

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
Faculté Des Sciences - Département De Chimie

THESE
Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Chimie

Option : Métallurgie

Par

Mr : ***Slimane BOUTARFAIA***

**ELABORATION ET CARACTERISATION
D'ALLIAGES REACTIFS A BASE DE
ZIRCONIUM**

Devant le jury composé de :

Mr : <i>BELHADI</i> <i>Mohamed</i>	Professeur (UMMTizi-Ouzou)	Président de jury
Mr : <i>ABAIDIA</i> <i>Seddik</i>	Maitre de conférences (UMB Boumerdes)	Examineur
Mr : <i>HAMANA</i> <i>Djamal</i>	Professeur (UM Constantine)	Examineur
Mr : <i>TAIBI</i> <i>Kamal</i>	Maitre de conférences (USTH Boumediene)	Examineur
Mr : <i>SAIDI</i> <i>Djaffar</i>	Directeur de Recherche (CRN Draria)	Directeur de Thèse
Mr : <i>KADRI</i> <i>Aziz</i>	Professeur (UMMTizi-Ouzou)	Co-Directeur de Thèse

Année 2009

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout Puissant pour m'avoir donné la volonté, la force et le courage d'aboutir.

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de, Métallurgie au centre de recherche nucléaire de Draria-ALGER

En premier lieu, je remercie vivement, mon directeur de thèse, que Monsieur SAIDI Djaffar directeur de recherche au centre Nucléaire de Draria, qu'il trouve ici, toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour son encouragement et pour ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Egalement, je remercie infiniment Monsieur KADRI Aziz, Professeur au département de chimie, Faculté des sciences à l'université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, pour m'avoir accueilli dans le département de chimie, qui m'a permis et m'a facilité mon inscription, et d'avoir accepté de co-dirigé mes travaux, pour ses conseils et son encouragement.

Aussi, mes vifs remerciements à Monsieur BELHADI Mohamed Professeur à L'UMMTizi-ouzou qui m'a fait l'honneur de présider cette commission d'examen, je l'en remercie sincèrement.

Mes remerciements pour Messieurs les membres du jury :

A Monsieur Djamel HAMANA Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, à Monsieur ABAIDIA Seddik Maître de conférences à L'UMB Boumerdes, et à Monsieur TAIBI Kamal, Maître de conférences à L'institut de génie mécanique à L'USTHB, qui ont bien voulu accepter d'être les examinateurs de ce travail.

Sans oublier le personnel du laboratoire de métallurgie au centre Nucléaire de Draria (CRND) qui m'ont aidé à chaque fois que j'en ai fait appel .Mrs Nahnah Md ; Negache B. à tous mes amis pour leurs soutien moral, sans oublier Mr A.Guittoum, du CRNA pour son amitié et pour son précieuse aide scientifique en DRX.

Enfin, mes remerciements à ma famille que j'aime bien, mon épouse b. Safi, à ma mère, mes enfants qui m'ont donné le courage de continuer et plus spécialement Imène, Nassima et ibtissem.

Sommaire

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I GENERALITES

I-1. Historique du zirconium.....	3
I-2. Classification des alliages de zirconium.....	4
I-3. Le Zircalloy - 4	4
I-3.1 Composition	4
I-3.2 Influence de l'oxygène.....	5
I-3.3 Effets des éléments d'alliages.....	6
I-3.4 Caractérisation métallurgique	7
I-4. Le matériau	9
I-4.1 Généralités sur les alliages de zirconium recristallisés.....	9
I-4.1.1 Choix des matériaux de l'étude.....	9
I-4.1.2 Le zirconium en phase α	9
I-4.1.3 Composition chimique, microstructure et texture.....	10
I-5 Propriétés physiques.....	12
I-6 Propriétés Mécaniques	12
I-6.1 Dureté	12
I-6.2 Traction	12
I-6.3 Fluage.....	12
I-6.4 Fatigue.....	13
I-7 Réaction avec les gaz et Oxydation	13
I-8 - Résistance dans les milieux corrosifs	14
I-9 - Mise en Forme.....	14
I-9.1 Le soudage.....	14
I-9.2 L'usinage.....	15
I-10 - Applications (Le gainage du combustible nucléaire).....	15
I- 11. Diagrammes de phases et microstructures de solidification.....	17
I- 11.1 Introduction.....	17
I- 11.2 Diagrammes de phases.....	17
I- 11.3. Microstructures de solidification.....	19
I- 11.3.1 Structures dendritiques.....	19
I- 11.3.2 Structures eutectiques.....	20
I- 11.4 Diagrammes binaires Zr-Fe ; Zr-Sn ; Zr-Cr	21
I- 11.4.1 Le diagramme binaire Zr-Fe.....	21
I- 11.4.2 Le diagramme binaire Zr-Sn.....	23
I- 11.4.3 Le diagramme binaire Zr-Cr.....	24

CHAPITRE II. CINETIQUE DE GERMINATION

II- 1- Généralités.....	26
II- 2- Germination des phases	26
II- 3- Modèle de Turnbull.....	31

CHAPITRE III. TECHNIQUES ET MOYENS D'ELABORATIONS

III- 1- Elaborations.....	35
III- 2- Elaboration au four HF.....	35
III- 3- Elaboration aux fours à Arc.....	37

CHAPITRE IV. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV-1. Caractérisations microscopiques.....	39
IV- 1-1 Préparations des échantillons.....	39
IV- 1-2 microscopie métallographique	40
IV- 1-3 microscopie électronique à Balayage	40
IV- 2- Diffraction des rayons X.....	43
IV- 3- Analyses Thermiques différentielles (ATD).....	43

CHAPITRE V. RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

V-1 Cinétique et fréquence de Germination dans les alliages binaires.....	45
V-1.1 Microstructure des alliages Zr-Fe et Zr-Sn.....	46
V-1.2 Procédé expérimental.....	53
V-2 Diagrammes de phases.....	55
V- 2-1 Logique de l'étude.....	55
V- 2-2 Système modèle de base.....	57
V- 2-3 Elaboration des alliages	57
V- 2-3-1 Système binaire Zr-Fe	57
V- 2-3-2 Système binaire Zr-Sn	58
V- 2-3-3 Système binaire Zr-Cr.....	58
V- 2-3-4 Système ternaire Zr-Fe-Sn.....	59
V- 2-3-5 Système ternaire Zr-Fe-Cr.....	60
V-2-4 Résultats	61
V- 2.4.1. Système binaire Zr-Fe	61
Discussion et <i>Conclusion</i>	66
V- 2.4.2 Système binaire Zr-Sn	67
- <i>Analyse métallographique</i>	67
- <i>Domaines de miscibilité</i>	68
- <i>Analyse Au MEB</i>	70
- <i>Analyse par diffraction des RX</i>	83
V- 2-4.3 Système binaire Zr-Cr.....	85
V-3. Equilibres entre phases dans le système ternaire Zr-Fe-Sn	89
V-3-1 Introduction.....	89
V-3-2 Résultats et discussion.....	89
V-3-3 Equilibres liquide-solide et microstructures. Projection de la nappe liquidus.....	92
V-3-3-1 Equilibres liquide-solide et microstructures.....	92
a- Alliages présentant $\beta(\text{Zr})$ comme phase primaire.....	92
b- Alliages présentant (ZrFe_2) comme phase primaire.....	97
c- Alliages présentant Zr_5Sn_3 comme phase primaire.....	102
d- Alliages présentant $\text{ZrFe}/\text{Zr}_2\text{Sn}$ comme phase primaire.....	104
e- Réaction monovariante péritectique	104

V-3-3-2 Projection de la nappe liquidus.....	106
V-3-3-3 Equilibres solide-solide.....	109
V-3-3-4 Interprétation et Conclusion.....	111
V- 4 Compilation des principaux Résultats.....	112
V-4-1 Eutectique riche en Zr.....	114
V-4-2 Composés intermétalliques et solutions solides.....	114
- Composé Fe_2Zr	114
- Composé $FeZr_2$	117
- Composé $FeZr_3$	120
- Solution solide Zr.....	121
- Composé Zr_4Sn	122
- Composé Zr_5Sn_3	122
- Composé $ZrSn_2$	123
V-4-3 Composés ternaires θ et N.....	123
V-4-4 Diagramme de phase Zr-Fe-Sn coté riche en zirconium.....	125
V-5 Système ternaire Zr-Fe-Sn (Alliages Mères).....	127
V-5-1 Méthode d'élaboration.....	127
V-5-2 Caractérisation physico-chimique.....	128
V-5-3 Elaboration et caractérisation d'alliage ternaire à composition proche du Zircalloy	128
V-5-3-1 Observation par microscope optique.....	129
V-5-3-2 Analyse par microscope électronique à balayage.....	132

CHAPITRE VI CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

VI-Conclusions et Perspectives.....	136
Référence.....	140

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages de zirconium sont utilisés industriellement pour la production d'énergie nucléaire. En effet, leur transparence aux neutrons thermiques et leur bonne résistance à la corrosion en font un matériau de choix pour leur application comme tube de gainage du combustible des Réacteurs à Eau Pressurisée.

Le combustible nucléaire se présente sous la forme de petites pastilles cylindriques d'oxyde d'uranium (UO₂). Celles-ci sont empilées dans les tubes en alliages de zirconium (gaine du combustible). En fonctionnement nominal, la gaine, plongée dans l'eau du circuit primaire à 320°C et 155 bar, subit des sollicitations particulièrement agressives de type thermomécanique (fluage, interaction pastille-gaine), chimique (oxydation, hydruration, corrosion sous contrainte par les produits de fission) et neutronique (déplacement d'atomes). De plus, lors de transitoires de puissance incidentels ou non, la gaine peut être amenée à subir des contraintes importantes générées par le gonflement rapide des pastilles combustibles.

Or, dans le système de sûreté nucléaire, la gaine constitue la première barrière de confinement des matières radioactives. L'intégrité de celle-ci, doit donc être garantie tout au long de sa durée de vie. L'exploitant cherche, d'autre part, à allonger la durée d'utilisation du combustible (augmentation du taux de combustion), tout en garantissant la fiabilité de la gaine, afin de diminuer les coûts de production ainsi que les déchets créés. C'est pour ces raisons qu'une part importante de la recherche est mise en œuvre pour fabriquer des gaines répondants à des exigences spécifiques. Le domaine d'élaboration demeure une étape primordiale pour la fabrication de ce type de matériaux. La métallurgie des alliages réactifs se base sur les phénomènes de germination et de solidification.

Dans le but d'améliorer le caractère prédictif des lois de germination et de solidification, une étude expérimentale a été mise en œuvre dans le cas des alliages de zirconium.

Cette démarche consiste à caractériser, traiter et modéliser les mécanismes liés à l'élaboration à savoir, la germination, la solidification et les traitements thermiques.

Ces modélisations se sont révélées aptes à prédire le comportement structural de différents alliages avec des textures et des tailles de grains variables en liaison avec les mécanismes et modes d'élaboration.

Les objectifs de ce travail sont donc de caractériser et de comprendre les mécanismes de germination et l'étude des diagrammes de phase des alliages de zirconium.

Afin de disposer d'une description complète des structures relatives à ces alliages, des mécanismes d'élaboration ont été abordés, avec une variété de nuances assez large, faisant référence à des ajouts tels que le fer et l'étain dans des proportions permettant d'affiner l'étude des diagrammes de phase dans la zone riche en zirconium.

Par ailleurs, des paramètres physicochimiques ont été soit identifiés ou calculés sur la base d'essais de simulation, permettant ainsi la prédiction et l'optimisation de manière générale du comportement dans le domaine d'intérêt relatif à l'étude ainsi proposée.

Les alliages de zirconium sont encore insuffisamment caractérisés et leur compréhension nécessite des développements expérimentaux importants aussi bien dans le domaine thermodynamique que microstructural.

Le but principal de ce travail est donc de caractériser et de comprendre les mécanismes d'élaboration de ces alliages en tenant compte des effets chimiques relatifs aux ajouts d'étain et de fer.

La démarche expérimentale adoptée s'inspire donc principalement de l'approche développée sur la germination, la solidification et les traitements thermiques concernant les alliages de zirconium.

Ces approches se basent sur des études de simulation concernant la viscosité et la résistance à la germination en lien avec les caractérisations physicochimiques.

Ainsi, dans le cadre de notre travail, cette approche a été appliquée aux alliages binaires et ternaires à base de zirconium. Enfin, fort de ces approches théoriques et expérimentales approfondies, des résultats importants ont été déterminés, ce qui a permis de contribuer à la construction du diagramme de phase ternaire de type Zr-Sn-Fe.

En premier lieu, une synthèse bibliographique (chapitre I) souligne les principaux résultats d'études précédentes concernant l'élaboration et les diagrammes de phase. Dans un deuxième temps (chapitre II) une attention particulière a notamment été portée aux phénomènes de germination ainsi qu'aux questions auxquelles notre étude doit répondre afin de pouvoir maîtriser le savoir faire relatif à la technologie des alliages réactifs.

L'étude expérimentale (Chapitre III) est menée à l'aide des fours à arc, à induction et des moyens de caractérisation physicochimique (Microscope à balayage, Analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X). Enfin, les interprétations présentées (chapitre IV et V) s'articulent autour de l'optimisation des paramètres d'élaboration, de l'identification des composés intermétalliques et du tracé des diagrammes de phase.

CHAPITRE I. GENERALITES

I-1 Historique du zirconium

La zircone a été découverte par Klaproth en 1789. Le premier métal impur a été élaboré par Berzelius en 1824. Ce n'est qu'un siècle plus tard, en 1925, que Van Arkel et De Boers obtiennent du zirconium très pur.

En 1947 commence le développement industriel du zirconium, l'amiral Rickover ayant choisi ce métal, en raison de sa faible section de capture des neutrons thermiques, pour la conception du cœur de la chaudière du premier sous-marin nucléaire. La même année, le procédé Kroll de réduction du titane est mis au point pour le zirconium, procédé qui est encore utilisé aujourd'hui. En 1952 l'alliage zircaloy 2 est choisi pour le sous-marin « Nautilus ». Cet alliage est encore de nos jours d'un usage général dans les réacteurs de puissance à eau bouillante. En 1959, le premier réacteur nucléaire civil est construit aux Etats-Unis. La France, pour les mêmes raisons que les Etats-Unis, c'est-à-dire la construction d'un sous-marin à propulsion nucléaire, entame ses premiers travaux sur l'élaboration du métal en 1954 [4]. Le Zirconium (numéro atomique 40) constitue avec le titane et l'hafnium le groupe IV. b de la classification périodique des éléments. Ses propriétés sont très proches des deux métaux. Il possède deux phases stables. Une phase haute température ($> 863^{\circ}\text{C}$) β qui est cubique centrée ($a = 0.361\text{nm}$) et une phase basse température ($< 863^{\circ}\text{C}$) α qui est hexagonale compacte avec un rapport c/a inférieur à 1.63 (à 25°C , $c/a = 1.594$, avec $a = 0.323\text{ nm}$). Une autre phase ω est observée dans des conditions particulières.

Les principales propriétés physiques du zirconium sont reportées dans le tableau I.1

Masse volumique à 20°C (g/cm^3)	6.5
Température de fusion $^{\circ}\text{C}$	1850
Chaleur spécifique à 20°C ($\text{J}/\text{Kg}/^{\circ}\text{C}$)	276
Conductivité thermique à 20°C ($\text{W}/\text{m}/^{\circ}\text{C}$)	21.1
Diffusivité thermique à 20°C ($10^2\text{ cm}^2/\text{s}$)	11.8
Résistivité électrique à 20°C ($\mu\ \Omega\ \text{cm}$)	44
Module d'élasticité à 20°C (MPa)	98000
Module de cisaillement à 20°C (MPa)	36500
Coefficient de poisson à 20°C	0.35

Tableau I.1 : Propriétés physiques du zirconium.

I-2. Classification des alliages de zirconium

Les alliages de zirconium, peu nombreux, sont faiblement alliés pour satisfaire au compromis entre une bonne tenue à la corrosion et une faible absorption neutronique. Parmi eux, les zircalloys représentent environ 90 % des matériaux produits industriellement.

Les principaux alliages sont :

- le zircalloy 2 qui contient 1,2 à 1,7 % d'étain, 0,07 à 0,20 % de fer, 0,05 à 0,15 % de chrome, 0,03 à 0,08 % de nickel. Cet alliage est utilisé dans les réacteurs à eau bouillante ;
- le zircalloy 4 qui contient 1,2 à 1,7 % d'étain, 0,18 à 0,24 % de fer, 0,07 à 0,13 % de chrome. Cet alliage est utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée.
- le zirconium à 25 % de niobium, utilisé pour les tubes de force des réacteurs CANDU ; -le zirconium à 1 % de niobium, utilisé dans les réacteurs occidentaux à eau pressurisée ;
- le zirconium de qualité courante pour les applications non nucléaires, c'est-à-dire essentiellement pour l'usage en génie chimique, appelé couramment zirconium 702.

Les alliages pour usage nucléaire contiennent moins de 100 ppm d'hafnium, voire moins de 50 ppm. En revanche pour les usages non nucléaires, l'hafnium est toléré jusqu'à 4,5 %.

L'oxygène est en général considéré comme un élément d'alliage et sa teneur est souvent contrôlée pour se situer dans un intervalle entre 900 et 1600 ppm [4].

I-3 Le Zircalloy - 4

Ce paragraphe regroupe, dans une première partie les principales caractéristiques métallurgiques du Zircalloy-4, présentant le matériau depuis son élaboration à partir d'éléments purs jusqu'à sa caractérisation microstructurales.

Toute l'étude sera effectuée pour obtenir le Zircalloy-4 standard recristallisé afin de se rapprocher de l'élément de structure tube guide. On retiendra que le matériau possède une texture cristallographique marquée qui influera sur la précipitation de précipités intermétalliques caractérisant le zircalloy.

I-3.1) composition

Le Zircalloy 4 est un alliage de zirconium, qui résulte de l'évolution des différents alliages élaborées pour l'industrie nucléaire. Ces éléments d'adition sont l'étain (1.2 à 1.3 % pds), le Fer (0.2 % pds), le Chrome (0.1 % pds). Il contient en outre 1200 à 1300 ppm (pds) d'oxygène.

I-3.2) Influence de l'oxygène

L'oxygène est fortement lié au Zirconium, il est présent naturellement dans la matrice sous forme d'interstitiel occupant les sites octaédriques. Rapidement, les études ont permis de mettre en évidence l'effet de renfort qu'il induisait sur le comportement du matériau, R.M.Treco [5] qu'une augmentation d'environ 7000 ppm du taux d'oxygène permet à la température ambiante, de tripler la limite d'élasticité du Zirconium. Fig. I- 1

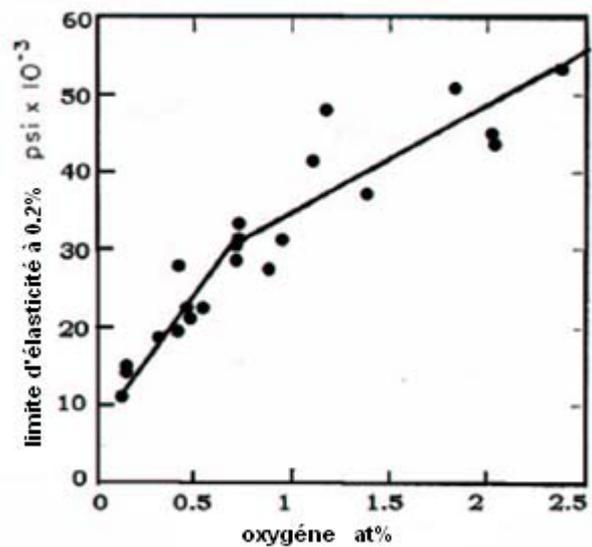


Fig. I.1 : Principale propriété mécanique du zirconium (Kaufman et Baroch, 1974).

De nombreux auteurs, ont caractérisés cet effet de renfort en essayant de l'expliquer en termes d'interaction avec les dislocations, Ruano O et Elsner G [6] complètent les études de Westlake, Tyson et Kelly [7], [8] et [9] en élargissant la gamme des températures étudiées. Ils expliquent le renfort par deux mécanismes qui sont actifs selon la température de sollicitation. Pour les faibles températures, c'est l'interaction entre les atomes d'oxygène et les dislocations qui seraient responsable du renforcement (Interaction faible). Pour les hautes températures, ils observent que les atomes d'oxygène se regroupent en amas (taille d'environ 6 μm) dont le franchissement est thermiquement activé (Interaction forte). Pour eux ce dernier mécanisme permet aussi d'expliquer le palier athermique observé sur les courbes contraintes d'écoulement/température aux environs de 300°C. Un autre phénomène dont l'oxygène semble être responsable, est appelé vieillissement après Déformation. Il se manifeste généralement par des crochets de traction sur les essais comportant une interruption du chargement et un maintien en température des échantillons.

Ainsi, la contrainte pour laquelle la plasticité apparaît lors de la reprise de l'essai est supérieure à la contrainte à laquelle l'essai a été interrompu, (fig. I-2).

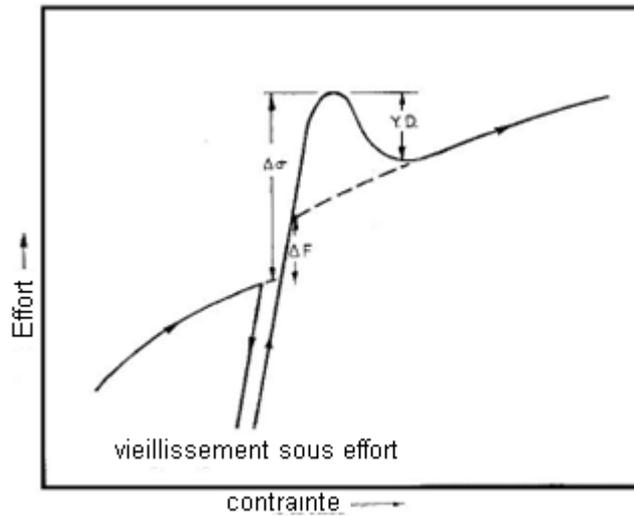


Fig. I.2 : Effet d'un vieillissement sous contrainte après déformation (Kelly & Smith) [9].

I-3.3) Effets des autres éléments d'alliage

- L'étain : présent comme l'oxygène sous forme interstitielle .Il permet de stabiliser les amas d'oxygène présenté par Ruano[6]. et contribue ainsi à augmenter les caractéristiques mécaniques de l'alliage, il influe aussi sur les cinétiques de corrosion Thomazet et al [10].
- Le fer et le chrome : Ces deux éléments sont présent sous forme de précipités intermétalliques du type $Zr (Fe, Cr)_2$. Possédant une structure hexagonale, ils sont ajoutés aussi pour améliorer la tenue à la corrosion .Ils permettent aussi de limiter la croissance des grains lors des traitements de recristallisation, et stabilisent la phase β de l'alliage.

Thomazet et al [10] présente une synthèse des effets de ces éléments et d'autres impuretés présentes dans le Zircalloy-4 pour des essais de sollicitation uni axiale à 320°C , avec une vitesse de déformation de $8.33 \cdot 10^{-4} \text{ms}^{-1}$.

Elément	$R_{p0.2}$	R_m	Allongement
Si	+	-	
P	-	-	+
C	-	-	-
Sn	+	+	-
Fe + Cr	+	+	-

Tableau I.2 : Effet des Eléments d'alliage sur les propriétés mécaniques du Zircalloy-4, en Traction d'après Kaufman et Baroch [6,8] ; (+ : Augmentation, - : Diminution).

I-3.4) Caractérisation métallurgique

Le mode d'élaboration ainsi que le traitement thermique final permet d'obtenir des alliages en tôles qui sont très proches des tubes gaines du point de vue texture et microstructure.

a) Microstructure :

Taille de grain : la figure I.3 présente des micrographies optiques obtenues pour les tubes gaines pour combustibles. Les conditions de polissage, d'attaque et d'observation sont décrites dans ces travaux. On remarque que grâce au traitement thermique de recristallisation, les grains présentent une forme équiaxe. Leur taille est assez homogène et vaut environ $8\mu\text{m}$. Aucune différence n'est à noter entre les différents plans d'observations. La taille de grain semble indépendante des plans d'observation. Les observations au MET ont permis de mettre en évidence l'absence de dislocations à l'intérieur des grains, et autour des précipités dans le Zircalloy (fig. I-4).

b) Caractérisation des précipités :

L'observation au MEB et au MET a permis de distinguer deux populations de précipités. La première constituée, des plus gros précipités (de 0.3 à $0.5\ \mu\text{m}$) regroupant les composés ZrFe_2 et ZrCr_2 .

Une deuxième population formée de précipités beaucoup plus fins (de quelques dizaines de nanomètre) identifiée comme une structure cubique.

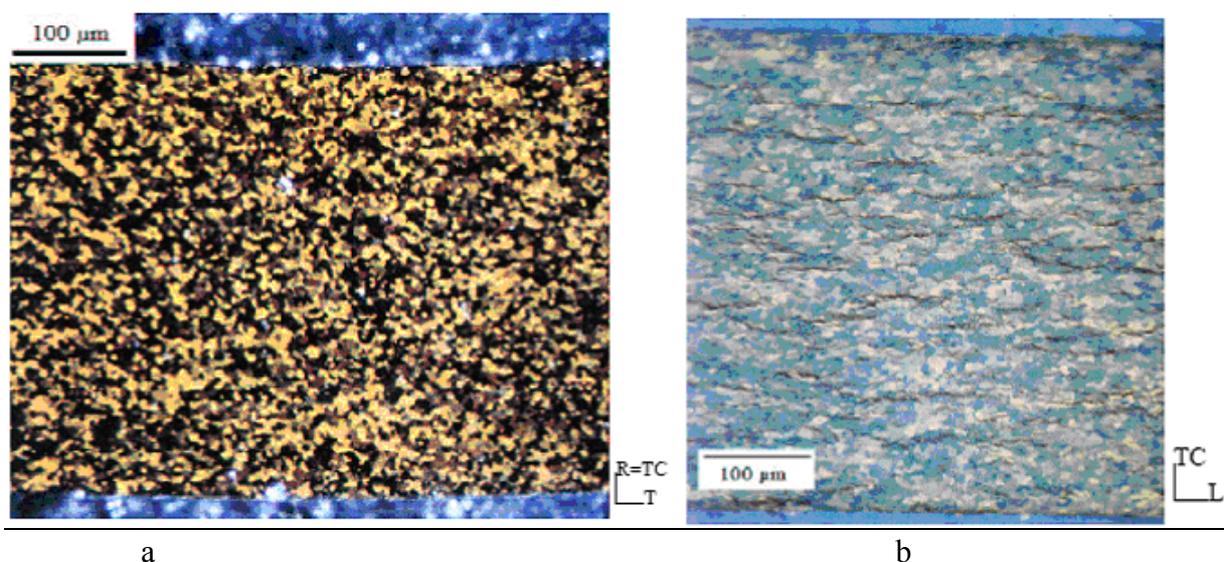


Fig. I.3 : Micrographies optiques en lumière polarisée, révélant les grains de zirconium.
a- Microstructure observée par Tyson [8], b- Microstructure observée sur tôle de coulée

c) Texture

L'apparition d'une texture dans les hexagonaux au cours de la déformation est un phénomène très courant. (Cook et al.) [11] étudient l'influence des différentes réductions d'épaisseur lors des passes de laminage à froid sur l'orientation cristallographique des grains pour les tubes de Zircalloy. Ils montrent qu'il est possible par une maîtrise de procédé, de produire des tubes dont la texture est plus ou moins perpendiculaire par rapport à la direction de laminage. (axe c colinéaire à cette direction).

