7 |
| Zr-1%Nb (O) + 1,2 pds%Er | 325 | 112 | 217 | 25,9 | 51,5 |
| | | 118 | 221 | 23,3 | 48,0 |
| Zr-1%Nb (O) + 2 pds%Er | 325 | 104 | 209 | 22,0 | 39,1 |
| | | 95 | 202 | 23,6 | 43,1 |
| Zr(D) Témoin | 325 | 63 | 123 | 36,0 | 65,7 |
| | | 55 | 114 | 36,0 | 78,0 |
| Zr(D) + 6 pds%Er | 325 | 129 | 231 | 17,7 | 31,0 |
| | | 132 | 235 | 18,1 | 32,2 |
| Zr(D) + 10 pds%Er | 325 | 109 | 187 | 10,5 | 21,9 |
| | | 112 | 212 | 7 | 17,2 |

Tableau 6.2– Caractéristiques mécaniques des essais de traction (à 325°C) réalisés antérieurement au CEA

également que les matériaux avec de l'erbium se classent plutôt bien par rapport aux alliages plus conventionnels de type Zircaloy (dans le nuage de point). Toutefois, l'alliage contenant 10 pds% d'erbium présente des caractéristiques mécaniques amoindries, puisque présentant une résistance mécanique et une ductilité faibles.

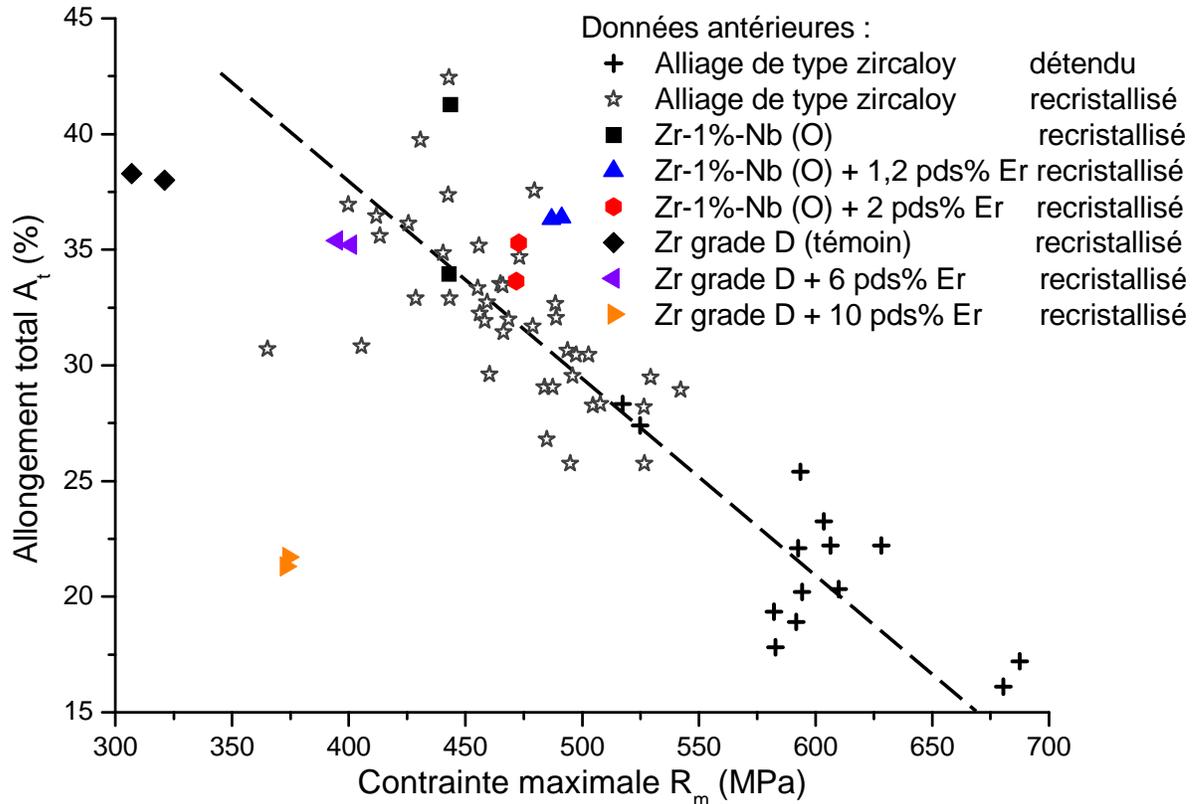


Figure 6.2– Paramètre de ductilité (A_t) en fonction de la résistance mécanique (R_m) des alliages étudiés, à température ambiante, par Brachet *et al*

Transposabilité du concept vers des géométries tubulaires (gaines)

Pour se rapprocher de « l'objet industriel » final, un premier prototype de gaine à trois couches Zr-1%Nb(O) / Zr-5% Er / Zr-1%Nb(O) a été fabriqué avec les moyens disponibles au CEA/LTME. Les caractéristiques obtenues sur cette gaine prototype ont globalement été jugées satisfaisantes, à l'exception de la ductilité. Celle-ci, évaluée au moyen d'essais d'éclatement, s'est avérée médiocre. On suspecte que le procédé de fabrication non conventionnel, mais surtout non optimisé, est responsable de cet état de fait.

6.1.3 Résumé des données antérieures

Le travail des équipes du CEA sur le concept de gaines triplex a mis en évidence la précipitation d'oxydes d'erbium lors de la synthèse et des traitements thermiques des alliages contenant une faible quantité d'erbium. Parmi les conclusions émises, nous retenons le fait que la taille et la quantité de ces précipités sont à minimiser pour éviter une dégradation trop importante de la ductilité du matériau. Pour cela, il est conseillé d'utiliser, pour les alliages contenant l'erbium, une teneur inférieure ou égale à 6 pds% Er. Il est également important de prendre en compte la température pour l'étape d'homogénéisation ; celle-ci étant le paramètre principal intervenant dans la cinétique de précipitation des oxydes. On retient également que, pour la couche intermédiaire dans laquelle l'erbium est incorporé, il est préférable d'avoir un alliage de base zirconium faiblement allié et/ou à teneur en oxygène limitée, pour compenser le durcissement et la fragilisation potentielle apportée par l'incorporation d'erbium.

Au cours du travail de thèse, nous avons contribué à la caractérisation de l'alliage erbium-zirconium de la couche intermédiaire du concept de gaine à trois couches. Pour cela, nous avons voulu transposer le travail antérieur effectué sur des petites quantités d'alliages (< 100 g) à une échelle un peu plus importante. Nous avons alors travaillé en partenariat avec AREVA-CEZUS, en leur faisant élaborer différents alliages erbium-zirconium sous forme de lingotins côneiques d'environ 1 à 2 kg de qualité industrielle. Pour chacune de ces teneurs, nous avons étudié la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium, puis leur influence sur la tenue mécanique.

6.2 Matériaux et gamme de fabrication (ce travail)

AREVA-CEZUS est premier fabricant mondial de zirconium, de la conversion du minerai d'origine (le zircon) à la production de nombreux produits (tubes, barres, feuillards). Le site d'Ugine⁶ est spécialisé dans la fusion à arc sous vide et le forgeage à chaud de ce métal. Nous avons fait appel à eux pour fabriquer l'alliage erbium-zirconium servant de couche intermédiaire pour le concept de gaines erbiées triplex.

6.2.1 Élaboration des alliages

Pour étudier la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium, nous avons voulu séparer l'influence de la teneur en erbium de celle en oxygène. Pour cela, nous avons convenu avec CEZUS de l'élaboration de différentes compositions, en utilisant un four à induction pouvant synthétiser des échantillons d'environ un kilo⁷.

6. Ugine est en Savoie, dans mon pays natal. 

7. Par la suite, nous appellerons ces échantillons *skulls* en raison de la forme de crâne qu'ils prennent à l'issue de leur fabrication.

Nous avons fourni deux types d'erbium pour ces alliages : distillé et non distillé. Dans notre cas, l'erbium non distillé (noté ϕ Er) était pur à 99,5% alors que le distillé (noté D Er), à 99,95% (c'est celui que nous avons utilisé pour la détermination du système erbium-zirconium). Les deux catégories d'erbium proviennent du même fournisseur. Le certificat d'analyse de l'erbium non distillé est donné en annexe E. Nous avons voulu voir si la pureté de l'erbium pouvait jouer sur la précipitation des oxydes et/ou sur les propriétés usuelles.

Le zirconium utilisé est le zirconium grade D contenant le moins d'oxygène possible pour pouvoir ajuster la teneur en oxygène à la valeur voulue. Son certificat d'analyse est en annexe F.

Les compositions visées (à variabilité erbium et à variabilité oxygène) sont détaillées ci-après :

- **Des compositions à variabilité oxygène** destinées à l'étude de la précipitation d'oxydes :
 - 6 pds% D Er + Zr grade D,
 - 6 pds% ϕ Er + Zr grade D 2500 ppm O,
 - 6 pds% ϕ Er + Zr grade D 4000 ppm O,
- **Des compositions à teneur en erbium croissantes** destinées à l'étude de la fabricabilité en fonction de la teneur en erbium :
 - Zr grade D + 3 pds% ϕ Er.
 - Zr grade D + 6 pds% ϕ Er.
 - Zr grade D + 10 pds% ϕ Er.
 - Zr grade D + 18 pds% ϕ Er.

Nous avons également demandé à CEZUS de fondre du zirconium grade D seul en guise de témoin.

Parmi ces nuances, CEZUS a élaboré :

- Zr_{grade D} (témoin)
- Zr_{grade D} + 3 pds% ϕ Er
- Zr_{grade D} + 6 pds% ϕ Er
- Zr_{grade D} + 6 pds% D Er

Seule une partie des échantillons a été fabriquée car, lors de la fabrication des échantillons à plus forte teneur en erbium, celui-ci s'est évaporé et s'est déposé sur les parois du four. Cela a entraîné un nettoyage systématique de celui-ci, voire même un arrêt de l'élaboration, notamment pour les compositions riches en erbium. Nous n'avons par conséquent pas pu obtenir d'échantillons à variabilité en oxygène ni d'échantillons riches en erbium (10 et 18 pds%).

L'analyse de la composition⁸ de ces nuances a permis de déceler une perte d'erbium au cours de l'élaboration. Les *skulls* élaborés ont pour composition :

8. Analyse de la composition par voie chimique sur le produit fini. Détails fournis en annexe G.

- 0 pds%Er (témoin)
- 2,9 pds%Er (composition visée : 3 pds%Er)
- 4,0 pds%Er (composition visée : 5 pds%Er)
- 5,1 pds%^DEr (composition visée : 5 pds%Er)

Nous avons travaillé sur ces quatre nuances.

Une partie des *skulls* (environ un tiers) a été prélevée, afin d'étudier la microstructure brute de fusion et conduire des expériences de vieillissement thermique pour appréhender la formation d'oxydes. L'autre partie de chaque *skull* a subi les différentes étapes de mise en forme classiques utilisées pour obtenir des tôles.

6.2.2 Mise en forme

Les échantillons ont été élaborés par fusion à induction. Les *skulls* élaborés ont été coupés en deux afin que la plus grosse partie puisse être laminée.

Le laminage à chaud a été effectué à 700°C avec des galettes de 18 mm à 4,2 mm. Avant le passage au laminage à froid, les tôles ont été sablées et décapées avec un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique.

Le laminage à froid a consisté en deux passes : une première de 4,2 mm à 2,85 mm et une seconde de 2,85 mm à 1,35 mm. Après chacune de ces étapes, un recuit sous vide à 580°C a été conduit (respectivement de 5h et 6h). Ces recuits ont pour but de recristalliser la structure afin d'en éliminer les dislocations. Cela fait par ailleurs évoluer la texture.

Nous avons reçu les feuillards avec l'état de surface brut de laminage à froid (suivi du recuit final). Les produits ont alors été analysés afin de connaître leur composition. Les certificats d'analyse associés sont fournis en annexe G.

6.3 Étude de la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium

Le travail microstructural conduit au cours de la thèse sur les échantillons pré-cités a principalement consisté à étudier l'influence de traitements thermiques (temps, température) sur la microstructure des échantillons. Pour cela, nous avons œuvré sur la partie brute de fusion des *skulls* élaborés.

6.3.1 Étude microstructurale des échantillons bruts de fusion

Dans cette section, nous caractériserons tout d'abord l'état brut de fusion des *skulls*, puisque c'est l'état de départ pour notre étude de la cinétique de précipitation des oxydes. Une deuxième partie s'intéressera à cette cinétique en observant la microstructure d'échantillons ayant subi un vieillissement thermique.

Caractérisation de l'état brut

Analyse par microscopie optique

Les micrographies optiques, réalisées à faible grossissement, des échantillons témoin, 2,9 pds%Er et 4,0%Er sont représentées respectivement aux figures 6.3, 6.4 et 6.5.

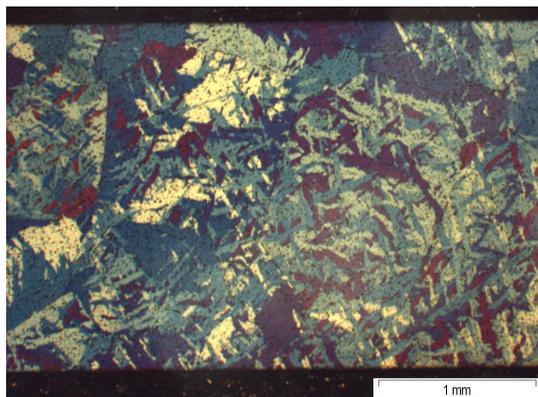


Figure 6.3– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin (grade D) à l'état brut de fusion. *On observe une microstructure dite en « panier tressé ».*

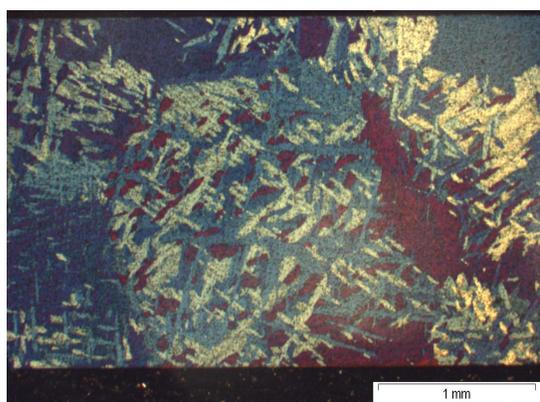


Figure 6.4– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon industriel contenant 2,9 pds% d'erbium, à l'état brut de fusion. *On observe une microstructure en « panier tressé ».*

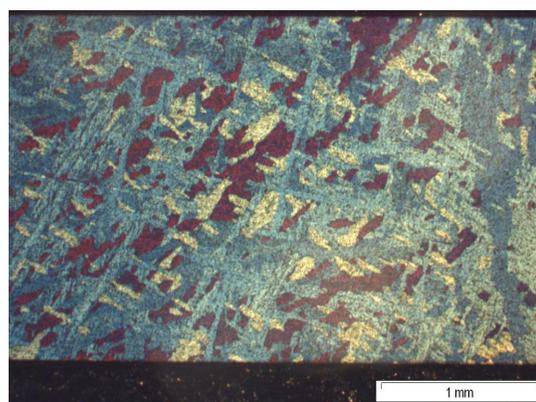


Figure 6.5– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon industriel contenant 4,0 pds% d'erbium, à l'état brut de fusion. *On observe une microstructure en « panier tressé ».*

La microstructure des trois alliages est similaire. On reconnaît la microstructure du zirconium trempé depuis le domaine β , caractéristique de part sa structure de « Widmanstätten » en « panier tressé ».

Nous avons également analysé nos échantillons par microscopie électronique pour déceler la présence éventuelle d'oxydes d'erbium.

Analyse par microscopie électronique

Les figures 6.6, 6.7 et 6.8 sont des micrographies prises avec un MEB-FEG pour, respectivement, les nuances témoin, 2,9 pds% d'Er et 4,0 pds% d'Er.

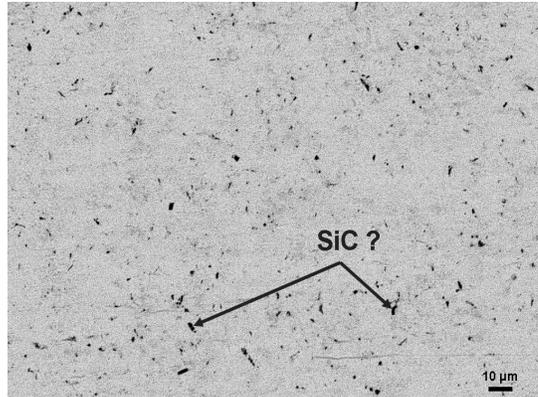


Figure 6.6– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon témoin (grade D) à l'état brut de fusion. On observe des précipités foncés (présence de silicium).

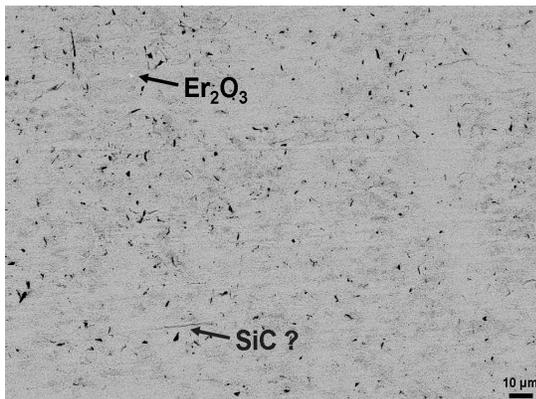


Figure 6.7– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon industriel contenant 2,9 pds% d'erbium, à l'état brut de fusion. On distingue toujours la présence de silicium, mais on trouve également des précipités d'Er₂O₃ de couleur claire.

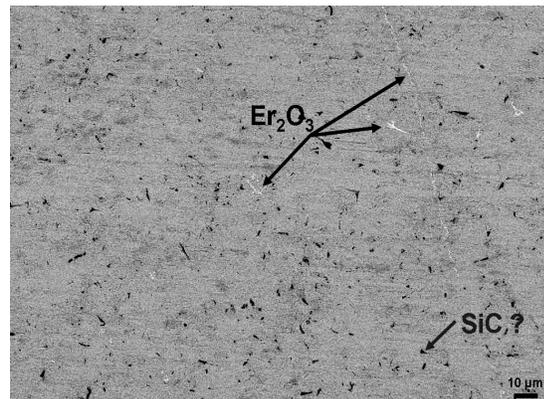


Figure 6.8– Micrographie MEB de l'échantillon industriel contenant 5 pds% d'erbium, à l'état brut de fusion. On distingue la présence de silicium et de nombreux précipités d'Er₂O₃ de couleur claire, s'alignant le long des ex-joints de grains β .

La micrographie du zirconium témoin (fig. 6.6) présente des taches sombres assez nombreuses. Afin de les caractériser, nous les avons analysées par des mesures ponctuelles et des cartographies EDS (cf. figure 6.9). Ces mesures ont révélées une forte concentration de silicium dans ce zirconium grade D. Le certificat d'analyse du zirco-

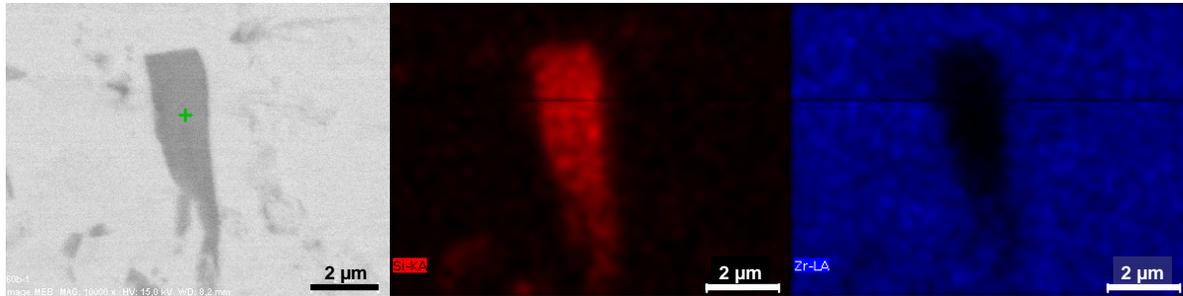


Figure 6.9– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon témoin (grade D) à l'état brut de fusion et cartographies aux rayons X (EDS) du SiK α et ZrL α associées. Les taches sombres sur les images MEB en électrons rétrodiffusés représentent des précipités de silicium.

niun grade D en annexe F (et de la tôle témoin, annexe G) indique une concentration en silicium inférieure à 10 ppm. La présence de cet élément sur nos micrographies pourrait alors être due à la méthode de préparation des échantillons (polissage sur du papier abrasif SiC), et donc constituer un « artefact » lié à la préparation.

Pour les échantillons alliés, l'erbium est majoritairement en solution solide, mais on distingue quelques précipités d'Er₂O₃ aux joints de grains, surtout pour la teneur la plus riche en erbium. Ce résultat est légèrement différent de ceux obtenus par Brachet *et al.* En effet, avec leur mode de fabrication, l'erbium s'est retrouvé piégé en solution solide. Cependant, ce constat n'est valable que pour une gamme de composition contenant moins de 2 pds% d'erbium.

6.3.2 Évolution de la précipitation des oxydes

Pour étudier la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium et comparer nos résultats à ceux des travaux CEA antérieurs, nous avons recuit des échantillons à différentes températures, et suivi l'évolution du pouvoir thermo-électrique.