Du fait du mode d'élaboration, les échantillons, les tôles et les tubes présentent donc une forte texture cristallographique. Les axes c sont orientés à plus ou moins 20° de la normale au plan de la tôle (direction radiale pour le tube) et perpendiculaires à la direction de la longueur. La texture est pratiquement radiale (pour les tubes) et normale (pour les tôles). On rencontre aussi des textures quasiment circonférentielles en particulier dans les alliages utilisés pour les tubes de force (système CANDU) dont les plans prismatiques sont orientés comme l'indique les figures ; I-4 et I-5. Contrairement à la texture des tubes, la texture des tôles n'a pas subi de rotation au cours de la recristallisation, cette rotation de 30° , des plans prismatiques autour des axes c se produit habituellement en toute fin de traitement, lorsque les grains commencent à grossir.

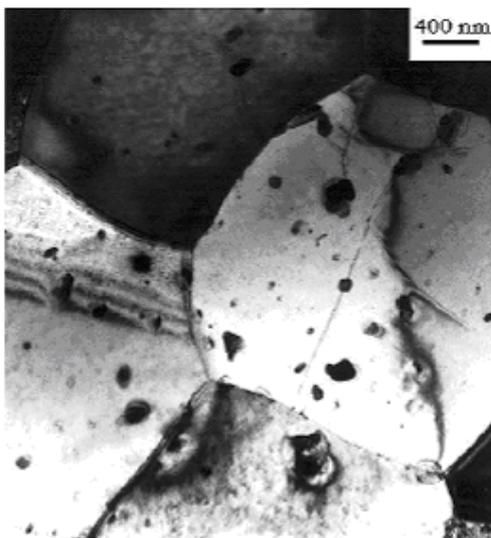


Fig I.4 : Grains de zircalloy-4 recristallisé (coulée) observés [2] Absence de dislocations aux joints de grains

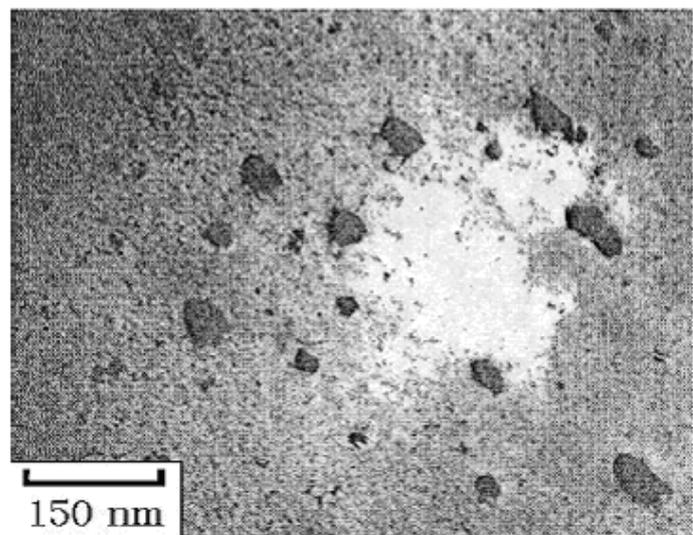


Fig. I.5 : Précipités très fins quelques dizaines de nm au MET sur zircalloy-4 recristallisé [2]

I-4 Le matériau

I-4.1 Généralités sur les alliages de zirconium recristallisés

I-4.1.1-Choix des matériaux de l'étude

Les nouveaux alliages de zirconium développés par Framatome-ANP (M5TM en particulier) sont des alliages recristallisés. Des études ont donc porté sur la caractérisation des alliages de zirconium dans l'état métallurgique. Ceci facilite, par ailleurs, les observations en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Cependant, compte tenu de la difficulté à se procurer de la matière et à réaliser des essais mécaniques ainsi que des lames minces sur matériau, il a été fait le choix d'élargir l'étude à tous les alliages de zirconium recristallisés (Zy-4, M5, M5-0, M4 et Zy-2) en considérant que la composition chimique n'intervient qu'au second ordre sur les propriétés mécaniques en comparaison des effets de contrainte et de l'irradiation. Ce choix est conforté par une analyse de la bibliographie qui met en évidence le fait que les effets de l'irradiation sur les propriétés mécaniques sont tout à fait semblables, quels que soient les alliages recristallisés considérés.

I-4.1.2 Le zirconium en phase α

Le zirconium est un métal de structure hexagonale compacte dans sa phase α , stable à basse température ($T < 862^\circ\text{C}$). Au delà de 862°C , le matériau subit une transformation de phase à l'état solide conduisant à l'apparition de la phase β , cubique centrée, stable jusqu'à la température de fusion ($T_f = 1850^\circ\text{C}$). Une maille de la structure hexagonale compacte, de base hexagonale dont le volume est triple de la maille élémentaire, est représentée figure I.6 (a). L'empilement hexagonal compact se décrit par un empilement ABAB... de plans denses (hexagonaux) de sphères dures. Suivant ce modèle, le rapport entre la hauteur c du prisme hexagonal et le côté a de l'hexagone est égal à $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Dans le cas du zirconium – α à 20°C ce rapport vaut $c/a = 1.593$. Le paramètre de maille a du Zr - α vaut, à 20°C , $a = 0.323$ nm. Dans la suite du document la notation de Miller à quatre indices ($h, k, i = -h - k, l$) sera adoptée pour représenter directions et plans de la structure hexagonale. Quelques directions et plans classiques sont représentés sur les figures I.6 (b) et (c).

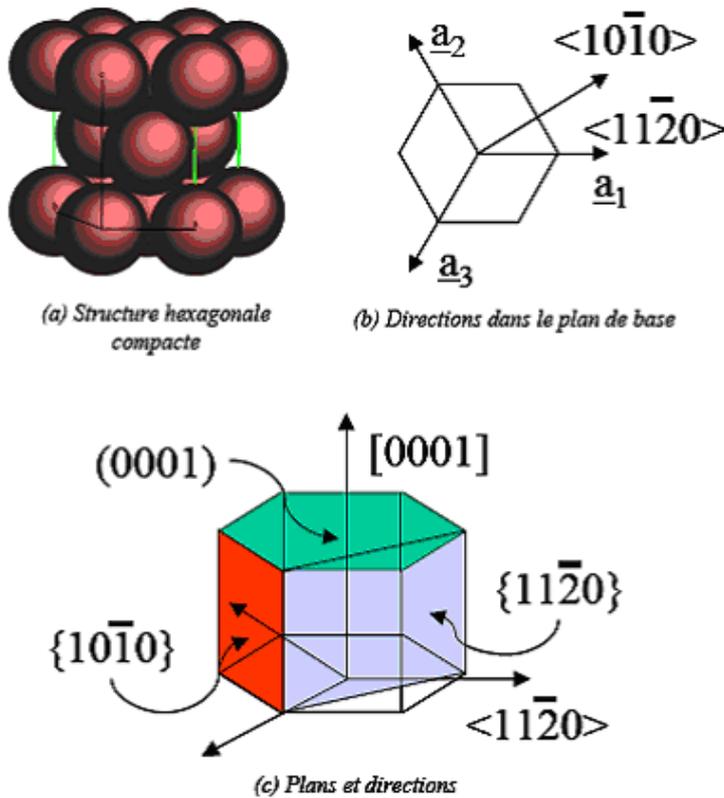


Fig. I.6 (a) structure cristalline hexagonale compacte. (b) directions dans le plan de base. (c) Plans de directions (notation de Miller à quatre indices).

I-4.1.3 Composition chimique, microstructure et texture

Actuellement le travail de recherche est principalement orienté vers le développement de plusieurs alliages de zirconium recristallisés avec des compositions chimiques différentes. Les compositions chimiques de ces alliages sont regroupées dans le tableau I.3

Certains de ces éléments d'alliage sont en solution solide dans le Zr- α , soit en position interstitielle dans le cas de l'oxygène, ou en position substitutionnelle dans le cas d'atomes de taille atomique plus importante comme le fer ou le niobium. Dans le cas du Zy-4, le fer et le chrome forment avec le zirconium des phases de Laves $Zr(Fe,Cr)_2$ de seconde phase (≈ 200 nm) répartis de manière aléatoire dans la matrice. Pour le M5 et M5-0, le niobium, en plus d'être présent en solution solide dans le Zr- α , se trouve sous la forme d'une densité relativement importante de petits précipités β -Nb riches en niobium, répartis de façon homogène dans la matrice dans le cas du M5 et alignés suivant la direction de laminage dans le cas du M5-0. Dans le cas de l'alliage M4, le vanadium remplace en partie le chrome du Zy-4 sous forme de phase de Laves $Zr(Fe,V)_2$, la teneur en étain ayant été également diminuée dans le cas de cet alliage. De façon générale, les éléments en solution solide ont pour rôle de durcir le matériau alors que les précipités de seconde phase contribuent à la lutte contre la

corrosion. On peut également noter que ces matériaux présentent des compositions chimiques relativement proches, avec notamment une teneur en oxygène similaire.

Ceci justifie, en partie, la considération que leurs différences chimiques n'influenceront qu'au second ordre leurs propriétés mécaniques. Le procédé de mise en forme des tubes ou des tôles étudiés consiste en plusieurs passes de laminage à froid (80% de réduction de section) chacune suivie d'un traitement thermique.

Le traitement thermique final conditionne la microstructure de réception du matériau. L'état recristallisé est obtenu par un traitement thermique de 4 à 5 heures à 700°C dans le cas de l'alliage Zy-4, et de 2 heures à 580°C dans le cas des alliages M5 et M5-0. De façon générale, la microstructure après recristallisation est constituée de petits grains équiaxes d'environ 5 à 10 μm . Un histogramme de taille de grains du Zy-4 recristallisé (X1 Rx) déterminé par Geyer [2] est présenté dans la figure I-7. Ces grains contiennent très peu de dislocations ($\rho \sim 10^{10}$ à 10^{11} m^{-2}) [2]. Les quelques dislocations présentes initialement sont des dislocations rectilignes $\langle a \rangle$ vis.

Le procédé de mise en forme des tubes, associé à l'anisotropie plastique des cristaux de Zr- α , induit une texture cristallographique particulièrement marquée de la gaine Tenckhoff [12] conduisant à un comportement macroscopique fortement anisotrope. Des analyses de textures cristallographiques par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les différents matériaux étudiés (tôle ou tube). Les directions attachées au repère échantillon sont représentées sur tube ou sur tôle. La figure de pôles (0002) typique, obtenue pour une gaine en M5, fait apparaître des pics d'intensité à $\pm 30^\circ$ autour de la direction radiale (r) du tube, dans le plan transverse radial du tube ($\theta - r$), les directions $\langle 1120 \rangle$ étant majoritairement orientées suivant la direction de laminage comme l'illustre la figure de pôles des plans prismatiques $\{1120\}$. Afin de caractériser l'anisotropie de comportement, des essais mécaniques sont habituellement réalisés suivant le sens long (DL pour la tôle) ou direction axiale (z pour le tube), suivant le sens travers (DT pour la tôle) ou direction circonférentielle (θ pour le tube) ainsi qu'en pression interne (solicitation biaxée telle que $\Sigma\theta\theta / \Sigma z z ' 2$ et $\Sigma r r 0$).

% massique	Sn	Fe	Cr	O	Ni	Zr
Zircalloy-4 (ASTM)	1.2-1.7	0.18-0.24	0.07-0.14	0.1-0.14	-	Bal.
Zircalloy-4 haut étain	1.40	0.20	0.10	0.12	-	Bal
Zircalloy-4 bas étain	1.26	0.21	0.11	0.12	-	Bal

Tableau I.3 : Compositions chimiques des différents alliages de zirconium utilisés

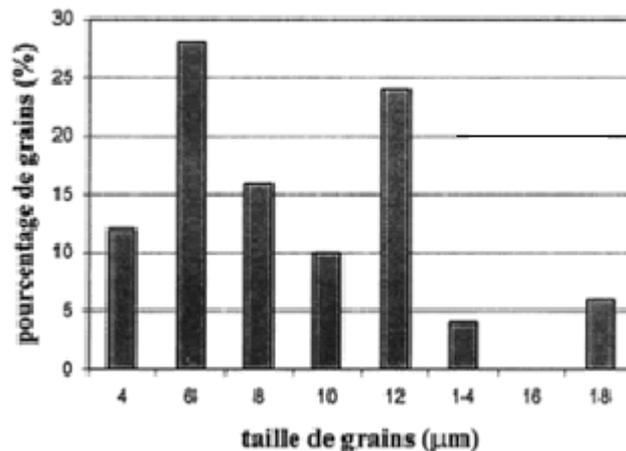


Fig. I.7 : Taille de grains du Zircalloy-4 recristallisé d'après Geyer [2]

I-5. Propriétés physiques du zirconium

Ce métal a un aspect gris rappelant celui des aciers inoxydables, mais légèrement plus foncé. Il se caractérise par :

Un haut point de fusion à $T_f = 1852^\circ\text{C}$,

Une transformation de phase à l'état solide (allotropique).

Une densité moyenne de $6,5 \text{ g / cm}^3$,

Des propriétés qui dépendent souvent de la texture [4].

I-6. Propriétés mécaniques du zirconium

I-6.1) Dureté :

La dureté Vickers à 25°C se situe entre 191 et 267 HV selon l'influence de la texture, de la vitesse de trempe, de la teneur en oxygène et de l'écrouissage. On notera que la trempe a un effet durcissant relativement faible, par rapport à d'autres matériaux.

I-6.2 Traction :

Les caractéristiques de traction du zirconium et de ses alliages se situent entre 179 et 510 MPa pour la charge de rupture, entre 80 et 385 MPa pour la limite d'élasticité et entre 14 et 30 % pour l'allongement à la rupture.

I-6.3 Fluage :

La contrainte influe sur la vitesse de fluage du zirconium non allié. Ce dernier flue déjà à la température ambiante de façon non négligeable.

I-6.4 Fatigue :

Les rares données qui existent sont difficiles à synthétiser parce que les matériaux sont souvent différents ou mal connus, et il existe de nombreuses variantes dans les conditions d'essai. A titre d'exemple, pour du zirconium non allié à structure équiaxes à la température ambiante, la limite d'endurance à 5×10^6 cycles à contrainte moyenne nulle se situe entre 135 et 230 MPa selon les sources ; elle descend de 70 à 130 MPa à 200 °C. Ces limites sont abaissées de plus de 50 % sur des structures aciculaires (traitement en phase β et soudures).

I-6.5 Résilience :

Pour un matériau courant, type zirconium 702 non allié, les valeurs de résilience varient de 8 à 160 J/cm² selon l'influence de quelques facteurs, dont certains sont déterminants, comme l'hydrogène dans l'intervalle 0 à 50 ppm.

Le facteur orientation est important à plus d'un titre, d'une part à travers la texture et le mode de prélèvement, et d'autre part à travers l'orientation qui dépend partiellement de la texture. Les structures aiguillées ont une résilience plus faible que la structure équiaxes ; en revanche la résilience dépend beaucoup moins du sens de prélèvement Colombie [4].

I-7. Réaction avec les gaz et oxydation

Le zirconium absorbe très rapidement l'hydrogène à partir de 270 °C. Cette absorption est freinée par la présence d'un film d'oxyde, même par celui existant naturellement sur le métal qui n'a que quelques nanomètres d'épaisseur. Au-delà de la limite de solubilité, pratiquement nulle à 25 °C et voisine de 200 ppm à 400 °C, il y a, dans le métal, formation d'hydrures qui le fragilisent.

L'azote commence à réagir rapidement avec le zirconium à partir de 700 à 800 °C pour former une couche d'aspect dorée de ZrN. L'azote doit être extrêmement pur, car en présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau, c'est l'oxydation qui prévaut.

Jusqu'à 300 à 350 °C, la faible oxydation dans l'oxygène, l'air, la vapeur d'eau et dans le gaz carbonique permet d'envisager l'utilisation du zirconium dans ces milieux ; il se forme une couche dure et adhérente de zircone d'abord avec des reflets jaune, vert, bleu, puis noir ou gris. Pour certains de ces milieux, des alliages spécifiques ont été développés : les zircalloys pour l'eau et la vapeur, des alliages avec ajout du cuivre pour le gaz carbonique. Aux températures élevées, l'oxydation s'accroît notablement et l'on constate un arrachement de l'oxyde pour des épaisseurs de 100 à 200 μm .

Associé à cette couche d'oxyde il existe une sous-couche de diffusion de l'oxygène, d'aspect métallique, qui conduit à un durcissement notable du métal superficiel [4].

I-8. Résistance dans les milieux chimiques corrosifs

Le zirconium est naturellement protégé par une couche de zircone de quelques nanomètres qui le rend résistant à la corrosion dans de nombreux milieux. Il a une bonne tenue :

Dans H_2SO_4 jusqu'à 80 % à 25 °C et 65 °C à l'ébullition,

Dans HCL jusqu'à l'ébullition,

Dans HNO_3 jusqu'à 70 % et 250 °C,

Dans NaOH,

Dans la plupart des milieux organiques.

C'est un des rares matériaux à résister à la fois dans les milieux acide, basique et organique. La tenue des soudures est en général moins bonne que celle du métal de base. Le zirconium ne résiste pas dans les milieux suivant :

Tous les milieux contenant des traces de fluor,

Les milieux chlorés et oxydants.

Le zirconium est susceptible de subir une corrosion sous contraintes dans quelques milieux tels que:

$FeCl_3$,

Des mélanges alcool-acide,

Les halogènes,

Certains bains de sels fondus [4].

I-9. Mise en Forme

I-9.1 Le Soudage :

Le zirconium se soude très bien à condition d'opérer sous vide, sous argon ou sous hélium, pour éviter toute oxydation, nitruration ou hydruration.

On peut utiliser indifféremment les modes TIG, MIG, faisceau d'électrons, laser, plasma et par résistance ; pour ce dernier mode le soudage est souvent effectué à l'air.

Le zirconium peut se souder au tantale, au titane, à l'hafnium, au niobium, mais ne peut pas être soudé aux autres matériaux tels que les aciers.

Le brassage n'est pas une technique courante et n'est pratiquement pas développé.

I-9.2 Usinage :

Les vitesses de coupe à utiliser sont relativement faibles : de 25 à 40 mètre/minute en tournage par exemple. On utilise soit des aciers à outil, soit des outils avec plaquettes en carbures qui permettent un très léger gain sur les vitesses. Les outils ont des géométries comparables aux outils utilisés pour les aciers austénitiques. La lubrification, huile soluble le plus souvent, a surtout pour intérêt d'éviter les échauffements et donc les risques d'inflammation.

I-10. Applications (Le gainage du combustible nucléaire)

Dans le cadre des réacteurs à eau pressurisée, le combustible UO_2 , sous forme de pastille, est confiné dans un tube de zircalloy, appelé gaine, ayant une épaisseur d'environ 0,7 mm, de diamètre de 9 mm et une longueur de 3 à 4 m (Fig. I.8). Dans le réacteur, les crayons subissent une forte irradiation neutronique lors de la fission de l'uranium. La face externe de la gaine est en contact avec le fluide caloporteur qui est de l'eau pressurisée à 200 bars et à une température de 350°C. Dans ces conditions d'utilisation, la structure et la composition chimique de la gaine changent, de part l'oxydation et l'hydruration de l'alliage du zirconium. Le zircalloy hydrure est entouré de deux couches d'oxyde dont l'une est formée à l'interface eau/gaine et l'autre à l'interface combustible/gaine. L'eau oxyde la gaine sur une épaisseur de plusieurs microns. Au cours de l'oxydation, il se forme de l'hydrogène qui est adsorbé en surface. Sa diffusion est importante dans le zircalloy, il est ainsi réparti dans toute la masse. Les modifications à l'interface combustible/gaine sont liées en particuliers à deux phénomènes importants.

Des gaz sont produits lors de la fission et de la désintégration alpha. La formation de bulles dans le combustible augmente le volume des pastilles. La pression interne de la gaine augmente. Le contact entre le combustible et la gaine est ainsi renforcé au cours de la fission. L'augmentation des contraintes peut permettre alors la diffusion de l'oxygène du combustible dans la gaine. Les produits de fission s'implantent dans le zircalloy sur une profondeur de l'ordre de 10 μm . Lors de cette dissolution un certain nombre de produits de fission peuvent se fixer dans le zirconium oxydé.

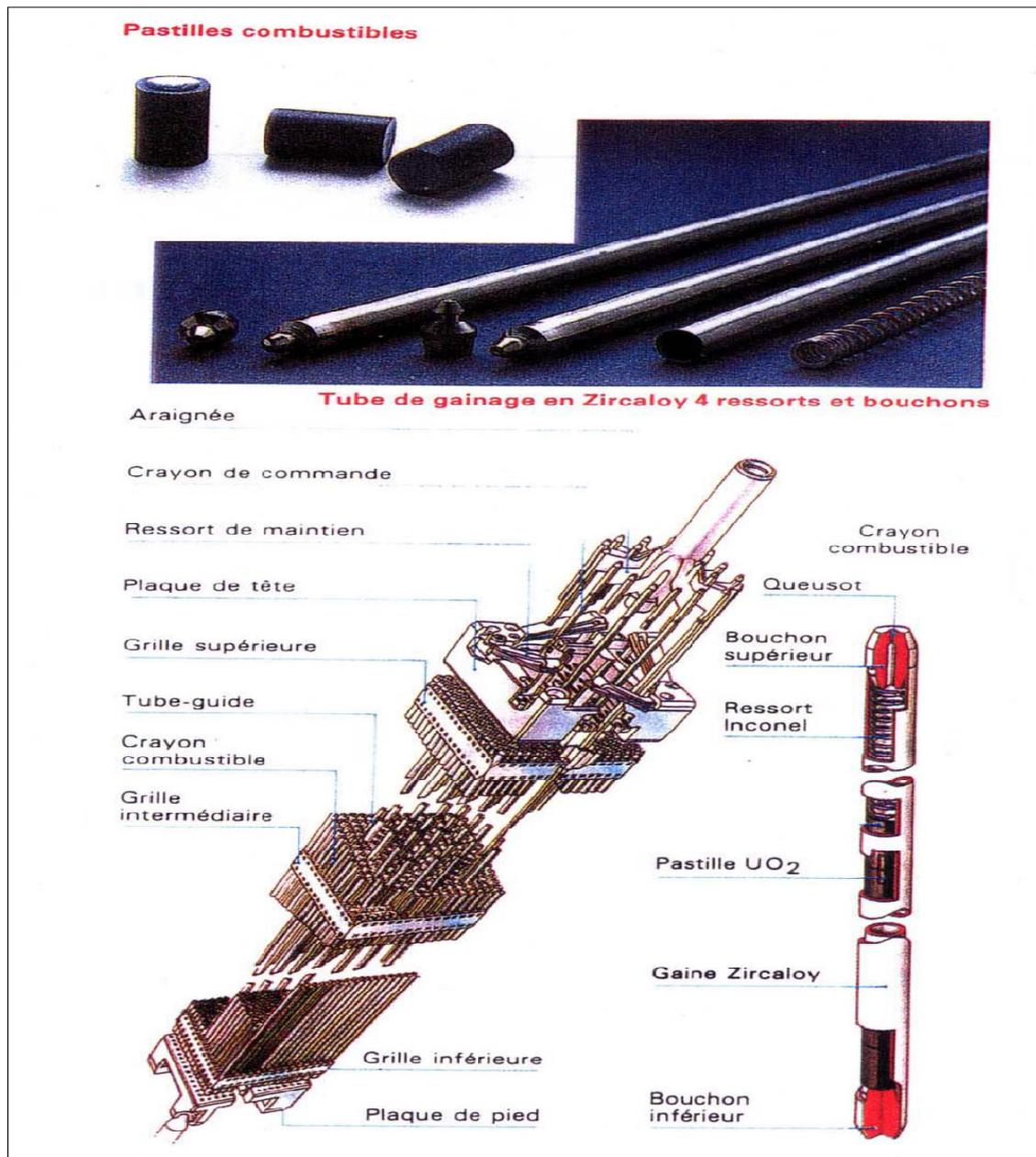


Fig. I.8 : Gainage en crayon du combustible dans un ensemble appelé élément

I-11 - Diagrammes de phases et microstructures de solidification.

I-11.1 Introduction :

Les alliages métalliques constituent une gamme importante de matériaux utilisés dans l'industrie. En effet, l'addition d'éléments (métalliques ou non métalliques) aux métaux purs

ou encore les traitements thermiques et mécaniques conduisent à l'obtention de nouveaux matériaux performants répondant à divers types de sollicitations.

Les alliages à base de Zirconium jouent et continueront de jouer un rôle capital sur le plan technologique. La possibilité d'attribuer à ces matériaux une gamme étendue de propriétés grâce à des traitements thermiques, thermomécaniques et mécaniques est à l'origine du large éventail de leurs utilisations Dorlot, Mutoh, Zhou, Zimba et Martins [13-17].

Les traitements électrochimiques sont également d'un grand intérêt quant à l'amélioration de l'état de surface de ces alliages Pourbaix [18].

Aussi, les propriétés des alliages métalliques dépendent de leur composition, de leurs microstructures ainsi que des différents traitements qu'ils subissent Benard [19].

Les alliages commerciaux sont multiconstitués et conduisent de ce fait à la formation de microstructures complexes dont l'interprétation nécessite la connaissance de leur histoire thermique et donc de se référer aux diagrammes de phases.