Pour cela, nous avons fait usiner des éprouvettes de mesure PTE (12 × 2 × 2 mm) par électro-érosion à partir des *skulls* bruts de fusion. Nous avons ôté l'oxyde de surface dû à la découpe par polissage mécanique et avons mesuré le PTE des échantillons bruts de fusion avant de les recuire. Pour les traitements thermiques, les échantillons ont été enveloppés dans un feuillard de tantale et scellés sous vide dans une ampoule en silice. Nous avons effectué les traitements thermiques suivants :

- 700°C pendant 10h, 30h, 100h et 1000h.
- 750°C pendant 10h, 30h, 100h et 1000h.
- 800°C pendant 1h, 10h, 100h et 1000h.
- 850°C pendant 1h, 10h, 100h et 1000h.

Microstructure des échantillons vieillis

Observation par microscopie optique

Nous avons observé l'évolution de la microstructure des éprouvettes après qu'elles aient subi le traitement thermique. L'évolution microstructurale des échantillons à 4,0 pds%Er recuits à 700°C et 850°C est illustrée en annexe H par des micrographies optiques en lumière polarisée.

À la température la plus basse que nous avons étudiée (700°C), nous n'observons pas d'évolution significative de la taille de grains pour un temps de recuit maximum de 1000h, comme l'illustre l'annexe H à la page 224. Pour les températures plus élevées, le résultat est le même que celui présenté en annexe H page 225, c'est-à-dire que, rapidement, les grains grossissent. Ceci a pour conséquence de texturer l'éprouvette analysée.

Pour la teneur témoin, on observe qu'après un traitement thermique de 1000h, quelle que soit la température, les grains ont beaucoup grossi. Les micrographies optiques associées, pour chaque température (700°C, 750°C, 800°C et 850°C) sont fournies à la page 226 (figures H.10, H.11, H.12 et H.13).

Observation par microscopie électronique

Les images MEB en mode électrons rétrodiffusés des échantillons contenant 4,0 pds% d'erbium, recuits à 700°C pendant 10h et 100h sont présentées respectivement en figures 6.10 et 6.11.

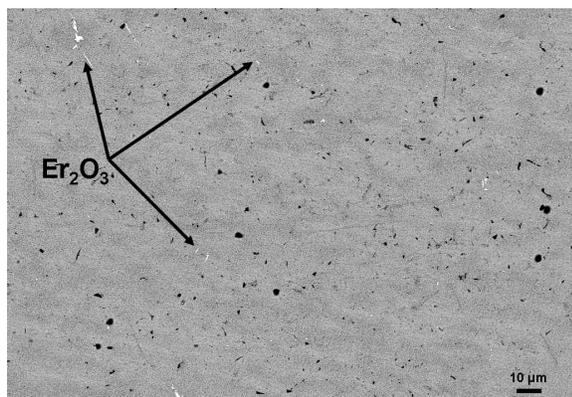


Figure 6.10– Micrographie électronique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon industriel contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit à 700°C pendant 10h

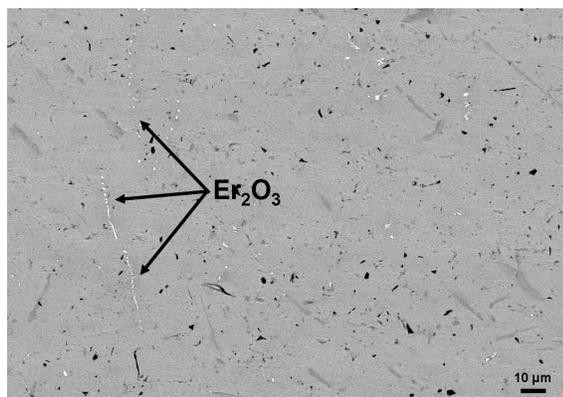


Figure 6.11– Micrographie électronique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon industriel contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit à 700°C pendant 100h

Sur l'échantillon recuit 10h, les oxydes (taches blanches sur les micrographies) sont petits et répartis relativement uniformément dans l'échantillon. Pour celui recuit 100h,

on observe davantage d'oxydes. Ceux-ci sont rassemblés sous forme de chapelets, probablement le long de joints de grains. On constate donc, comme Brachet *et al*, que le prolongement du temps de séjour des échantillons en température favorise la précipitation et la coalescence des oxydes d'erbium.

Malgré les problèmes de croissance des grains observés par microscopie optique sur les éprouvettes PTE vieilles thermiquement, nous avons conduit des mesures de PTE pour déterminer la cinétique de précipitation des oxydes observés en microscopie électronique.

Évolution du PTE des échantillons recuits

Pour chaque température, plusieurs temps de recuits ont été étudiés. Pour chacun de ceux-ci, deux éprouvettes ont servi à la mesure de PTE. Les résultats sont représentés, pour chaque température, sous forme de courbes sur les figures 6.12, 6.13, 6.14 et 6.15.

L'alliage témoin (symbolisé par les carrés noirs) subit une dérive de plus en plus importante lorsque la température de traitement thermique augmente. Idéalement, le PTE de l'alliage témoin ne devrait pas évoluer, puisque aucun changement structural de type précipitation ou appauvrissement/enrichissement en soluté ne devrait avoir lieu. La diminution du PTE avec le temps de recuit pourrait être dû à la croissance des grains qui conduirait à faire évoluer la texture cristallographique, ce paramètre influençant le PTE [Béchade00].

Concernant les teneurs erbiées (2,9 pds% en ronds rouges et 4,0 pds% en triangles bleus), on remarque pour les températures de 800°C et 850°C, que l'augmentation du temps de recuit influe peu sur l'évolution du PTE. Cette remarque est également valable pour la teneur faiblement erbiée à 750°C. Ce comportement est probablement lié au fait que tout l'erbium disponible en solution solide a précipité sous forme d' Er_2O_3 . Il est cependant délicat de vouloir tirer des conclusions de ces échantillons, vu la forte « texturation » que les éprouvettes subissent lors du traitement thermique.

Intéressons-nous néanmoins au traitement thermique à 700°C, pour lequel on n'a pas d'évolution significative de la taille de grain et de la texture. Pour cela, calculons la quantité d' Er_2O_3 pouvant précipiter en fonction des quantités d'erbium et d'oxygène disponibles dans chacune des teneurs :

D'après l'analyse fournie en annexe G, les quantités d'erbium et d'oxygène disponibles sont les suivantes :

2,9 pds% Er O = 599 ppm

4,0 pds% Er O = 726 ppm

Dans ces alliages, l'oxygène est sous-stœchiométrique par rapport à la teneur en erbium disponible pour former de Er_2O_3 . Si l'on considère que tout l'oxygène des alliages réagit pour former des sesquioxydes d'erbium, on peut calculer la quantité d'erbium restante en solution solide après précipitation de tout l'oxygène disponible :

L'alliage contenant initialement 2,9 pds% Er en contiendrait alors : 2,69 pds% Er

L'alliage contenant initialement 4,0 pds% Er en contiendrait alors : 3,75 pds% Er

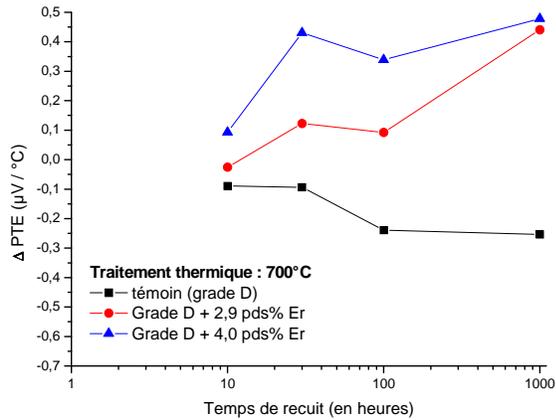


Figure 6.12– Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 700°C

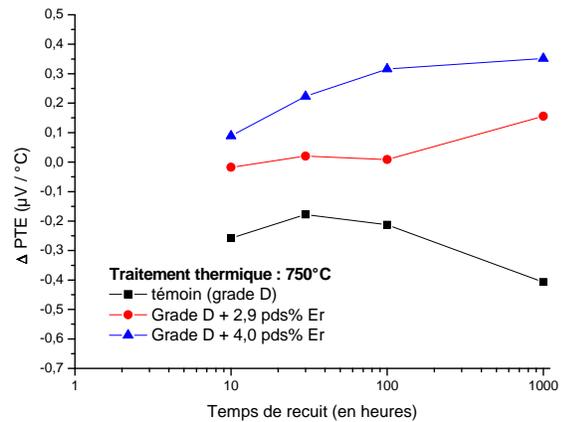


Figure 6.13– Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 750°C

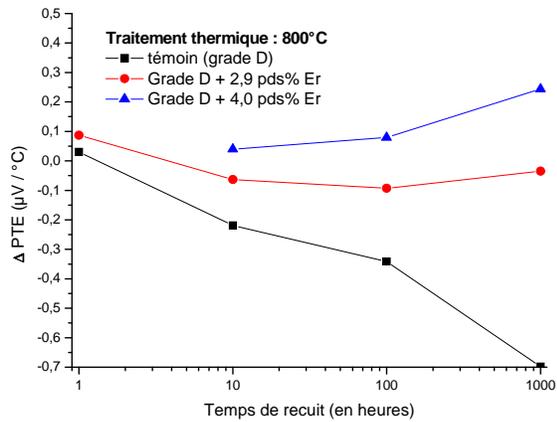


Figure 6.14– Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 800°C

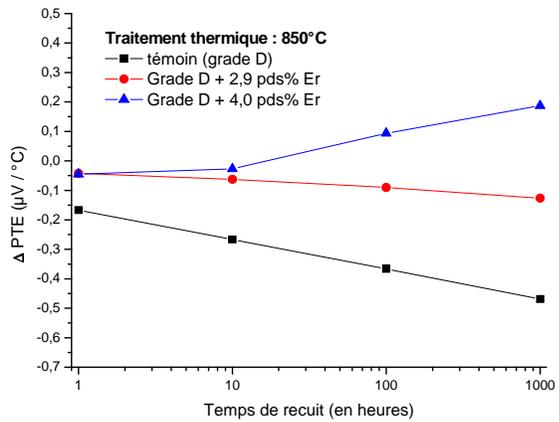


Figure 6.15– Courbes du PTE en fonction du temps de recuit à 850°C

Avec ces valeurs, nous pouvons calculer la variation de PTE théorique que subirait les éprouvettes entre l'état initial et le moment où tout l'oxygène disponible dans l'échantillon aurait formé de l'Er₂O₃. Pour effectuer ce calcul, on utilise les relations de Brachet *et al* (équations 6.1.1 et 6.1.2). Nous émettons également deux hypothèses :

- (1) la première consiste à dire que la variation de PTE est linéaire avec la variation de la teneur en éléments (oxygène et erbium) présents en solution solide (de zirconium). Cette hypothèse est a priori valide pour des alliages dilués [Borrelly85]⁹.
- (2) la deuxième concerne l'additivité des contributions respectives des éléments. Dans son travail de thèse, [Houze02] a étudié l'effet des éléments d'addition sur la mesure du PTE d'acier de cuve de REP. Il a conclu à une contribution additive de chaque élément.

Le tableau 6.3 détaille les calculs effectués sur les alliages à 2,9 et 4 pds% Er.

| Alliage (pds% Er) | quantité d'O précipitée (ppm masse) | quantité d'Er correspondante (pds% Er) | ΔPTE liée à la perte | | Δ PTE total (μV/°C) |
|----------------------|---|--|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | | | d'Er en sol. sol. (μV/°C) | d'O en sol. sol. (μV/°C) | |
| 2,9 | 599 | 2,9-2,69 = 0,21 | 0,0881 | 0,3498 | 0,4379 |
| 4,0 | 726 | 4,0-3,75 = 0,25 | 0,1068 | 0,4240 | 0,5307 |

Tableau 6.3– Calcul des variations de PTE attendues à partir des relations de Brachet *et al* présentées à la page 6.1.1

Les valeurs de PTE théoriques ainsi calculées peuvent être comparées aux valeurs expérimentales acquises : pour le traitement thermique à 700°C, nous avons obtenu une variation du PTE ΔPTE de 0,4410 μV/°C pour l'alliage à 2,9 pds% Er et 0,4781 μV/°C pour 4,0 pds% Er. Les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur.

L'étude de la cinétique de précipitation par mesure PTE est rendue difficile par des problèmes de croissance des grains dans les éprouvettes, surtout pour des températures supérieures à 700°C. Cependant, le modèle proposé par Brachet *et al* permet de calculer une valeur de PTE théorique liée à l'appauvrissement de la solution solide en erbium et en oxygène associée à la formation d'oxydes d'erbium. Les valeurs expérimentales obtenues à 700°C sont en accord avec celles calculées. Cela confirme la forte tendance qu'ont ces alliages à former de l'Er₂O₃, jusqu'à épuiser pratiquement totalement la solution solide en oxygène.

Le travail effectué sur les alliages « dilués » a mis en évidence l'existence d'un équilibre entre la phase α_{Zr} et l'Er₂O₃. L'étude des équilibres entre phases présentée au chapitre précédent indique, à 800°C, pour des compositions d'alliages riches en zirconium, l'existence d'un équilibre α_{Zr} + β_{Zr}. Ces données sont quelque peu contradictoires, mais il est

9. Sinon, l'évolution du PTE est dépendante de l'évolution de résistivité donnée par la loi de Mathiessen.

bon de rappeler que les conditions d'élaborations (pureté des métaux de départ, compositions, méthode de synthèse) diffèrent entre ces deux approches. De plus, nous pensons que dans le système erbium–oxygène–zirconium, la phase β_{Zr} n'est plus stable à une température légèrement inférieure à 800°C. Ainsi, pour des compositions d'alliages riches en zirconium, cela conduit à prédire l'existence d'un équilibre $\alpha_{Zr} + Er_2O_3$, en accord avec les conclusions que nous tirons de nos mesures d'évolution du PTE à basse température (700°C).

Nous nous sommes intéressés, dans cette section, à l'état brut de fusion des alliages synthétisés par CEZUS en caractérisant la partie non laminée des skulls. L'autre partie de ces skulls a subi le traitement de mise en forme détaillé en 6.2.2. L'écrouissage qu'ont subi les échantillons a conduit à une modification de la microstructure de ceux-ci et cela joue un rôle important sur les caractéristiques mécaniques des matériaux. La suite de ce chapitre s'intéresse à leur microstructure et à leurs propriétés mécaniques.

6.4 Caractéristiques des tôles (fabrication CEZUS)

Le travail de thèse effectué sur les alliages élaborés par CEZUS a pour but de relier la microstructure aux propriétés mécaniques. La suite de cette section se divise en deux parties : dans la première, nous nous intéressons aux résultats obtenus concernant la caractérisation microstructurale sommaire des tôles laminées, tandis que dans la deuxième, nous nous focalisons sur les résultats d'essais de traction acquis sur ces tôles.

6.4.1 Caractérisation microstructurale

Nous avons caractérisé la microstructure des feuillets laminés par CEZUS. Afin d'évaluer la taille des grains, nous avons procédé à une analyse optique sous lumière polarisée. Nous avons également utilisé la microscopie électronique pour obtenir une information sur la composition des phases pour distinguer les oxydes d'erbium de la matrice.

Analyse par microscopie optique

Les micrographies présentées en figure 6.16 sont des clichés, à deux grandissements différents, des tôles élaborées par CEZUS. Les alliages témoin, à 2,9 pds% Er et à 4,0 pds% Er¹⁰ sont respectivement repérés par les lettres **a**, **b** et **c**. Sur les photos prises à faible grandissement (marquée par **-1**), on distingue pour chaque alliage une orientation visible par la présence de trainées de même couleur, parallèles à la surface de l'échantillon.

10. Ne pouvant pas illustrer les résultats de toutes les teneurs pour ne pas surcharger le manuscrit en micrographies, nous avons fait le choix de présenter les résultats de la tôle à 4,0 pds%, celle à 5,1 pds% Er lui étant similaire.

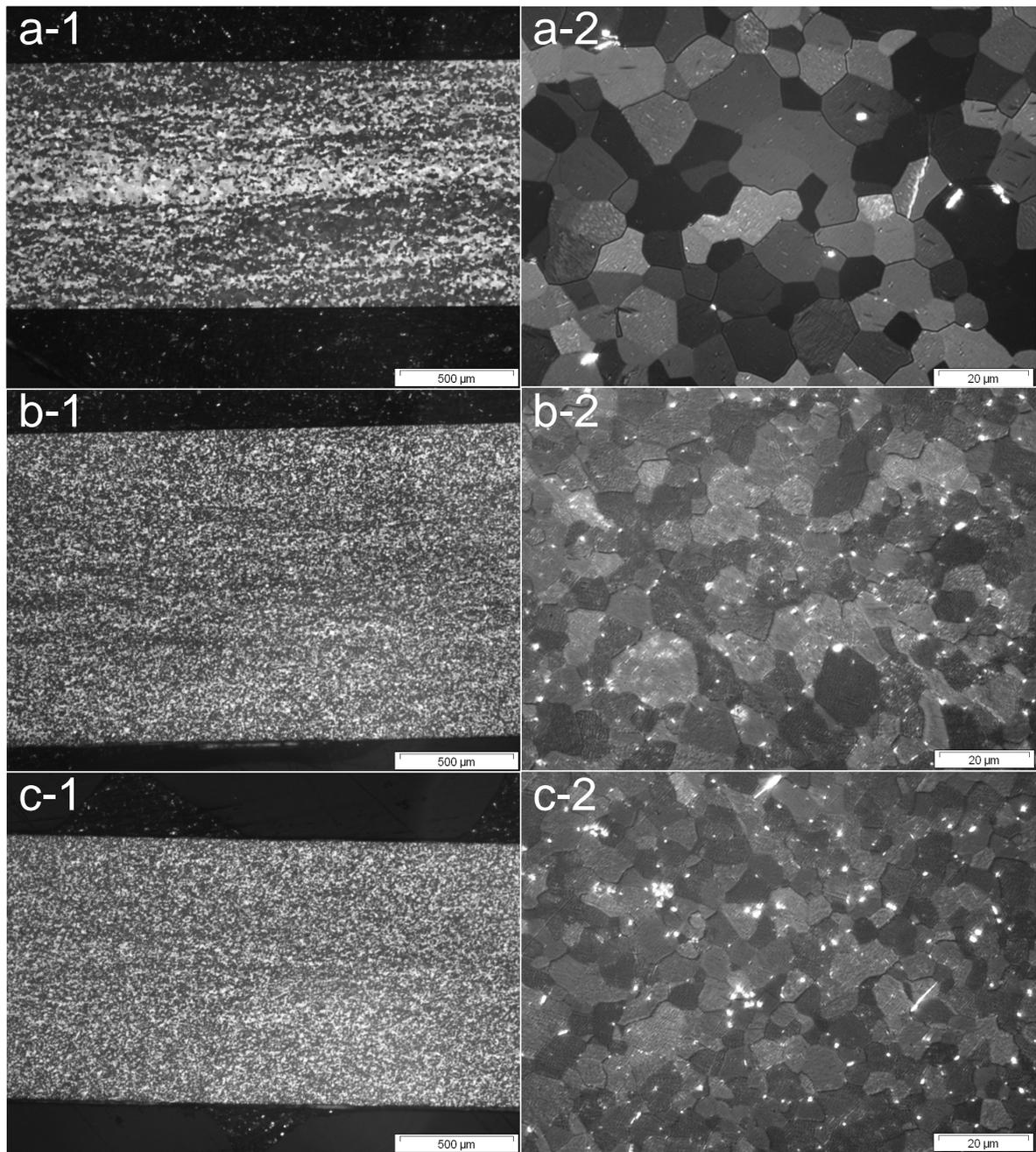


Figure 6.16– Micrographies optiques des échantillons laminés : zirconium témoin (a), teneur à 2,9 pds% Er (b) et à 4,0 pds% Er (c). Les grains sont plus gros pour le zirconium témoin, tandis que les alliages contenant de l'erbium ont des tailles de grains semblables, quelle que soit la composition.

Cela est caractéristique du laminage et de son influence sur la microstructure, qui a tendance à se stratifier au cours des étapes de laminage.

En comparant les microstructures des alliages avant (cf. 6.3.1) et après laminage, on remarque que l'étape de mise en forme conduit à une microstructure nouvelle, influencée par la température à laquelle la plaque a été laminée à chaud et par l'application d'une contrainte mécanique ayant tendance à affiner la taille des grains.

À plus fort grandissement (photos marquées par **-2**), on remarque que les grains de la nuance témoin sont plus gros ($\approx 15-20 \mu\text{m}$) que pour les nuances erbiées ($\approx 5-10 \mu\text{m}$).

Pour avoir des informations de composition, intéressons-nous à la microstructure en l'analysant par microscopie électronique.

Analyse par microscopie électronique

Les micrographies des figures 6.17 et 6.18 ont été prises, respectivement, sur les teneurs à 2,9 et 4,0 pds% Er. Les micrographies, prises en électrons rétrodiffusés révèlent la présence d'oxydes (taches claires). Ces oxydes sont moins nombreux pour la teneur à 2,9 pds% Er, et sont plus dispersés. La teneur riche en erbium présente quant à elle des agrégats d'oxydes d'erbium alignés dans le sens de laminage. Un aperçu de ces colonies de précipités est donné en figure 6.19. Ces colonies s'alignent le long de plusieurs grains en formant des veinages.