Cependant, au cours de leur utilisation, ces matériaux sont le plus souvent exposés à des environnements agressifs, ce qui conduit à l'altération de leurs propriétés ou carrément à leur dégradation au cours du temps. La compréhension du phénomène de corrosion s'avère être une nécessité afin d'améliorer la résistance de ces matériaux et d'augmenter leur durée de vie [19,20].

Dans ce paragraphe, nous présenterons d'abord quelques définitions relatives aux diagrammes de phases, aux microstructures de solidification formées au cours du refroidissement des alliages ainsi que les diagrammes binaires limitrophes des diagrammes ternaires Zr-Fe-Sn Fe et Zr-Fe-Cr, qui sont étudiés dans ce travail.

I-11.2 Diagrammes de phases :

Le diagramme de phases d'un mélange est une illustration des conditions de température, de pression et de composition auxquelles les différentes phases (solide, liquide ou gazeuse) de ce mélange sont thermodynamiquement stables PW Atkins [21].

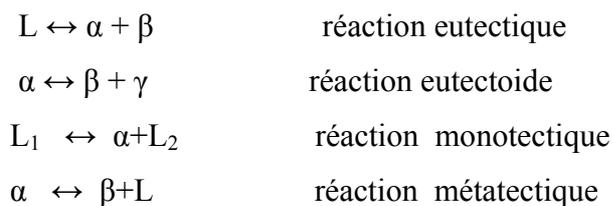
Pour l'analyse des diagrammes de phase, Gibbs a établi une relation générale entre les degrés de liberté v (ou la variance), le nombre de constituants indépendants C et le nombre de phases Φ à l'équilibre. Cette relation, appelée la règle des phases est applicable à tout système, quelle que soit sa composition: $v = C + 2 - \Phi$.

Rappelons que pour les systèmes métalliques condensés, la pression n'a pas d'influence dans la gamme de températures utilisées. La règle des phases s'écrit alors : $v = C + 1 - \Phi$.

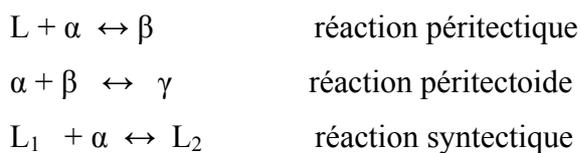
Dans les diagrammes binaires, les domaines monophasés ($v = 2$) occupent des portions de surfaces. Les domaines biphasés ($v = 1$) sont des fuseaux plans compris entre leurs deux lignes conjuguées limitrophes. Les domaines à trois phases, qui correspondent à $v = 0$, sont des segments isothermes appelés paliers invariants [22]. Le domaine biphasé (liquide + solide) sépare les domaines monophasés liquide et solide. Cette séparation est matérialisée par deux lignes monovariantes (dans les binaires) : une ligne liquidus séparant le domaine monophasé liquide du domaine biphasé (liquide + solide) et une ligne solidus séparant le domaine biphasé (liquide + solide) du domaine monophasé solide.

Dans les diagrammes ternaires, la ligne liquidus devient une surface. L'ensemble des nappes qui correspondent à l'équilibre entre le liquide et chacune des phases concernées constitue la surface liquidus (ou encore nappe liquidus).

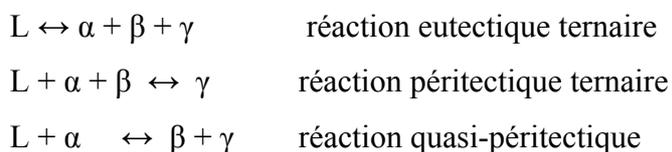
Deux classes de réactions invariantes peuvent être distinguées dans les systèmes binaires : la classe des eutectiques et la classe des péritectiques [23]. La classe des eutectiques comprend les réactions suivantes (avec L_1 et L_2 les phases liquides et α , β , γ les phases solides) :



La classe des péritectiques englobe quand à elle les réactions suivantes :



De même, les réactions invariantes les plus rencontrées dans les systèmes ternaires sont :



En plus de ces réactions, nous pouvons rencontrer dans les diagrammes de phases d'autres réactions telles que les transformations congruentes, les transformations ordre désordre, les transitions de Curie et les transitions allotropiques.

Les diagrammes de phases peuvent être établis expérimentalement en combinant plusieurs techniques : l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie et les mesures de résistivité, l'analyse radiocristallographique, l'analyse micrographique, l'examen à la microsonde et la mesure de certaines grandeurs thermodynamiques.

Aujourd'hui, les moyens informatiques permettent une prévision des diagrammes de phases par approche calculatoire basée sur le principe de minimisation des énergies libres des systèmes, bien décrit par le formalisme CALPHAD qu'utilise le logiciel Thermo-Calc Kurtz et al [24].

Ce logiciel très puissant, est utilisé pour les calculs thermodynamiques dans les systèmes multi-composés. Le calcul repose sur des données thermodynamiques rassemblées dans des bases de données émanant de groupes de recherches fondamentales ou industrielles.

Les diagrammes de phases permettent de connaître la nature et le nombre des phases présentes dans un alliage mais non leur morphologie. Néanmoins, la connaissance des mécanismes de transformations entre phases (diffusion, germination, croissance, cinétique de germination) et les conditions de ces transformations (vitesses de refroidissement le plus souvent) permet, à l'aide des diagrammes de phases, de prévoir la morphologie des phases que l'on pourra obtenir dans un alliage [24].

I-11.3. Microstructures de solidification :

La microstructure de solidification peut être définie comme la combinaison et la distribution des phases présentes dans un matériau. Elle est fonction de la composition du matériau ainsi que des traitements thermiques, mécaniques ou chimiques qu'il a subis.

La solidification des alliages s'effectue d'abord par germination de cristaux solides, puis par leur croissance. Les microstructures qui résultent de ces phénomènes peuvent être de deux types : les structures dendritiques et les structures eutectiques.

I-11.3.1 Structures dendritiques

Lors de la solidification d'un alliage, le soluté est rejeté à l'interface solide-liquide et diffuse vers le liquide pour former une couche de diffusion en avant de l'interface [25]. La solidification est alors dite à front plan. Il faut pour cela que la température réelle du liquide soit toujours supérieure ou égale à la température du liquidus. Cela se traduit par un gradient thermique G élevé, Quested et Hunziker [26,27].

Si le refroidissement est trop rapide, la diffusion du soluté est limitée. Il y a donc un excédent de soluté au niveau de l'interface, Wang et al [25]. Ces instabilités entraînent une disparition de l'interface plane. La solidification est alors du type cellulaire ou dendritique avec des branches primaires se développant parallèlement à des directions préférentielles associées à la structure cristalline (direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ pour les cristaux cubiques et $\langle 1010 \rangle$ pour les cristaux hexagonaux Panikumar et al [28]). La figure I-9 représente une dendrite.



Figure I-9 : Image montrant une dendrite A.M.Mullins [29].

I-11.3.2 Structures eutectiques

Dans la croissance eutectique, il y a formation simultanée de deux phases solides α et β aux dépens de la phase liquide L. La microstructure de la solidification eutectique peut avoir une morphologie lamellaire (figure I-10a), aciculaire (figure I-10b), globulaire

(Figure I-10c) ou encore mixte :

- L'eutectique lamellaire, dans ce cas les deux phases sont sous forme de lamelles.

Un grain est formé d'une série de lamelles alternées. Dans le grain voisin on retrouve la même structure mais avec une orientation différente.

- L'eutectique aciculaire (en aiguille), il se rencontre dans le cas de refroidissements rapides.

- L'eutectique globulaire, les deux phases α et β sont sous forme de globules ou de sphères alignées à l'intérieur du grain.

La croissance des différentes morphologies adoptées au cours de la solidification des alliages a été décrite par des modèles mathématiques [24, 26].

Ces modèles théoriques prennent en considération plusieurs effets tels que : la diffusion de la chaleur, la diffusion de la matière, les forces capillaires et la cinétique de germination.

Les microstructures des alliages multiconstitués sont complexes et nécessite parfois le recours à des combinaisons plus simples (binaires ou ternaires).

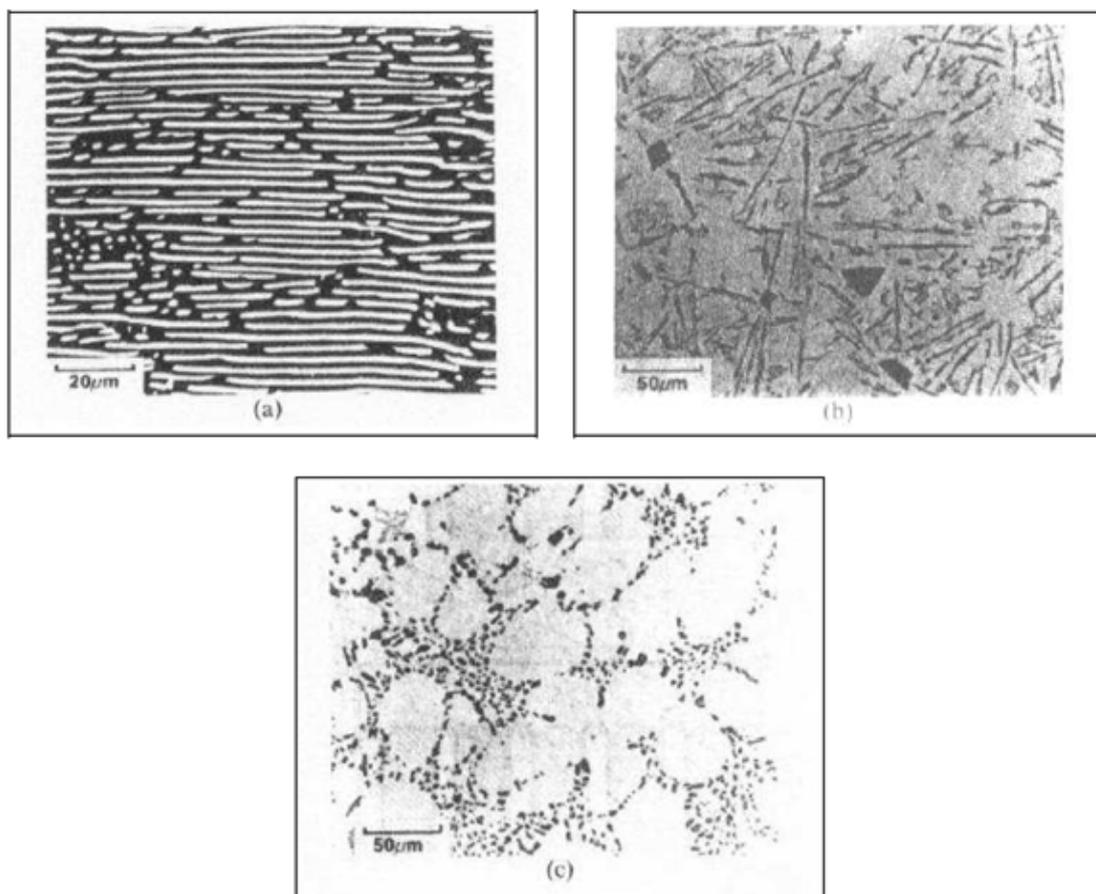


Figure I-10: Micrographies de divers eutectiques : a) Zr-Al₂Cu, eutectique lamellaire ; b) Zr-Al, eutectique aciculaire ; c) Zr-Al (modifié Na) ; l'addition de Na dans le liquide modifie la morphologie de l'eutectique et permet d'obtenir un eutectique globulaire.

I-11.4 Diagrammes binaires Zr-Fe ; Zr-Sn ; Zr-Cr

I-11.4.1 Le diagramme binaire Zr-Fe

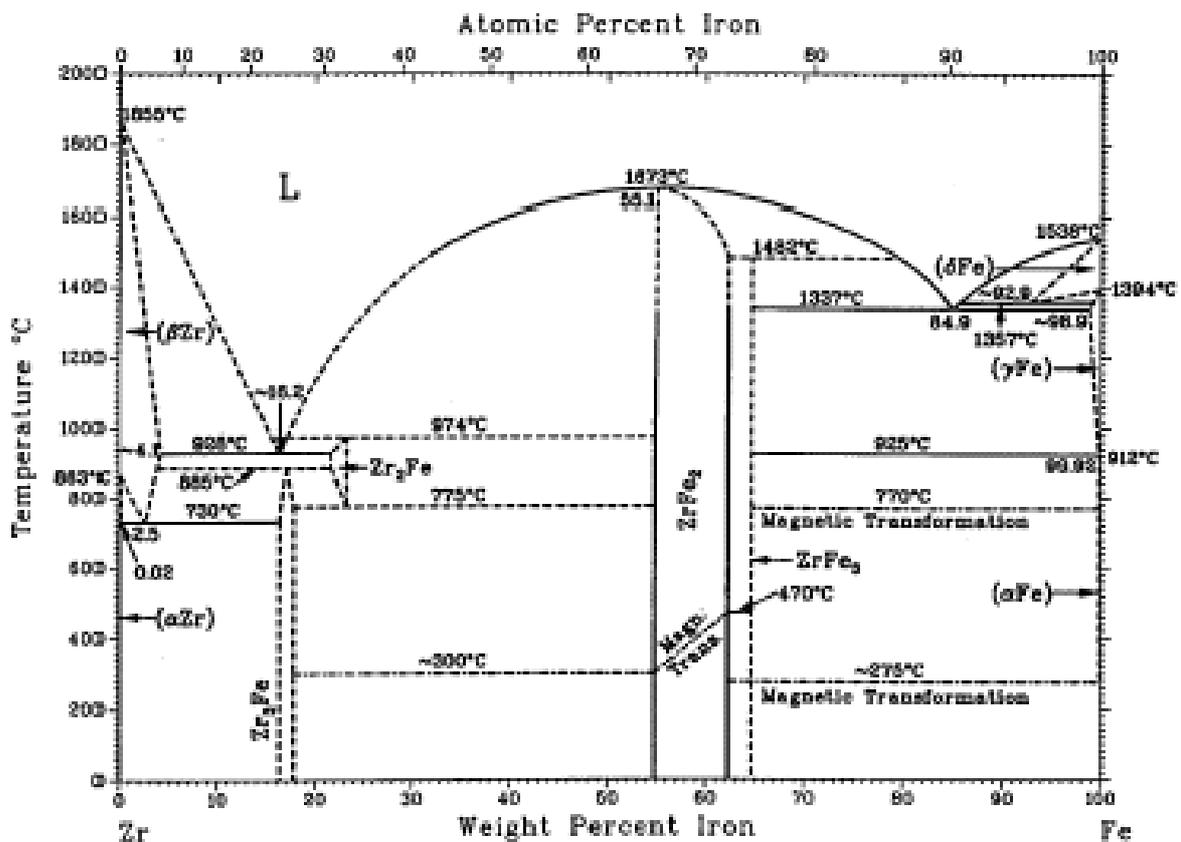
De nombreuses études sur ce système existent déjà dans la littérature. Nous considérons comme base pour notre travail le diagramme de phase Zr-Fe (fig. I-11) donné par Arias et al [38] qui est le résultat d'une compilation de plusieurs travaux antérieurs. Pour ensuite, essayer de combler le manque de manière à apporter un complément dans certaines zones qui demeurent sujets à controverses. Surtout dans la partie riche en zirconium où se forment les composés Zr₂Fe, Zr₃Fe, ZrFe₂ et les phases α ; β (Zr). Aussi nous essayerons de donner une explication quant à l'existence de certain composé (Zr₄Fe) mentionné par certains auteurs

comme Rhines et Gould [39]. Aussi, nous essayerons de donner les différentes températures des réactions dans cette zone.

La température de la réaction eutectique $L \rightleftharpoons Zr_2Fe + \beta(Zr)$ est indiquée à 942°C sur le diagramme. Toutefois d'autres valeurs sont proposées par différents auteurs : $927 \pm 3^\circ C$ Alekseeva [40], 948°C, $938 \pm 10^\circ C$ Servant [41]. La phase Zr_2Fe est stable seulement entre 974 et 775°C d'après certains, pour d'autre jusqu'à l'ambiante [42].

La transformation péritectique : $Zr_2Fe + \beta(Zr) \rightleftharpoons Zr_3Fe$ à 913°C d'après Arias et al [38] à 923 °C d'après Servant. Il s'ensuit que le composé rencontré dans les alliages riche en zirconium est Zr_3Fe de structure orthorhombique (Tab 1-4).

La transformation eutectoïde $\beta(Zr) \rightleftharpoons Zr_3Fe + \alpha(Zr)$ à 795°C. De même pour la réaction eutectique sa température de transformation varie selon les auteurs de $932 \pm 10^\circ C$ [41], $877 \pm 29^\circ C$ [40], 940°C [42,43]. Les structures cristallographiques de ces composés sont aussi différent selon les auteurs [40-42].



D. Arias and J.P. Abriata, 1988.

Fig. I-11 : Diagramme de phase Zr-Fe donné par Arias et al [40]

	Zr ₂ Fe	Zr ₃ Fe	ZrFe ₂	
Phase	C16		Laves C36	Laves C15
Domaine d'existence			27.2-31.4 at% Zr	32.8-34 at% Zr
Système cristallin	quadratique	orthorhombique	hexagonal	cubique
Structure type	Al ₂ Cu	BRe ₃	MgNi ₂	MgCu ₂
Groupe d'espace	14/mcm	Cmcm	P6 ₃ /mmc	Fd3m
paramètres	a = 0.6385 nm	a = 0.3324 nm	a = 0.4962 nm	a = 07074 nm

Tableau I-4.: caractéristiques cristallographiques des différents composés du système binaire Zr-Fe .

I-11.4.2 Le diagramme binaire Zr-Sn

Les données bibliographiques sur ce système sont très rares, et peu nombreuses. La seule source d'information que nous avons pris comme base pour notre travail c'est le diagramme de phase Zr-Sn (fig. I.12) donné par McPherson et al [44] et établi sur la base d'observations métallographiques et diffraction X sur des échantillons bruts et traités dans la zone riche en zirconium .

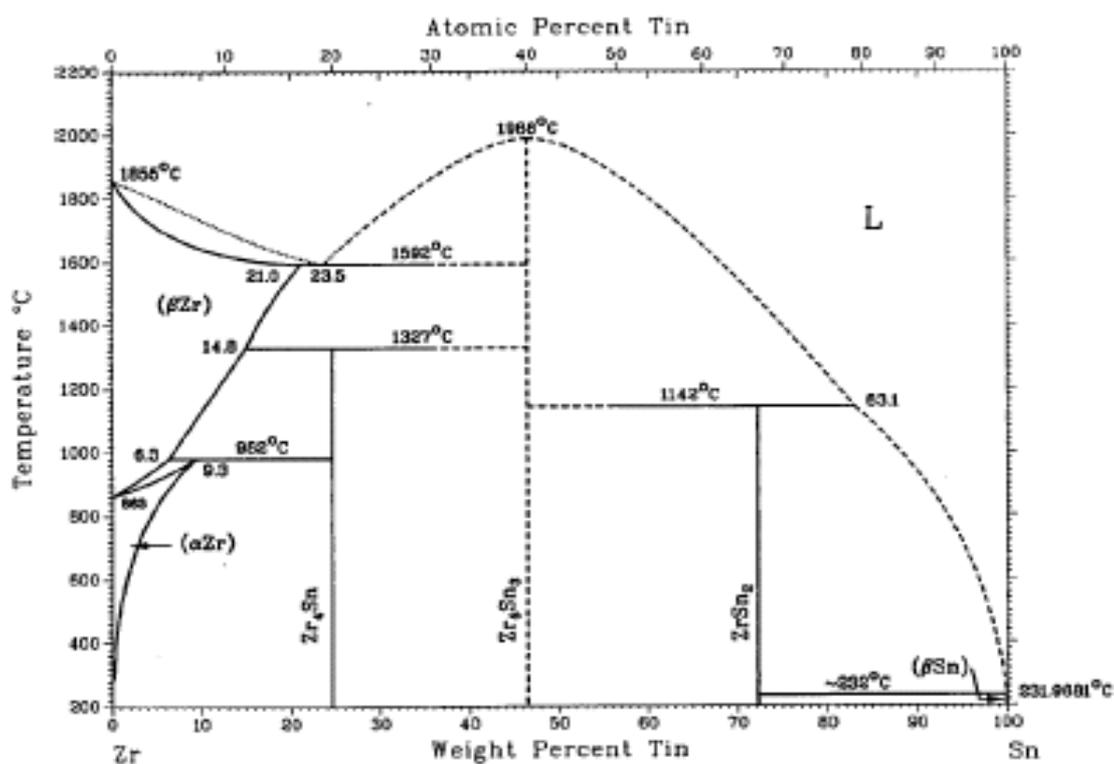


Fig. I.12 : diagramme de phase du système binaire Zr-Sn d'après D.J. McPherson [44]

I-11.4.3 Le diagramme binaire Zr-Cr

Le diagramme considéré (Fig. I.13a et b) est celui proposé par Arias et Abriata [45]. Ces derniers ont fait une synthèse bibliographique d'articles antérieurs à 1983. Le diagramme de phase est caractérisé par la présence de solutions solides terminales et d'un seul composé intermétallique $ZrCr_2$ dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau I-5. Ce composé existe sous trois formes allotropiques des phases de laves (C14, C15 et C36).

Les composés $\gamma ZrCr_2$ et $\beta ZrCr_2$ n'existent qu'à haute température, au dessus de 1600°C environ, et sont des phases hexagonales C14 et C36 respectivement.

Entre 1600°C et la température ambiante le composé $\alpha ZrCr_2$ est stable et a une structure cubique de type C15. Le domaine d'existence est étroit, et correspond à une composition variant entre 64 et 69 at% de chrome.

Une réaction eutectique à 1332°C entre les phases Zr et $ZrCr_2$ ainsi que la réaction eutectoïde $\beta (Zr) \rightarrow \alpha Zr + ZrCr_2$ à 835°C ont lieu.

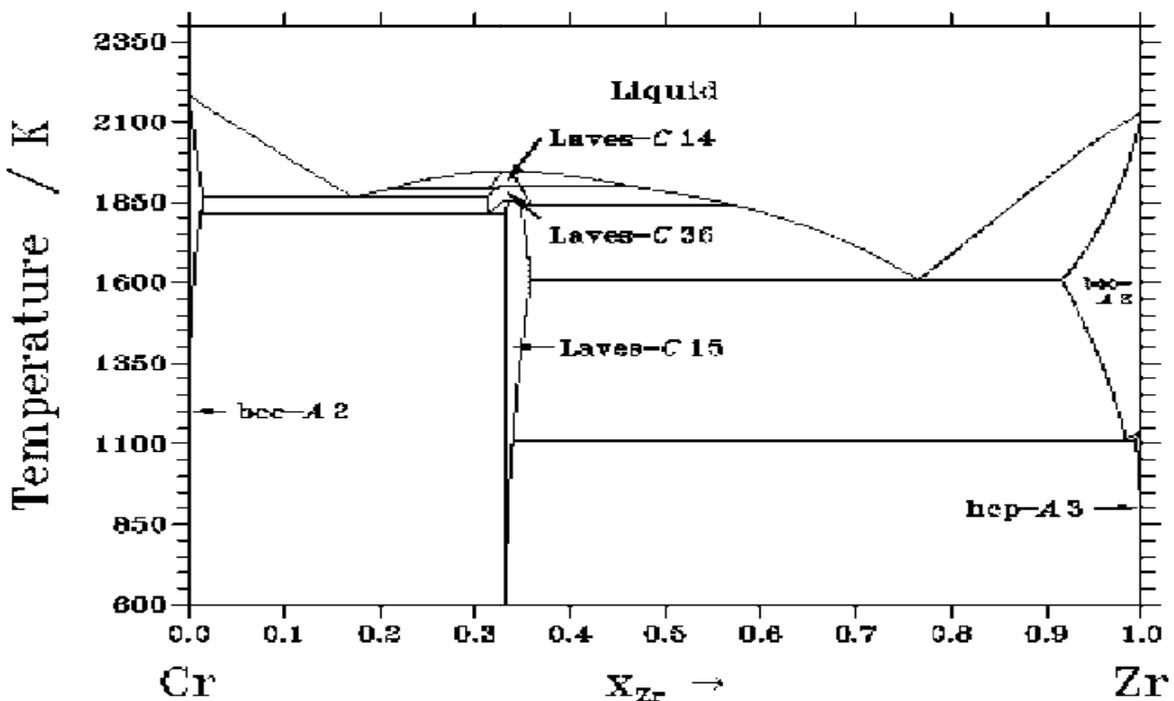


Fig. I.13a : diagramme de phase Zr-Cr d'après Arias et Abriata [38].

ZrCr ₂	C14	C36	C15
Formation	Congruente à partir du	Allotropique à partir de	Allotropique à partir
Décomposition	Allotropique à 1622°C	Allotropique à 1592°C	
Domaine d'existence	64-69 at%Cr	64-69 at%Cr	64-69 at%Cr
Système cristallin	Hexagonal	Hexagonal	Cubique
Structure type	MgZn ₂	MgNi ₂	MgCu ₂
Groupe d'espace	P63/mmc	P63/mmc	Fd3m
Paramètre de maille	a = 0.5102 ; c = 0.8239	a = 0.5100 ; c = 1.661 nm	A = 07208 nm

Tableau I-5 : caractéristiques cristallographiques du composé ZrCr₂

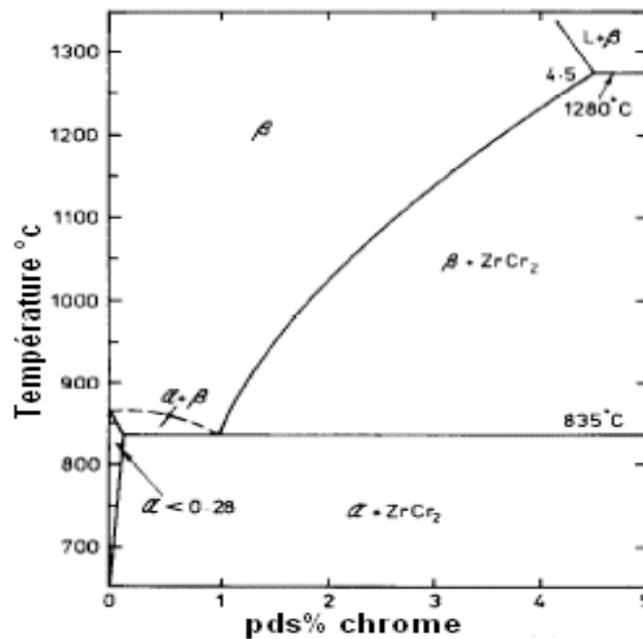


Fig. I-13b : diagramme de phase Zr-Cr, coté riche en Zr d'après Domagala et al [46bis]

Le diagramme de phase Zr-Cr représenté sur (figure I.13b) montre clairement l'existence d'un eutectoïde à la température de 835°C avec une composition approximative de 1.7 at% .

La réaction eutectoïde résulte de la transformation de la phase β (Zr) $\longrightarrow \alpha + \text{ZrCr}_2$

La solubilité du chrome dans la solution solide α (Zr) est très faible et reste inférieure à 0.28 pds%, à la température de formation de l'eutectoïde.

CHAPITRE II

Cinétique de germination

II-1 Généralités

Pour qu'une transformation de phase puisse s'effectuer, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). Cette condition est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre se fait en général par un mécanisme de germination. Lors de l'amorçage de la transformation, il y a formation de germes de la nouvelle phase, qui sont de petits éléments de volume qui ont la même structure que la phase en formation et qui sont séparés de la phase non transformée par une interface à énergie élevée.

Ces germes, qui sont caractérisés par un rapport surface/volume élevé, possèdent initialement une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase en cours de transformation [10].

II-2 Germination des phases

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanoscopiques instables (amas à l'échelle atomique) dont certains ont la structure de la phase en formation. La très grande majorité de ces îlots nanoscopiques disparaissent au hasard des fluctuations. Il n'y en a qu'un très petit nombre qui atteint une taille critique suffisante pour se développer. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en général, facilitée par la présence de particules étrangères de taille microscopique. Au voisinage de la surface d'une autre phase cristalline, l'enthalpie libre de formation du germe est réduite. Dès que les conditions thermodynamiques sont favorables, le démarrage de la transformation se fait à la surface de la particule étrangère. On dit alors que la germination est hétérogène.

La transformation de phase peut également se dérouler de manière homogène. On observe alors la formation, de manière aléatoire, d'îlots transformés dans les matériaux fondus à partir d'un ensemble homogène d'atomes en l'absence de toute trace d'hétérogénéité.

Cette germination se produit pendant toute la durée de la transformation et les grains observés au microscope sont alors de taille variable. Ce mécanisme porte le nom de la germination homogène. La formation d'un germe au départ d'une phase homogène est un processus moins favorisé d'un point de vue énergétique vis-à-vis du processus de germination hétérogène. C'est pour cette raison que la plupart des transformations de phases, qui produisent un mécanisme de germination-croissance, font intervenir un processus de germination hétérogène. Pour que la germination homogène intervienne, il est indispensable qu'il n'y ait pas de particules étrangères microscopiques présentes dans le milieu.

Pour des raisons de simplicité, nous nous limiterons à la description du mécanisme de la germination homogène. L'apparition au sein de la phase liquide d'un germe de volume V et de surface S' s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre ΔG_g dans laquelle l'on distingue deux composants :

$$\Delta G_g = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (\text{II.1})$$

ΔG_v , correspond à la cristallisation du volume du germe. Ce terme est donc proportionnel au volume V : ΔG_s est le terme qui résulte de la formation de l'interface entre la phase liquide et la nouvelle phase (cristal). Ce terme ΔG_s varie en fonction de la surface S' du germe. On écrit :

$$\Delta G_v = V\Delta g_v \quad \text{et} \quad \Delta G_s = S'\gamma \quad (\text{II.2})$$

Δg_v représente l'enthalpie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume et $S'\gamma$, l'énergie spécifique interfaciale, c'est-à-dire à T et P constants, la variation d'enthalpie libre par unité d'interface formée. Cette grandeur est toujours positive, la formation d'une interface est un phénomène endothermique.

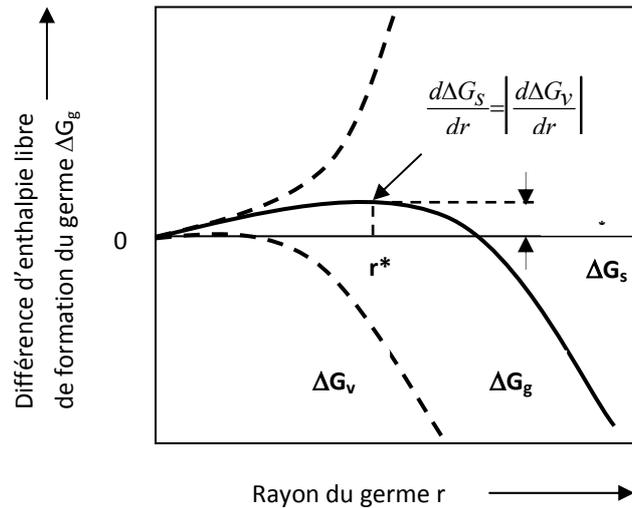


Figure II.1 : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG_g en fonction du rayon r à un ΔT donné ($T < T_m$).

Comme le montre la figure II.1, pendant les premiers stades de la germination, les germes sont de petite taille et l'enthalpie libre de formation du germe est positive parce que le rapport surface sur volume est élevé. ΔG_s est alors plus grand que ΔG_v en valeurs absolues. Ce n'est que lorsque le germe dépasse la taille critique r^* (c'est-à-dire la taille à laquelle les contributions ΔG_v et ΔG_s s'équilibrent en valeur absolue) que la croissance du germe s'accompagne d'une diminution progressive de son enthalpie libre de formation et que la transformation se déroule spontanément avec diminution de l'enthalpie libre.

Par application de la première et la deuxième loi de la thermodynamique classique à Δg_v , on écrit que :

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T\Delta s_v \quad (\text{II.3})$$

Δh_v et $T\Delta s_v$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de la nouvelle phase par unité de volume. Dans la cristallisation, ces deux grandeurs sont négatives. A la température de fusion thermodynamique T_m , l'enthalpie libre de formation (ΔG_v ou Δg_v) est nulle et on écrit que :

$$\Delta s_v = \Delta h_v / T_m \quad (\text{II.4})$$

Pour qu'une transformation physique comme la cristallisation puisse s'effectuer spontanément, il faut nécessairement que la température du système soit inférieure à la température d'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'une cristallisation, il faut que le système se trouve à une température $T < T_m$ et on a dans ce cas une transformation qui ne

démarré que lorsque le système atteint un certain degré de surfusion $\Delta T = T_m - T$. Comme ΔG_s est toujours positif, il est indispensable que le terme volumique ΔG_v , ou ce qui revient au même Δg_v , soit négatif à la température de transformation. L'enthalpie libre volumique Δg_v devient de plus en plus négative à mesure que le degré de surfusion ΔT augmente. En se référant à la figure II.2, on observe que l'enthalpie libre volumique Δg_v est nulle au point de transformation T_m et qu'elle devient de plus en plus négative lorsque le degré de surfusion ΔT augmente. C'est là l'origine de la force motrice de la transformation de phases.

Au voisinage de T_m , on admet que l'enthalpie libre, g_v , varie linéairement en fonction de la température (fig. II.2), c'est-à-dire que ΔH et Δs_v restent constants dans l'intervalle de température considéré. Ceci permet d'écrire :

$$\Delta g_v = \Delta s_v \Delta T = \Delta h_v \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = \Delta h_v \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas simple d'un germe sphérique de rayon r , la composante volumique à l'enthalpie libre de formation du germe (II.2) est donnée par :

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v \quad (\text{II.6})$$

La variation d'enthalpie libre engendrée par la création de l'interface (II.2) s'écrit :

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.7})$$

Pour un germe sphérique, l'enthalpie libre de formation à la température T est donc égale à :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.8})$$

et on obtient :

$$\Delta G_g = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.9})$$

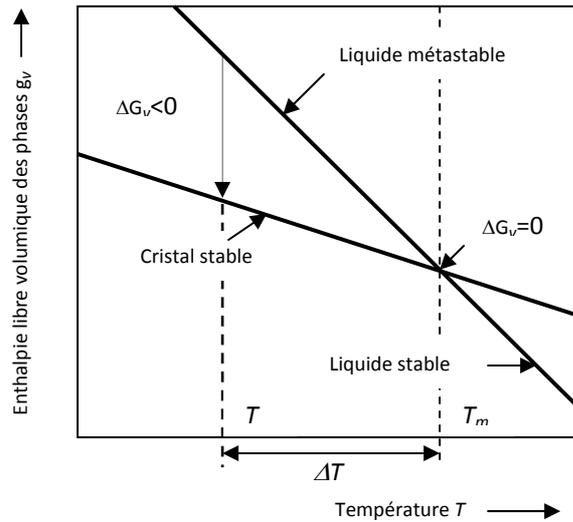


Figure II.2: Variation de l'enthalpie libre volumique avec T au voisinage de T_m , on peut admettre que l'enthalpie libre volumique varie linéairement.

L'équation (II.8) montre que pour les petites valeurs de r , le terme d'énergie libre de surface est dominant et que ΔG_g est positif. Par contre, si r est grand, c'est le terme d'enthalpie libre de volume qui l'emporte et ΔG_g devient négatif.

On observe à la figure II.1 qu'il est nécessaire d'atteindre un rayon critique r^* pour que l'enthalpie libre de la formation du germe commence à décroître avec son rayon r et qu'une phase stable se forme. On peut déterminer la valeur du maximum de la courbe de variation de ΔG_g en fonction du rayon r . En égalant à zéro la première dérivée de (II.9), on obtient :

$$\Delta G_g^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3\Delta h_v^2 (\Delta T)^2} = \frac{cste}{(\Delta T)^2} \quad (\text{II.10})$$

et

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta h_v \Delta T} = \frac{cste}{(\Delta T)^2} \quad (\text{II.11})$$

On peut conclure au départ de (II.10) et (II.11) que, pour $T = T_m$, la barrière de potentiel ΔG_g^* et le rayon critique r^* du germe deviennent infinis. Par conséquent, la transformation ne peut se produire à $T = T_m$. Une transformation de phases comme la cristallisation ne peut s'amorcer à la température de fusion T_m . Pour que l'amorçage de la transformation puisse se produire, il faut que le système se trouve à $T < T_m$. L'amorçage de la transformation se produira d'autant plus facilement que le degré de surfusion $\Delta T = T_m - T$ sera élevé, au fur et à

mesure que ΔT augmente, le rayon critique r^* diminue et la barrière thermodynamique est abaissée.

On peut dire qu'à chaque température il existe à l'équilibre un nombre déterminé n_r de germes de rayon r par unité de volume :

$$n_r = cste \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

A l'aide de (II.10) et (II.12), on calcule la concentration d'équilibre en germes de rayon critique r^* en fonction de T . On observe que le nombre de germes atteignant la taille critique augmente fortement avec le degré de surfusion. Une fraction constante de ces germes va croître et se transformer en grains de la nouvelle phase, etc. de nouveaux germes de taille critique apparaîtront dans la partie non transformée (liquide). Ceci nous amène à introduire le concept de vitesse de germination I qui représente le nombre de germes stables formés par unité de volume et par unité de temps [$\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$]. Cette vitesse de germination augmente considérablement avec le degré de surfusion ΔT . Lorsqu'un atome ou une molécule se fixe sur le germe en croissance, il se déplace et doit franchir une barrière de potentiel ΔG . La vitesse de germination dépend à la fois d'un terme de transport et d'un facteur thermodynamique. D'une manière générale, la vitesse de germination est représentée par l'expression suivante [47] :

$$I = cste \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_g^* + \Delta G_t}{RT}\right) \quad (\text{II.13})$$

II-3 Modèle de Turnbull

L'expression de la fréquence de formation des germes est donnée par Turnbull [48] :

$$I_{ss} = \frac{Ae^{\left(\frac{16\pi\alpha^3\beta T_m}{3T\left(1-\frac{T}{T_m}\right)^2}\right)}}{\eta(T)} \quad (\text{II.14})$$

$$\text{Ou : } T_r = \frac{T}{T_m} \text{ et } \Delta T_r = 1 - T_r$$

T_m , T et ΔT_r sont respectivement, la température d'équilibre de cristallisation, la température absolue et la surfusion.

Où : α et β sont des paramètres adimensionnelle définis par [48] comme suit :

$$\alpha = \frac{(N\bar{V}^2)^{\frac{1}{3}} \sigma}{\Delta H_m} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{et } \beta = \frac{\Delta H_m}{RT_m} \quad (\text{II.16})$$

N : nombre d'Avogadro.

α : la résistance à la germination du liquide qui est proportionnelle à l'énergie interfaciale σ et physiquement α est le nombre de manocouche/ surface du cristal qui fond à T_m avec une enthalpie ΔH_m équivalente à σ [48]. La forme des limites supérieures de la fréquence de germination, en relation avec le degré de surfusion réduit et les différentes attributions de la valeur de $\alpha \beta^{1/3}$, est tracé dans la figure II.3.

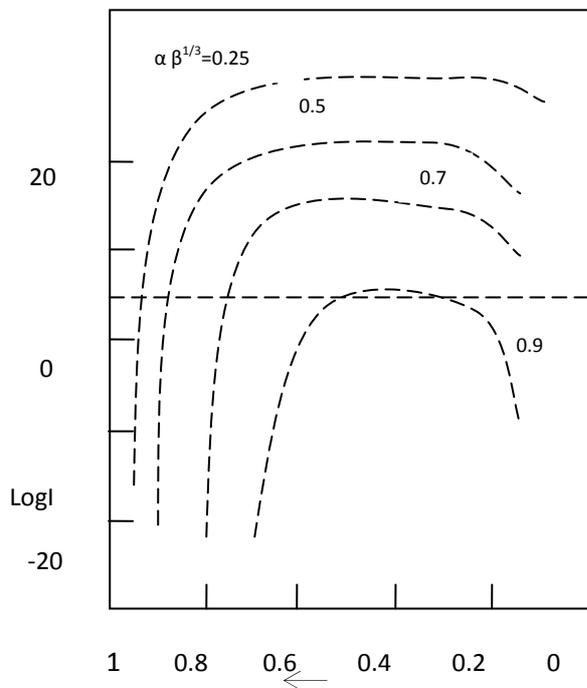


Figure II.3: Les variations calculées du logarithme de la fréquence ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) de germination homogène des cristaux en une surfusion du liquide avec une température réduite pour différentes attributions de $\alpha \beta^{1/3}$.

L'énergie inter faciale est donnée par [49] :

$$\sigma = \alpha_o \Delta S_f T / (N V^2)^{1/3} \quad (\text{II.17})$$

ΔS_f : entropie molaire de fusion.

$\alpha_0 = 0.86$ (pour les structures cfc et hcp).

V : volume molaire qui est donné par l'expression [50] :

$$\bar{V} = x_{Zr}V_{Zr} + x_{Fe}V_{Fe} \quad (\text{II.18})$$

V_{Zr} et V_{Fe} : volumes molaires de Zr et Fe.

x_{Zr} et x_{Fe} : concentrations des élément Zr et Fe dans l'alliage binaire.

L'enthalpie de fusion de l'alliage binaire $Zr_{1-x}Fe_x$ est déduite de l'expression [49] :

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{mix}^{l-l} - \Delta H_{form}^{s-s} + (1-x)\Delta H_f(Zr) + x\Delta H_f(Fe) \quad (\text{II.19})$$

ΔH_{mix}^{l-l} : enthalpie de mélange liquide.

ΔH_{form}^{s-s} : enthalpie de formation du solide.

ΔH_f : enthalpie de fusion des éléments Zr et Fe.

Selon Miedema [51] l'enthalpie de formation du système binaire $Zr_{1-x}Fe_x$ peut être définie par :

$$\Delta H_{form}^{s-s} = 2f(x)\left[(1-x)V_{Zr}^{2/3} + xV_{Fe}^{2/3}\right]Z \quad (\text{II.20})$$

$f(x)$: fonction de la concentration x .

Z : le paramètre de la différence d'électronégativité entre les éléments ($\Delta\Phi^*$) et la différence des densités d'électrons dans la couche de la structure atomique Wigner-Seitz (Δn_{ws}) [52].

$$Z = \frac{-P(\Delta\Phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2}{(n_{ws}^{Zr})^{-1/3} + (n_{ws}^{Fe})^{-1/3}} \quad (\text{II.21})$$

P et Q : constantes

$P = 14.1, 12.3$, pour les alliages constitués de deux métaux de transition (Zr, Fe) et pour ceux constitués par un métal de transition (Zr) et un autre métal de non transition (Sn).

$Q = 9.4 P$, pour tous les alliages.

La fonction $f(x)$ est définie comme suit [52] :

$$f(x) = C_{Zr}^s C_{Fe}^s \left[1 + 8(C_{Zr}^s C_{Fe}^s)^2\right] \quad (\text{II.22})$$

C_{Zr}^s et C_{Fe}^s : concentrations de surface de Zr et Fe, et données respectivement par les expressions suivantes [53] :

$$C_{Zr}^s = C_{Zr} V_{Zr}^{2/3} / (C_{Zr} V_{Zr}^{2/3} + C_{Fe} V_{Fe}^{2/3}) \quad (\text{II.23})$$

$$C_{Fe}^s = C_{Fe} V_{Fe}^{2/3} / (C_{Fe} V_{Fe}^{2/3} + C_{Zr} V_{Zr}^{2/3}) \quad (\text{II.24})$$

L'énergie inter faciale donnée par [49], peut être définie selon [51] comme suit :

$$\gamma_{ZrFe}^o = \gamma^{chem} + \gamma^{geom} \quad (\text{II.25})$$

γ^{chem} : effet de l'énergie générée à l'interface entre Zr et Fe à l'échelle atomique et qui est donnée par :

$$\gamma^{\text{chem}} = 2.5 \times 10^{-9} \Delta H_{\text{Zr in Fe}}^{\text{sol}} / V_{\text{Zr}}^{2/3} \quad (\text{II.26})$$

$\Delta H_{\text{Zr in Fe}}^{\text{sol}}$: enthalpie de solution de l'alliage liquide.

γ^{geom} : énergie de liaison du grain dûe aux dislocations inadaptées donnée par :

$$\gamma^{\text{geom}} = 0.15 (\gamma_{\text{Zr}}^{\circ} + \gamma_{\text{Fe}}^{\circ}) \quad (\text{II.27})$$

$\gamma_{\text{Zr}}^{\circ}$ et $\gamma_{\text{Fe}}^{\circ}$: énergies de surface des métaux Zr et Fe

CHAPITRE III

Techniques et moyens d'élaboration

III.1. ELABORATIONS

III.1.1 Elaboration au four à induction

Le chauffage au four à induction électromagnétique fait partie des procédés ou des techniques électromagnétiques qui permettent de chauffer des matériaux sans contact direct avec une source d'énergie électrique, il permet d'obtenir des produits de qualité meilleure surtout par brassage électromagnétique.

Il reste l'un des fours privilégié dans le domaine de l'élaboration et surtout dans la solidification et la microstructure des matériaux par sa rapidité de chauffage et la simplicité de sa mise en œuvre.

Les fours les plus répandus sont les fours à creuset avec basculement utilisés pour la fusion et coulée in situ; et les fours à canaux réservés au maintien en température. Pour nos élaboration, le four utilisé est un four à creuset (Fig.III.1), il est constitué d'un garnissage en matériaux réfractaire, le matériau à fondre est placé dans le creuset qui en moyenne fréquence démarre à froid. Le matériau fondu est soumis aux forces générées par la présence des courants induits, ceux-ci entraînent la mise en mouvement du métal liquide à l'intérieur du creuset.

D'où le brassage qui en résulte permet et présente l'avantage de favoriser l'homogénéité de la matrice liquide.

En ce qui concerne notre travail de fusion des métaux, le chauffage utilisé est un chauffage par induction. Le four est caractérisé par les paramètres suivants:

- fréquence de : 1 à 50KHz (pour les métaux et de 0,1 à 4KHz pour les semi-conducteurs)
- puissance : $10^2 \text{KW/m}^2 < P_s < 10^3 \text{KW/m}^2$

L'élaboration des alliages binaires ou ternaires au four à induction s'effectue par fusion des constituants ensemble ou par addition dans la matrice en fusion sous atmosphère.

Ensuite une fois l'alliage réalisé, on peut diminuer la température jusqu'au palier eutectique (donné) et la maintenir un temps, afin de créer le maximum de précipitation en germes

Par conséquent les conditions d'élaboration de l'alliage Zr-Fe sont différentes de ceux de l'alliage Zr-Sn.

Le lingot obtenu au four à induction présente une couleur grisâtre avec formation d'une couche noire en surface due à l'accumulation d'oxydes de surface.

L'élaboration du binaire « ZrSn » s'effectue par fusion des deux constituants à $T=1855^{\circ}\text{C}$, ensuite on diminue la température jusqu'au palier eutectique à $T=1592^{\circ}\text{C}$ pour créer le maximum de germes et cela pendant $\Delta t=2$ min. Après cela on diminue la température d'un gradient $\Delta T=265^{\circ}\text{C}$ à $T=1327^{\circ}\text{C}$ et on la maintient pendant $\Delta t=53$ min. Par conséquent les conditions d'élaboration de l'alliage sont : $T=1327^{\circ}\text{C}$ et un temps de maintien de $t=53$ minutes.

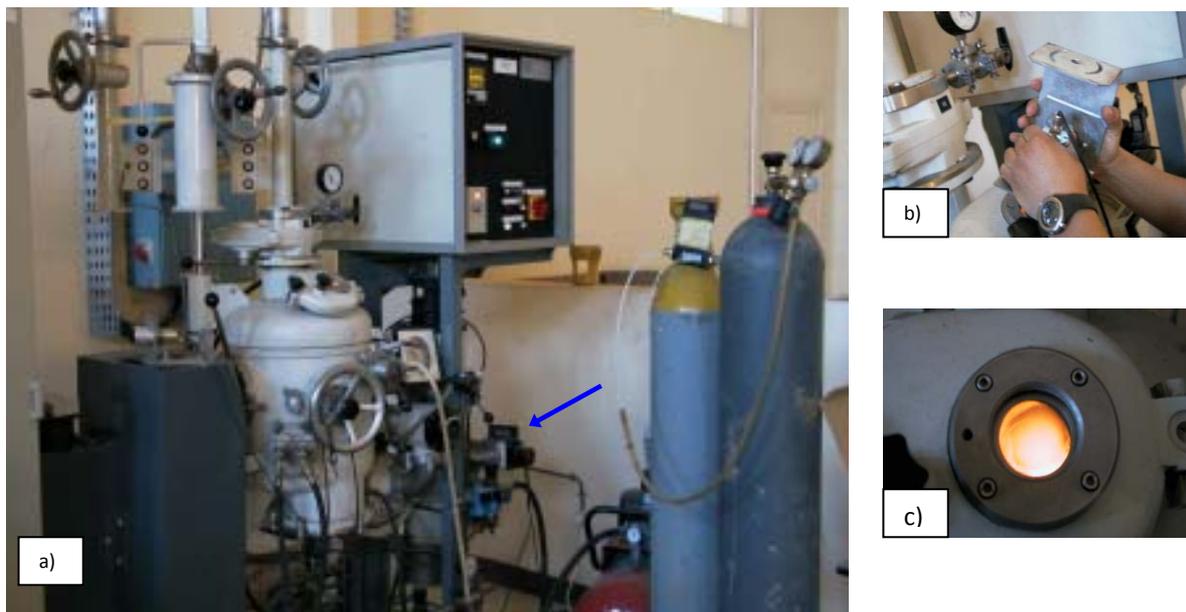


Figure III.1 : a) Vue d'ensemble du four à induction, b) Mesure de la température avec un pyromètre à infrarouge à travers le hublot du four muni d'un afficheur (flèche), c) Vue de la charge en fusion à travers le hublot.



Figure III.2 : Vue du lingot obtenu au four à induction.



Figure III.3 : Vue du lingot après découpage de la partie inférieure.

III-1.2. Elaboration au Four à Arc

Nous avons aussi élaborés les alliages binaires ZrFe, Zr-Sn et des nuances de ternaires ou pseudo-ternaires (Zr-Fe-Sn) en petites quantités avec des ajouts de l'étain allant de 0.5 à 1.5 at % au moyen du four à arc (Fig.III.4 et 5) qui est destiné à élaborer des échantillons sous forme de boutons. Ce four consiste à fusionner des masses de l'ordre de 100 grammes sous l'impulsion d'un arc électrique entre les deux électrodes. La fusion est réalisée sous une atmosphère d'hélium. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, ces échantillons ont été refusionnés trois fois de suite.



Figure III.4 : Vue d'ensemble du Four à bouton.



Fig. III.5 : Four à Arc à Electrode consommable

CHAPITRE IV

Techniques expérimentales et Caractérisations

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisés des techniques d'investigations non destructives et destructives qui sont différentes par leurs limites de détection et par le type d'information qu'elles fournissent. Il s'agit de :

- La microscopie pour la caractérisation métallographique avec l'optique et le MEB couplé à l'EDS.
- La technique de diffraction des rayons X pour l'identification des phases en présence.
- L'analyse thermique différentielle A.T.D pour la détermination de l'histoire thermique et des chemins de solidification.

IV-1. Caractérisations microscopiques

L'observation optique de la morphologie de la structure des échantillons élaborés au four à bouton et au four à induction a été réalisée par un microscope optique avec des microscopes optiques classiques à lumière polarisée.

IV-1.1 Préparation des échantillons

Découpe

Les échantillons ont été découpés à l'aide de tronçonneuse à disque diamanté, en fines tranches pour les différents besoins.

Polissage

Il consiste à rendre la surface plane et brillante de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen microscopique. Cette opération se fait généralement en deux étapes : pré polissage et polissage de finition.

En premier, les échantillons enrobés sont polis mécaniquement par frottement sur des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine passant de 180 à 1200 microns. Le polissage se fait habituellement avec arrosage d'eau (lubrifiant) pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon.

A l'étape finale, le polissage se fait sur un disque de feutre, imbibé d'une suspension d'alumine de granulométrie 200 μm . L'objectif de cette étape est d'obtenir une surface avec un aspect miroir.

Attaque chimique

Les différences dans les échantillons à l'état poli étant très difficilement observables, nous avons dû attaquer les échantillons afin de révéler la structure et contraster les différentes phases. La méthode la plus répandue consiste à tremper la face à observer dans le réactif choisi au préalable pendant un temps convenable. Nos échantillons se révèlent facilement à l'aide d'une solution nitro fluorhydrique de composition :

- HF à 44% ; 2 à 5 % en volume,
- HNO_3 à 65 % ; 20 à 45 % en volume,
- H_2O ; 50 à 78 % en volume.