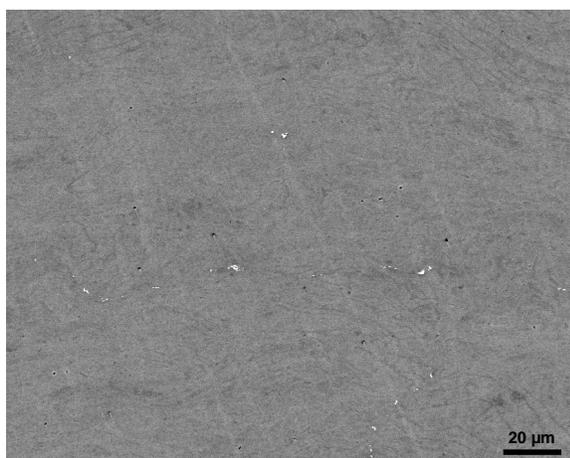


Figure 6.17– Micrographie MEB de l'échantillon contenant 2,9 pds% d'erbium, après laminage.
Quelques précipités d' Er_2O_3 sont présents, relativement distants les uns des autres.

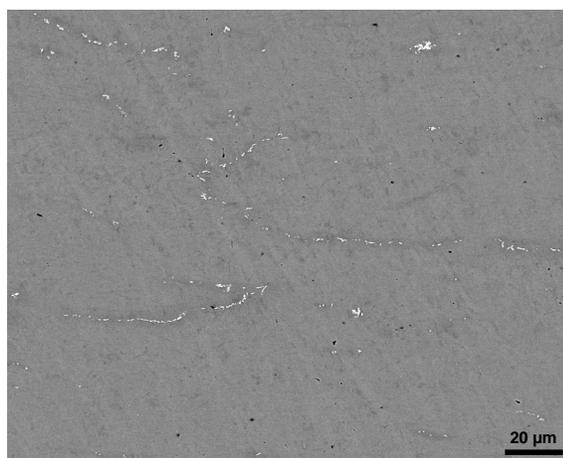


Figure 6.18– Micrographie MEB de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, après laminage.
On distingue ici de nombreux précipités d' Er_2O_3 , apparemment le long des joints de grains.

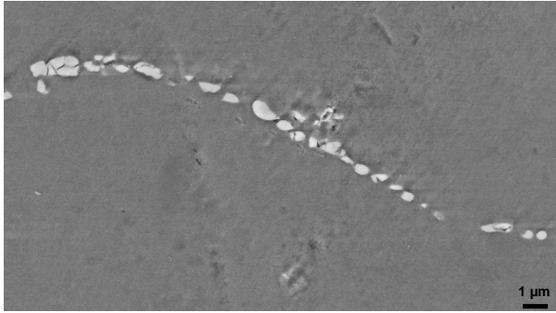


Figure 6.19– Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'une colonie de précipités d' Er_2O_3 sur un échantillon à 4,0 pds% d'erbium laminé. Les précipités d' Er_2O_3 semblent groupés le long des joints de grains.

6.4.2 Essais mécaniques effectués

Pour évaluer les caractéristiques mécaniques d'un nouveau matériau, on commence toujours par l'essai le plus simple : la traction uniaxiale. Le concept de gaines triplex auquel nous nous sommes intéressés comporte une couche d'alliage terre rare–zirconium. Pour discerner l'influence de cette couche sur la tenue mécanique de la gaine, nous avons conduit des essais de traction. Le but est de comparer les caractéristiques mécaniques de cet alliage à celles des alliages formant les couches interne et externe des gaines triplex (en zircaloy ou Zr–1%Nb (O)).

Nous avons conduit deux types d'essais sur les tôles laminées : un essai à température ambiante et un essai à une température proche de celles de service ($\approx 325^\circ\text{C}$). Chaque essai a été doublé pour s'assurer de la reproductibilité et de la fiabilité des mesures. Nous avons utilisé une vitesse de déformation relative de 1,5%/min (la géométrie des éprouvettes est donnée à la page 59). D'après les micrographies optiques présentées précédemment, et si l'on considère que les grains ont un diamètre inférieur à 20 μm , nous pouvons calculer qu'il y a au minimum 50 grains dans l'épaisseur de l'éprouvette. D'après ce calcul et d'après les orientations multiples de ces grains, en lumière polarisée, nous pouvons prétendre que le comportement en traction sera faiblement influencé par un effet de texture.

Essais à température ambiante

Les courbes de tractions obtenues à température ambiante sont présentées en figure 6.20.

On remarque que les trois essais effectués avec la teneur témoin (sans erbium) ont conduit à des comportements différents. L'un (orange), a résisté au maximum à une contrainte d'environ 250 MPa ; l'allongement maximum est proche de 52%. L'autre (courbe rouge) a atteint la même déformation totale à rupture. Cependant, la contrainte maximale atteinte est supérieure (288 MPa). Cette disparité n'est pas totalement surprenante pour un métal assez pur, potentiellement plus sensible à des hétérogénéités structurales locales.

Les alliages contenant de l'erbium ont, quant à eux, un comportement similaire, atteignant une contrainte maximum de 330-370 MPa et un allongement de 37 à 45%.

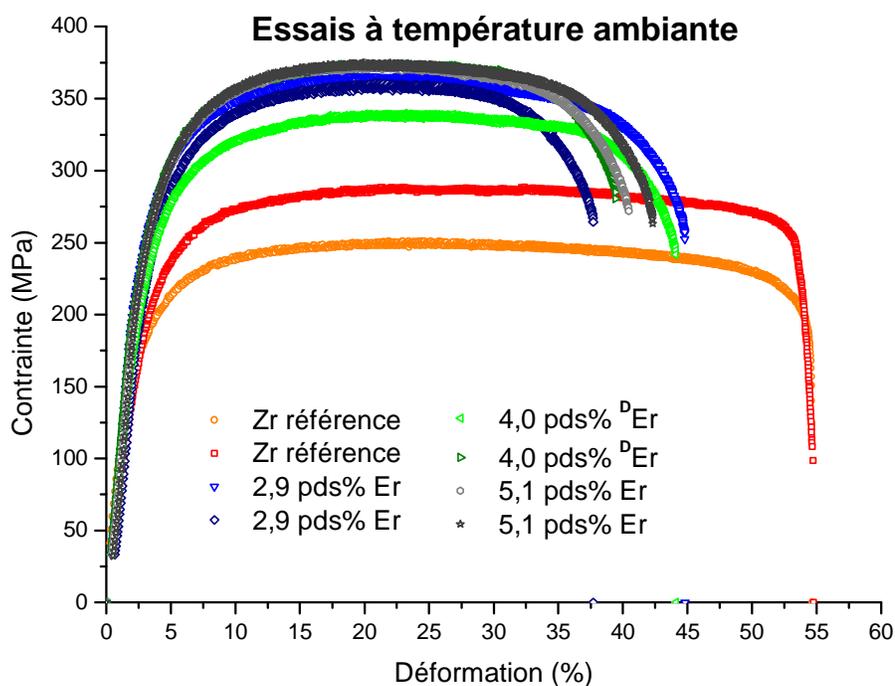


Figure 6.20– Courbes de traction à 25°C des tôles laminées. Chaque nuance a fait l'objet de 2 essais. On observe une disparité entre les deux essais pour la teneur témoin. Les courbes de traction des alliages erbium–zirconium sont semblables, quelle que soit la teneur en erbium.

| Composition de la tôle laminée | $R_{p\ 0,2}$ (MPa) | R_m (MPa) | A_r (%) | A_t (%) |
|--|--------------------|-------------|-----------|-----------|
| Zr _{grade D} | ≈ 50 | 251 | 23 | 52,3 |
| | ≈ 100 | 288 | 30 | 52 |
| Zr _{grade D} + 2,9 pds% Er | 195 | 366 | 15,5 | 42,2 |
| | 187 | 375 | 16,5 | 39,6 |
| Zr _{grade D} + 4,0 pds% Er | 179 | 375 | 15,8 | 37,2 |
| | 174 | 374 | 15,5 | 36,2 |
| Zr _{grade D} + 5,1 pds% Er | 137 | 340 | 18,8 | 41,5 |
| | 158 | 361 | 16 | 35 |

Tableau 6.4– Grandeurs mécaniques ($R_{p\ 0,2}$, R_m , A_r et A_t) issues des essais de traction à température ambiante

Grâce aux courbes de traction, nous avons identifié les grandeurs mécaniques « ingénieur » des nuances testées, pour un comportement en traction. Ces grandeurs ($R_{p0,2}$, R_m , A_r et A_t) sont compilées dans le tableau 6.4.

Essais à température de service

Les courbes des essais de traction effectués à la température de service sont réunies en figure 6.21.

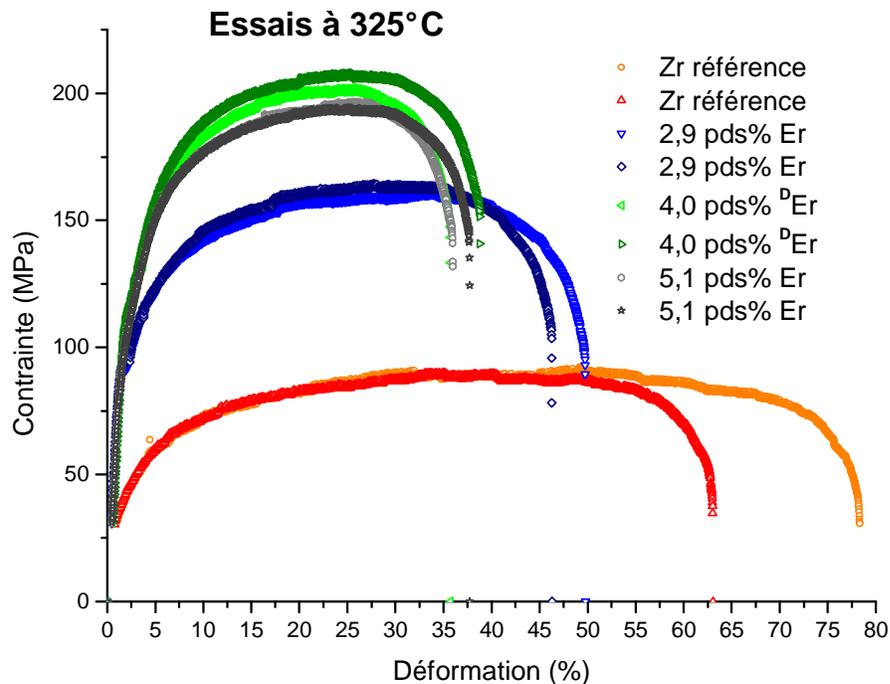


Figure 6.21– Courbes de traction à 325°C des tôles laminées.
L'augmentation de la résistance à rupture et la diminution de la ductilité est corrélée avec un enrichissement du zirconium en erbium.

Sur cette figure, on distingue trois familles de courbes, correspondant aux trois teneurs en erbium :

- les courbes obtenues avec le zirconium grade D, en orange et rouge, atteignent des taux de déformation élevés (>60%), pour des R_m d'environ 90 MPa. Le matériau est ductile mais peu résistant.
- la teneur à 3 pds% Er, résiste à des contraintes plus élevées (≈ 160 MPa), mais son domaine de déformation plastique est plus restreint ($\approx 45\%$ de déformation).
- les alliages à 4 et 5 pds% Er, atteignent une contrainte maximale élevée (≈ 200 MPa), mais leur allongement est le plus faible ($\approx 35\%$) des alliages étudiés. Ils ont un comportement plus résistant mais moins ductile.

Les essais sont reproductibles pour les alliages contenant de l'erbium tandis que les deux essais effectués sur la teneur témoin présentent une dispersion. Celle-ci est visible sur les deux valeurs d'allongement différentes obtenues.

Les grandeurs mécaniques caractéristiques issues des essais mécaniques à 325°C sont réunies dans le tableau 6.5.

| Composition de la tôle laminée | $R_{p\ 0,2}$ (MPa) | R_m (MPa) | A_r (%) | A_t (%) |
|---|--------------------|-------------|-----------|-----------|
| $Zr_{\text{grade D}}$ | <32 | 92 | 47,5 | 78 |
| | <30 | 90 | 34,8 | 62,5 |
| $Zr_{\text{grade D}}$ + 2,9 pds% ϕ Er | 82 | 161 | 32 | 48,2 |
| | 83 | 164 | 26 | 45 |
| $Zr_{\text{grade D}}$ + 4,0 pds% ϕ Er | 92 | 202 | 23 | 33,5 |
| | 96 | 208 | 22,5 | 36,5 |
| $Zr_{\text{grade D}}$ + 5,1 pds% ϕ Er | 74 | 196 | 21 | 33,5 |
| | 78 | 194 | 20,8 | 35,5 |

Tableau 6.5– Grandeurs mécaniques ($R_{p\ 0,2}$, R_m , A_r et A_t) issues des essais de traction à 325°C

Pour en savoir plus sur la ductilité des matériaux sur lesquels nous avons travaillé, nous avons observé les faciès de rupture des éprouvettes mécaniques.

Fractographie

Nous avons étudié le faciès de rupture d'éprouvettes testées à la température de service des gaines. Nous nous sommes intéressés aux éprouvettes présentant les comportements extrêmes en ductilité, c'est-à-dire à une éprouvette de zirconium grade D et une autre contenant 4,0 pds% d'erbium. Les micrographies associées, prises au microscope électronique en mode électrons secondaires, sont présentées dans les figures 6.22 à 6.25.

Les figures 6.22 et 6.23 présentent les sections de striction des éprouvettes. Le grandissement est le même pour les deux photos, cela permet de les comparer : on constate que la section de striction de la teneur référence, ductile, est plus petite que celle de l'éprouvette contenant de l'erbium.

À plus fort grandissement (figures 6.24 et 6.25), on distingue la présence de cupules. Pour la teneur référence, les cupules sont grosses, soulignant la faible densité de points d'amorçage de l'endommagement. L'échantillon moins ductile présente au contraire de nombreuses petites cupules. La figure 6.26 est une micrographie à plus fort grandissement de ces cupules.

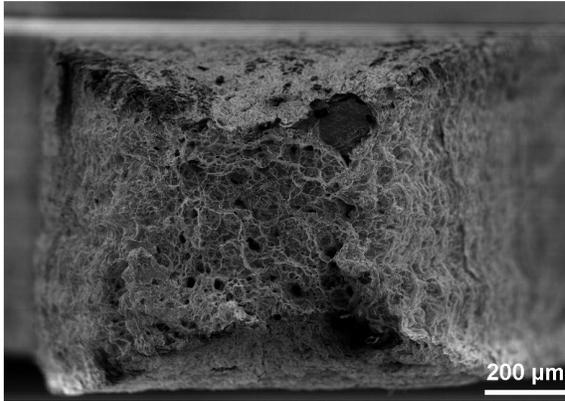


Figure 6.22– Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de zirconium grade D témoin, laminée à chaud et à froid

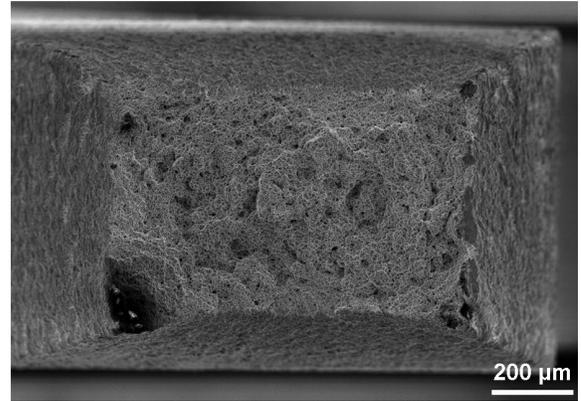


Figure 6.23– Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid

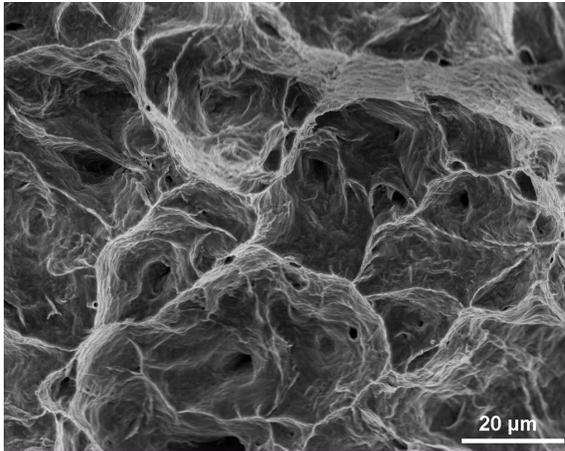


Figure 6.24– Faciès de rupture (micrographie électronique) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de zirconium grade D témoin, laminée à chaud et à froid. *On observe la présence de grosses cupules.*

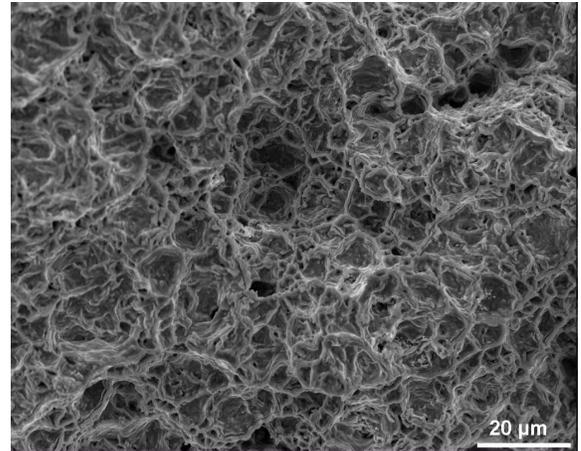


Figure 6.25– Faciès de rupture (micrographies électroniques) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid. *On observe la présence de nombreuses petites cupules.*

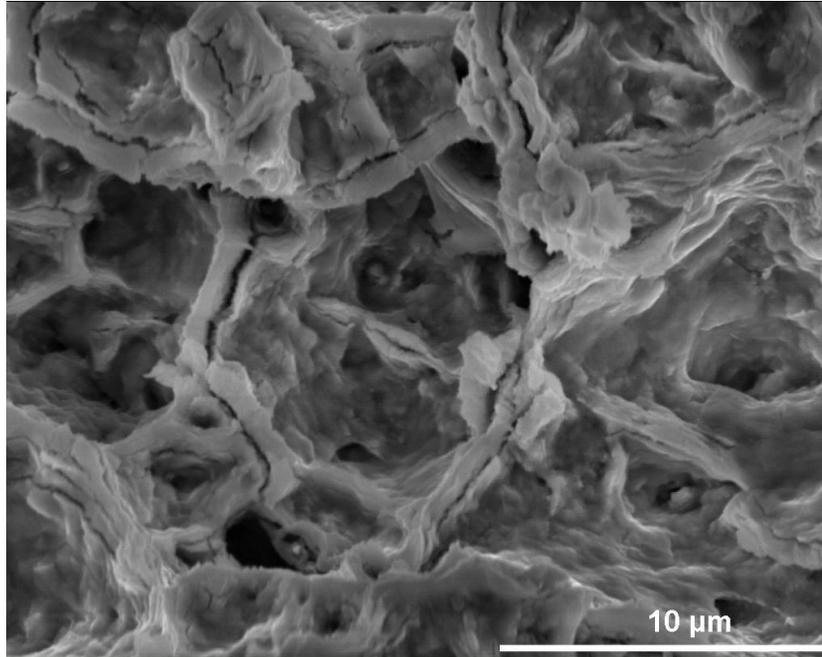


Figure 6.26– Faciès de rupture (micrographies électroniques) d'une éprouvette de traction (essai à 325°C) de la tôle contenant 4,0 pds% d'erbium, laminée à chaud et à froid. On semble observer une décohésion (fissures secondaires) de certains joints de grains.

On y observe de nombreuses fissures secondaires et quelques décohésions des joints de grains. La présence de trous s'explique par l'endommagement qu'a subi le matériau lors de sa déformation plastique¹¹. On distingue également quelques précipités de petites tailles dans certaines cupules (probablement des oxydes d'erbium).

6.4.3 Discussion

Relation microstructure / comportement mécanique

Résistance mécanique

En observant les courbes de traction à température ambiante, on remarque que la résistance et la ductilité ne sont pas dépendantes de la quantité d'erbium présente dans les alliages. En effet, on ne distingue que deux familles de courbes : celles contenant de l'erbium et celles sans. Or, en dehors de la teneur en erbium, la différence principale entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de grains. Les grains de la teneur référence sont environ deux fois plus gros que ceux des alliages erbiés. La différence de taille de grains peut d'ailleurs s'expliquer par la présence d'oxydes dans les tôles contenant de

11. Ce processus est divisé en trois stades : la formation de cavités bidimensionnelles (fissures) ou tridimensionnelles (trous) sous l'action des contraintes locales, la croissance des cavités (ou propagation des fissures) et la coalescence de celles-ci jusqu'à la rupture ductile.

l'erbium.

À température ambiante, le critère de résistance semble donc plus **sensible à la taille de grains** qu'à un effet durcissant dû à l'insertion d'erbium.

À 325°C, on distingue au contraire trois catégories de courbes pour lesquelles correspondent les trois teneurs en erbium des tôles étudiées. Or, nous avons montré d'après les mesures de PTE que l'on pouvait s'attendre plus ou moins à la même quantité de sesquioxides d'erbium précipités dans les deux alliages. Cette quantité est limitée et **le durcissement semble donc bien pouvoir être attribué à la fraction d'erbium (majoritaire) résiduelle en solution solide**.

Ductilité

La ductilité est un paramètre important pour le gainage, notamment dans le cas des interactions pastille-gaine en service et/ou vis-à-vis de l'entreposage/transport post-service.

Pour les essais à température ambiante, on ne remarque pas de différence de ductilité particulière entre les différents alliages.

À 325°C, le durcissement apporté par la présence d'erbium conduit à une diminution limitée de la ductilité, même pour la plus forte teneur en erbium étudiée.

Comparaison avec les résultats antérieurs

Pour comparer les caractéristiques mécaniques des alliages étudiés au cours de ce travail à ceux étudiés auparavant, nous avons confronté les grandeurs mécaniques caractéristiques des essais de traction en fonction de leur teneur en erbium. Les graphiques des figures 6.27 et 6.29 tracent, pour les essais à 25 et 325°C, des paramètres de résistance ($R_{p\ 0,2}$ et R_m) tandis que ceux des figures 6.28 et 6.30 font figurer des paramètres de ductilité (A_r et A_t). Les données antérieures (fabrication CEA) sont représentées en bleu alors que celles acquises au cours de ce travail (fabrication CEZUS) sont en orange.

À température ambiante, comme à 325°C, on observe une résistance un peu plus faible pour les tôles fabriquées en milieu industriel, pour les teneurs riches en erbium. Concernant l'allongement, on ne constate que peu de différence entre les deux types de fabrication. On remarque toutefois que pour des teneurs en erbium supérieures à 4-5 pds%, la résistance mécanique semble diminuer. Ces résultats vont dans le sens de ceux qu'avaient observés Brachet *et al*, concluant à l'utilisation d'une teneur en erbium maximale proche de 6 pds%, les alliages plus riches étant plus difficiles à mettre en forme.

Nous le rappelons, ce travail a consisté en l'étude de la couche intermédiaire du concept de gaine triplex. Nous avons voulu comparer la résistance mécanique de l'alliage erbium-zirconium aux alliages mieux connus de type zircaloy et Zr-1%Nb(O) servant de couches intérieure et extérieure au gaines triplex. Pour pouvoir effectuer cette comparaison, nous avons utilisé des données du CEA obtenues sur ces alliages et dont la

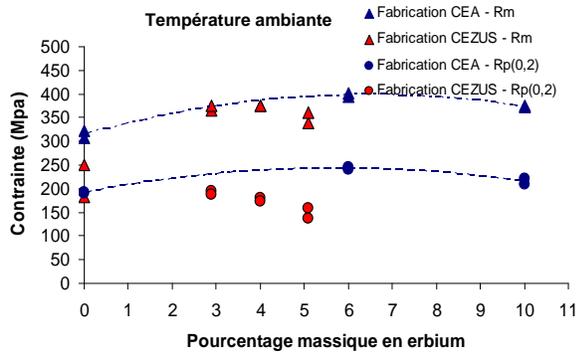


Figure 6.27– Comparaison des grandeurs mécaniques $R_{p\ 0,2}$ et R_m de [Brachet09] et de ce travail (traction à 25°C)

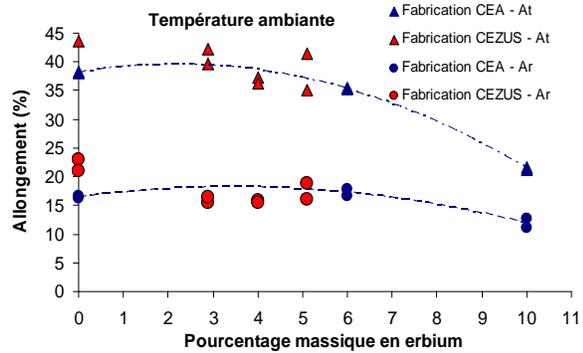


Figure 6.28– Comparaison des grandeurs mécaniques A_r et A_t de [Brachet09] et de ce travail (traction à 25°C)

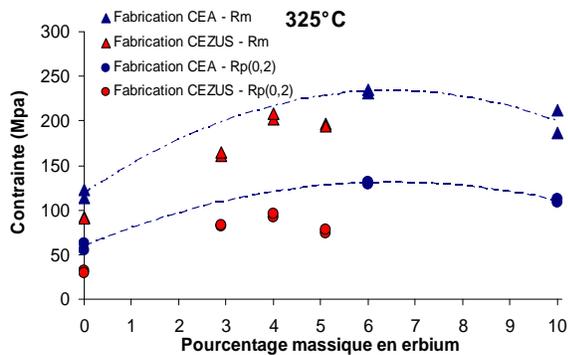


Figure 6.29– Comparaison des grandeurs mécaniques $R_{p\ 0,2}$ et R_m de [Brachet09] et de ce travail (traction à 325°C)

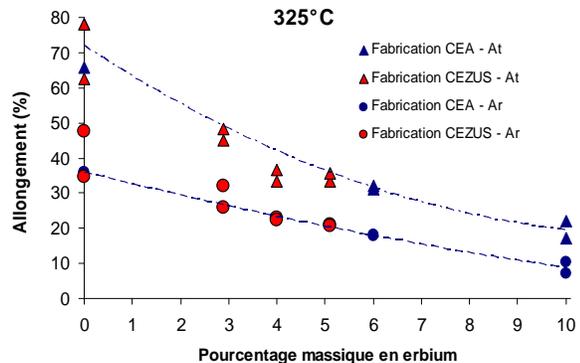


Figure 6.30– Comparaison des grandeurs mécaniques A_r et A_t de [Brachet09] et de ce travail (traction à 325°C)

fabrication (fusion à l'arc / laminage du LTME_x) a été semblable à celle de Brachet *et al.* Ces données sont compilées sur le graphique de la figure 6.31. Ce graphique représente un paramètre de ductilité (A_t) en fonction d'un paramètre de résistance mécanique (R_m).

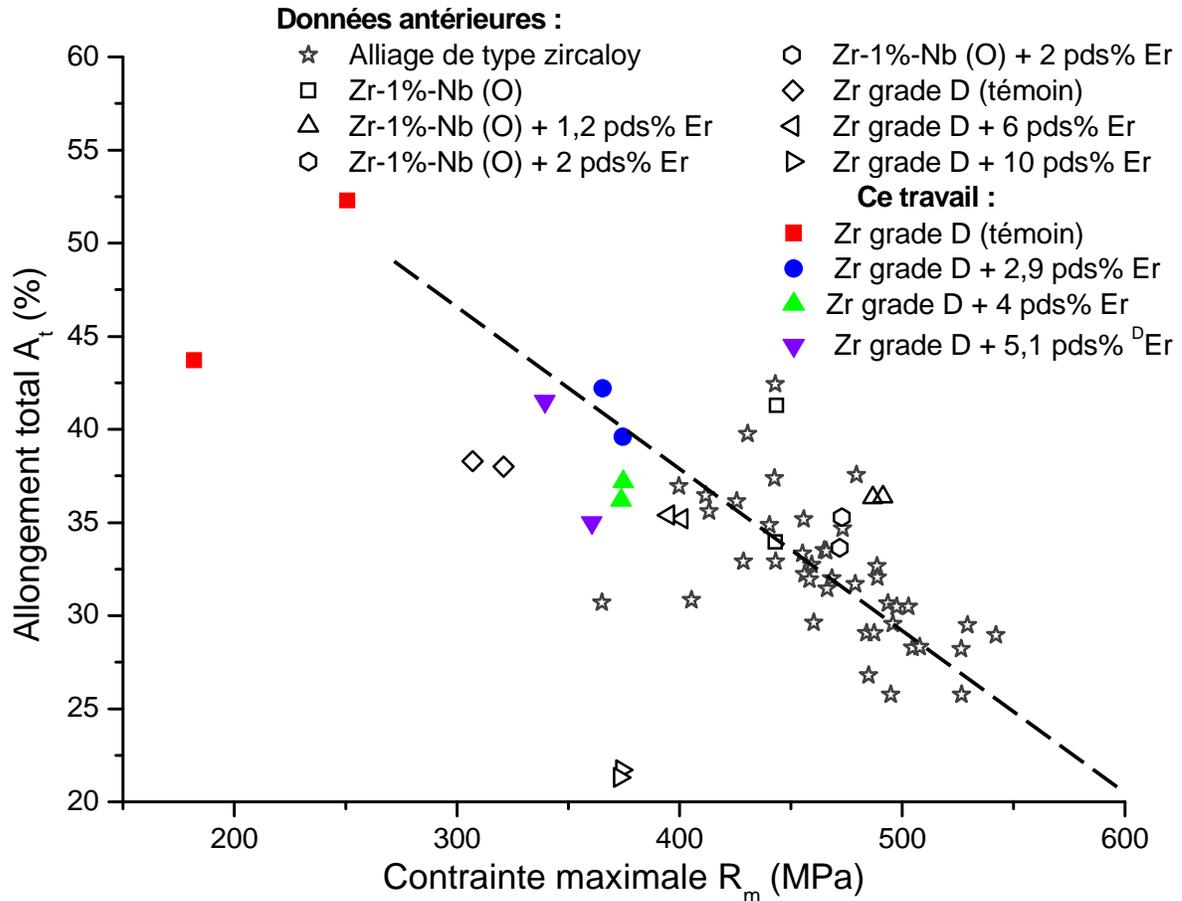


Figure 6.31– Paramètre de ductilité (A_t) en fonction du paramètre de résistance mécanique (R_m) - comparaison d'alliages de référence (zircaloy et Zr-1%Nb (O)) et des alliages étudiés au cours de ce travail. Essais à température ambiante sur matériaux recristallisés

On observe sur ce graphique que les alliages contenant de l'erbium sont un peu moins résistants que les alliages commerciaux. Ils semblent cependant plus ductiles (ils atteignent des allongements supérieurs). Comparons les données antérieures à celles obtenues au cours de ce travail, sur les alliages fabriqués avec du zirconium grade D. À teneur en erbium proche, nous pouvons comparer l'alliage à 6 pds% Er fabriqué au CEA et celui à 5,1 pds% fabriqué par CEZUS. On remarque que ce dernier est moins résistant, peut-être à cause de la présence d'oxydes un peu plus grossiers liés au mode d'élaboration.

Une mesure de la valeur du coefficient de striction¹² à rupture est en cours pour approfondir les connaissances en matière de ductilité.

6.5 Conclusions du chapitre

Au cours de la thèse, nous avons élargi notre travail à la caractérisation d'alliages dilués plus proches de matériaux industriels. Le but était de transposer le travail antérieur effectué au CEA sur une fabrication pilote à une échelle un peu plus industrielle. Pour cela, nous avons collaboré avec AREVA/CEZUS. Nous avons convenu d'une série d'échantillons à élaborer avec leurs moyens de synthèse (fusion à l'induction) et de mise en forme (laminage à chaud et à froid).

À partir des états bruts de fusion de ces échantillons, nous avons travaillé sur la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium. Nous avons observé l'évolution de la microstructure et avons mis en évidence la rapidité avec laquelle la microstructure change pour des températures supérieures ou égales à 750°C. Cette évolution de la microstructure n'a pas permis de dégager de loi cinétique de précipitation par mesures du PTE. Cependant, les valeurs de PTE mesurées à 700°C sont en accord avec les valeurs que procure le modèle de Brachet *et al* liant l'appauvrissement de la solution solide de zirconium en soluté à la valeur de PTE de l'alliage.

Lors des études antérieures, les alliages fabriqués étaient très dilués et tout l'erbium se trouvait piégé en solution solide à l'état brut de fusion. Au cours de ce travail, nous avons travaillé sur des alliages plus riches en erbium. La fabrication de quantité importante d'alliage a favorisé une trempe lente, et celle-ci a probablement facilité la formation d'Er₂O₃ dans nos matériaux dès l'état brut de fusion.

On peut alors se poser la question de la transposition de ces fabrications à une échelle réellement industrielle (c'est-à-dire à l'échelle de la tonne), échelle pour laquelle on peut craindre la précipitation d'oxydes encore plus grossiers dès la fusion/solidification. Nous savons tout de même que le zirconium est peu sensible, en terme de comportement mécanique, à la présence de gros précipités puisqu'on lui connaît une bonne ténacité. Les résultats de Brachet *et al* illustrent cela puisque les propriétés mécaniques des premiers alliages fabriqués n'ont pas été catastrophiques, malgré la présence d'oxydes de l'ordre de 10 µm de diamètre.

Une autre partie de ce travail a consisté en l'étude des propriétés mécaniques en traction de tôles laminées à chaud et à froid. Nous avons testé les alliages à température ambiante et à température de service (325°C).

Les essais ont mis en évidence une influence de la taille de grains sur la tenue mécanique à température ambiante. Pour les essais conduits à 325°C, nous avons remarqué l'effet durcissant de l'erbium en solution solide. L'ajout d'erbium augmente la résistance mécanique mais réduit la ductilité.

Les grandeurs mécaniques caractéristiques obtenues au cours de ce travail ont été

12. Le coefficient de striction A_S caractérise la diminution relative de section (en %).

confrontées à celles obtenues par les équipes du CEA. Le mode de fabrication des tôles utilisé au cours de ce travail a facilité la formation d'oxydes plus grossiers. Ceux-ci semblent toutefois avoir un effet limité sur le comportement mécanique et les grandeurs caractéristiques ($R_{p\ 0,2}$, R_m , A_r et A_t), par comparaison avec les données antérieures.

Conclusions et perspectives

Dans un contexte énergétique tendu, avec des contraintes environnementales fortes, la gestion du combustible des centrales nucléaires est un enjeu majeur qui fait l'objet de nombreuses études R&D, au CEA notamment.

Ce travail de thèse se place dans ce cadre, et vient en soutien au développement d'un nouveau concept de gainage du combustible pour les REP. Ces gaines « innovantes » intègrent, par rapport à celles en service, une couche intermédiaire contenant un poison neutronique consommable (erbium ou gadolinium) sous la forme d'un alliage métallique terre rare-zirconium. Nous nous sommes intéressés à cet alliage en menant une étude expérimentale et/ou une modélisation en utilisant la méthode CALPHAD appliquée aux systèmes erbium-oxygène-zirconium et gadolinium-oxygène-zirconium, ainsi qu'aux sous-systèmes constitutifs. Nous avons également travaillé sur des alliages fabriqués en milieu industriel en nous intéressant au lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques usuelles (traction).

Ce travail de thèse a notamment porté sur un métal peu commun : l'erbium. Celui-ci a été relativement peu étudié en raison d'un nombre limité d'applications industrielles. Nous avons été confrontés au cours de cette thèse à la difficulté de se fournir et d'utiliser ce métal sous une forme très pure. L'erbium a une forte pression de vapeur qui a rendu difficile, voire impossible certaines synthèses d'alliages et certains types de caractérisations. Nous avons cependant réussi à faire avancer significativement les connaissances sur le système erbium-oxygène-zirconium dans le domaine des équilibres entre phases.

La forte pression de vapeur de l'erbium est préjudiciable vis-à-vis de la synthèse d'alliages riches en terre rare. Ceci risque d'impacter la transposition des fabrications à une échelle réellement industrielle, même si les alliages présentant le meilleur rapport fabricabilité/propriétés neutroniques contiennent une quantité somme toute limitée d'erbium (6 pds% \approx 3,36 at%).

Suite au travail de thèse, nous proposons un jeu de données expérimentales pour le système erbium-zirconium grâce aux données diagrammatiques acquises (mesures de limites de solubilités, de températures de paliers invariants, de solidus et de liquidus). Pour obtenir certaines de ces données, nous avons mis en place une technique originale d'analyse thermique simple par pyrométrie optique. Nous avons également déterminé les équilibres de phases à basse température (500°C), ces dernières données étant im-

portantes pour les applications visées. Sur ce système, nous avons levé les incertitudes existantes sur le diagramme de phases disponible dans la littérature et proposons un tracé radicalement différent de ce dernier. Par rapport au concept étudié, nous avons notamment mis en évidence une forte solubilité de l'erbium dans le zirconium à basse température, contrairement à ce qui pouvait être déduit du diagramme tiré de la littérature.

Nous avons modélisé le diagramme de phases du système erbium–zirconium par le biais de la méthode CALPHAD en nous assurant de sa compatibilité avec la base de données des alliages de zirconium disponible au CEA. Le diagramme optimisé obtenu reproduit relativement bien les données expérimentales acquises.

Étant donné que l'oxygène est toujours présent dans les alliages industriels, nous nous sommes intéressés à l'effet de la présence de cet élément sur l'équilibre des phases du système erbium–zirconium. Pour cela, nous avons mené une étude expérimentale du système erbium–oxygène–zirconium. Nous avons été confrontés à de nombreuses difficultés expérimentales liées d'une part à la présence de teneur riches en erbium, et d'autre part à la réactivité de l'oxygène avec ce métal, notamment lors d'essais d'élaborations par fusion à l'arc. Nous avons alors mis en place une méthode de synthèse par métallurgie des poudres multi-étapes comprenant deux encapsulations. Le temps de recuit nécessaire pour que les oxydes de départ diffusent et que l'on obtienne un état proche de l'équilibre thermodynamique est relativement long (> 6 semaines à 1100°C, et > 5 mois à 800°C). L'étude des équilibres entre phases à 1100°C a conduit à démontrer qu'il n'existait pas de phases ternaires autres que celles du système pseudo-binaire $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, et que la forme cubique du zirconium (β_{Zr}) s'étend très profondément dans le ternaire. Par opposition, la forme hexagonale (α_{Zr}) peut contenir de l'oxygène dans les sites interstitiels, mais l'erbium ne peut pas substituer le zirconium quand de l'oxygène est présent. La fabrication d'autres compositions d'alliages dans ce système permettrait de confirmer les limites d'existence des phases que nous proposons.

Nous avons effectué un travail similaire pour les systèmes contenant du gadolinium. En effet, nous avons déterminé les limites de solubilité des solutions solides terminales du système gadolinium–zirconium, celles-ci n'ayant jamais été déterminées précisément auparavant. Nous avons confronté ces données au modèle thermodynamique de [Zinkevich01]. Celles-ci sont en bon accord et nous n'avons pas jugé nécessaire de ré-optimiser le système. Il serait toutefois intéressant de mener des analyses thermiques pour vérifier les températures de liquidus calculées par le modèle thermodynamique.

Afin d'étudier l'influence de la présence d'oxygène dans le système gadolinium–zirconium, nous avons construit une base de données thermodynamiques à partir des modèles thermodynamiques des sous-systèmes oxygène–zirconium [Ma08], gadolinium–zirconium [Zinkevich01] et oxyde de gadolinium–zirconium [Lakiza06]. Nous avons effectué des calculs à partir de celle-ci et les équilibres prédits sont similaires à ceux obtenus expérimentalement sur le système erbium–oxygène–zirconium (faible solubilité du gadolinium dans

la phase α_{Zr} , équilibres préférentiels avec Gd_2O_3). Nous mettons toutefois en évidence quelques différences par rapport au système contenant de l'erbium, comme une faible extension de la phase (β_{Zr}). Cette différence est cohérente avec celle rencontrée dans les systèmes binaires erbium–zirconium et gadolinium–zirconium.

Ce travail s'inscrivait également dans le cadre d'une démarche visant à transposer le travail réalisé au CEA sur les alliages erbium–zirconium à une échelle plus industrielle. À partir d'un état brut de solidification, nous avons travaillé sur la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium d'alliages « dilués » fabriqués par AREVA/CEZUS. Nous avons étudié l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit à différentes températures (de 700 à 850°C). Cela a permis de mettre en évidence un rapide grossissement des grains et l'effet retardateur qu'a l'erbium sur ce grossissement. Nous avons utilisé la mesure de Pouvoir ThermoÉlectrique (PTE) pour suivre la cinétique de précipitation des oxydes d'erbium. Pour les températures supérieures ou égales à 750°C, l'étude de l'évolution du PTE a été influencée par le grossissement des grains des éprouvettes sur lesquelles nous avons travaillé, et éventuellement par la présence de phase β_{Zr} à ces températures, celle-ci ayant comme effet de modifier les équilibres avec la phase Er_2O_3 . Par contre, à 700°C, l'évolution du PTE mesuré apparaît tout à fait compatible avec la fraction d'oxydes susceptibles de précipiter. On en déduit qu'en présence d'une teneur en erbium surstoéchiométrique dans la matrice, la quasi-totalité de l'oxygène disponible précipiterait sous forme d' Er_2O_3 à cette température.

Nous avons également analysé le comportement mécanique en traction à température ambiante et à 325°C des tôles en alliage erbium–zirconium fabriqués par CEZUS. À 325°C, la présence d'erbium en solution solide augmente la résistance mécanique, mais diminue la ductilité. À cette température, le durcissement serait essentiellement dû à l'effet de l'erbium en solution solide. Par contre, lorsque les précipités d' Er_2O_3 sont trop nombreux (alliages riches en erbium) et répartis de manière plus ou moins homogène, on suspecte qu'ils puissent constituer des sites d'amorçage précoces de l'endommagement, d'où la baisse de ductilité constatée. On observe toutefois, conformément aux travaux antérieurs menés au CEA, que l'on conserve une assez bonne ductilité pour des teneurs inférieures à 5 pds% d'erbium.