Les attaques sont réalisées à température ambiante pendant une durée de 60 s. Après l'attaque, les échantillons sont lavés soigneusement dans un courant d'eau, et séchés par un jet d'air sous pression.

IV-1.2. Microscope métallographique

L'examen micrographique des échantillons s'est effectué à l'aide d'un microscope optique de marque ZEISS à lumière polarisée qui permet l'observation des surfaces métalliques avec tous les détails qui peuvent exister : différence de relief entre les différents constituants, et entre les cristaux différemment orientés, joints de grain, phase, etc.. Le grossissement maximum de cet appareil est de 1000.

IV-1.3. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille submicronique. C'est un moyen rapide et efficace pour étudier la morphologie de l'échantillon analysé. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 40 keV dans notre cas). (Figure IV-1) Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et

balaye la surface à observer : les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface (seuls les électrons proches de la surface peuvent s'échapper de l'échantillon à cause de leur faible énergie). L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon. Cette technique d'analyse possède un plus fort grandissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec l'obtention d'une résolution latérale de l'ordre de 5 nm.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ressortent de la cible après une série de diffusions avec changement de trajectoires. Ces électrons sont plus énergétiques que les électrons secondaires ; ils ont une énergie voisine de celle du faisceau primaire et proviennent d'une profondeur plus importante de la cible (100 à 200 nm). De ce fait, on perd en résolution car le faisceau s'est élargi dans le matériau par diffusion **mais les électrons rétrodiffusés** sont très sensibles au numéro atomique Z de la cible, d'où leur principale utilisation : les images de répartition chimique de 50 à 200 nm.

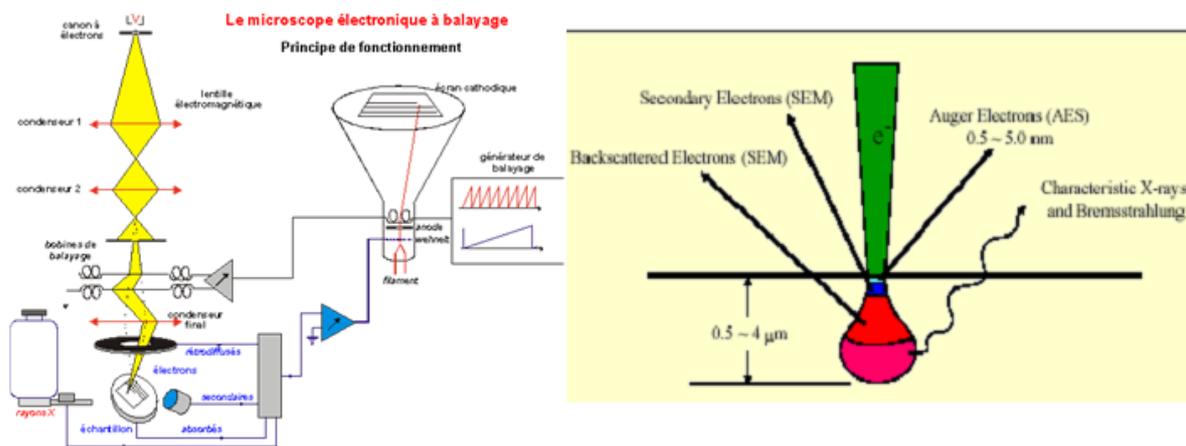


Fig IV-1, schéma de principe d'un MEB et paire d'interaction

Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions inélastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents.

Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions élastiques entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires. Soit E_0 l'énergie des électrons primaires, une distribution typique du nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés en fonction de leur énergie E est représentée sur la figure IV-2

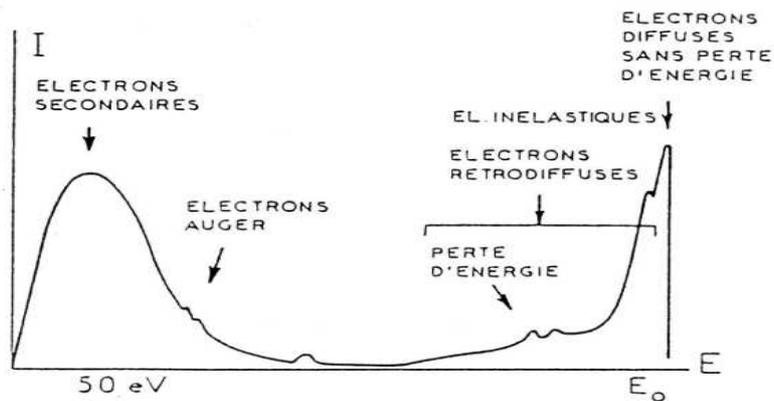


Figure. IV-2: distribution d'électrons secondaires et rétrodiffusés en fonction de leur énergie Cinétique

Lorsque le microscope est muni d'un EDS répondant aux caractéristiques propres au MEB, il permet à la fois une bonne image et une analyse assez riche. L'EDS permet ainsi des analyses qualitatives très rapides et grâce à la longue histoire du développement des programmes de déconvolution exigés par la piètre résolution en énergie des SiLi, les mesures quantitatives peuvent être aussi bonnes que sur une microsonde, tant qu'il n'y a pas de superposition de raies entre un majeur et une trace. Le MEB peut par ailleurs être équipé d'un WDS, et devient alors plus ou moins une microsonde.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée par un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS 130 XL FEG au niveau du (CRNA) et d'un autre MEB de marque JEOL-JSM-6360 LV au niveau du (CDTA).

IV-2. Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X est une empreinte incontournable de l'état de cristallinité et d'équilibre des phases présentes dans nos échantillons.

L'indexation des spectres obtenus par cette technique conduit à l'identification des phases en présence et au calcul des paramètres de maille. L'évaluation des intensités des pics peut conduire au pourcentage volumique des phases en présence. Enfin, la largeur à mi-hauteur conduit à la mesure de la taille des grains.

Nos échantillons sont caractérisés en diffraction X à l'aide d'un équipement du type XPERT PRO diffractomètre, utilisant une radiation Cu-K α_1 ($\lambda = 0.154056$ nm) et avec un intervalle de 2θ entre $30^\circ - 90^\circ$, avec un pas de $0,02^\circ$ et d'un temps de comptage de 0.5 seconde.

Pour l'identification cristallographique des structures types, les spectres XRD mesurés sont comparés avec ceux de la banque de données des spectres fiches ASTM, (Annexe 1).

IV-3. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été effectuée avec un appareil de marque SETARAM (Fig. IV.1) au niveau du CRND, cette technique consiste à suivre dans un milieu chauffé ou refroidi à vitesse contrôlée, l'évolution de la différence de deux températures : celle du matériau étudié et celle d'une substance choisie comme référence. L'alliage servant de référence ne doit présenter aucune transformation de phase dans le domaine de température étudié.

La température de l'échantillon ($T_{\text{éch}}$) et la différence entre les températures ($T = T_{\text{éch}} - T_{\text{réf}}$) sont enregistrées simultanément en fonction du temps. Lorsqu'une réaction se produit dans le matériau à étudier, il se produit soit une absorption, soit un dégagement de chaleur qui se manifeste sur le thermogramme par l'apparition d'un pic.

Associé à des observations métallographiques, le dépouillement des thermogrammes d'ATD (Fig. IV.2) permet la détermination des températures de transformations de phases, des chemins de solidification et le calcul des chaleurs de transformation (fusion et/ ou solidification).

La caractérisation de nos échantillons par l'analyse thermique différentielle a été effectuée sous atmosphère contrôlée d'hélium (environ 0.5 mbar) et dans une gamme de température comprise entre (20°C et 1550°C). Les creusets en alumine sont conçus de manière à ce que le fond repose sur les soudures chaudes des thermocouples, mettant ainsi les

échantillons en contact thermique seulement avec les capteurs. La référence utilisée est de l'alumine en poudre. Les échantillons doivent s'adapter parfaitement aux creusets (cylindre de dimensions : $d = 4 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ cm}$). Ils sont chauffés à température suffisamment élevée avec une vitesse $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$. pour provoquer leur fusion. Les échantillons sont ensuite refroidis avec une vitesse $v = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante. La mesure de la température est réalisée à l'aide de deux thermocouples (Pt/ Pt, Pt/ Rh 10%).

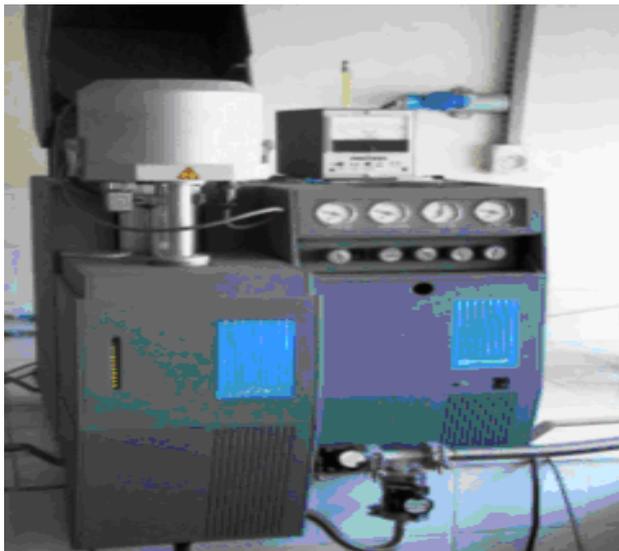


Figure IV.1 : Appareil d'analyse thermique différentielle.



Figure IV.2 : Micro-ordinateur relié à l'ATD.

CHAPITRE V

RESULTATS & INTERPRETATIONS

V.1- Cinétique et Fréquence de germination dans les alliages binaires

Les alliages de zirconium, contenant du fer, chrome et l'étain employés couramment comme matériaux de structure font l'objet d'études sur la nature et la qualité des précipités intermétalliques qui les rendent de plus en plus spécifiques et essentiels à l'amélioration de leurs rendements.

L'utilisation d'instruments modernes tels que la simulation contribue de manière appréciable à la compréhension et la prédiction des phénomènes liés à la solubilité et à l'optimisation des paramètres d'élaboration dans les systèmes binaires. À cet effet, nous avons effectué une étude sur les systèmes binaires du type Zr-Fe et du Zr-Sn (alliage eutectique de zirconium)

Les alliages se développent avec une structure granulaire spécifique et dépendante des deux paramètres, Temps – Température qui régissent le phénomène de germination.

La plupart des alliages cristallins, avant d'être moulés requièrent des conditions spécifiques de traitement thermique avec une cinétique de solidification un peu spéciale.

Ceci peut mieux être expliqué par les diagrammes TTT (temps-température-transformation).

Puisque ces alliages ont des compositions eutectiques, où les températures de formation de ces derniers sont basses. La fusion d'alliages à base de zirconium est autour de 1220°K, Okamoto [55], et de 1860°K respectivement pour des alliages de zirconium-fer et de zirconium-étain. Ceci ne peut être comparé à la température de fusion du zirconium de 2100°K.

Donc par souci économique, (moins d'énergie pour le chauffage à des températures élevées inutiles, avec des temps de maintiens minimums pour une germination adéquate, alors nous avons optés pour une optimisation des températures et du temps de travail lors d'un cycle d'élaboration. Il est également important de noter que ces temps de traitement peuvent varier entre quelques minutes à quelques heures selon la viscosité du métal liquide.

V.1.1- Microstructures des alliages Zr-Fe et Zr-Sn.

Les diagrammes de phase sont parmi les sources d'informations les plus importantes. Ils fournissent la connaissance de composition et donnent les limites des domaines de phase et indiquent aussi les zones de stabilité de ces dernières en fonction de la température et de la composition chimique.

En outre, ils sont utiles pour étudier et commander des processus importants tels que la séparation de phase, la solidification, l'agglomération et la croissance des germes et d'autres applications.

Dans ce travail, nous avons pris comme référence les deux diagrammes de phases Zr-Fe et Zr-Sn utilisé antérieurement pour prévoir la fréquence de germination des phases stables. Selon la théorie classique de nucléation, le taux de nucléation en germe par unité de volume, I_{ss} est déterminé par la cinétique et la thermodynamique, qui peuvent être exprimées par l'équation combinée 1. [82,48].

$$I_{ss} = \frac{A \left(\frac{10^3 \beta \sigma}{H_m} \right)^3}{3 \left(1 - \frac{T}{T_m} \right)^2} \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

I_{ss} (en cm^3/sec) (1)

Avec α et β qui sont des paramètres sans dimension définis comme suit :

$$\alpha = (N V^2)^{1/3} \sigma / H_m \quad \text{et} \quad \beta = H_m / K T$$

N : nombre d'Avogadro.

α la résistance à la germination du liquide qui est proportionnelle à l'énergie interfaciale σ

β un facteur dépendant de l'enthalpie de formation du composé solide

Après estimation des grandeurs thermodynamiques et en tenant compte de l'énergie interfaciale σ entre la phase solide du zirconium de celle du fer en fusion et de l'énergie libre par unité de volume ΔG_v , on arrive ainsi à calculer le temps de germination nécessaire à la formation d'une structure à grain la plus stable possible.

La combinaison de la cinétique et des données de thermodynamique nous ont permis de calculer le temps de germination maximum induisant des composés intermétalliques fins.

La cinétique de germination est plus importante à basse viscosité et dans une gamme de température assez large entre le liquide et le solide.

Les coefficients de viscosité des alliages Zirconium-Fer et Zirconium- Etain sont tirés de la relation décrite par Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), [83,84]. Une équation empirique qui a été appliquée pour donner la température en fonction de la viscosité du liquide lors du processus de la solidification du germe cristallin qui se forme dans le liquide et modifiée pour donner la relation suivante [84].

$$\eta(T) = \eta_0 e^{D(T_g/T - 1)} \quad (2) \quad \text{ou } \dot{\eta}_0 = h/V_a \quad \text{et } T_m = \text{température de fusion}$$

D, paramètre de fragilité et Tg température de VFT.

$\dot{\eta}_0$ est la limite supérieure de la viscosité, déterminée par la relation (2) [84].

$\dot{\eta}_0 = h/V_a$, h constante de Planck et V_a est le volume atomique du liquide ou $V_a = M/Na \cdot \rho$, M est la masse molaire du composé Zr_2Fe (238g), Na est le nombre d'Avogadro, et ρ représente la densité du liquide (de l'ordre de 6.25g/cm^3).

On obtient une valeur de $\dot{\eta}_0$ en Pa.s.

Les autres paramètres relatifs à l'équation 2 sont calculés par comparaison aux valeurs expérimentales données dans la littérature avec celles obtenues par l'équation $\eta(T)$.

Pour la valeur de $T=1200^\circ\text{k}$, nous avons $\eta(1200)$ donné sur le tableau V-01

Alliages	facteur A	paramètre de fragilité factor D	Limite de viscosité à haute température η_0 (Pa.s) $\times 10^{-5}$	Tg (°K)
Zr-Fe	0.08	3	1.7	600
Zr-sn	0.016	15	0.87	610

Tableau .V-01. Paramètres de fittage dans la relation VFT [84], pour 02 alliages

On obtient la viscosité en fonction de la température pour les deux alliages Zr-Fe et Zr-Sn voir (fig. V-01)

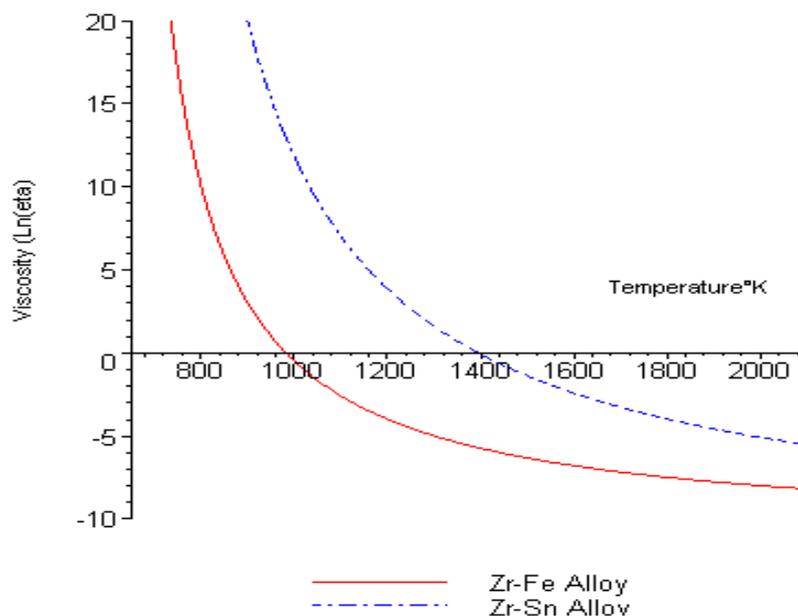


Figure. V-01 : Viscosité en fonction de la température (°K)

Des données relatives aux réactions invariantes et les phases intermétalliques observées sont rapportées dans le diagramme de phase de la figure V-04 A.

Les différences majeures comparées aux versions antérieures du diagramme de phase se résument comme suit :

- Les phases intermétalliques stables du système binaire (Zr-Fe) sont de type C15 cubiques et le polymorphe C36 hexagonal des phases de laves Fe_2Zr .
- Le côté riche en zirconium présente des phases, FeZr_2 et FeZr_3 respectivement avec des structures tétragonale et orthorhombique.
- Dans le système binaire zirconium-Étain, le composé Zr_4Sn qui est à l'état solide issu de la réaction péritectoïde vérifiée à 1324°C : $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \longrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}_3$

Les paramètres de mailles ont été donnés par certains auteurs [48]. A haute température la phase Zr_2Fe est stable entre le 780 et 951°C et se décompose par réaction eutectoïde en $\text{FeZr}_2 + \text{FeZr}_3$. Dans la littérature il est clairement mentionné que ces deux phases FeZr_2 et FeZr_3 sont stables. Respectivement avec des structures ; tétragonale pour FeZr_2 ($a = 0.6377 \text{ \AA}$, $b = 0.5606 \text{ \AA}$) et FeZr_3 ($a = 0.3321 \text{ \AA}$, $b = 1.0964 \text{ \AA}$, $c = 0.8823 \text{ \AA}$) avec une structure orthorhombique.

La phase intermétallique de Zr-Sn (24 Sn d'at%) formée par une réaction de type péritectoïde à 1325°C , est à l'origine indexée comme tétragonale à face centrée, sachant que des travaux antérieurs indiquant plutôt une structure A-15 cubique avec un paramètre de maille ; $a = 5.61 \text{ \AA}$ [85].

La fréquence de germination I_{ss} varie en fonction des paramètres tels que :

- La résistance à la germination ($\alpha\beta^{1/3}$)
- La viscosité
- La température.

La température de cristallisation a été déterminée pour les deux alliages binaires. Le paramètre $\alpha\beta^{1/3}$ lié à la résistance de germination dépend de l'enthalpie de formation, du volume molaire et de l'énergie interfaciale du composé. Les propriétés Thermo-physiques utilisées dans ce présent travail pour les deux alliages sont données dans le tableau V-02.

All. at %	Limite de viscosité à haute température $\eta_0 \times 10^{-5}$ (Pa.s)	Surf. Tension (J/m ²)	Enthalpie de Fusion (10 ³ Joules)	Vol. molaire .10 ⁻⁶ cm ³	Temp.de fusion (K)	Fact.de résistance à la Germination $\alpha\beta^{1/3}$
Zr24%Fe	1.7	0.20	9.32	6.7	1220	0.43
Zr19%Sn	0.87	0.26	24	4.3	1963	0.148

Tableau .V-02: Propriétés physico-thermodynamiques des deux alliages utilisés pour le calcul des paramètres dans les Equations (1) et (2).

Ce modèle de germination permet aussi de comprendre le mécanisme de transformation de phase en fonction de la composition et de la température. Par conséquent, les résultats obtenus au moyen de ces simulations peuvent fournir des informations importantes sur les propriétés des alliages telles que :

- Propriétés mécaniques
- Thermo-physiques
- Physiques.

Les fréquences de germination appropriées pour la cristallisation des alliages de Zr-Fe et de Zr- Sn, sont d'une importance capitale à la compréhension du mécanisme de transformation de phase et l'évaluation de la température et du temps de transformation (TTT).

Les figures V-02 A et B montrent les courbes de fréquences de germination respectivement pour les alliages ZrFe et ZrSn.

La vitesse de germination maximum pour ces deux alliages est obtenue dans les gammes de températures respectivement, [756-918°C] pour le ZrFe et de [961-1321°C].pour le ZrSn. A haute températures la fréquence de germination décroît rapidement et montre une tendance similaire à basse températures. Nos résultats relatifs aux domaines de ces phases sont en bon accord avec ceux rapportés dans les diagrammes de phases (figures-04 A et B) [55,85].

En termes simples, cela indique que la fréquence de germination croît plus rapidement avant que la cristallisation prenne place. Au dessus du liquidus se forme le plateau de germination qui s'étale entre deux températures ainsi marquant l'existence du domaine de la phase espérée. De part et d'autre des asymptotes traduisant l'état amorphe émerge le plateau de cristallisation. En résumé nous avons obtenu par simulation l'existence de ces domaines de cristallisation définis comme suit :

- Pour le système Zr-Fe, entre 709 et 946°C (Fig.V-02.A), avec une fréquence de germination égale : $\ln(I_{ss}) = -2.73 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$.
- Pour le système Zr-Sn, entre 961 et 1321°C (fig. V-02.B) , avec une fréquence de germination égale : $\ln(I_{ss}) = -2.53 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Ces deux valeurs relatives aux fréquences de germination ainsi obtenues par calcul à partir des courbes (figure V-02) sont en bon accord avec les valeurs observées sur les diagrammes de phases (figures-04 A et B).

Les micrographies optiques montrent clairement (figure V-03) des microstructures à grains, résultat d'une cristallisation confirmée par le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. V.11-1, 2,3).

Ces résultats suggèrent donc que ce modèle peut être effectivement utilisé pour prédire les microstructures des alliages et par conséquent servir dans le processus d'élaboration pour une meilleure rationalisation des moyens pour élaborer ces alliages particuliers.

La température T_g de vitrification décrit bien la transition vitreuse. La comparaison des résultats expérimentaux et ceux obtenus par calcul sont regroupés sur les tableaux V-01.et 0.2

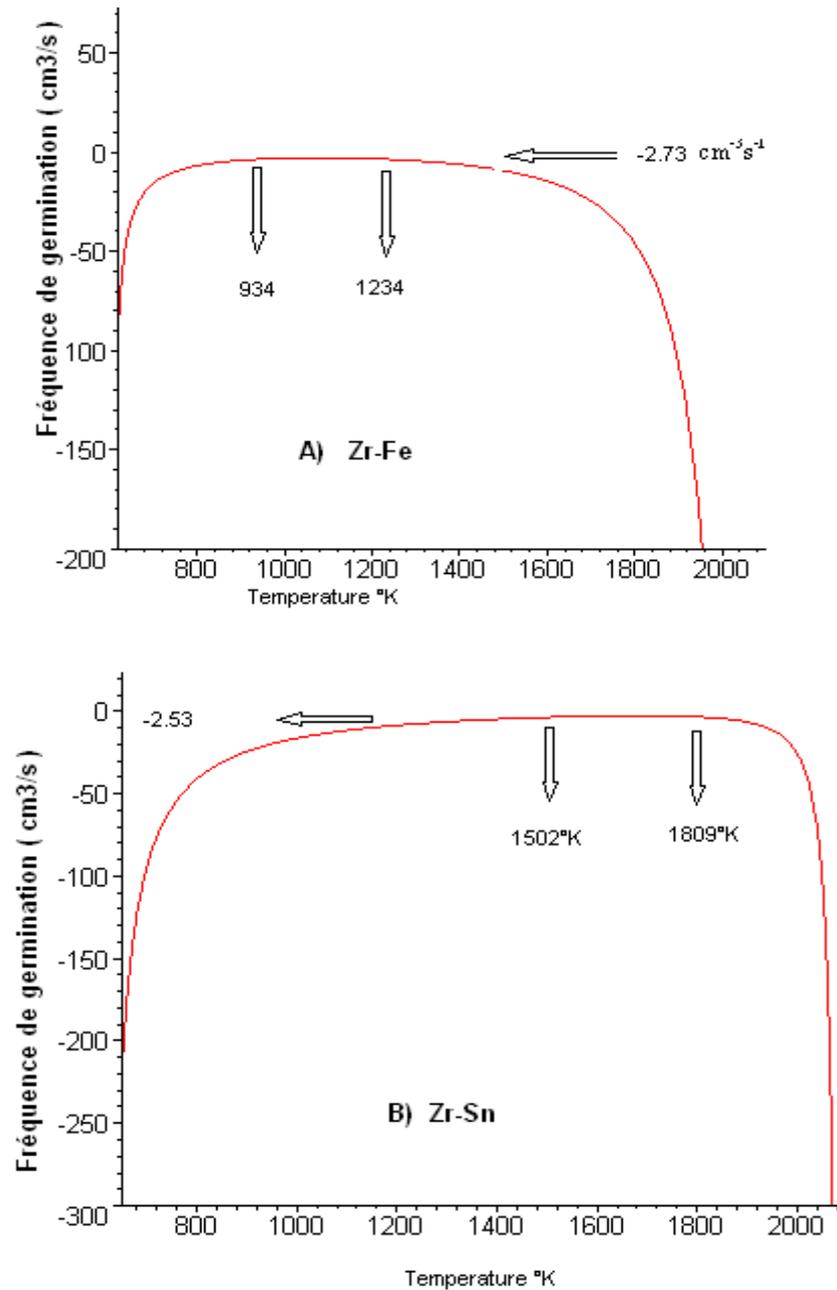


Figure. V-02 : A) : Profil de la Fréquence-Température d'une courbe de cristallisation d'un spécimen de Zr-24%Fe. Logarithme de la fréquence de germination contre la température : le plateau possible de cristallisation est localisé au $\ln(I_{ss}) = -2.73/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ et entre 709 et 943°C.

B) : Profil de la Fréquence-Température d'une courbe de cristallisation de spécimen de Zr-19Sn. Logarithme de la fréquence de germination ; contre la température : le plateau disponible de cristallisation est localisé au $\ln(I_{ss}) = -1.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ et entre 1502 et 1809°K.