Ce travail apporte de nouveaux éléments vis-à-vis du concept de gainage tri-couches, notamment l'existence d'une très faible solubilité de l'erbium dans le zirconium hexagonal (α_{Zr}) en présence d'oxygène. L'oxydation de cette phase conduit directement à la formation de sesquioxides d'erbium, puisque la phase α_{Zr} ne s'étend pas dans le ternaire erbium–oxygène–zirconium.

Les isothermes que nous proposons à 800°C et 1100°C, n'indiquent pas d'équilibre entre la phase (α_{Zr}) et l' Er_2O_3 pour les compositions d'alliages semi-industriels étudiés. Ces données sont quelque peu contradictoires avec certains de nos résultats acquis sur

ces derniers. Cependant, il est bon de rappeler que la pureté des éléments de synthèse, les compositions et les techniques d'élaborations diffèrent et qu'il peuvent avoir une influence sur les équilibres de phases.

À 800°C, la coupe isotherme prédit, pour les alliages dilués, un équilibre $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ avec absence d'oxydes d'erbium. Nous proposons à titre de perspective un raffinement de l'étude entre 800°C et 1100°C pour vérifier ces prévisions.

Enfin, et toujours à titre de perspective, nous devons nous questionner sur l'évolution des équilibres de phases en conditions de service et donc sous irradiation neutronique. En particulier, on sait qu'au sein d'une matrice métallique, les oxydes de terre rares sont susceptibles d'évoluer sous irradiation. Par exemple, des phénomènes de dissolution/reprécipitation/amorphisation ont déjà été observés dans des matrices ferritiques renforcées par dispersion d'oxydes d'yttrium. On peut alors s'interroger sur la stabilité sous irradiation des oxydes d'erbium et/ou de gadolinium. Il est donc envisagé à moyen terme de réaliser des études sous irradiation par particules chargées (accélérateur JANUS) et/ou aux neutrons (réacteur expérimental OSIRIS).

Annexes

Annexe A

Résultats expérimentaux sur le système pseudo-binaire Er–Zr(–Ta)

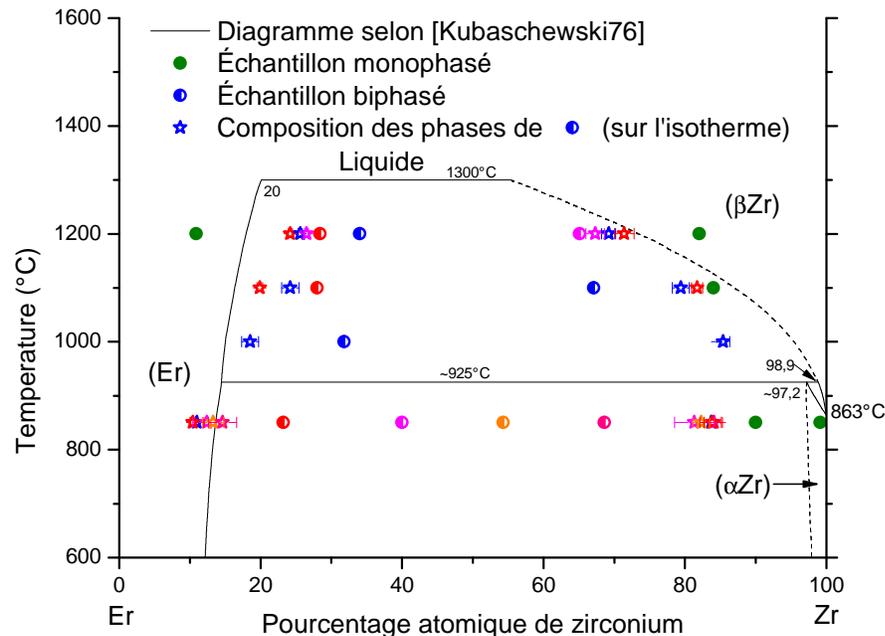


Figure A.1– Limites de solubilité expérimentales acquises sur le système pseudo-binaire Er–Zr(–Ta), et comparées au diagramme de phases Er–Zr de la littérature. Pour chaque température étudiée, la quantité de tantale influe sur les limites de solubilités. En effet, les compositions biphasées riches en erbium (= contenant le plus de tantale) sont composées de phases dont les solubilités en erbium dans le zirconium et en zirconium dans l'erbium sont faibles (p. ex. l'échantillon de composition $Er_{76,8}Zr_{23,2}$ à 850°C, symbolisé en rouge). Les solubilités mesurées sont différentes de celles données par [Kubaschewski VonGoldbeck76]

| Composition visée | Recuit | | microsonde | | | |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | Température (°C) - temps de recuit (nb. sem.) | Composition nominale | Phase (bouclage) | Composition hors-ligne at% | | |
| | | | | Er | Zr | Ta |
| Er ₉₀ Zr ₁₀ | brut | Er _{89,4} Zr _{10,6} | 98,9% | 89,2 | 9,7 | 1,1 |
| | 1200-3 | Er _{89,1} Zr _{10,9} | (Er) (100%) (Zr) (76%) (Ta) (20%) | 90,2 3,4 | 10,8 96,6 | |
| Er ₈₀ Zr ₂₀ | brut | Er _{78,9} Zr _{21,1} | 98,3% | 77,6 | 21,3 | 1,1 |
| | 850-3 | Er _{76,8} Zr _{23,2} | (Er) (99%) (Zr) (102%) Er ₂ O ₃ (90%) | 89,6 16,1 99,4 | 10,4 83,9 0,6 | |
| | 850-6 | Er ₇₆ Zr _{23,7} | (Er) (100%) (Zr) (101%) Er ₂ O ₃ (90%) | 89,7 15,5 99,1 | 10,3 84,5 0,1 | |
| | 1000-3 | Er _{80,8} Zr _{19,2} | (Er) (100%) (Zr) (95%) (Ta) (20%) | 81,4 9,4 | 18,6 90,6 | |
| | 1100-3 | Er _{79,8} Zr _{20,2} | (Er) (100%) (Zr) (82,5%) (Ta) (28%) | 79,7 4,1 | 20,3 95,9 | |
| | brut | Er _{71,7} Zr _{28,3} | 99,6% | 70,4 | 29 | 0,7 |
| Er ₇₃ Zr ₂₇ | 850-3 | Er _{68,2} Zr _{31,8} | (Er) (100,9%) (Zr) (98,8%) | 66,6 15,9 | 32,6 83,4 | 0,8 0,7 |
| | 850-6 | Er _{70,1} Zr _{29,9} | (Er) (98%) (Zr) (99,8%) (Ta) (110,6%) | 89 15,8 30 | 11 83,7 14,3 | 0 0,5 55,6 |
| | 1000-3 | Er _{72,8} Zr _{27,2} | (Er) (97,8%) (Zr) (99,3%) (Ta) (93%) Zr infondu ? (96,6%) | 82,2 8,2 2,7 17,4 | 17,8 87,2 0,8 79,0 | 0 4,62 92,8 3,63 |
| | 1000-6 | Er _{68,2} Zr _{31,8} | (Er) (98,8%) (Zr) (100,1%) | 81,5 10,5 | 18,5 85,4 | 0 4,1 |
| | 1100-3 | Er ₇₂ Zr ₂₈ | (Er) (98,3%) (Zr) (99,3%) | 76,3 13,7 | 19,9 81,7 | 0 4,6 |
| | 1200-3 | Er _{71,6} Zr _{28,4} | (Er) (98,7%) (Zr) (100,2%) (Ta) (101,9%) Zr infondu ? (94,9%) | 75,8 25,4 1,92 3,3 | 24,2 71,4 4,7 90,8 | 0 3,2 93,4 5,9 |

Tableau A.1– Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr (erbium pollué au tantale). Partie 1. *Ce tableau donne, pour une composition nominale (visée) élaborée, les températures auxquelles elle a été recuite; et pour chacune de celle-ci, la composition nominale mesurée et les compositions des phases en équilibre. Ces compositions sont calculées « hors ligne », c'est-à-dire recalculées sans tenir compte de la teneur en oxygène mesurée, issue principalement de l'oxyde de surface.*

| Composition visée | Recuit | | microsonde | | | |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|--|----------------------------|---------------------|----------|
| | Température (°C) - temps de recuit (nb. sem.) | Composition nominale | Phase (bouclage) | Composition hors-ligne at% | | |
| | | | | Er | Zr | Ta |
| Er ₆₅ Zr ₃₅ | 850-6 | Er _{60,3} Zr _{39,7} | (Er) (100%) (Zr) (98%) | 87,6 18,7 | 12,4 81,3 | |
| | 1200-3 | Er _{66,3} Zr _{33,7} | (Er) (101%) (Zr) (101%) | 74,4 30,8 | 25,6 69,2 | |
| Er ₅₀ Zr ₅₀ | 850-3 | Er _{58,6} Zr _{41,4} | μstruct trop fine | | | |
| | 850-6 | Er _{45,7} Zr _{54,3} | (Er) (100%) (Zr) (103%) | 86,7 17,7 | 13,3 82,3 | |
| Er ₃₅ Zr ₆₅ | brut | Er _{31,4} Zr _{68,6} | 99,1% | 32,2 | 67,4 | 0,4 |
| | 850-3 | Er _{31,6} Zr _{68,4} | μstruct trop fine | | | |
| | 850-6 | Er _{31,3} Zr _{68,7} | (Er) (100%) (Zr) (101%) | 85,4 15,9 | 14,6 84,1 | |
| | 1100-3 | Er _{32,9} Zr _{67,1} | (Er) (99,02%) (Zr) (97,9%) | 75,8 20 | 24,2 79,4 | 0 0,6 |
| | 1200-3 | Er _{32,7} Zr _{67,3} | (Er) (97,9%) (Zr) (100,4%) | 73,6 33,9 | 26,5 65,1 | 0 0,9 |
| Er ₂₀ Zr ₈₀ | 850-3 | Er _{15,9} Zr _{84,1} | (Er) (98,0%) (Zr) (99,16%) Er ₂ O ₃ (89,9%) | 87,7 14,9 | 12,3 84,9 | 0 0,2 |
| | 850-6 | Er _{17,7} Zr _{82,3} | (Er) (97,8%) (Zr) (98,9%) Er ₂ O ₃ (101,6%) | 89,0 15 | 11,0 84,8 | 0,2 |
| | 1100-3 | Er _{16,2} Zr _{83,8} | (Zr) (102%) Er ₂ O ₃ (100%) Zr infondu ? (99%) | 13,8 99,9 15,9 | 86,2 0,1 84,1 | |
| | 1200-3 | Er _{18,0} Zr _{82,0} | (Zr) (102%) | 13,9 | 86,1 | |
| | Er ₁₀ Zr ₉₀ | 850-3 | Er ₁₀ Zr ₉₀ | (102%) | 10,0 | 90,0 |
| Er ₀₁ Zr ₉₉ | 850-3 | Er _{0,9} Zr _{99,1} | (103%) | 0,9 | 99,1 | |

Tableau A.2– Résultats des analyses par microsonde électronique sur les échantillons binaires Er–Zr (erbium pollué au tantale). Partie 2. *Ce tableau donne, pour une composition nominale (visée) élaborée, les températures auxquelles elle a été recuite ; et pour chacune de celle-ci, la composition nominale mesurée et les compositions des phases en équilibre. Ces compositions sont calculées « hors ligne », c'est-à-dire recalculées sans tenir compte de la teneur en oxygène mesurée, issue principalement de l'oxyde de surface.*

Annexe B

Composition des phases des échantillons recuits à 500°C

Les compositions moyennes de la phase riche en zirconium dans les deux échantillons, à savoir $\text{Er}_{12,4}\text{Zr}_{87,6}$ et $\text{Er}_{12,3}\text{Zr}_{87,7}$ sont égales (aux erreurs d'expérience près). En revanche, les compositions de la phase riche en erbium sont différentes pour les deux échantillons analysés. Nous pensons que la mesure sur l'échantillon de composition nominale riche en zirconium ($\text{Er}_{42}\text{Zr}_{58}$) a été affectée par la taille de la microstructure, c'est-à-dire que la poire d'interaction du faisceau incident a été en contact avec la phase riche en zirconium ; cela a pour effet de surestimer la composition en zirconium de la phase (Er). Nous préférons par conséquent, pour la composition de (Er), la valeur mesurée sur l'échantillon de composition nominale riche en erbium ($\text{Er}_{66}\text{Zr}_{34}$), c'est-à-dire la composition $\text{Er}_{92,5}\text{Zr}_{7,5}$

| Échantillon analysé | composition de la phase riche en erbium | composition de la phase riche en zirconium |
|---|---|---|
| Er ₆₆ Zr ₃₄ | Er _{95,0} Zr _{5,0} | Er _{14,0} Zr _{86,0} |
| | Er _{93,3} Zr _{6,7} | Er _{13,8} Zr _{86,2} |
| | Er _{93,2} Zr _{6,8} | Er _{13,3} Zr _{86,7} |
| | Er _{93,1} Zr _{6,9} | Er _{11,6} Zr _{88,4} |
| | Er _{93,1} Zr _{6,9} | Er _{11,6} Zr _{88,4} |
| | Er _{92,7} Zr _{7,3} | Er _{11,3} Zr _{88,7} |
| | Er _{92,6} Zr _{7,4} | Er _{11,2} Zr _{88,8} |
| | Er _{92,2} Zr _{7,8} | |
| | Er _{92,0} Zr _{8,0} | |
| | Er _{92,0} Zr _{8,0} | |
| | Er _{91,9} Zr _{8,1} | |
| | Er _{91,9} Zr _{8,1} | |
| | Er _{91,7} Zr _{8,3} | |
| | Er _{91,7} Zr _{8,3} | |
| | Er _{91,7} Zr _{8,3} | |
| | Moyenne : Er _{92,5} Zr _{7,5} | Moyenne : Er _{12,4} Zr _{87,6} |
| Er ₄₂ Zr ₅₈ | Er _{88,6} Zr _{11,4} | Er _{13,5} Zr _{86,5} |
| | Er _{88,5} Zr _{11,5} | Er _{12,8} Zr _{87,2} |
| | Er _{88,3} Zr _{11,7} | Er _{12,6} Zr _{87,4} |
| | Er _{87,9} Zr _{12,1} | Er _{12,3} Zr _{87,7} |
| | Er _{86,7} Zr _{13,3} | Er _{12,3} Zr _{87,7} |
| | Er _{86,1} Zr _{13,9} | Er _{12,2} Zr _{87,8} |
| | Er _{86,1} Zr _{13,9} | Er _{11,9} Zr _{88,1} |
| | Er _{85,4} Zr _{14,6} | Er _{10,8} Zr _{89,2} |
| | Er _{85,0} Zr _{15,0} | |
| | Er _{84,9} Zr _{15,1} | |
| | Er _{84,8} Zr _{15,2} | |
| | Er _{84,8} Zr _{15,2} | |
| | Er _{84,7} Zr _{15,3} | |
| | Er _{84,6} Zr _{15,4} | |
| | Er _{84,1} Zr _{15,9} | |
| | Er _{83,8} Zr _{16,2} | |
| Er _{83,5} Zr _{16,5} | | |
| Er _{81,6} Zr _{18,4} | | |
| Moyenne : Er _{85,5} Zr _{14,5} | Moyenne : Er _{12,3} Zr _{87,7} | |

Tableau B.1– Compositions (en at%) des phases (Er) et (Zr) des échantillons de composition Er₆₆Zr₃₄ et Er₄₂Zr₅₈ recuits à 500°C pendant six mois. Les compositions sont mesurées à l'EDS au microscope électronique à transmission. *La composition moyenne de la phase riche en zirconium est similaire pour les deux échantillons. Celle de la phase riche en erbium dans l'échantillon Er₄₂Zr₅₈ (riche en zirconium) apparaît enrichie en zirconium, probablement à cause d'un effet de matrice (interaction du faisceau avec les deux phases).*

Annexe C

Micrographies MEB des échantillons ternaires Er–O–Zr

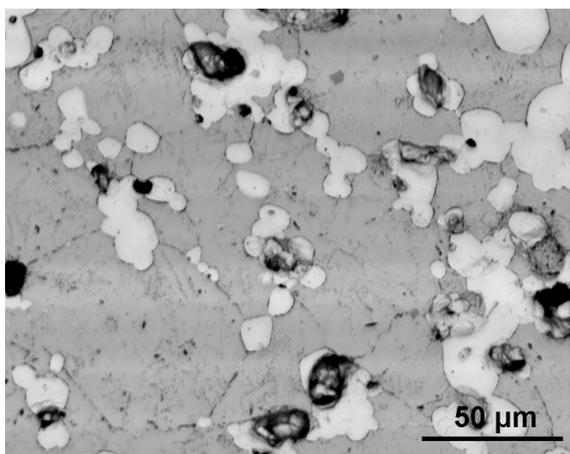


Figure C.1– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{31}\text{O}_{17}\text{Zr}_{52}$ recuit 7 semaines à 1100°C

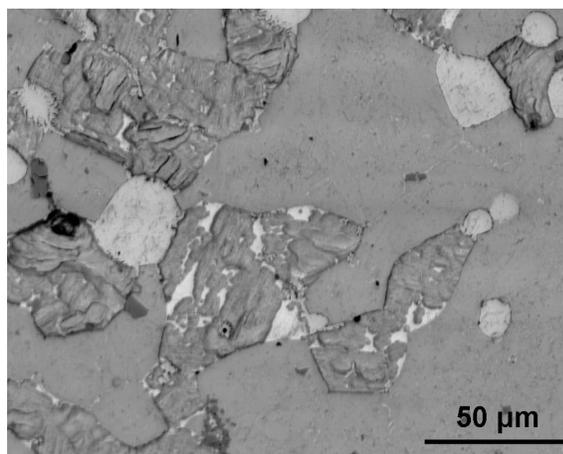


Figure C.2– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{39}\text{O}_5\text{Zr}_{56}$ recuit 7 semaines à 1100°C

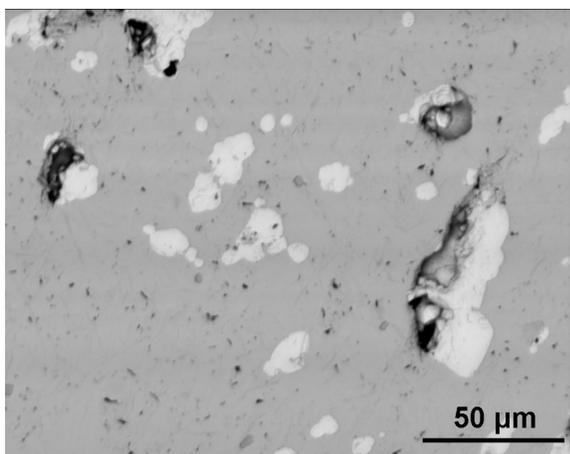


Figure C.3– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{13}\text{O}_8\text{Zr}_{79}$ recuit 7 semaines à 1100°C

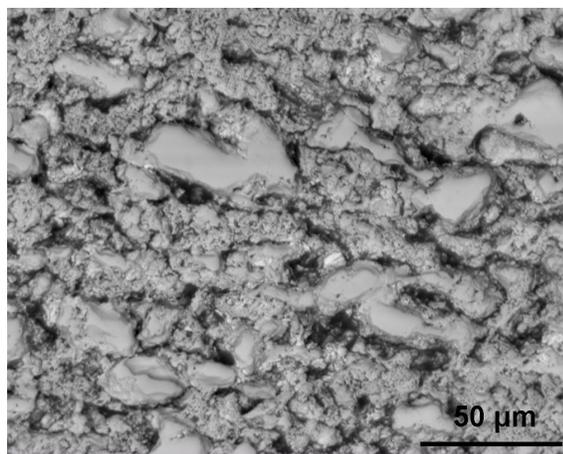


Figure C.4– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_8\text{O}_{46}\text{Zr}_{46}$ recuit 7 semaines à 1100°C

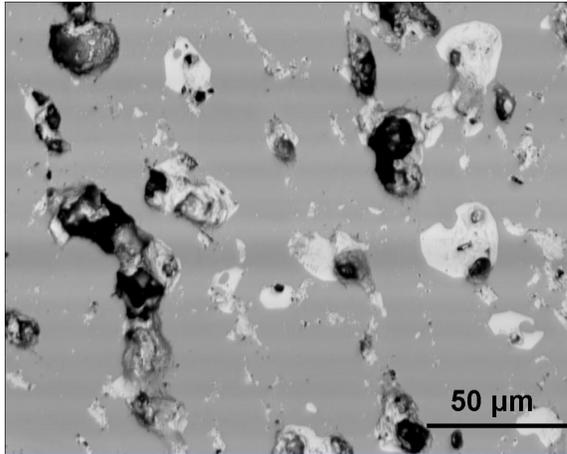


Figure C.5– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{10}\text{O}_{20}\text{Zr}_{70}$ recuit 7 semaines à 1100°C

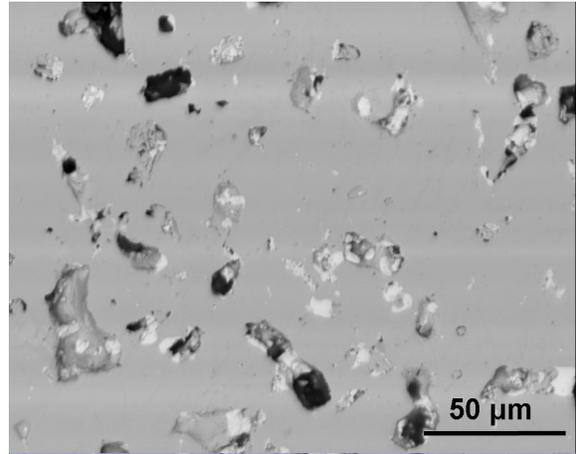


Figure C.6– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_4\text{O}_8\text{Zr}_{88}$ recuit 7 semaines à 1100°C

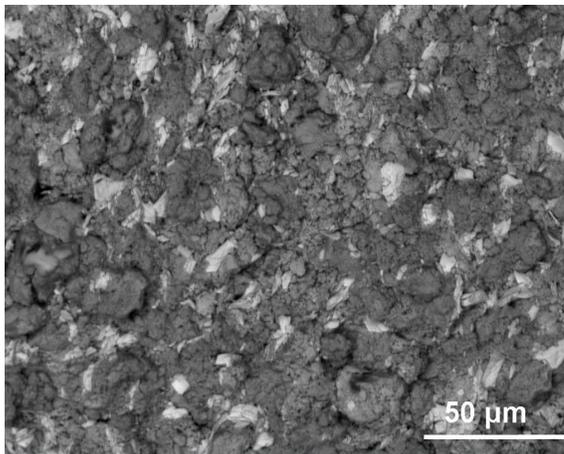


Figure C.7– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{5,5}\text{O}_{55,5}\text{Zr}_{39}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

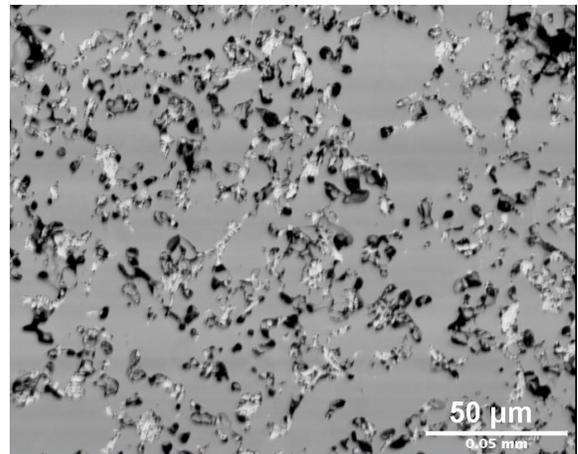


Figure C.8– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_6\text{O}_{17}\text{Zr}_{77}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

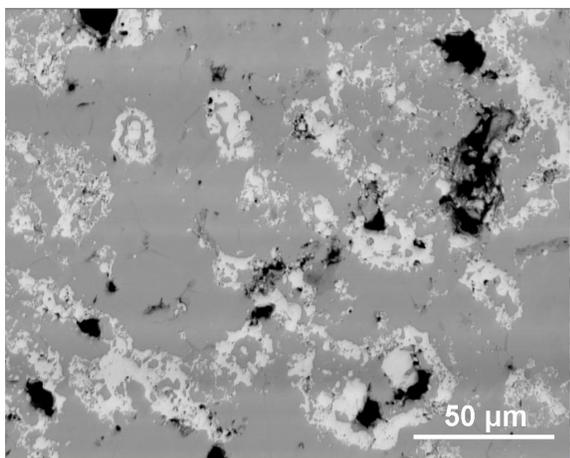


Figure C.9– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{11}\text{O}_{14,5}\text{Zr}_{74,5}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

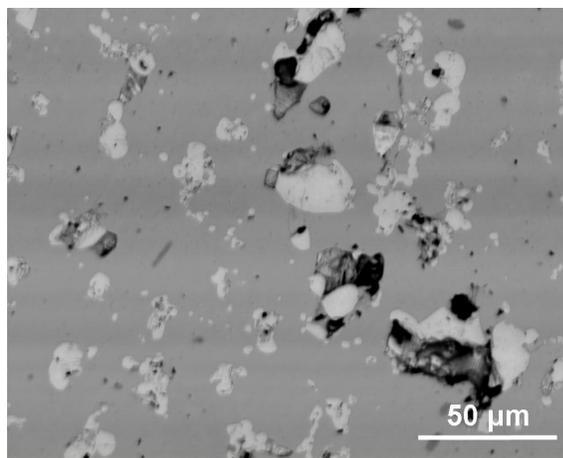


Figure C.10– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{20}\text{O}_{10}\text{Zr}_{70}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

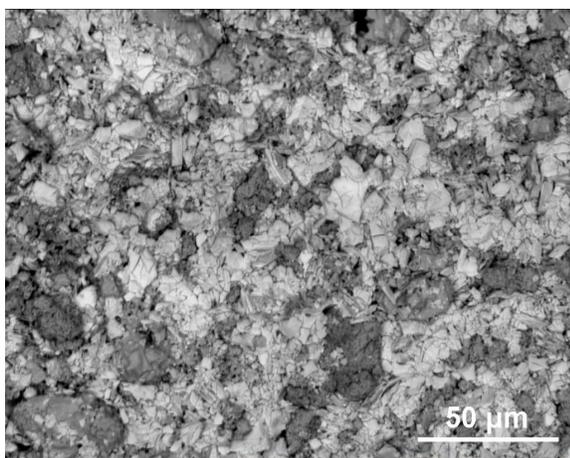


Figure C.11– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{24,5}\text{O}_{49,5}\text{Zr}_{26}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

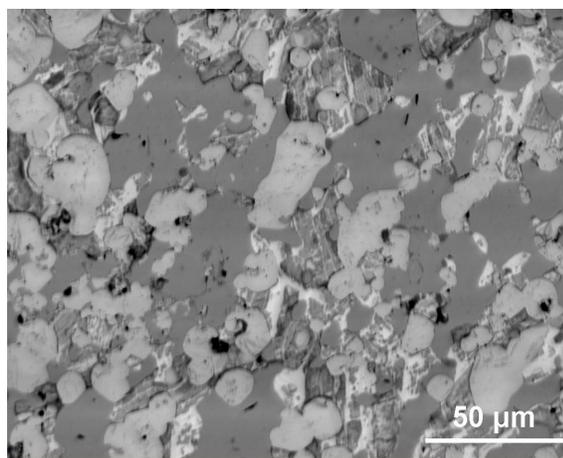


Figure C.12– Micrographie MEB de l'échantillon de composition $\text{Er}_{44,5}\text{O}_{25}\text{Zr}_{30,5}$ recuit 174 jours (5,7 mois) à 800°C

Annexe D

**Base de données compilée au cours de
ce travail pour le système Gd–O–Zr**

ELEMENT /- ELECTRON_GAS 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT VA VACUUM 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00!
ELEMENT GD HCP(A3) 1.5725E+02 6.2470E+03 5.1800E+01!
ELEMENT O 1/2 MOLE_O2(G) 1.5999E+01 4.3410E+03 1.0252E+02!
ELEMENT ZR HCP_A3 9.1224E+01 5.5663E+03 3.9181E+01!

SPECIES GD+3 GD1/+3!
SPECIES GD1O1 GD1O1!
SPECIES GD2O3 GD2O3!
SPECIES GDO3/2 GD1O1.5!
SPECIES O-2 O1/-2!
SPECIES O2 O2!
SPECIES O3 O3!
SPECIES ZR+4 ZR1/+4!
SPECIES ZRO2 O2ZR1!
SPECIES ZR2 ZR2!
SPECIES ZRO O1ZR1!

FUNCTION UNASS 298.15 0.0; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GHSEROO 2.98150E+02 -3480.87-25.503038*T - 11.1355*T*LN(T) - .005098875*T**2 + 6.61845833E-07*T**3 - 38365*T**(-1); 1.00000E+03 Y
- 6568.763 + 12.659879*T - 16.8138*T*LN(T) - 5.957975E-04*T**2 + 6.781E-09*T**3+262905*T**(-1); 3.30000E+03 Y
- 13986.728 + 31.259624*T - 18.9536*T*LN(T) - 4.25243E-04*T**2 + 1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION F7397T 2.98140E+02 + 243206.529 - 42897.0876*T**(-1) - 20.7513421*T - 21.0155542*T*LN(T) + 1.26870532E-04*T**2
- 1.23131285E-08*T**3; 2.95000E+03 Y
+ 252301.473 - 3973170.33*T**(-1) - 51.974853*T - 17.2118798*T*LN(T) - 5.41356254E-04*T**2 + 7.64520703E-09*T**3; 6.00000E+03 N!
FUNCTION F7683T 298.14 +133772.042 - 11328.9959*T**(-1) - 84.8602165*T - 19.8314069*T*LN(T) - .0392015696*T**2 + 7.90727187E-06*T**3; 600 Y
+ 120765.524 + 997137.156*T**(-1) + 120.113376*T - 51.8410152*T*LN(T) - .00353983136*T**2 + 3.20640143E-07*T**3; 1.50000E+03 Y
+ 115412.196 + 1878139.02*T**(-1) + 164.679664*T - 58.069736*T*LN(T) - 2.84399032E-04*T**2 + 5.95650279E-10*T**3; 6.00000E+03 N!
FUNCTION F14776T 2.98150E+02 + 586876.841 + 74.4171195*T - 38.69111*T*LN(T) + .01152846*T**2 - 1.693255E-06*T**3 + 270638.8*T**(-1); 7.00000E+02 Y
+ 595990.293 - 26.0530509*T - 24.06106*T*LN(T) + .001743641*T**2 - 5.94312333E-07*T**3 - 748947.5*T**(-1); 1.30000E+03 Y
+ 593841.673 - 46.0204551*T - 20.46361*T*LN(T) - .002961084*T**2 + 1.08391433E-07*T**3 + 526352.5*T**(-1); 2.70000E+03 Y
+ 630745.052 - 161.965371*T - 6.647343*T*LN(T) - .0046738955*T**2 + 1.06833583E-07*T**3 - 15872340*T**(-1); 6.60000E+03 Y
+ 504260.272 + 131.813821*T - 40.68801*T*LN(T) - 6.38357E-04*T**2 + 1.79125333E-08*T**3 + 71496950*T**(-1); 1.00000E+04 N!
FUNCTION F14790T 298.15 + 892794.963 - 14.4120751*T - 37.13672*T*LN(T) - 3.2039655E-04*T**2 - 4.30605167E-09*T**3 + 85422.15*T**(-1); 3600 Y
+ 874148.858 + 9.34917918*T - 39.33356*T*LN(T) - .001019669*T**2 + 6.09799667E-08*T**3 + 14065805*T**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GHSEZR 1.30000E+02 - 7827.595 + 125.64905*T - 24.1618*T*LN(T) - .00437791*T**2 + 34971*T**(-1); 2.12800E+03 Y
- 26085.921 + 262.724183*T - 42.144*T*LN(T) - 1.342896E+31*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GZRBCC 2.98150E+02 - 525.539 + 124.9457*T - 25.607406*T*LN(T) - 3.40084E-04*T**2 - 9.729E-09*T**3 + 25233*T**(-1) - 7.6143E-11*T**4;
2.12800E+03 Y
- 30705.955 + 264.284163*T - 42.144*T*LN(T) + 1.276058E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GZRLIQ 2.98150E+02 + 10320.095 + 116.568238*T - 24.1618*T*LN(T) - .00437791*T**2 + 34971*T**(-1) + 1.6275E-22*T**7; 2.12800E+03 Y
- 8281.26 + 253.812609*T - 42.144*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
FUNCTION F12964T 2.98150E+02 + 84650.2479 - 322.816859*T + 21.98592*T*LN(T) - .10713165*T**2 + 2.81704E-05*T**3 - 333363.35*T**(-1); .00000E+02 Y
+ 42648.3264 + 404.464721*T - 93.37933*T*LN(T) + .03332466*T**2 - 3.80849833E-06*T**3 + 2526299*T**(-1); 1.10000E+0 Y

+ 84838.707 + 11.527709*T - 37.46259*T*LN(T) + 9.16682E-05*T**2 - 7.005105E-08*T**3 - 3491878*T**(-1); 4.10000E+03 Y
+ 106867.647 - 98.6658671*T - 23.49987*T*LN(T) - .00315689*T**2 + 5.93994E-08*T**3 - 6661880*T**(-1); 9.60000E+03 Y
+ 255442.536 - 262.961955*T - 6.281221*T*LN(T) - .0038787795*T**2 + 6.18786667E-08*T**3 - 2.2466925E+08*T**(-1); 1.00000E+04 N!
FUNCTION F13281T 2.98150E+02 - 332610.845 + 3.22325893*T - 38.10718*T*LN(T) - .01852473*T**2 + 3.29626E-06*T**3 + 218721.05*T**(-1); 7.00000E+02 Y
- 342836.09 + 140.579945*T - 58.93983*T*LN(T) + 6.65405E-04*T**2 - 8.11812167E-08*T**3 + 1173742*T**(-1); 2.60000E+03 Y
- 272800.105 - 96.5265444*T - 30.24766*T*LN(T) - .0038011495*T**2 - 1.83201667E-11*T**3 - 28436635*T**(-1); 4.90000E+03 Y
- 36436.1523 - 803.246487*T + 54.45089*T*LN(T) - .017172935*T**2 + 3.92562833E-07*T**3 - 1.509956E+08*T**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION L0ZRO 2.98150E+02 - 56003.38 + 4.30692*T; 6.00000E+03 N!
FUNCTION L1ZRO 2.98150E+02 - 3982.58 - 1.94412*T; 6.00000E+03 N!

FUNCTION AAZRHCP 2.98150E+02 1.39567E-05; 6.00000E+03 N!
FUNCTION A0ZRHCP 2.98150E+02 1.2443E-05; 6.00000E+03 N!
FUNCTION A1ZRHCP 2.98150E+02 1.476E-08; 6.00000E+03 N!
FUNCTION ATZRHCP 2.98150E+02 + A0ZRHCP#*T + .5*A1ZRHCP#*T**2; 6.00000E+03 N!
FUNCTION K0ZRHCP 2.98150E+02 1.0063E-11; 6.00000E+03 N!
FUNCTION K1ZRHCP 2.98150E+02 1.573E-15; 6.00000E+03 N!
FUNCTION KTZRHCP 2.98150E+02 + K0ZRHCP# + K1ZRHCP#*T; 6.00000E+03 N!
FUNCTION NNZRHCP 2.98150E+02 3.006; 6.00000E+03 N!
FUNCTION KNZRHCP 2.98150E+02 + NNZRHCP#*KTZRHCP#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION BZRHCP 2.98150E+02 + 1 + KNZRHCP#*P; 6.00000E+03 N!
FUNCTION DZRHCP 2.98150E+02 + 1*LN(BZRHCP#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION RRZRHCP 2.98150E+02 + 1 - NNZRHCP#**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION RDZRHCP 2.98150E+02 + 1*EXP(RDZRHCP#) - 1; 6.00000E+03 N!
FUNCTION XZRHCP 2.98150E+02 + RRZRHCP#*DZRHCP#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION ZRHCP 2.98150E+02 + 1*LN(XZRHCP#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION CZRHCP 2.98150E+02 + KNZRHCP# - KTZRHCP#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION EZRHCP 2.98150E+02 + 1*LN(CZRHCP#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION AZRHCP 2.98150E+02 + ATZRHCP#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION VZRHCP 2.98150E+02 + AAZRHCP#*EXP(AZRHCP#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION YZRHCP 2.98150E+02 + VZRHCP#*EXP(-EZRHCP#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GPZRHCP 2.98150E+02 + YZRHCP#*EXP(ZZRHCP#); 6.00000E+03 N!

FUNCTION AAZRBCC 2.98150E+02 1.37141E-05; 6.00000E+03 N!
FUNCTION A0ZRBCC 2.98150E+02 3.0381E-05; 6.00000E+03 N!
FUNCTION A1ZRBCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
FUNCTION ATZRBCC 2.98150E+02 + A0ZRBCC#*T + .5*A1ZRBCC#*T**2; 6.00000E+03 N!
FUNCTION K0ZRBCC 2.98150E+02 1.0063E-11; 6.00000E+03 N!
FUNCTION K1ZRBCC 2.98150E+02 1.573E-15; 6.00000E+03 N!
FUNCTION KTZRBCC 2.98150E+02 + K0ZRBCC# + K1ZRBCC#*T; 6.00000E+03 N!
FUNCTION NNZRBCC 2.98150E+02 3.006; 6.00000E+03 N!
FUNCTION KNZRBCC 2.98150E+02 + NNZRBCC#*KTZRBCC#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION BZRBCC 2.98150E+02 + 1 + KNZRBCC#*P; 6.00000E+03 N!
FUNCTION DZRBCC 2.98150E+02 + 1*LN(BZRBCC#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION RRZRBCC 2.98150E+02 + 1 - NNZRBCC#**(-1); 6.00000E+03 N!

```

FUNCTION RDZRBCC 2.98150E+02 + RRZRBCC#*DZRBCC#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION XZRBCC 2.98150E+02 + 1*EXP(RDZRBCC#) - 1; 6.00000E+03 N!
FUNCTION ZRBCC 2.98150E+02 + 1*LN(XZRBCC#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION ZRBCC 2.98150E+02 + KNZRBCC# - KTZRBCC#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION EZRBCC 2.98150E+02 + 1*LN(CZRBCC#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION AZRBCC 2.98150E+02 + ATZRBCC#; 6.00000E+03 N!
FUNCTION VZRBCC 2.98150E+02 + AAZRBCC#*EXP(AZRBCC#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION YZRBCC 2.98150E+02 + VZRBCC#*EXP(-EZRBCC#); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GPZRBCC 2.98150E+02 + YZRBCC#*EXP(ZZRBCC#); 6.00000E+03 N!

$$ Fonctions issues de Fabrichnaya Gd2O3 - ZrO2
FUNCTION GZRO2M 2.98140E+02 - 1126367.62 + 426.0761*T - 69.6218*T*LN(T) - .0037656*T**2 + 702910*T**(-1); 2.98500E+03 Y
- 1145443.92 + 567.31299*T - 87.864*T*LN(T) - 2.54642E+33*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GZRO2T 2.98140E+02 - 1117868.81 + 420.27778*T - 69.6218*T*LN(T) - .0037656*T**2 + 702910*T**(-1) + 4.589486E-21*T**7; 1.47800E+03 Y
- 1121646.51 + 479.515703*T - 78.1*T*LN(T); 2.98500E+03 Y
- 1154030.43 + 568.38136*T - 87.864*T*LN(T) + 6.092955E+33*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GZRO2C 2.98140E+02 - 1107276.18 + 416.633786*T - 69.6218*T*LN(T) - .0037656*T**2 + 702910*T**(-1) + 1.920919E-21*T**7; 1.80000E+03 Y
- 1113681 + 491.486437*T - 80*T*LN(T); 2.98500E+03 Y
- 1139763.27 + 563.059458*T - 87.864*T*LN(T) + 4.90732E+33*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GGD2O3L 2.98140E+02 - 1863570.5 + 777.80737*T - 132.987058*T*LN(T) - .010908201*T**2 + 1351313.97*T**(-1); 2.69800E+03 Y
- 1940972 + 1239.328*T - 191.476*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GZRO 2.98150E+02 - 467447.03 + 79.3034*T; 6.00000E+03 N!

FUNCTION GZRO2C 2.98140E+02 - 1107276.18 + 416.633786*T - 69.6218*T*LN(T) - .0037656*T**2 + 702910*T**(-1) + 1.920919E-21*T**7; 1.80000E+03 Y
- 1113681 + 491.486437*T - 80*T*LN(T); 2.98500E+03 Y
- 1139763.27 + 563.059458*T - 87.864*T*LN(T) + 4.90732E+33*T**(-9); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GGD2O3H 2.98150E+02 + GGD2O3B# + 12380 - 5.0294213*T; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GGD2O3X 2.98150E+02 + GGD2O3B# + 18987.5 - 7.5294213*T; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GGD2O3C 2.98150E+02 - 1868253 + 660.409*T - 119.206*T*LN(T) - .0064725*T**2 + 780500*T**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GGD2O3B 2.98150E+02 - 1859050 + 632.841*T - 116.230099*T*LN(T) - .00664731233*T**2 + 623563.197*T**(-1); 6.00000E+03 N!
FUNCTION GOPYRO 2.98150E+02 - 4163085.95 + 1416.11213*T - 248.308422*T*LN(T) + 1545056.71*T**(-1) - .022719948*T**2; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GPYROZR 2.98150E+02 + 4*GZRO2C# + 9348.48915; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GPYROGD 2.98150E+02 + 2*GGD2O3C# + 64889.5871; 6.00000E+03 N!
FUNCTION GPYROGD2 2.98150E+02 + 2*GGD2O3C# + 24520.8115; 6.00000E+03 N!

```

```
TYPE DEFINITION % SEQ *
```

```
DEFINE SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2!
```

```
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA / -!
```

```
PHASE GAS :G % 1 I.0!
```

```
CONSTITUENT GAS :G :O,02,O3,ZR,ZR2,ZRO,ZRO2 :!
```

```
vspace0.15cm
```

```
PARAMETER G(GAS,O:0) 2.98150E+02 + F7397T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF0!
```

```
PARAMETER G(GAS,O2:0) 2.98150E+02 + 2*GHSEROO# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF0!
```

```
PARAMETER G(GAS,O3:0) 2.98150E+02 + F7683T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF0!
```

PARAMETER G(GAS,ZR;0) 2.98150E+02 + F14776T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(GAS,ZR;0) 2.98150E+02 + F14790T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(GAS,ZR;0) 2.98150E+02 + F12964T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(GAS,ZR;0) 2.98150E+02 + F13281T# + RTLNP#; 6.00000E+03 N REF:0!