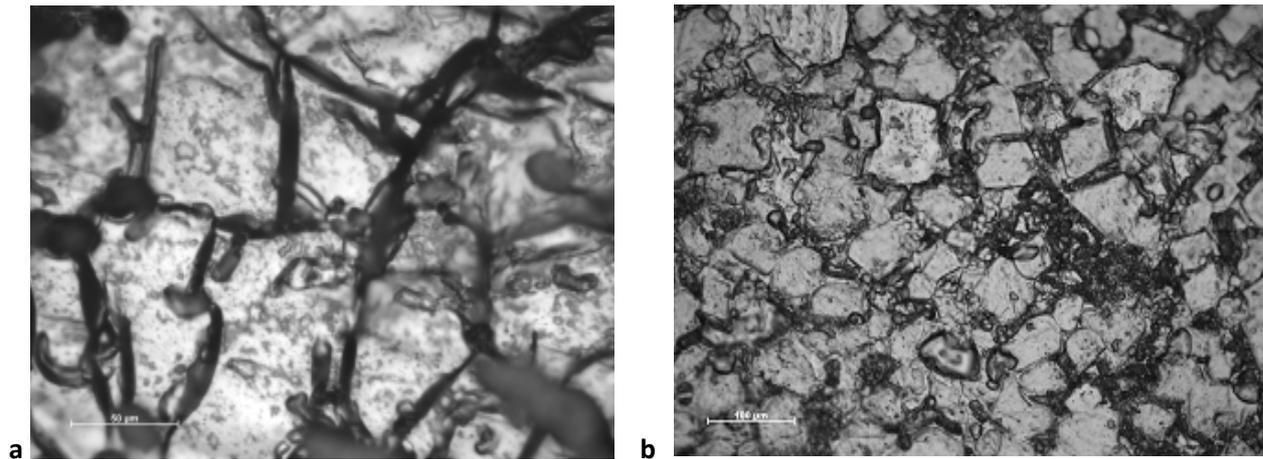


Figure. V-0.3 : la micrographie d'une microstructure typique d'un échantillon brut de coulée :

a) microstructure à grain de l'alliage Zr-Fe

b) microstructure à grain fins d'alliage de Zr-Sn.

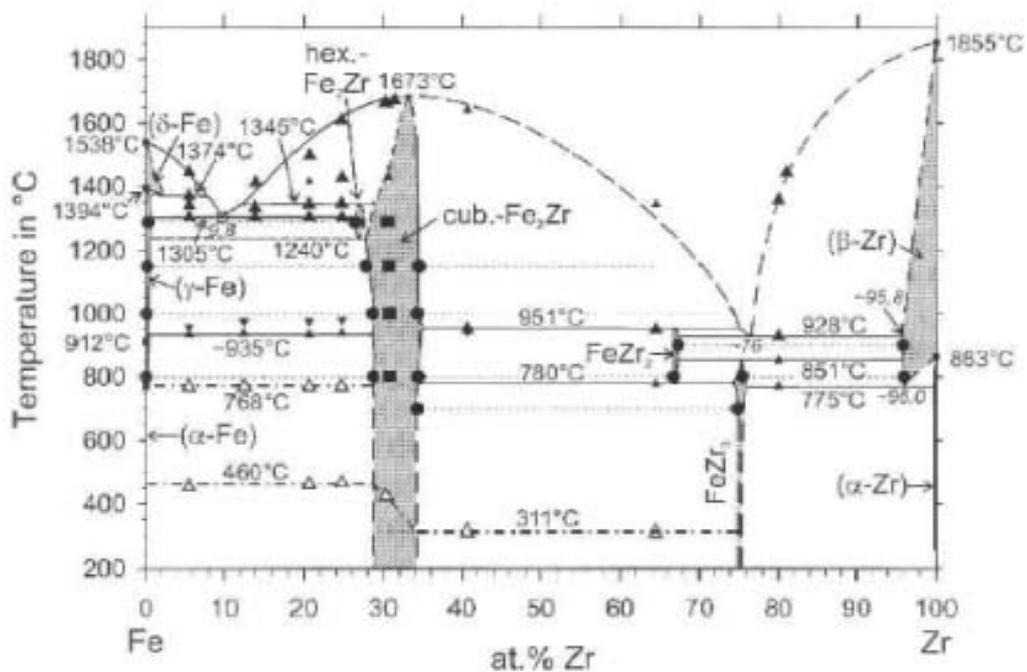
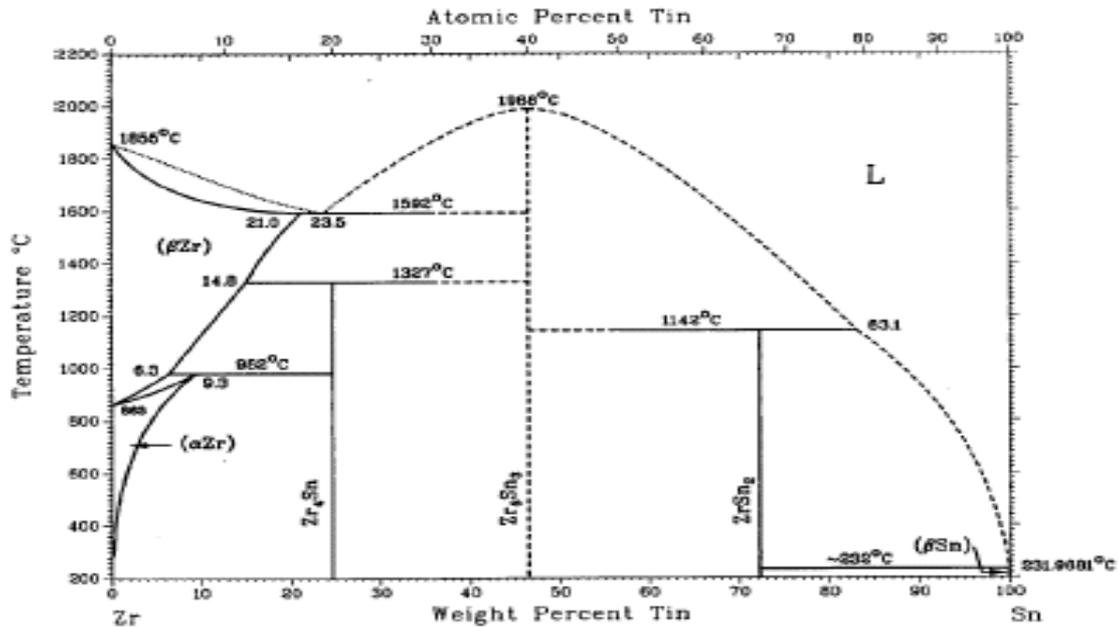


Figure. V-0.4 : A) Diagramme de phase de Fe-Zr [55] .donnant les domaines de températures et compositions susceptible de précipitations des phases intermétalliques. Les triangles indiquent les températures de transformation déterminées par ATD. Les triangles blancs et les lignes tiret-pointillées appartiennent aux températures de curie des deux phases magnétiques (α Fe) et de Fe₂Zr.



B): Diagramme de phase de Zr-Sn d'après la littérature [35].

V.1.2-Procédé expérimental.

Des alliages binaires Zr-Fe et Zr-Sn ont été préparés à partir d'éléments purs dans un four à induction sous atmosphère d'hélium de grande pureté.

Le processus d'élaboration suivi est présenté sur la (figure V-0.5). Les températures expérimentales ont été mesurées à l'aide d'un pyromètre optique précédemment calibré avec un thermocouple Pt-5% ; Pt/Rh-20%. On maintient le liquide en fusion à la température eutectique T_E pendant un temps t_i , puis on fait descendre la température du liquide en surfusion d'un gradient ΔT à partir de la température de fusion afin d'obtenir le maximum de germes critiques puis on maintient le bain le temps nécessaire à la transformation péritectique et enfin suit le refroidissement classique dans le four jusqu'à l'ambiante. Le temps de germination a été obtenu à partir des calculs simulés avec le modèle adopté. Enfin la cristallographie et la composition des phases étudiées ont été vérifiées par diffraction des rayons X et EDS.

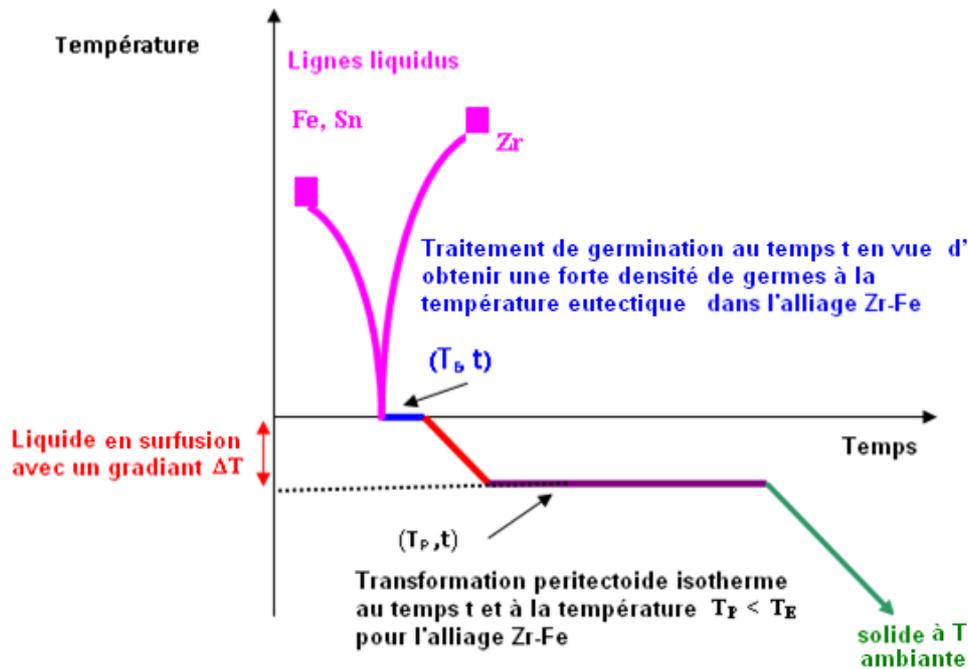


Figure. V-0.5 : processus expérimental d'élaboration de l'alliage Zr-Fe au four à induction. Des Traitements thermiques isothermes effectués avec des temps de pauses différents.

Conclusion :

Nous avons utilisé un modèle décrivant la cinétique de nucléation faisant appel à un formalisme impliquant deux expressions combinées (Viscosité et résistance à la germination). Ce modèle est basé sur les expressions standards de nucléation et de croissance dans les matériaux. Ces expressions sont traduites par un code de calcul que nous avons développé sur un micro-ordinateur, afin de visualiser les résultats relatifs aux fréquences de germination durant les traitements thermiques des alliages ainsi élaborés.

Ces résultats suggèrent que cette approche peut effectivement prédire le comportement des microstructures et de croissance des matériaux. Il est à noter que les traitements thermiques destinés aux alliages réactifs sont difficiles à mettre en œuvre. En effet ce type d'alliage nécessite des traitements sous vide à haute température. Dans notre étude nous avons adapté un modèle théorique (VFT) pour mieux définir le domaine d'existence des phases intermétalliques avec des paramètres nécessaires à l'élaboration in-situ de ce type d'alliages. Par conséquent, les paramètres essentiels à l'élaboration dans un four à induction sont la température et le temps de traitement. A cet effet, l'utilisation de ces paramètres dans l'expérience permet d'obtenir des alliages à grain fin et cristallisés correctement. En outre, cette simulation permet d'éviter la multiplication des expériences qui ont un coût relativement élevé.

V.2- Diagrammes de phases

V-2.1- logique de l'étude

L'examen des principaux diagrammes de phases nous a servi à sélectionner la teneur des éléments d'additions dans l'alliage final pour favoriser ou inhiber la formation d'une telle ou telle phase, ou encore substituer certains types d'atomes par d'autres au sein d'une même phase afin de modifier sa stabilité. Ces diagrammes nous ont aussi servi pour définir les conditions de traitements thermiques adéquates favorisant ou non la formation de certaines phases intermétalliques.

Tous les diagrammes de phases à base zirconium utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés dans ce chapitre. Toutefois afin d'extraire des informations pertinentes dans l'examen de ces diagrammes, nous avons tout d'abord recherché quels devraient être les aspects majeurs et logiques de notre démarche.

En effet, les alliages élaborés au four à induction et à arc possèdent des structures métallurgiques très complexes avec un grand nombre de phases intermétalliques. La composition des trois constituants principaux à savoir le fer, l'étain et le chrome est donnée à chaque fois, pour éclaircir l'hypothèse de départ. Néanmoins dans nos travaux on s'est limité à étudier les principales et importantes phases [Fe_2Zr ; FeZr_2 ; FeZr_3 ; SnZr_4 Sn_3Zr_5 ZrCr_2 et les deux composés ternaires (θ) $\text{Zr}_{11}\text{Sn}_3\text{Fe}_2$, et (N) $\text{Zr}_8\text{Sn}_4\text{Fe}_{10}$]. Ces phases sont issues des réactions principales avec les éléments majoritaires. De plus vu le nombre limité de ces trois éléments d'additions, ils peuvent se trouver dans la solution solide principale, en substitution ou en interstitielle pour renforcer la matrice base zirconium.

Par conséquent toute analyse réalisée à partir d'un système binaire ou ternaire dans la partie riche en zirconium, peut être considérée comme un modèle de base à une définition approfondie du diagramme de phase recherché.

Etant donné que le diagramme du système ternaire n'est pas bien ou peu connu, nous avons utilisé les données des systèmes binaires limitrophes déjà étudiés, Zr-Cr ; Zr-Fe et Zr-Sn, ainsi que le système ternaire de bordure Zr-Fe-Cr et pour le tracé du diagramme.

Les principaux diagrammes modèles définis conformément à cette démarche sont rapportés dans l'organigramme suivant.

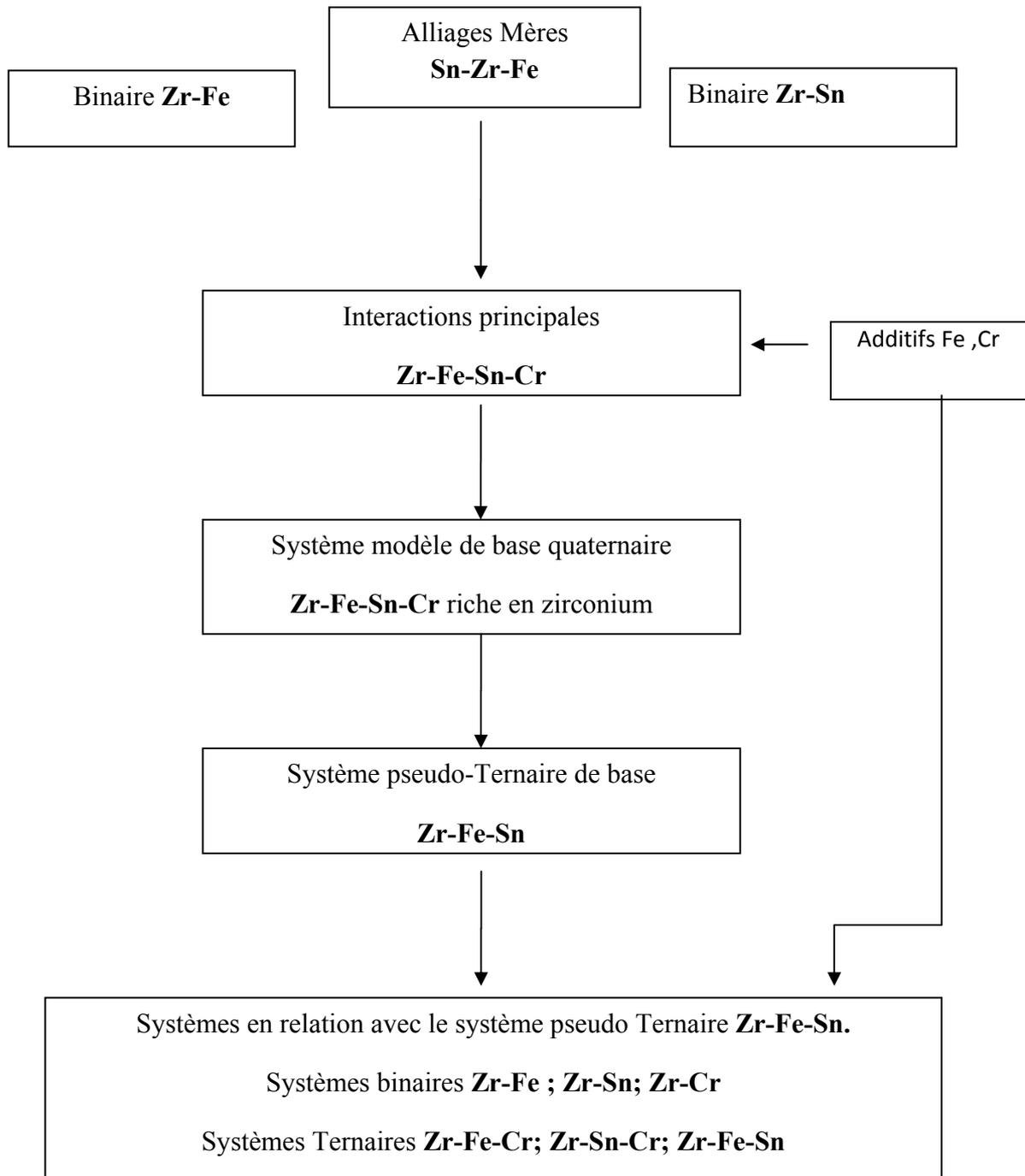


Figure. V-1 : organigramme indiquant les principales interactions entre les éléments et à partir desquels il apparaît que le diagramme de phase de base est le système quaternaire Zr-Fe-Sn-Cr. Ce dernier n'étant pas connu, il est substitué par le Pseudo Ternaire Zr-Fe-Sn. Les différents systèmes binaires et ternaires relatifs à ce dernier ont donc été considérés

V-2.2. Système modèle de base Zr-Fe-Sn-Cr :

On considère comme modèle de base, un système renfermant les phases connues propre à chaque alliage. Dans notre cas, il s'agit du système quaternaire Zr-Fe-Sn-Cr dans la partie riche en zirconium et plus particulièrement dans le domaine $Zr-Zr_2Fe-Zr_2Sn-ZrCr_2$.

Nous présentons dans ce qui suit les élaborations des systèmes binaires Zr-Fe ; Zr-Sn et Zr-Cr, ainsi que les ternaires Zr-Fe-Sn et Zr-Fe-Cr.

V-2-3 Elaboration des alliages :

Deux méthodes d'élaboration ont été utilisées pour préparer les alliages à base de zirconium. Il s'agit du procédé d'élaboration au moyen du four à induction faisant appel à la cinétique de germination définie dans le chapitre précédent qui permet de s'affranchir des difficultés liées à la solubilité des éléments d'ajouts et à la différence des points de fusion entre éléments.

Aussi, pour les études des diagrammes binaires et ternaires, nous avons principalement utilisé le four à arc. Il est à noter que ce procédé engendre des structures hors équilibre des composés intermétalliques. Cependant, la caractérisation physicochimique des alliages élaborés a permis de cerner précisément le domaine d'existence des phases et contribuer ainsi à l'étude des diagrammes de phases binaires et ternaires.

V-2-3-1 Système binaire Zr-Fe

A partir d'éléments purs (de 99.99 at %), plusieurs échantillons de compositions chimiques choisies, ont été élaborés à l'aide d'un four à arc, de type " HERAUS. LEBOLD " sous balayage d'Hélium pur.

Afin d'assurer une bonne homogénéisation, trois refusions consécutives ont été effectuées pour chaque échantillon. Dans le tableau. V-1 nous avons rapporté les différentes compositions chimiques des échantillons ainsi élaborés. Le choix de ces nuances a été établi de manière à couvrir la zone du diagramme de phase à étudier. En effet, il ressort selon l'étude bibliographique sur ce type de matériau, que les composés formés dans la partie riche en zirconium restent peu détaillés. Par conséquent le présent travail sera une contribution effective quant au tracé du diagramme binaire zirconium-fer.

Pourcentage d'élément d'alliage				
Echantillons	Poids %		Atomes %	
	Zr	Fe	Zr	Fe
1	85%	15%	78%	22%
2	92%	08%	88%	12%
3	70%	30%	59%	41%

Tableau V-1 : composition des alliages binaires élaborés.

Les échantillons sont systématiquement soumis à l'analyse thermique différentielle ATD. L'exploitation des résultats est établie en séquence de refroidissement où il a été noté toutes les températures, de transformations ; du liquidus, solidus et transformations en phase solide ou transformations allotropiques.

Ces mêmes échantillons sont polis et attaqués puis observés en microscopie optique et électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyseur à rayons X (EDS).

V-2-3-2 Système binaire Zr-Sn

L'élaboration d'un eutectique de type Zr-Sn₂₄ at% au four à induction sera d'une grande importance pour effectuer ensuite les dosages nécessaires pour réaliser les élaborations au four à arc relatives aux autres nuances de type ZrSn. Les compositions chimiques visées sont respectivement à 0.5, 1 et 1.5 at % d'étain.

V-2-3-3 Système binaire Zr-Cr

L'emploi du diagramme de phase de type zirconium-chrome déjà rapporté dans la littérature par Domagala, fig I-13 [46], nous a servi de référence de base pour déterminer les limites de solubilité du chrome dans la matrice de zirconium.

A ce titre, trois échantillons ont été élaborés avec les compositions chimiques respectives de Zr-10Cr ; Zr-18Cr ; Zr-30Cr en atome%

v-2-3-4 Systèmes ternaires Zr-Fe-Sn

A partir d'alliages binaires Zr-Fe et Zr-Sn préparés au four à induction avec des compositions nominales en fer et en étain variant de 10 à 40 en poids % et d'éléments purs, Fer, étain (99.99 pds%) et Zr (99.9 pds.%), nous avons élaboré les alliages ternaires de type Zr-Fe-Sn (tableau V-3) au moyen du four à arc.

Dans le souci de couvrir le coté riche en zirconium, nous avons pris huit échantillons de composition chimique différente (tableau V-3).

Alliage	Composition at%			Composition pds%		
	Zr	Fe	Sn	Zr	Fe	Sn
1	70	20	10	68.53	25.47	5.99
2	60	20	20	61.05	26.48	12.46
3	80	10	10	80.69	13.12	6.17
4	70	10	20	73.48	13.65	12.85
5	60	10	30	65.66	14.23	20.09
6	50	10	40	57.14	14.87	27.98
7	60	30	10	57.05	37.12	5.82
8	50	30	20	49.36	38.54	12.08

Tableau V-3: Composition nominale des échantillons préparés (at%; pds %)

Les observations métallographiques des microstructures sur microscopie optique, des échantillons sont effectués après polissage. Afin de distinguer et faire la différence entre les contrastes des phases observées en lumière polarisée les échantillons ont été attaqués par une solution chimique, contenant ; de la glycérine (68 vol. %), 70%- HNO₃ (16 vol. %), et 40%-HF (16 vol. %).

Ensuite, d'autres observations assez poussées en microscopie à balayage de type (XL 30 ESEM) ont été effectuées.

L'analyse Thermique différentielle a été réalisée à l'aide d'un équipement SETSYS, 1750-2400 °C DTA (SETARAM, Caluire, France) avec des vitesses de chauffage et de refroidissement variant de 5, 10 et 15°C/minute dans des creusets en Alumine sous argon

Les températures des différentes transformations sont données avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Aussi nous avons déduit les Enthalpies ΔH de formation de chaque phase ou de sa transformée.

Pour les investigations en diffraction X (DRX), des échantillons massifs préalablement polis, sont caractérisés en diffraction X à l'aide d'un équipement du type XPERT PRO,

diffractomètre utilisant une radiation Cu-K α_1 ($\lambda = 0.154056$ nm), avec un intervalle de 2θ entre $30 - 90^\circ$, un pas de $0,02^\circ$ et d'un temps de comptage de 0.5 seconde.

Pour l'identification cristallographique des structures types, les spectres DRX mesurés sont comparés avec ceux de la banque de donnée des spectres sur fiches ASTM.

V-2-3-5 Systèmes ternaires Zr-Fe-Cr :

Seule une section isotherme à 1000°C du système Zr-Fe-Cr est donnée dans la littérature ainsi que la section pseudo binaire $\text{ZrCr}_2\text{-Zr-Fe}_2$.

Une compilation de différents travaux effectués sur ce système est présentée par Ravaghan [57]. Il n'a été signalée aucune phase ternaire dans ce système. Cependant, il ressort sur la coupe isotherme à 1000°C (Fig. V-16) plusieurs équilibres de phases dans la partie riche en zirconium impliquant la phase β (Zr) et les composés Zr-Fe₂ et ZrCr₂.

Le composé ZrCr₂, qui admet une forte substitution du chrome par le fer, cristallise sous deux formes. La phase α ZrCr₂ substituée (phase λ_2) de structure C15 qui est stabilisée par l'addition de fer lorsque le taux de substitution est faible (inférieur à 10% atomique). De plus, lorsque le taux de substitution augmente, cette phase cubique bascule vers la structure hexagonale C14, formant ainsi la phase γ ZrCr₂ (phase λ_1).