PHASE IONIC_LIQ :Y % 2.2.00374 4!
CONSTITUENT IONIC_LIQ :Y :ZR+4,GD+3 : O-2,VA :!

PARAMETER G(IONIC_LIQ,ZR+4 :O-2;0) 2.98150E+02 - 1931250.3 + 272.52*T + 2*GZRLIQ# + 4*GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,ZR+4 :VA;0) 2.98150E+02 + GZRLIQ#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,ZR+4 :O-2,VA;0) 2.98150E+02 + 424351.51 - 215.70189*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,ZR+4 :O-2,VA;1) 2.98150E+02 + 211955.21 - 77.30708*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,GD+3 :O-2;0) 2.98150E+02 + GGD2O3L#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,GD+3,ZR+4 :O-2;0) 2.98150E+02 - 57043.1057 - 48.6193813*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(IONIC_LIQ,GD+3,ZR+4 :O-2;1) 2.98150E+02 8116.08904; 6.00000E+03 N REF:0!
\$ Ajout perso : end - member de GD :VA
PARAMETER G(IONIC_LIQ,GD+3 :VA;0) 2.98150E+02 + 5000; 6.00000E+03 N REF:0!

PHASE FLUORITE % 2 1 2!
CONSTITUENT FLUORITE :ZR+4,GD+3 : O-2,VA :!

PARAMETER G(FLUORITE,ZR+4 :O-2;0) 2.98150E+02 + GZRO2C#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FLUORITE,ZR+4 :VA;0) 2.98150E+02 + GZRO2C# - 2*GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FLUORITE,GD+3 :O-2;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3L# + .5*GHSEROO# + 9.3510825*T - 8464.8932 + 5.0579255*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FLUORITE,GD+3 :VA;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3L# - 1.5*GHSEROO# + 9.3510825*T - 8464.8932 + 5.0579255*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FLUORITE,GD+3,ZR+4 :*0) 2.98150E+02 - 66506.2835 - 7.2696871*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(FLUORITE,GD+3,ZR+4 :*1) 2.98150E+02 + 45541.8739 - 17.9495324*T; 6.00000E+03 N REF:0!

PHASE TETR % 2 1 2!
CONSTITUENT TETR :ZR+4,GD+3 : O-2,VA :!

PARAMETER G(TETR,ZR+4 :O-2;0) 2.98150E+02 + GZRO2T#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(TETR,ZR+4 :VA;0) 2.98150E+02 + GZRO2T# - 2*GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(TETR,GD+3 :O-2;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3L# + .5*GHSEROO# + 9.3510825*T - 8464.8932 + 5.0579255*T + 5000; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(TETR,GD+3 :VA;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3L# - 1.5*GHSEROO# + 9.3510825*T - 8464.8932 + 5.0579255*T + 5000; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(TETR,GD+3,ZR+4 :*0) 2.98150E+02 - 2374.47806 - 21.0257296*T; 6.00000E+03 N REF:0!

PHASE MONO % 2 1 2!
CONSTITUENT MONO :ZR+4,GD+3 : O-2,VA :!

PARAMETER G(MONO,ZR+4 :O-2;0) 2.98150E+02 + GZRO2M#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(MONO,ZR+4 :VA;0) 2.98150E+02 + GZRO2M# - 2*GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(MONO,GD+3 :VA;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3B# - 1.5*GHSEROO# + 50000 + 9.3511*T; 6.00000E+03 N REF:0!
PARAMETER G(MONO,GD+3 :O-2;0) 2.98150E+02 + .5*GGD2O3B# + .5*GHSEROO# + 50000 + 9.3511*T; 6.00000E+03 N REF:0!

TYPE DEFINITION & GES A_P_D BCC_A2 MAGNETIC - 1.0 4.00000E-01!
PHASE BCC_A2 %& 2 1 3!
CONSTITUENT BCC_A2 :ZR,GD : O,VA% :!

PARAMETER G(BCC_A2,ZR :O;0) 2.98150E+02 + 400000 + GZRBCC# + 3*GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,ZR :VA;0) 2.98150E+02 + GZRBCC# + GPZRBCC#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,ZR :O,VA :0) 2.98150E+02 - 2639295.07 + 280.8704*T; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,ZR :O,VA :1) 2.98150E+02 - 578130; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,GD :VA;0) 1.00000E+02 - 3600.77684 + 95.0191641*T - 24.7214131*T*LN(T) - .00285240521*T**2 - 3.14674076E-07*T**3 - 8665.73348*T**(-1); 1.00000E+03 Y
+ 152792.743 - 1349.58873*T + 180.097094*T*LN(T) - .119550229*T**2 + 1.17915728E-05*T**3 - 22038836*T**(-1); 1.50815E+03 Y
- 15783.7618 + 202.222057*T - 38.960425*T*LN(T); 1.58615E+03 Y
- 19850.5562 + 224.817909*T - 41.904333*T*LN(T) + 8.58222759E-04*T**2 - 3.77570269E-08*T**3 + 995428.573*T**(-1); 3.60000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,GD,ZR :VA :0) 2.98150E+02 + 58516 - 11.8689*T; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(BCC_A2,GD,ZR :VA :1) 2.98150E+02 4505; 6.00000E+03 N REF0!
\$ Ajout lié à l'ajout de GD
PARAMETER G(BCC_A2,GD :O;0) 2.98150E+02 500000; 6.00000E+03 N REF0!
TYPE DEFINITION GES A_P_D HCP_A3 MAGNETIC - 3.0 2.80000E-01!
PHASE_HCP_A3%2 1 1!
CONSTITUENT HCP_A3 :ZR,GD :O,VA :!
PARAMETER G(HCP_A3,ZR :O;0) 2.98150E+02 + GZRO# + GHSERZR# + GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,ZR :VA;0) 2.98150E+02 + GHSERZR# + GPZRHCP#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,ZR :O,VA :0) 2.98150E+02 + 3*LOZRO#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,ZR :O,VA :1) 2.98150E+02 + 9*LIZRO#; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,GD :VA;0) 2.00000E+02 - 6834.5855 + 97.13101*T - 24.7214131*T*LN(T) - .00285240521*T**2 - 3.14674076E-07*T**3 - 8665.73348*T**(-1); 1.00000E+03 Y
- 6483.25362 + 95.69119924*T - 24.6598297*T*LN(T) - .00185225011*T**2 - 6.61211607E-07*T**3; 1.50815E+03 Y
- 123124.992 + 699.125537*T - 101.800197*T*LN(T) + .0150644246*T**2 - 6.39165948E-07*T**3 + 29356890.3*T**(-1); 3.60000E+03 N REF0!
PARAMETER TC(HCP_A3,GD :VA;0) 2.00000E+02 293.4; 3.60000E+03 N REF0!
PARAMETER BMAGN(HCP_A3,GD :VA;0) 2.00000E+02 3; 3.60000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,GD,ZR :VA;0) 2.98150E+02 + 17005 + 18.4404*T; 6.00000E+03 N REF0!
PARAMETER G(HCP_A3,GD,ZR :VA;1) 2.98150E+02 1428.7; 6.00000E+03 N REF0!
\$ Ajout lié à l'ajout de GD
PARAMETER G(HCP_A3,GD :O;0) 2.98150E+02 500000; 6.00000E+03 N REF0!
\$ À PARTIR DE LA, PARAMETRES DE FABRICHNAYA
PHASE_CUB :!% 3 2 3 1!
CONSTITUENT CUB :! :GD+3,ZR+4 : O-2 : O-2,VA :!
PARAMETER G(CUB,GD+3 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GGD2O3C# + GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(CUB,ZR+4 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(CUB,GD+3 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GGD2O3C#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(CUB,ZR+4 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C# - GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(CUB,GD+3,ZR+4 :O-2 :*;0) 2.98150E+02 + 1784.73281 - 6.19432726*T; 6.00000E+03 N REF :0!
PHASE_GD2O3_B :!% 3 2 3 1!
CONSTITUENT GD2O3_B :! :GD+3,ZR+4 : O-2 : O-2,VA :!

PARAMETER G(GD203_B,GD+3 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GGD203B## + GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(GD203_B,ZR+4 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C## + 50000; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(GD203_B,GD+3 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GGD203B##; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(GD203_B,ZR+4 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C## - GHSEROO# + 50000; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(GD203_B,GD+3,ZR+4 :O-2 :*;0) 2.98150E+02 + 74356.9041 - 40.7986999*T; 6.00000E+03 N REF :0!

PHASE HEX :! % 3 2 3 1!
CONSTITUENT HEX :! :GD+3,ZR+4 : O-2 : O-2,VA :!

PARAMETER G(HEX,GD+3 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GGD203H## + GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(HEX,ZR+4 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C## + 50000; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(HEX,GD+3 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GGD203H##; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(HEX,ZR+4 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 2*GZRO2C## - GHSEROO# + 50000; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(HEX,GD+3,ZR+4 :O-2 :*;0) 2.98150E+02 + 397617.392 - 189.92028*T; 6.00000E+03 N REF :0!

PHASE OPYRO :! % 5 2 2 6 1 1!
CONSTITUENT OPYRO :! :GD+3,ZR+4 : GD+3,ZR+4 : O-2 : O-2,VA : O-2 : O-2,VA :!

PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :GD+3 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + 2*GOPYRO# + 2*GHSEROO# - GPYROZR# + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :GD+3 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# + GHSEROO# + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :ZR+4 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# + GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :ZR+4 :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + 3*GPYROGD2## - 4*GOPYRO# - 4*GHSEROO# + 2*GPYROZR# + 95.25556*T - 341956;
6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :GD+3 :VA :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# - 5*GHSEROO# + 134.8548*T + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :GD+3 :ZR+4 :VA :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# - 5*GHSEROO# + 134.8548*T + 98688.5 + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :ZR+4 :VA :O-2 :O-2;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# - 5*GHSEROO# + 134.8548*T + 98688.5; 6.00000E+03 N REF :0!
512933; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :GD+3 :O-2 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 2*GOPYRO# - GPYROZR# + GHSEROO# + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :GD+3 :O-2 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GOPYRO# + 170977.794; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :ZR+4 :O-2 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GOPYRO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :ZR+4 :O-2 :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + GPYROZR# - GHSEROO#; 6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :GD+3 :VA :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 6*GPYROGD# - 10*GOPYRO# + 5*GPYROZR# - 5*GHSEROO# - 854889 + 134.8548*T;
6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :GD+3 :VA :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 6*GPYROGD# - 11*GOPYRO# + 6*GPYROZR# - 6*GHSEROO# - 854889 + 134.8548*T;
6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,GD+3 :ZR+4 :VA :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 6*GPYROGD# - 11*GOPYRO# + 6*GPYROZR# - 6*GHSEROO# - 1025870 + 134.8548*T;
6.00000E+03 N REF :0!
PARAMETER G(OPYRO,ZR+4 :ZR+4 :VA :O-2 :VA;0) 2.98150E+02 + 6*GPYROGD# - 12*GOPYRO# + 7*GPYROZR# - 7*GHSEROO# - 1025870 + 134.8548*T;
6.00000E+03 N REF :0!

LIST OF REFERENCES
NUMBER SOURCE
!

Annexe E

Certificat d'analyse de l'erbium non distillé

| Terre rare | Teneur en ppm | Autres métaux | Teneur en ppm |
|------------|---------------|---------------|---------------|
| La | < 10 | Fe | 190 |
| Ce | < 10 | Si | 170 |
| Pr | < 10 | Ca | 91 |
| Nd | < 10 | Mg | 52 |
| Sm | < 10 | Al | 100 |
| Eu | < 10 | Ni | 10 |
| Gd | < 10 | C | 50 |
| Tb | < 10 | Ta | 820 |
| Dy | 10 | W | 200 |
| Ho | 33 | O | 1370 |
| Tm | 10 | | |
| Yb | 10 | | |
| Lu | < 10 | | |
| Y | 150 | | |

Tableau E.1- Analyse de la composition chimique de l'erbium non distillé utilisé au cours de ce travail. *Cette matière a été commandée chez China Rare Metals.*

Annexe F

Certificat d'analyse du zirconium grade D utilisé pour la synthèse d'échantillons erbium–zirconium dilués (fabrication CEZUS)

| Élément | teneur | élément | teneur |
|-----------|--------|-----------|--------|
| Al | 20,5 | N | 11 |
| B | < 0.4 | Nb | <25 |
| C | 61,5 | Ni | <10 |
| Ca | <10 | O | 452 |
| Cd | <0.4 | Pb | <20 |
| Co | <5 | S | <5 |
| Cr | 23 | Si | <10 |
| Cu | <10 | Sn | <30 |
| Fe | 135,5 | Ta | <50 |
| Hf | 52 | Ti | <10 |
| Mg | <10 | V | <10 |
| Mn | <10 | W | <10 |
| Mo | <10 | Zn | <50 |

Tableau F.1– Analyse de la composition chimique du zirconium grade D utilisé par CEZUS. Les teneurs sont indiquées en ppm masse

Annexe G

Certificats d'analyse des tôles élaborées par CEZUS

| Impureté | Tôles | | | |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | Grade D (référence) | Grade D + 3 pds% Er | Grade D + 6 pds% Er | Grade D + 6 pds% ^D Er |
| Al | 15 ppm | 94 ppm | 70 ppm | 66 ppm |
| C | 80 ppm | 82 ppm | 75 ppm | 91 ppm |
| Ca | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm |
| Cd | <0,4 ppm | <0,4 ppm | <0,4 ppm | <0,4 ppm |
| Co | <5 ppm | 160 ppm | 113 ppm | 101 ppm |
| Cr | 25 ppm | 23 ppm | 27 ppm | 27 ppm |
| Cu | <10 ppm | 217 ppm | 160 ppm | 137 ppm |
| Er | <0,02 % | 2,9 % | 4,0 % | 5,1 % |
| Fe | 143 ppm | 145 ppm | 174 ppm | 158 ppm |
| H | 11 ppm | 11 ppm | 13 ppm | 15 ppm |
| Hf | 50 ppm | 45 ppm | 44 ppm | 48 ppm |
| Mg | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm |
| Mn | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm |
| Mo | <10 ppm | 53 ppm | <50 ppm | <50 ppm |
| N | 26 ppm | 27 ppm | 36 ppm | 11 ppm |
| Nb | <40 ppm | <40 ppm | <40 ppm | <40 ppm |
| Ni | <10 ppm | <10 ppm | 10 ppm | 12 ppm |
| O | 628 ppm | 599 ppm | 726 ppm | 442 ppm |
| Pb | <20 ppm | 181 ppm | 124 ppm | 113 ppm |
| Si | <10 ppm | <10 ppm | 10 ppm | <10 ppm |
| Sn | 64 ppm | <30 ppm | <30 ppm | <30 ppm |
| Ta | <50 ppm | <50 ppm | 416 ppm | 211 ppm |
| Ti | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm | <10 ppm |
| V | <10 ppm | 30 ppm | 21 ppm | 19 ppm |
| W | <10 ppm | <50 ppm | 51 ppm | <50 ppm |
| Zn | <50 ppm | <50 ppm | <50 ppm | <50 ppm |

Tableau G.1– Certificats d'analyse des tôles élaborés par CEZUS. *Les éléments Al, Co, Cu, Pb et Ta sont mesurés en forte teneur pour les alliages contenant de l'erbium. Cela semble dû à une interférence spectrale avec l'erbium.*

Annexe H

Micrographies optiques des échantillons vieillis / évolution microstructurale

Dans cet annexe, chaque page contient une sélection de micrographies optiques qui illustrent l'évolution microstructurale d'échantillons au cours de vieillissements thermiques. Nous avons choisi, pour représenter l'influence de l'erbium, de montrer les micrographies de l'échantillon contenant 4 pds% d'erbium.

La première page (page suivante) présente l'échantillon $Zr_{\text{Grade D}} + 4,0 \text{ pds\%Er}$ et l'évolution de sa structure à 700°C après un temps de séjour de 10h, 30h, 100h et 1000h (figures H.1, H.2, H.3 et H.4).

On ne constate pas d'évolution particulière de la taille des grains.

La deuxième page (page 225) présente le même échantillon ($Zr_{\text{Grade D}} + 4,0 \text{ pds\%Er}$) et l'évolution de sa structure à plus haute température : 850°C. Les temps de séjour étudiés sont de 1h, 10h, 100h et 1000h (figures H.5, H.6, H.7 et H.8).

À cette température, on observe une coalescence des grains pour un temps de séjour inférieur à 10h. Après 1000h de traitement thermique, l'échantillon est fortement texturé.

La troisième page (page 226) montre l'évolution structurale de l'échantillon témoin ($Zr_{\text{Grade D}}$) pour chaque température étudiée (700°C- fig. H.10 / 750°C- fig. H.11 / 800°C- fig. H.12 / 850°C- fig. H.13), après un temps de recuit de 1000h. Les microstructures peuvent être comparées à la microstructure avant recuit, présentée en figure H.9.

L'observation de la microstructure du zirconium grade D recuit, quelque soit la température, indique qu'à partir de 1000h, les grains ont fortement grossi par rapport à l'état de départ. L'échantillon est alors fortement texturé.

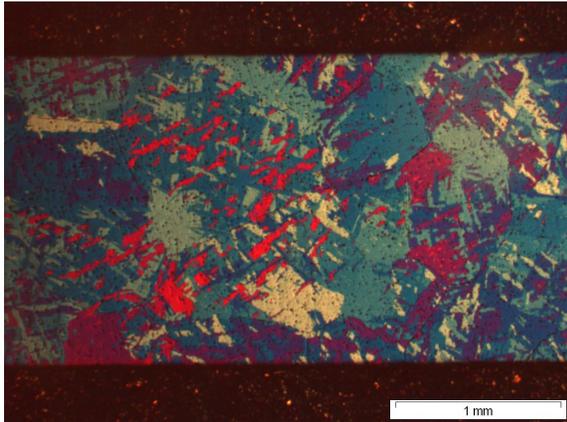


Figure H.1– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 10h à 700°C

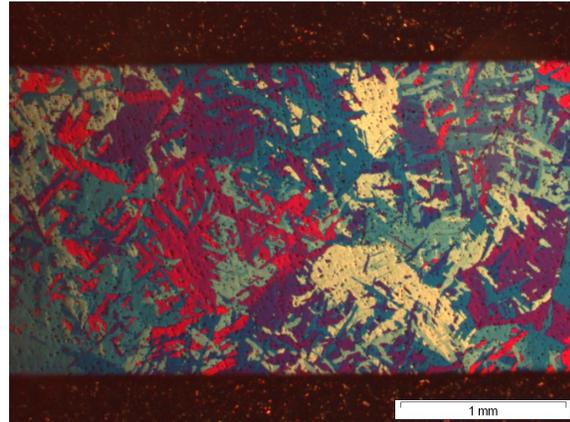


Figure H.2– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 30h à 700°C

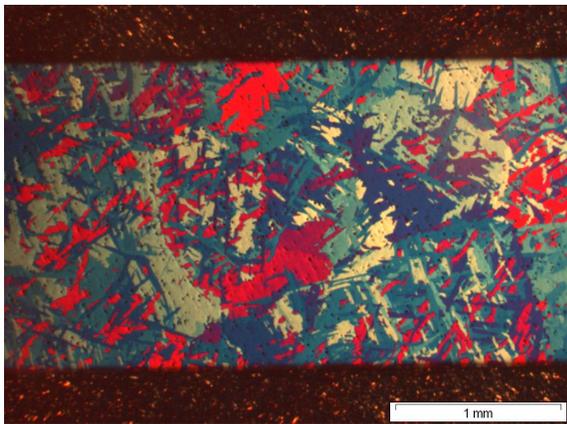


Figure H.3– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 100h à 700°C

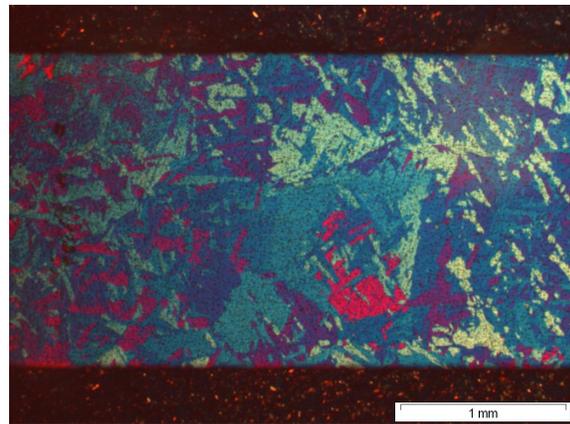


Figure H.4– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 1000h à 700°C

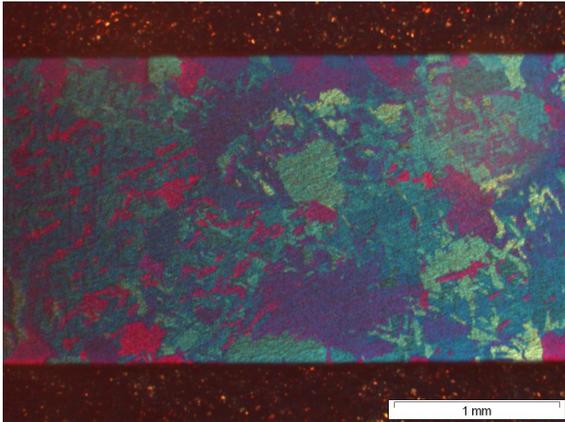


Figure H.5– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 1h à 850°C

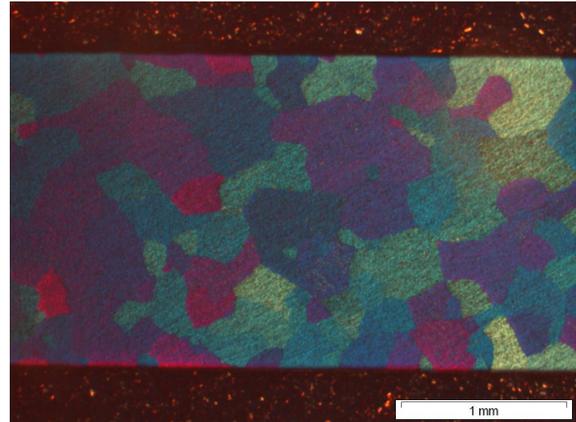


Figure H.6– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 10h à 850°C

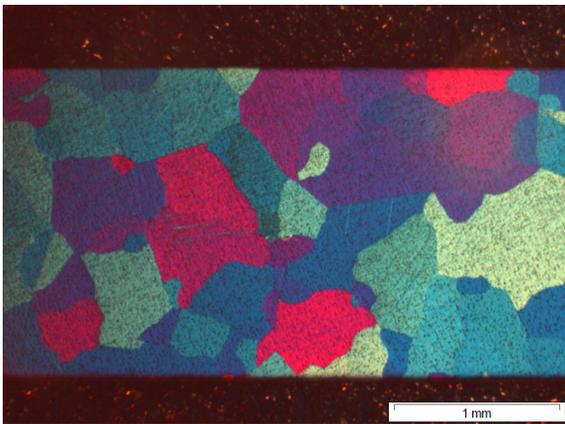


Figure H.7– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 100h à 850°C

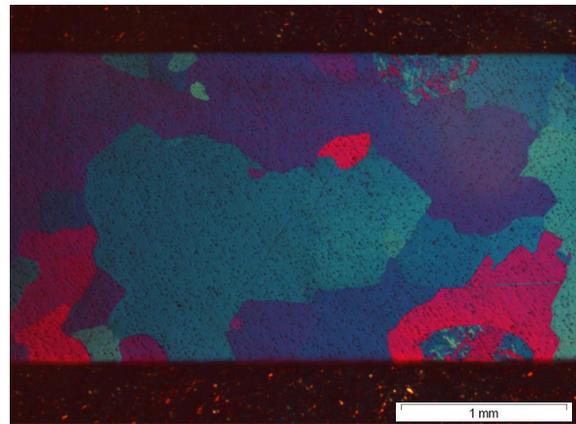


Figure H.8– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon contenant 4,0 pds% d'erbium, recuit 1000h à 850°C

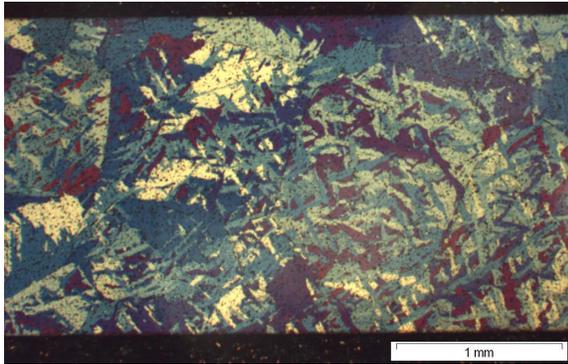


Figure H.9– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin, brut de fusion

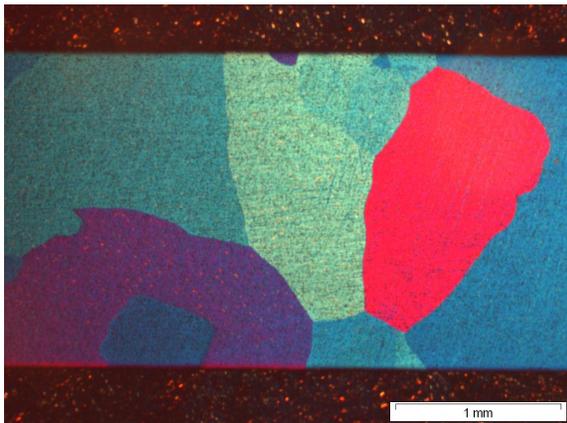


Figure H.10– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 700°C

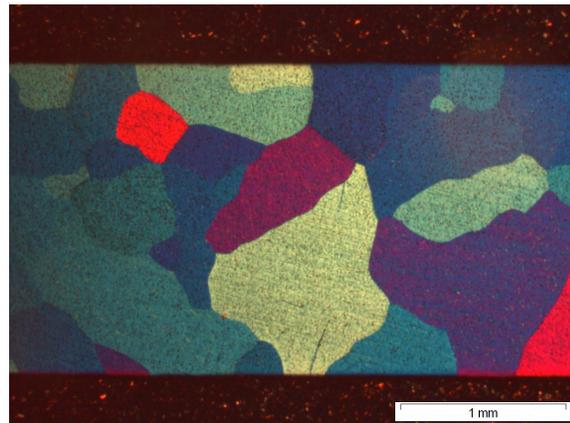


Figure H.11– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 750°C

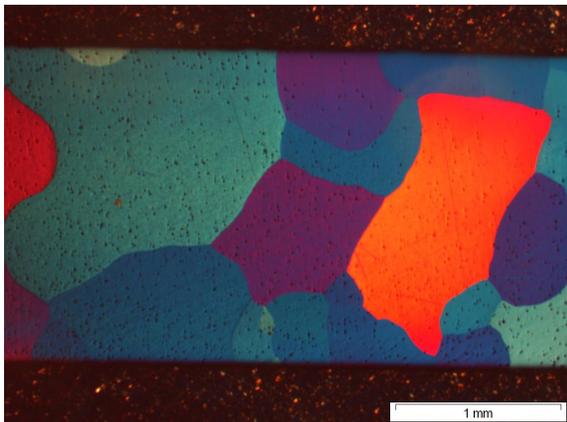


Figure H.12– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 800°C

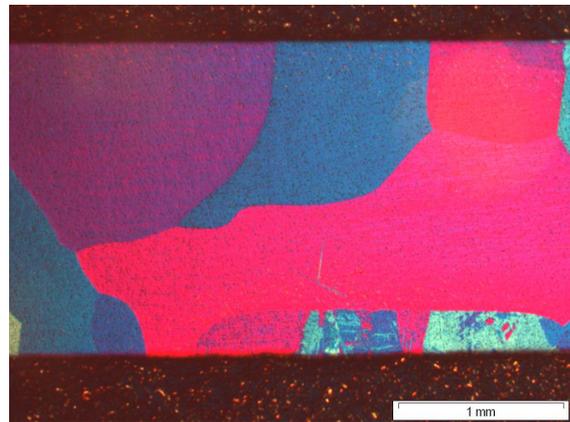


Figure H.13– Micrographie optique (lumière polarisée) de l'échantillon témoin, recuit 1000h à 850°C

Bibliographie

- [Abriata86] Abriata, J.P., Garcés, J. et Versaci, R. *Journal of Phase Equilibria*, **7 (2)**, (1986), 116–124
- [Ackermann77] Ackermann, R., Garg, S. et Rauh, E. *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, (1977), 341
- [Ackermann78] Ackermann, R., Garg, S. et Rauh, E. *Journal of the American Ceramic Society*, **61**, (1978), 275
- [Akhtar76] Akhtar, A. *Metallurgical Transaction A*, **7A**, (1976), p.1735
- [Andrievskaya96] Andrievskaya, E., Lopato, L. et Shevchenko, A. *Inorganic Materials*, **32**, (1996), 639–644
- [Arai76] Arai, T. et Hirabayashi, M. *Journal of the Less-common Metals*, **44**, (1976), 291
- [Armantrout59] Armantrout, C. *Quarterly metallurgical progress report n°3*. Rapport technique, U.S. Dept. of the Interior, Bu. of Mines, Albany Metallurgy Research Center (1959)
- [Arroyave02] Arroyave, R., Kaufman, L. et Eagar, T. *CALPHAD*, **26**, (2002), 95–118
- [Asou95] Asou, M. *Étude des terres rares en tant que poison consommable pour le contrôle des cycles allongés pour les réacteurs électrogènes*. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1995)
- [Bale02] Bale, C., Chartrand, P., Degterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R.B., On, J.M., Pelton, A. et Petersen, S. *CALPHAD*, **26**, (2002), 189–228
- [Béchade00] Béchade, J.L., Brachet, J.C., Pele, J. et Guilbert, T. *Journal de Physique IV*, **10**, (2000), 203–209
- [Beaudry78] Beaudry, B. et Gschneidner, K. *Preparation and basic properties of the rare earth metals*, volume 1, chapitre 2, 225. North Holland, Amsterdam (1978)
- [Borrelly85] Borrelly, R. et Benkirat, D. *Acta Metallurgica*, **33**, (1985), 855–866

- [Brachet99] Brachet, J.C. *et al.* *Données internes CEA*. Rapport technique, CEA Saclay (1999)
- [Brachet06] Brachet, J.C., Chabert, C., Olier, P. et Urvoy, S. *Alliage de zirconium comprenant de l'erbium, ses procédés de préparation et de mise en forme et une pièce de structure comprenant ledit alliage* (2006)
- [Brachet09] Brachet, J.C., Olier, P., Urvoy, S., Vandenberghe, V. et Chabert, C. *Proceedings of Top Fuel 2009* (2009)
- [Bürgers34] Bürgers, W. *Physica*, **1**, (1934), 561–586
- [Chabert04a] Chabert, C. *Introduction d'erbium dans les gaines des crayons combustibles rep : analyse des coefficients de réactivité*. Rapport technique, CEA (2004)
- [Chabert04b] Chabert, C. et Courcelle, A. *Analyse des sections efficaces de l'erbium 166 et de l'erbium 167 - Étude de sensibilité associée*. Rapport technique, CEA (2004)
- [Chabert06] Chabert, C. *Étude neutronique d'un cœur EPR chargé d'assemblages UO₂ à haut enrichissement (10% U235) et empoisonné par un gainage erbium*. Rapport technique, CEA (2006)
- [Chabert08a] Chabert, C. *Le contrôle des REP par un empoisonnement des gaines avec de l'erbium - bilan des études faites à ce jour*. Rapport technique, CEA Cadarache (2008)
- [Chabert08b] Chabert, C., Brachet, J. et Olier, P. *Proceedings of ICAPP 08, Anaheim, CA USA, June 8-12, 2008, Paper 8159* (2008)
- [Chen02] Chen, S.L., Daniel, S., Zhang, F., Chang, Y., Yan, X., Xie, F.Y., Schmid-Fetzer, R. et Oates, W. *CALPHAD*, **26**, (2002), 175–188.
- [Chen04] Chen, M., Hallstedt, B. et Gaukler, L. *Solid State Ionics*, **170**, (2004), 255–274
- [Chevalier04] Chevalier, P., Fischer, E. et Cheynet, B. *CALPHAD*, **28**, (2004), 15–40.
- [Claisse73] Claisse, F. et Giam, T. *Journal of the Less-common Metals*, **30**, (1973), 377
- [Copeland60] Copeland, M., Armantrout, C. et Kato, H. *Zirconium-gadolinium equilibrium diagram*. Rapport technique, U.S.A. Dpt of the Interior / Bureau of Mines / Report of investigations 5850 (1960)

- [Copeland64] Copeland, M. et Kato, H. *Physics and material problems of reactor control rods (Proc. Symp. Vienna, 1963)*, 295–317 (1964)
- [Corcoran09] Corcoran, E.C., Lewis, B.J., Thompson, W.T., Hood, J., Akbari, F., He, Z. et Reid, P. *Journal of Nuclear Materials*
- [Crépin95] Crépin, J. *Étude des mécanismes de déformation et d'endommagement du zirconium grade 702 traité β . Applications aux cordons de soudure*. Thèse de doctorat, École Polytechnique (1995)
- [Davies02] Davies, R., Dinsdale, A., Gisby, J., Robinson, J. et Martin, S. *CALPHAD*, **26**, (2002), 229–271
- [De Boer79] De Boer, F., Dijkman, W., Mattens, W. et Miedema, A. *Journal of the Less-common Metals*, **64**, (1979), 241–253
- [Debuigne66] Debuigne, J. *Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal*. Thèse de doctorat, Université de Paris (1966)
- [Dinsdale91] Dinsdale, A. *CALPHAD*, **15** (4), (1991), 317–425
- [Dixon57] Dixon, P. Thèse de doctorat, University of Sheffield (1957)
- [Domagala54] Domagala, R. et McPherson, D. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **200**, (1954), 238–246
- [Douglass71] Douglass, D. *The metallurgy of zirconium*. Atomic energy review (1971)
- [Dupin99] Dupin, N., Ansara, I., Servant, C., Toffolon, C., Lemaignan, C. et Brachet, J.C. *Journal of Nuclear Materials*, **275**, (1999), 287–295
- [Duran77] Duran, P. *Journal of the American Ceramic Society*, **60**, (1977), 510–513
- [Elliott65] Elliott, R. *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. McGraw-Hill, New York (1965)
- [Feighery01] Feighery, A., Irvine, J. et Zheng, C. *Journal of Solid State Chemistry*, **160**, (2001), 302–306
- [Gebhardt61] Gebhardt, E., Seghezzi, H. et Dürschnabel, W. *Journal of Nuclear Materials*, **4**, (1961), 255
- [Harris64] Harris, I. et Raynor, G. *Journal of the Less-common Metals*, **6**, (1964), 70–80

- [Hillert78] Hillert, M. et Jarl, M. *CALPHAD*, **2**, (1978), 227–238
- [Holmberg61] Holmberg, B. et Dagerham, T. *Acta Chemica Scandinavica*, **15**, (1961), 919
- [Holt70] Holt, R. *Journal of Nuclear Materials*, **35**, (1970), 322–334
- [Houze02] Houze, M. *Influence des traitements thermiques sur le pouvoir thermoélectrique des aciers de cuve : effet des évolutions microstructurales des zones fortement ségréguées*. Thèse de doctorat, INSA Lyon - Génie des matériaux (2002)
- [Karaulov99] Karaulov, A. et Zoz, E. *Refractories and Industrial Ceramics*, **40**, (1999), 479–483
- [Katamura95] Katamura, J., Seki, T. et Sakuma, T. *Journal of Phase Equilibria*, **16**, (1995), 315–319
- [Kubaschewski VonGoldbeck76] Kubaschewski VonGoldbeck, O. *Zirconium : Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys (2nd. ed.)*, *Atomic Energy Review*. International Atomic Energy Agency, Vienna (1976)
- [Lakiza06] Lakiza, S., Fabrichnaya, O., Wang, C., Zinkevich, M. et Aldinger, F. *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, (2006), 233–246
- [Leckie05] Leckie, R., Kramer, S., Ruhle, M. et Levi, C. *Acta Materialia*, **53**, (2005), 328163292
- [Leung91] Leung, D., Chan, C., Ruhle, M. et Lange, F. *Journal of the American Ceramic Society*, **74**, (1991), 2786–2792
- [Liang01] Liang, P., Dupin, N., Fries, S., Seifert, H., Ansara, I., Lukas, H. et Aldinger, F. *Zeitschrift für Metallkunde*, **92**, (2001), 747–756
- [Love60] Love, B. *The metallurgy of Yttrium and the rare earth metals. Part I. Phase relationships*. Technical report 60-74, Wright Air Development Division (1960)
- [Love61] Love, B. *Properties of yttrium and the rare earth metals oxygen and alloys system*. Rapport technique, WADD Wright Air Development Division (1961)
- [Lukas07] Lukas, H., Fries, S. et Sundman, B. *Computational Thermodynamics - The Calphad Method*. Cambridge University Press (2007)
- [Lundin62] Lundin, C. et Klodt, D. *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, **224**, (1962), 367–372

- [Lustman55] Lustman, B. et Kerze, F., editeurs. *The Metallurgy of zirconium*. McGraw-Hill (1955)
- [Lutique04] Lutique, S., Javorský, P., Konings, R., Krupa, J.C., van Genderen, A., van Miltenburg, J. et Wastin, F. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **36**, (2004), 609–618
- [Ma08] Ma, X., Toffolon, C., Guilbert, T., Hamon, D. et Brachet, J.C. *Journal of Nuclear Materials*, **377**, (2008), 359–369
- [Massalski90] Massalski, T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International (1990)
- [Miedema76] Miedema, A. *Journal of the Less-common Metals*, **46**, (1976), 167–173
- [Moffatt76] Moffatt, W.G. *The Handbook of Binary Phase Diagrams*. Genium Publishing Corporation (1976)
- [Mott18] Mott, W. *Transactions of the American Electrochemical Society*, **34**, (1918), 255
- [Olier07] Olier, P., Allan, G., Nunes, D., Urvoy, S. et Brachet, J.C. *Rapport de fabrication d'une ébauche de gaine tri-couches avec une couche intercalaire Zr-5%Er obtenue par fusion*. Rapport technique, CEA (2007)
- [Orrù09] Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A. et Cao, G. *Materials Science and Engineering*, **63**, (2009), 127–287
- [Palenzona91] Palenzona, A. et Cirafici, S. *Journal of Phase Equilibria*, **12**, (1991), 485–489
- [Pascual81] Pascual, C. et Duran, P. *Journal of Materials Science*, **16**, (1981), 3067–3076
- [Perez Y Jorba62] Perez Y Jorba, M. *Annales de Chimie*, **7**, (1962), 479–511
- [Porta01] Porta, J. et Asou, M. *Progress in Nuclear Energy*, **38**, (2001), 347–350
- [Rauh80] Rauh, E. et Garg, S. *Journal of the American Ceramic Society*, **63**, (1980), 239
- [Red'ko92] Red'ko, V. et Lopato, L. *Inorganic Materials*, **27**, (1992), 1609–1614
- [Riello05] Riello, P., Bucella, S., Krsmanović, R., Meneghetti, S., Pietrantoni, S. et Francini, R. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, (2005), 13424–13430

- [Rietveld69] Rietveld, H. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, (1969), 65–71
- [Rossel76] Rossel, H. *Journal of Solid State Chemistry*, **19**, (1976), 103–111
- [Rouanet68a] Rouanet, A. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **267-série C**, (1968), 1581–1584
- [Rouanet68b] Rouanet, A. et Foex, M. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **267**, (1968), 873–876
- [Rouanet71] Rouanet, A. *Revue internationale des hautes températures et réfractaires*, **8**, (1971), 161
- [Scott78] Scott, H. *Journal of Materials Science*, **13**, (1978), 1592–1593
- [Sieverts07] Sieverts, A. *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stochiometrie und Verwandtschaftslehre*, **60**, (1907), 129–201
- [Spedding73] Spedding, F., Sanden, B. et Beaudry, B. *Journal of Less Common Metals*, **31**, (1973), 1
- [Spencer08] Spencer, P. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **32**, (2008), 1–8
- [Spiridinov68] Spiridinov, F., Stepanov, V., Komissarova, L. et Spitsyn, V. *Journal of the Less-common Metals*, **14**, (1968), 435
- [Sundman81] Sundman, B. et Agren, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **42**, (1981), 297–301
- [Sundman85] Sundman, B., Jansson, B. et Anderson, J. *CALPHAD*, **9**, (1985), 153–190
- [Traverse65] Traverse, J.P. et Foex, M. *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, **261**, (1965), 149–152
- [Uy61] Uy, J., Lam, D., Ianniello, L., Probstle, R., Lee, A., Loh, B. et Burr, A. *The effect of rare-earth elements on the allotropic transformation of zirconium*. Rapport technique, Rensselaer Polytechnic Institute (1961)
- [Villars91] Villars, P. et Calvert, L., éditeurs. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. ASM International (1991)
- [Wang04] Wang, C., Zinkevich, M. et Aldinger, F. *CALPHAD*, **28**, (2004), 281–292
- [Wang07] Wang, C., Zinkevich, M. et Aldinger, F. *Pure and Applied Chemistry*, **79**, (2007), 1731–1753

- [Yashima91] Yashima, M., Ishizawa, N., Noma, T. et Yoshimura, M. *Journal of the American Ceramic Society*, **74**, (1991), 510–513
- [Yokokawa93] Yokokawa, H., Sakai, N., T.Kawada et Dokiya, M. *Science and Technology of Zirconia V*, 59–68. The Australian Ceramic Society, The Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, PA (1993)
- [Zhang09] Zhang, J. *Communication personnelle*
- [Zhu03] Zhu, D., Chen, Y. et Miller, R. *27th international Cocoa Beach conference on advanced ceramics and composites - Ceramic engineering and science proceedings*, volume 24, 525–534. Amer Ceram Soc (2003)
- [Zinkevich01] Zinkevich, M., Mattern, N. et Seifert, H. *Journal of Phase Equilibria*, **22**, (2001), 43–50
- [Zinkevich05] Zinkevich, M., Wang, C., Morales, F., Rühle, M. et Aldinger, F. *Journal of Alloys and Compounds*, **398**, (2005), 261–268
- [Zinkevich06] Zinkevich, M. *Progress in Materials Science*, **52**, (2006), 597–647