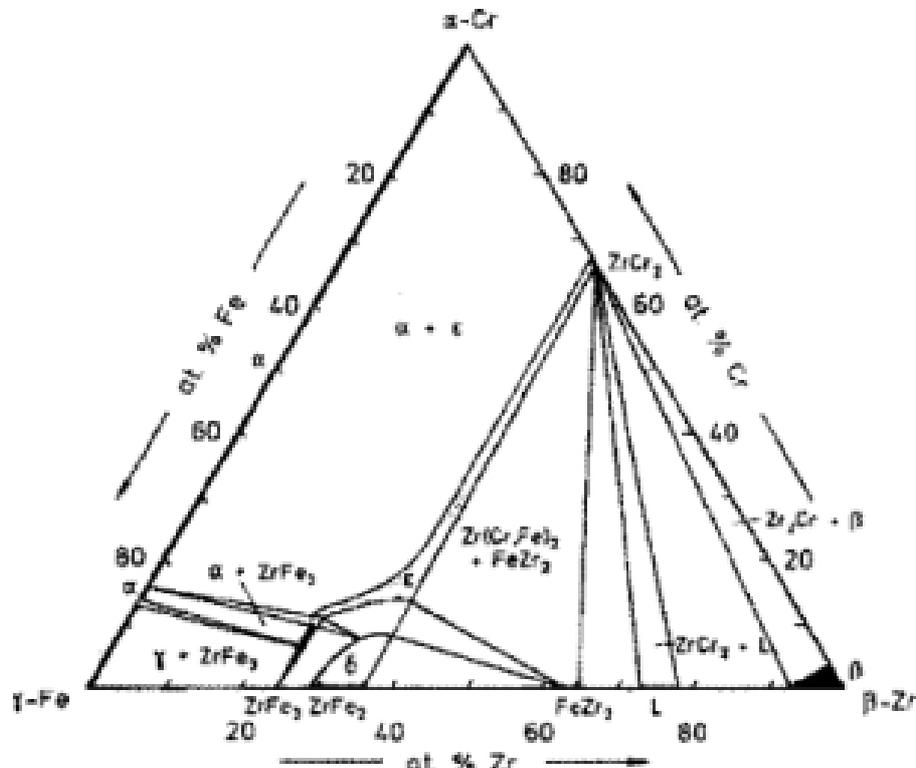


Fig.V-16 : section isotherme à 1000°C du système Zr-Fe-Cr

V-2-4 Résultats ; Systèmes binaires Zr- Fe, Zr-Sn et Zr-Cr, Ternaire Zr-Fe-Sn modèles

V-2-4-1 Système binaire Zr-Fe

L'opportunité de l'étude du système binaire vient dans le but de compléter le tracé du diagramme de phase Zr-Fe dans la zone riche en zirconium tout en essayant de redéfinir les limites de solubilité des différentes phases existantes (Zr_3Fe ; Zr_2Fe ; $Zr-Fe_2$; α et $\beta(Zr)$) et les températures de transformations liquidus, solidus, eutectiques ainsi que la transformation solide-solide. La précision dans la définition des températures et des phases est nécessaire afin de compléter le tracé du diagramme de phase. Par conséquent, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle (ATD) conjuguée aux analyses physico-chimiques (MEB, EDS) et de la diffraction de rayons X (DRX).

Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux ultérieurs publiés par Arias et servant [41].

En outre, la compilation de nos résultats nous a permis de combler la discontinuité enregistrée dans le tracé du diagramme de phase.

Interprétations des résultats du binaire

Dans la zone riche en zirconium, l'étude relative aux trois échantillons préalablement choisis, nous a révélée, après caractérisation, la précipitation des phases suivantes : Fe_2Zr , $FeZr_2$ et $FeZr_3$, ainsi que les phases $\beta(Zr)$ et $\alpha(Zr)$. La phase $Fe Zr_4$ mentionnée par Rhines et Gould [39] n'a pas été observée dans ce travail.

Toutes les transformations de phase solide, liquide et allotropique relevées par ATD sont caractérisées par des fluctuations relatives aux enthalpies endothermiques ou exothermiques détectables.

Parmi ces résultats obtenus, seuls ceux relatifs à l'échantillon (02) sont représentés sur le thermogramme ATD (figure V-4)

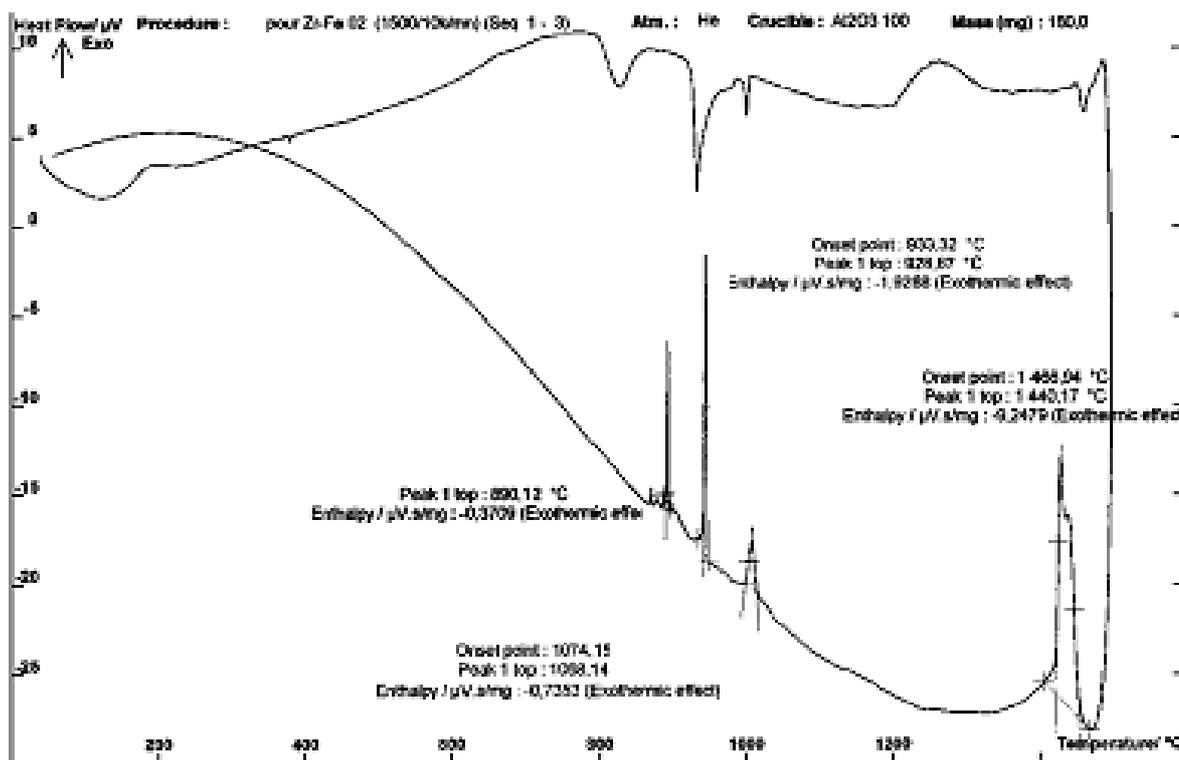


Figure V-4 : Thermogramme ATD : éch 2 : 1^{er} pic à 802°C transformation en phase solide $\text{FeZr}_2 \rightarrow \text{FeZr}_3$; 2^{ème} pic à 930°C eutectique; le 3^{ème} à 1098 et celui de la transformation peritectique $\text{Fe}_2\text{Zr} \rightarrow \text{FeZr}_2$

Le tracé du diagramme dans la zone riche en zirconium, se basera sur les résultats relevés sur le Thermogramme ATD, qui sont rapportés dans le **Tableau V-2** : regroupant les différentes températures de transformation, et réactions invariantes.

Réaction	Echantillon	Températures (°C)		
		1	2	3
Liquidus		1450	1640	1317
Solidus		933	1466	949
$\text{L} + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr})$		933	933	-
$\text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{FeZr}_3 + \beta(\text{Zr})$		891	891	-
$\text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{FeZr}_3 + \alpha(\text{Zr})$		802	802	-
$\text{L} \rightleftharpoons \text{L} + \text{Fe}_2\text{Zr}$		-	-	1317
$\text{L} + \text{Fe}_2\text{Zr} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Zr} + \text{FeZr}_2$		-	-	949
$\text{Fe}_2\text{Zr} + \text{FeZr}_2 \rightleftharpoons \text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr})$		-	-	933

Tableau V-2: récapitulatif des différentes températures de transformation et les réactions invariantes.

Sur l'échantillon 1 : (Figure V-1) nous avons le pic à 1450°C de la 1ere transformation ; $L \rightleftharpoons L + \beta(\text{Zr})$ ou liquidus. La seconde transformation se fait vers « 933°C », correspondant au passage : $L + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{Fe Zr}_2 + \beta(\text{Zr})$.

Notons que la température relative à la réaction eutectique est obtenue à 933 °C. Elle est décrite comme suit : $L \rightleftharpoons \text{Fe Zr}_2 + \beta(\text{Zr})$ avec une concentration atomique de 75% en poids de Zr (MEB) (Figure V-1). Cette température est de 942°C selon Arias et Al [38], elle oscille entre 940 et 948°C d'après Okamoto [55], tandis qu'elle est de $938 \pm 10^\circ\text{C}$ d'après servant et al [56].

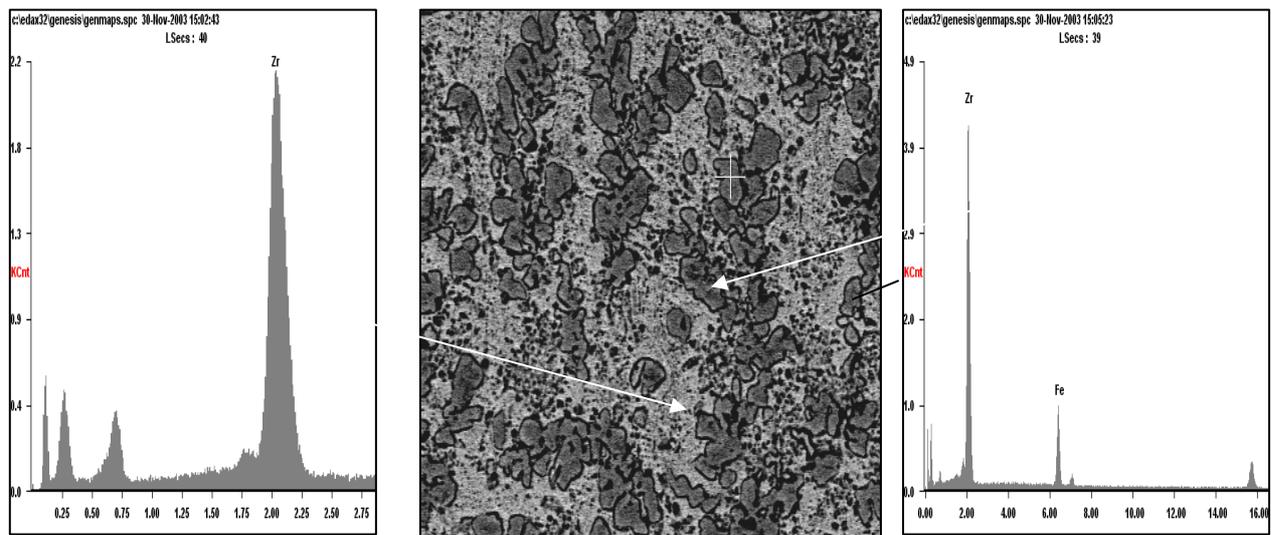


Figure V-1 : Echantillon 1.

Micrographie en e- rétro diffusés montrant les différents composés formés :
 Zone sombre est relative au composé FeZr_2 (66 at % Zr – 34 at%Fe)
 Zone claire est relative au composé FeZr_3 (71at % Zr – 29 at%Fe)

La troisième transformation de phase à 891°C, correspond à la réaction : $\text{Fe Zr}_2 + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{Fe Zr}_3 + \beta(\text{Zr})$. Cette transformation est située à « 913°C » d'après Arias et al [38] et à « 923°C » selon Servant et al [41]. La quatrième transformation en phase solide, se produit à la température de 802°C.

Pour Arias et al [38] et Okamoto [55], ce changement de phase est observé à « 795°C » ; tandis qu'il est à « 756°C », d'après Servant et al [41].

Pour l'échantillon 2, (Figure V-2) l'analyse nous a permis de relever : la température du liquidus qui se situe vers « 1640°C », et le solidus vers « 1466°C ».

Ainsi, le passage : $L + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{Fe Zr}_2 + \beta(\text{Zr})$ S'effectue vers « 933°C », tandis que la transformation de $\text{Fe Zr}_2 + \beta(\text{Zr}) \rightleftharpoons \text{Fe Zr}_3 + \beta(\text{Zr})$ se fait vers « 981°C ».

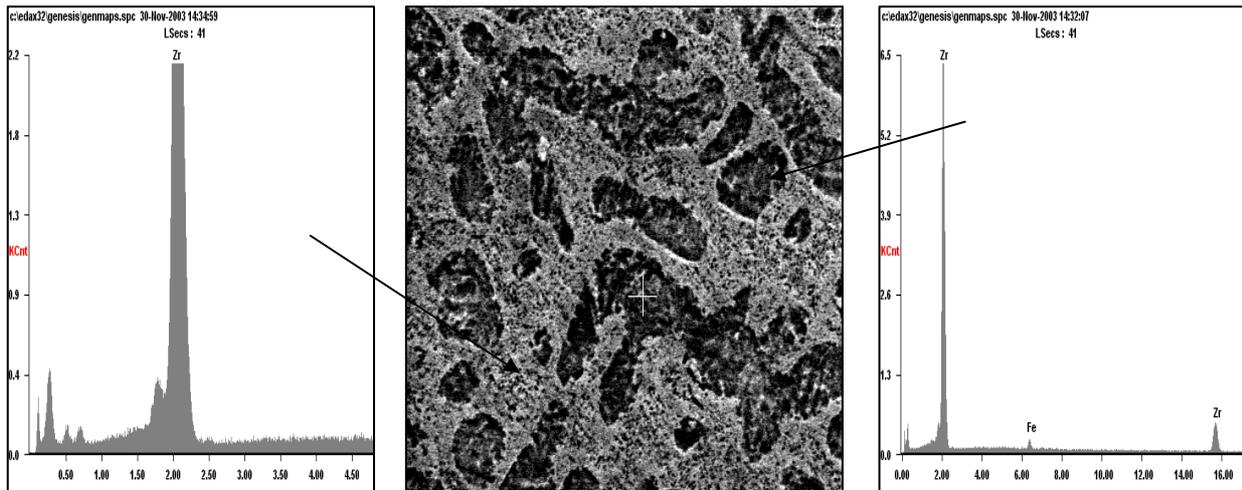


Figure V-2 : Echantillon 2.

Micrographie en e- rétro diffusés montrant les différents composés formés :
 Zone sombre est relative au composé βZr (98 at % Zr – 02 at%Fe)
 Zone claire est relative au composé $\text{FeZr}_3 + \alpha\text{Zr}$ (85at % Zr – 15 at%Fe)

Pour l'échantillon 3 ; (Figure V-3), le liquidus se situe vers « 1317°C », correspondant à la réaction : $\text{L} \rightleftharpoons \text{L} + \text{Fe}_2\text{Zr}$. Tandis que vers « 949°C », se produit la réaction invariante:

$\text{L} + \text{Fe}_2\text{Zr} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{Zr} + \text{FeZr}_2$, et le pic à « 933°C », correspond à la réaction de type:

$\text{Fe}_2\text{Zr} + \text{FeZr}_2 \rightleftharpoons \text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr})$.

En outre, pour cette composition chimique (échantillon 3), le rapprochement des températures de transformations explique la coexistence à la température ambiante des trois composés FeZr_3 , FeZr_2 et Fe_2Zr .

La synthèse des résultats ainsi obtenus nous a permis de compléter le tracé du diagramme dans la zone riche en zirconium.

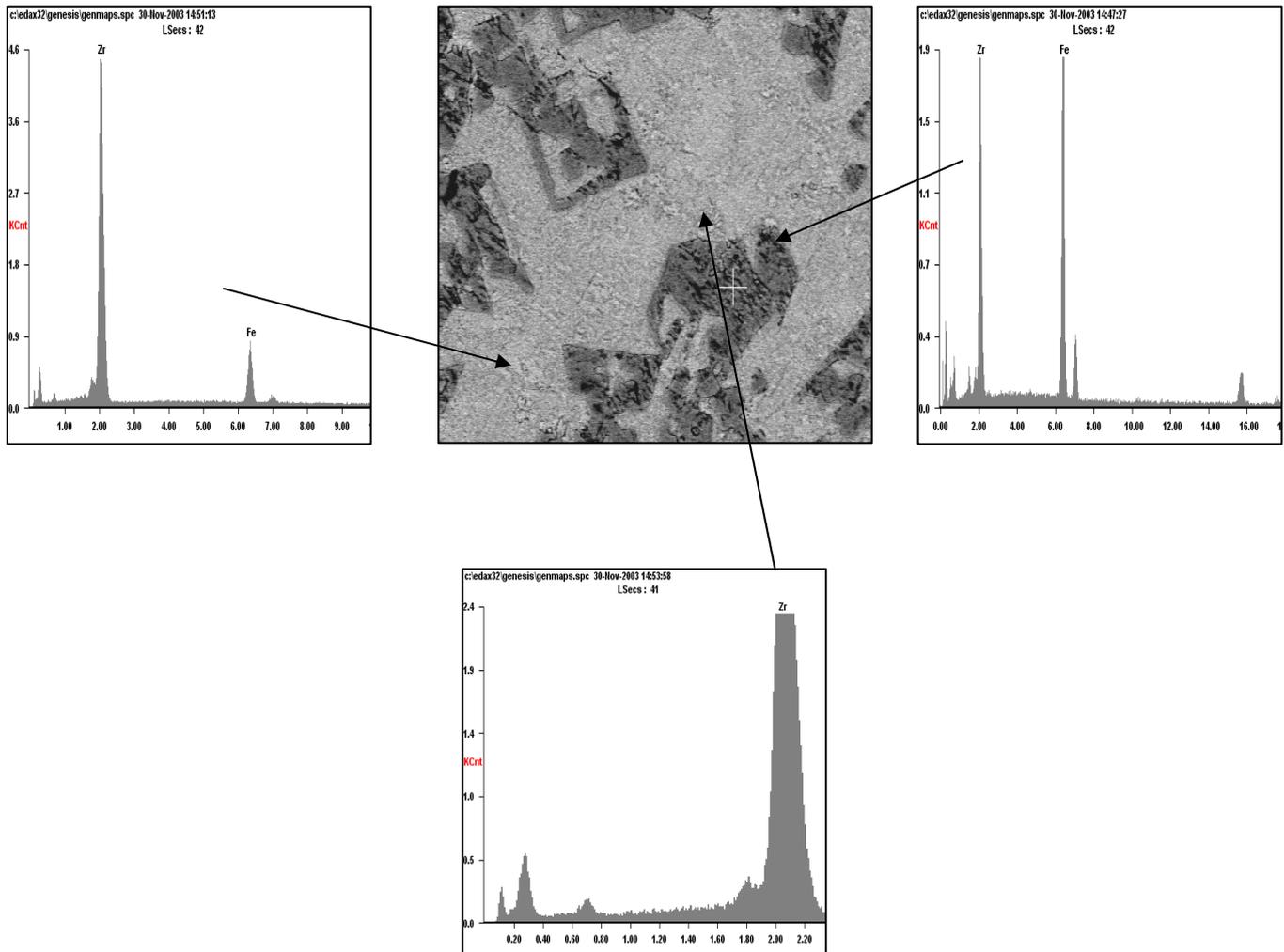


Figure V-3 : Echantillon 3.

Micrographie en e- rétro diffusés montrant les différents composés formés :

Zone sombre est relative au composé Fe_3Zr (31 at % Zr – 69 at%Fe)

Zone claire est relative au composé FeZr_3 (74at % Zr – 26 at%Fe)

Zone intermédiaire est relative au composé FeZr_2 (66at % Zr – 34 at%Fe)

Discussion et Conclusion

A l'issue de cette étude, il nous a été possible d'identifier les différentes phases existantes dans la zone riche en zirconium relatives au système binaire Zr-Fe: (Fe_2Zr , FeZr_2 et FeZr_3 , ainsi que les phases $\beta(\text{Zr})$ et $\alpha(\text{Zr})$).

Les analyses physicochimiques effectuées nous ont permis d'obtenir un ensemble d'informations relatives aux composés et à leurs températures de transformations.

Ainsi la compilation de tous ces résultats complétés avec les travaux antérieurs [38,41,55 et 56], nous a permis de rassembler un ensemble de données pour enfin compléter le tracé du diagramme binaire coté riche en zirconium (Figure V-5).

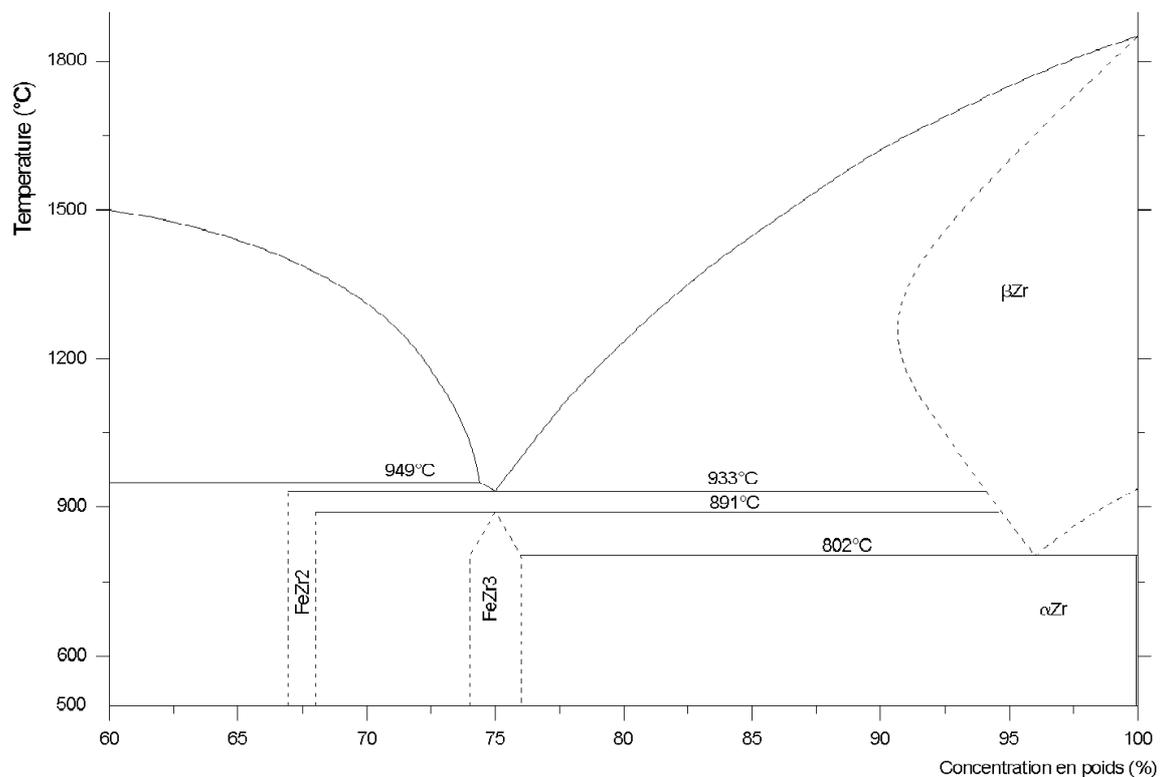


Figure V-5 : Tracé du diagramme Zr-Fe coté riche en Zirconium

V-2-4-2 Système binaire Zr- Sn

Alliage eutectique « ZrSn » élaboré au four à induction



Figure V.6-1' : charge du lingot coulé au four à induction.

L'élaboration de l'alliage eutectique à 24 at% de Sn au four à induction, découpé par la suite pour effectuer différentes analyses

Analyses métallographiques

Sur toute la gamme des échantillons ZrSn élaborés au four à induction, on n'observe pas de différence notable, toutes les micrographies présentent une structure à grains avec des joints de grains plus ou moins larges. On peut dire que l'aspect général est une structure à grains hétérogènes de point de vue forme et taille (Fig. V.6-1 a, b, c). Dans certaines parties du lingot (Fig. V.6-2 d), la morphologie à grain se généralise et présente moins de défauts, la taille moyenne des grains est de 50 μm .

Toutes les micrographies présentent trois contrastes ; gris, gris foncé et noir respectivement aux grains, sous joints et joints de grains. Le gris foncé est observé particulièrement au sous-joint et joint de grain. En outre il apparaît sur la micrographie (b_b) de la figure V.6-1, des zones dendritiques dont l'aspect général est presque assimilé à une rosasse. Dans les autres parties b_h et c_h (Fig. V.6-1), l'aspect n'est plus le même, puisqu'on observe de façon prépondérante une structure à grain sur toute la surface de l'échantillon.

Les morphologies ainsi obtenues sont en accord avec celles données par McPherson [44] qui met en évidence la formation de la phase Zr_4Sn dans la matrice composée de $\text{Zr-Zr}_5\text{Sn}_3$; l'aspect métallurgique relatif à cette observation est représenté sur la micrographie b_b (Fig. V.6-1) de manière assez visible avec une présence de grains renfermant au centre des petites zones en forme d'inclusion.

Cet aspect là est aussi observé sur la micrographie c_b (Fig. V.6-1) dans la partie supérieure de la micrographie. Selon le même auteur, la tendance à la cristallisation s'effectue par appauvrissement ou enrichissement en étain. Ce phénomène est le résultat de la transformation ($\beta + Zr_5Sn_3 \rightarrow Zr_4Sn$) à 1325 °C ayant abouti à la formation de la phase Zr_4Sn de type hypoeutectique à coté de laquelle coexiste une phase Zr_5Sn_3 de type hypereutectique.

Système des domaines de miscibilités:

La récapitulation des résultats ATD, nous a permis de tracer la limite des domaines de miscibilité du système Zr-Sn (figure V- 12). Il ressort de ce diagramme de la nappe liquidus du système binaire Zr-Sn, une différence sur les champs d'immiscibilité des deux liquides L_1 et L_2 . Comme avec tout équilibre biphasé, le champ de $L_1 + L_2$ devrait être considéré comme un champ se composant d'un nombre infini de conodes reliant, à chaque température, la composition de L_1 existante à l'équilibre avec la composition conjuguée de L_2 .



Ce domaine se termine vers le haut (haute température) par la réunion des deux frontières latérales des liquides L_1 ; L_2 comme l'indique la figure V-12

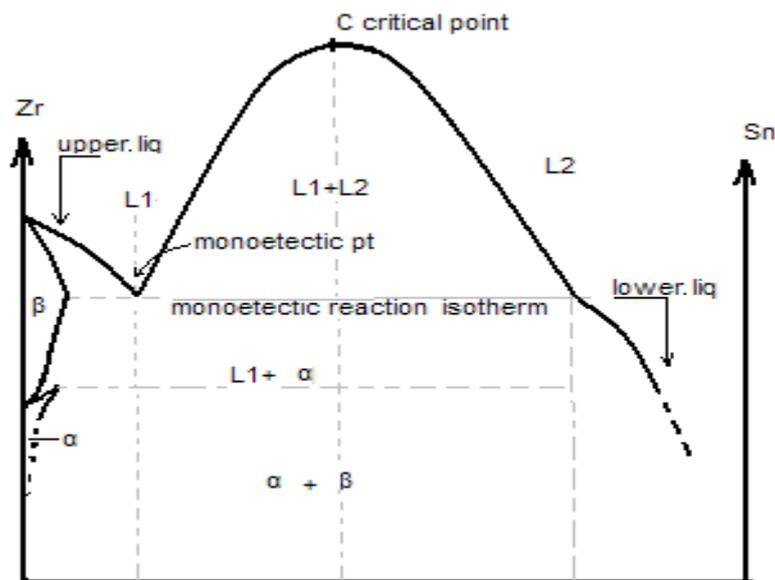


Fig V-12 : Diagramme binaire Zr-Sn cote riche en Zr, le point C, limite d'immiscibilité des deux liquides L_1 et L_2

De plus, avec l'élévation de la température les conodes deviennent progressivement courtes jusqu'à la dernière ligne au dessus du secteur, arrivant au point critique C, où les deux liquides ont la même composition, et alors la frontière entre eux disparaît, au dessus de ce point seulement, une seule solution liquide existe à composition globale de l'alliage.

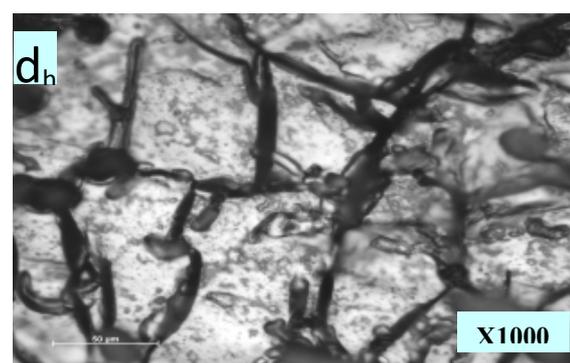
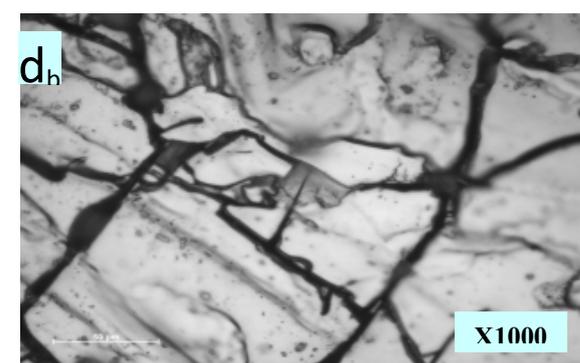
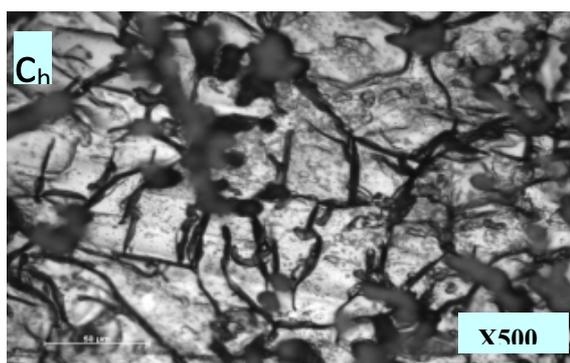
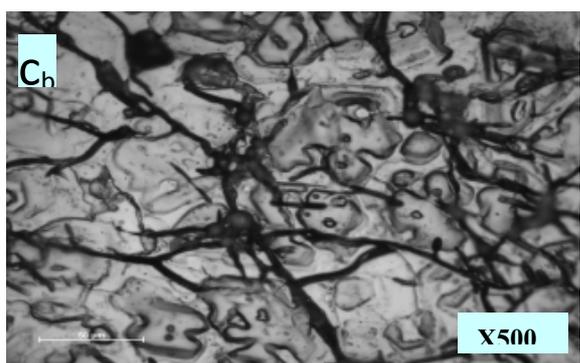
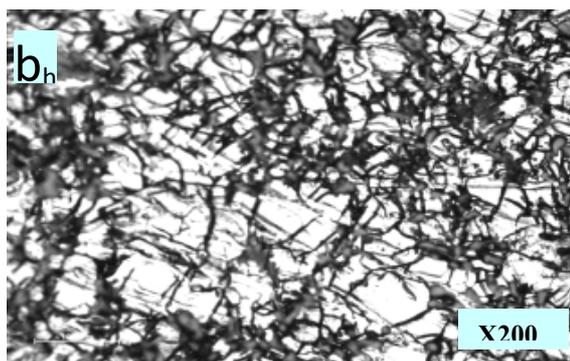
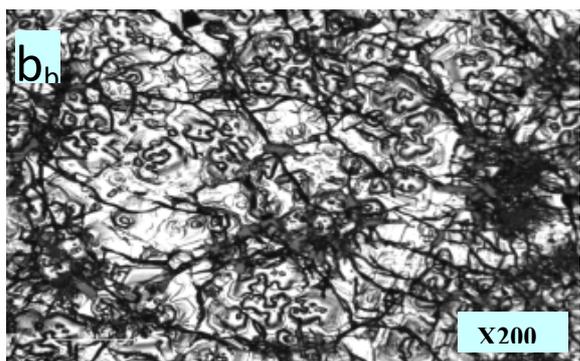
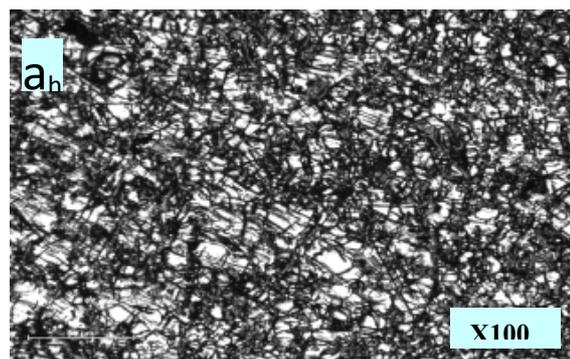
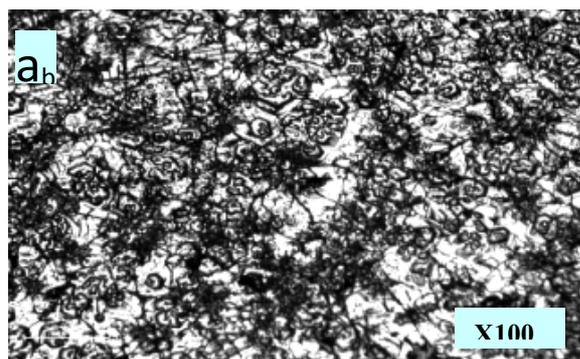


Figure V.6-1: Micrographies optiques relatives à la partie basse (b) du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.

Figure V.6-2: Micrographies optiques relatives à la partie haute (h) du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.

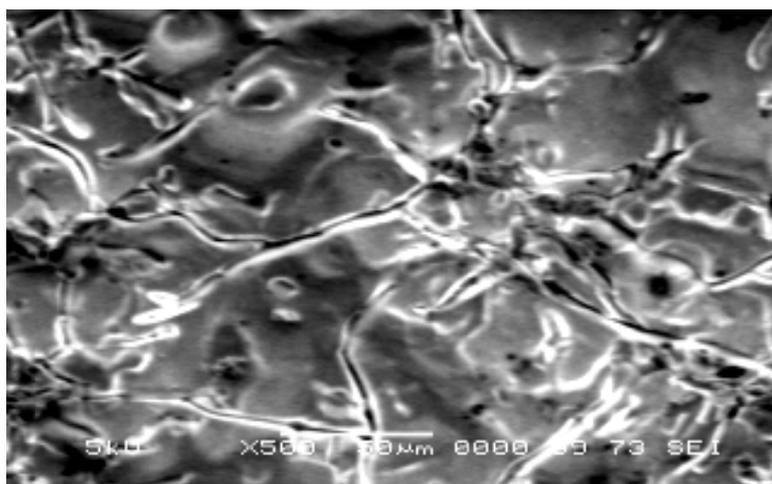
Analyse par microscopie à balayage

Les micrographies obtenues au MEB représentées sur les deux figures V.7-1 et V.7-2 révèlent deux types de contraste gris et clair. Nous observons des grains de taille plus au moins grande allant de 50 μm jusqu'à 100 μm et entourés de joints de grains bien marqués. De plus, on remarque la présence de précipités à l'intérieur de quelques grains du matériau.

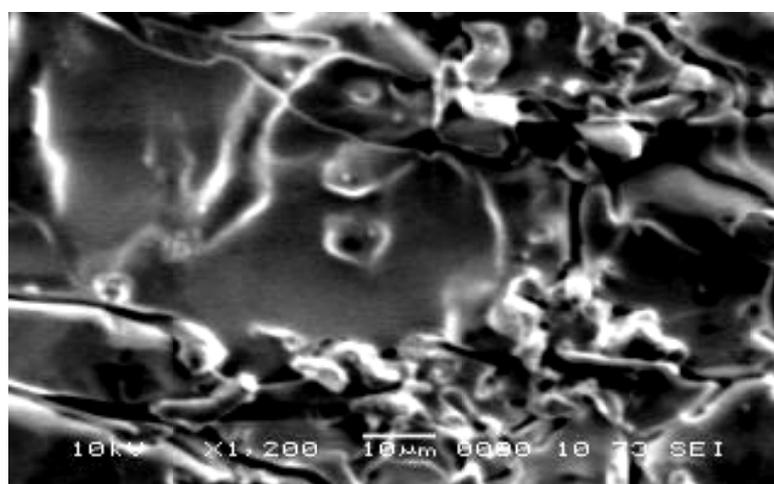
Les analyses chimiques ponctuelles effectuées au moyen de l'analyseur à rayons X (EDS) sur l'échantillon de la partie basse du lingot «ZrSn» (figure V.6-1') révèlent des compositions chimiques identiques à celle de la phase Zr_3Sn_5 (Fig. V.7-3), alors que celles effectuées sur une autre zone (Fig. V.7-4), assez représentative du lingot, révèlent des compositions chimiques proches de la phase Zr_4Sn .

D'autre part, les analyses ponctuelles effectuées au niveau de la partie haute du lingot «ZrSn» révèlent des compositions proches de la phase Zr_4Sn pour toutes les analyses. (Fig. V.7-5) et (Fig. V.7-6).

Par conséquent, on peut dire que le lingot est composé essentiellement de la phase Zr_4Sn à côté de laquelle coexiste une autre phase minoritaire du type Zr_5Sn_3 .



a)

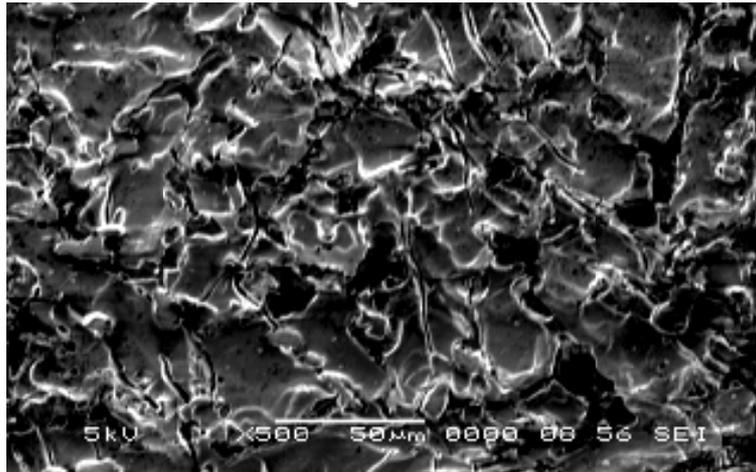


b)

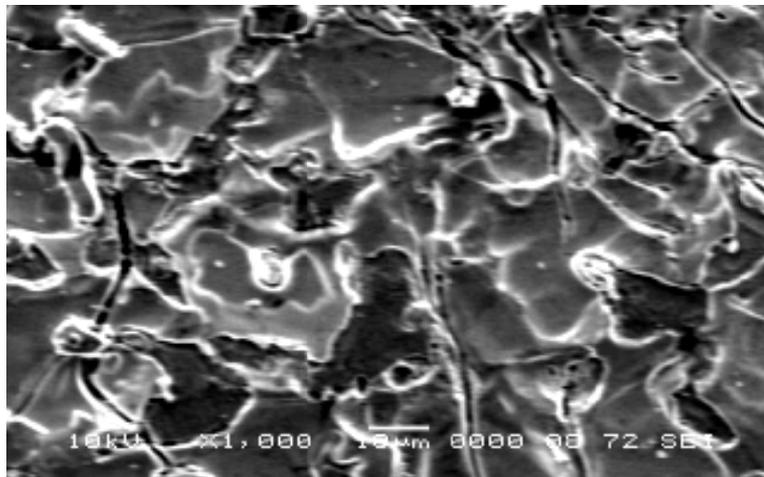
Figure V.7-1: *Micrographies (en e^- secondaires) relatives à la partie basse du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.*

a) grossissement 500x

b) grossissement 1200x



a)



b)

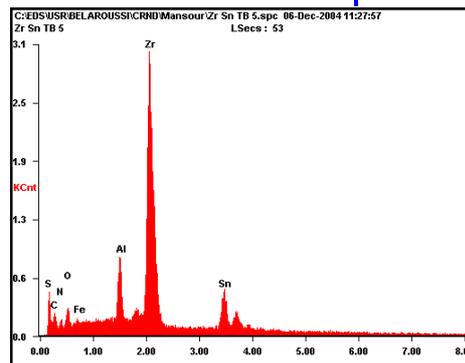
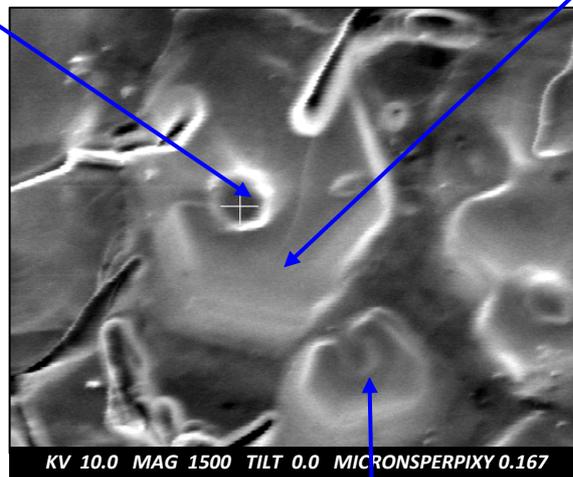
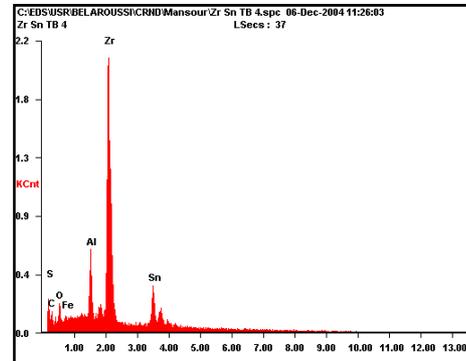
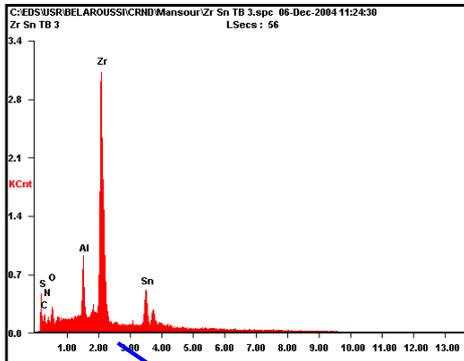
Figure V.7-2: Micrographies (en e^- secondaires) relatives à la partie haute du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.

a) grossissement 500x

b) grossissement 1000x

Elément	Wt%	At%
Zr	70.68	75.82
Sn	29.32	24.18

Elément	Wt%	At%
Zr	71.45	76.51
Sn	28.55	23.49



Elément	Wt%	At%
Zr	70.83	75.96
Sn	29.17	24.04

Figure V.7-3: Micrographie (en e⁻ secondaires) et analyses chimiques relatives à la partie basse du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.

Elément	Wt%	At%
Zr	74.01	78.75
Sn	25.99	21.25

Elément	Wt%	At%
Zr	74.32	79.02
Sn	25.68	20.98

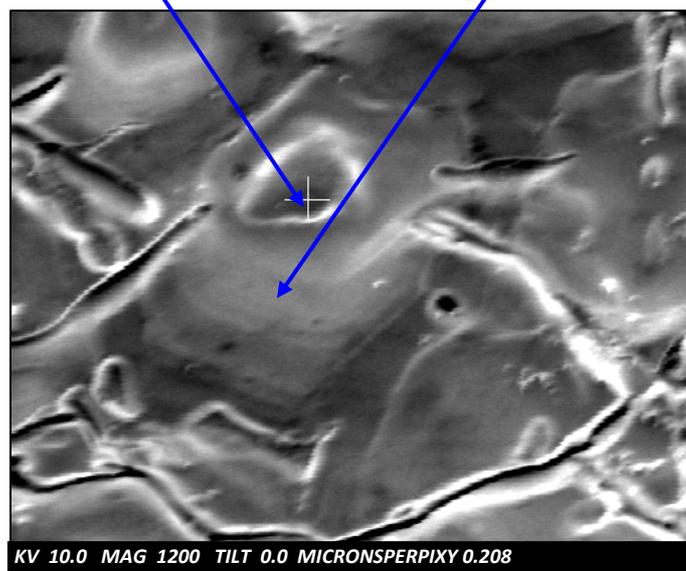
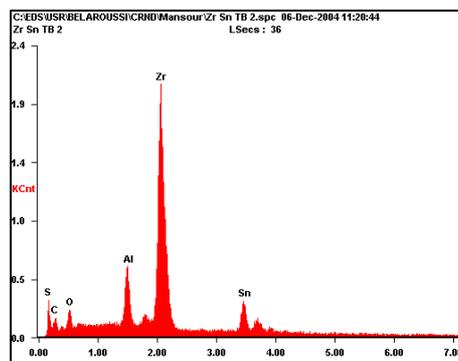
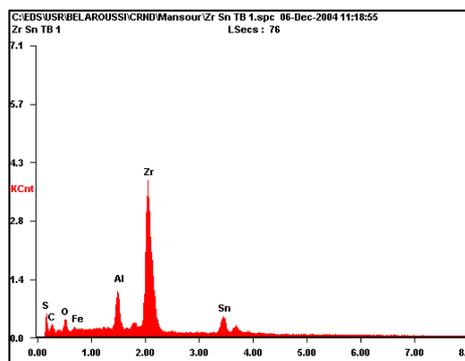


Figure V.7-4: Micrographie (en e^- secondaires) et analyses chimiques relatives à la partie basse du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction (autre page).

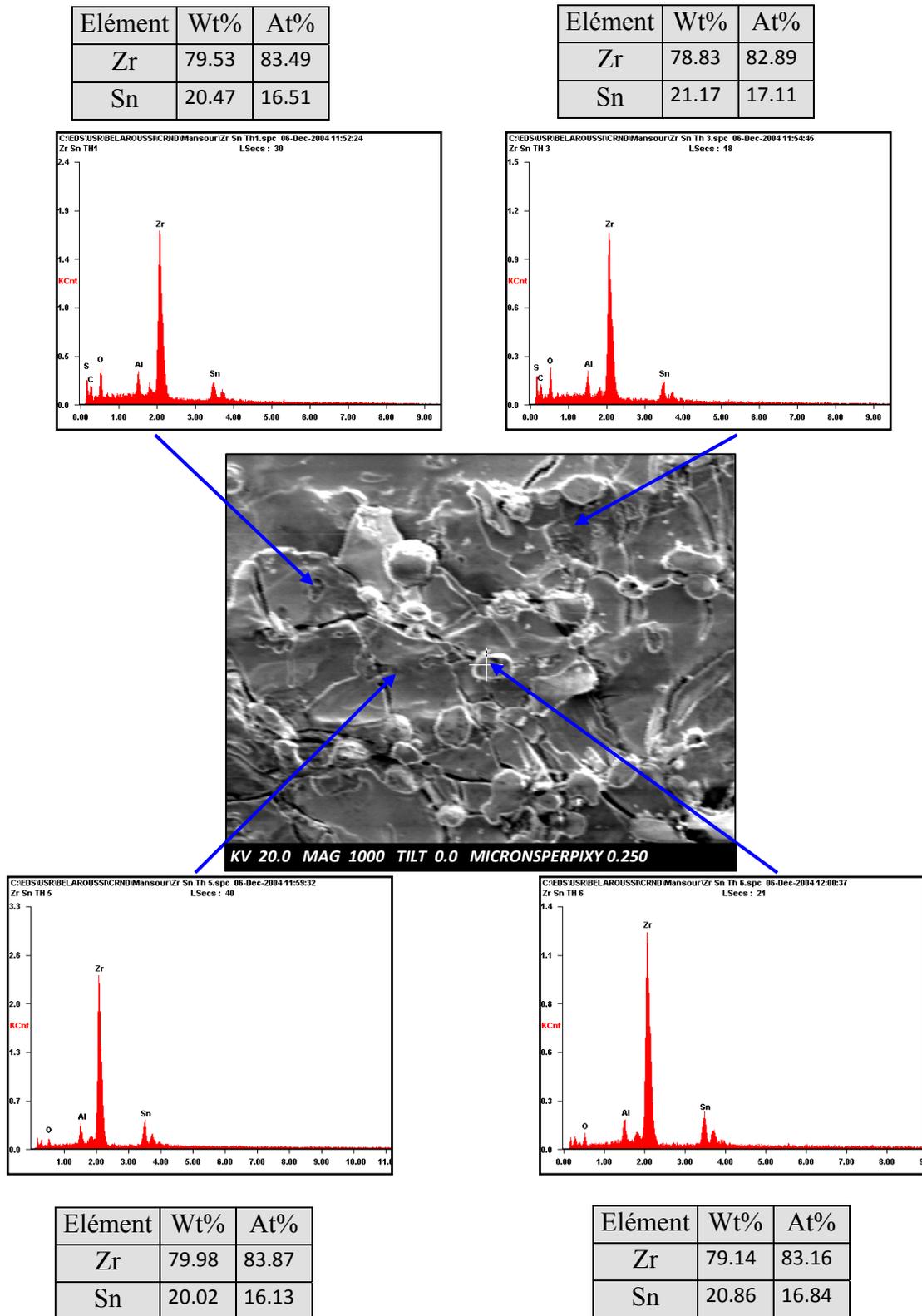
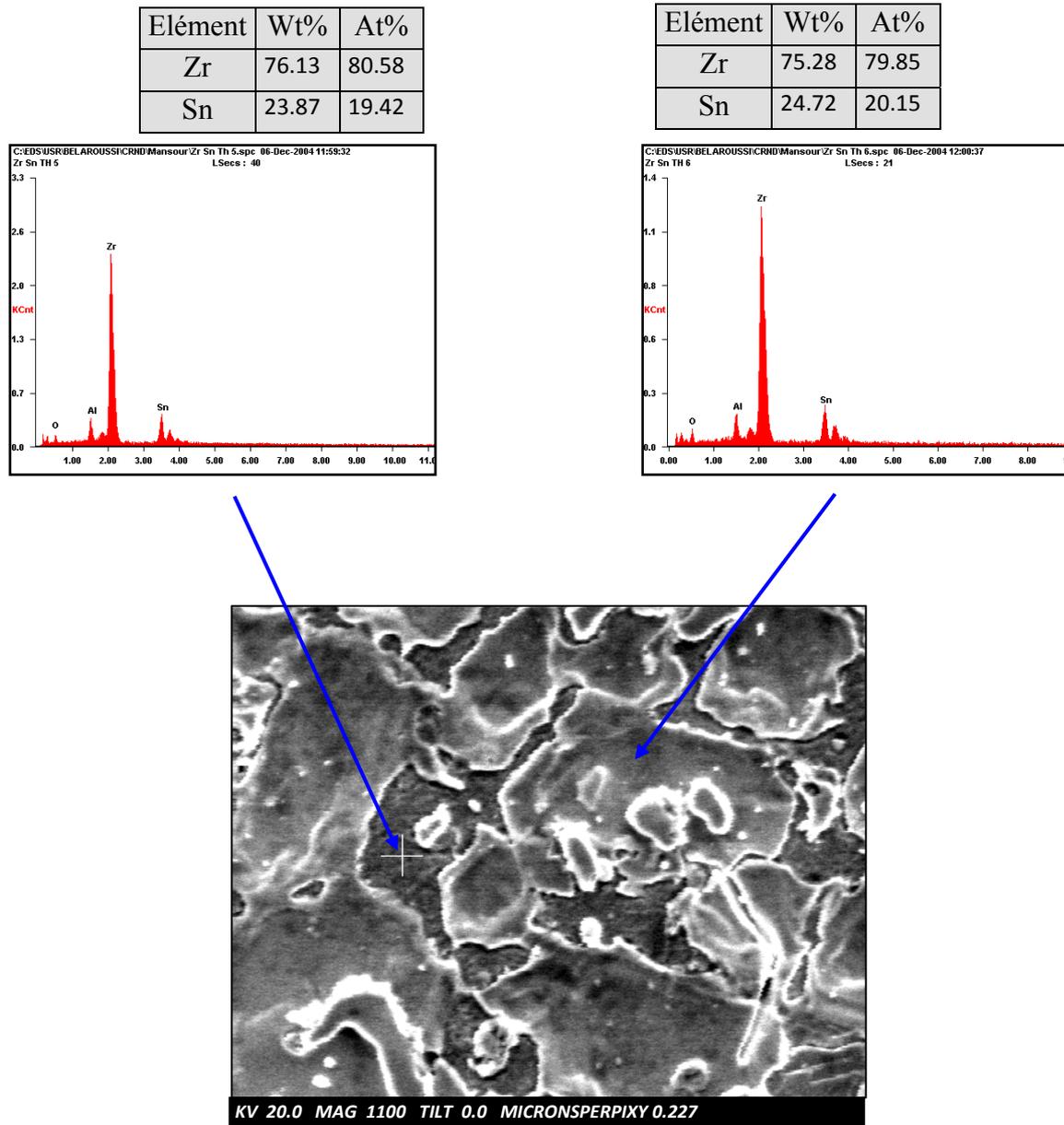


Figure V.7-5: Micrographies (en e⁻ secondaires) et analyses chimiques relatives à la partie haute du lingot « ZrSn » élaboré au four à induction.



Alliage « ZrSn » élaboré au four à bouton

Les alliages binaires de type Zr-Sn élaborés au four à arc avec des concentrations atomiques d'étain respectivement de 0.5, 1 et 1.5pds% se situent principalement du côté riche en zirconium. Ces concentrations atomiques sont proches de celles couramment employées dans l'industrie nucléaire. Il apparaît clairement sur le diagramme de phase (Fig. V-8.) que l'ajout d'étain peut soit engendrer la phase β (Zr) ou α (Zr), selon le mode traitement thermique utilisé.

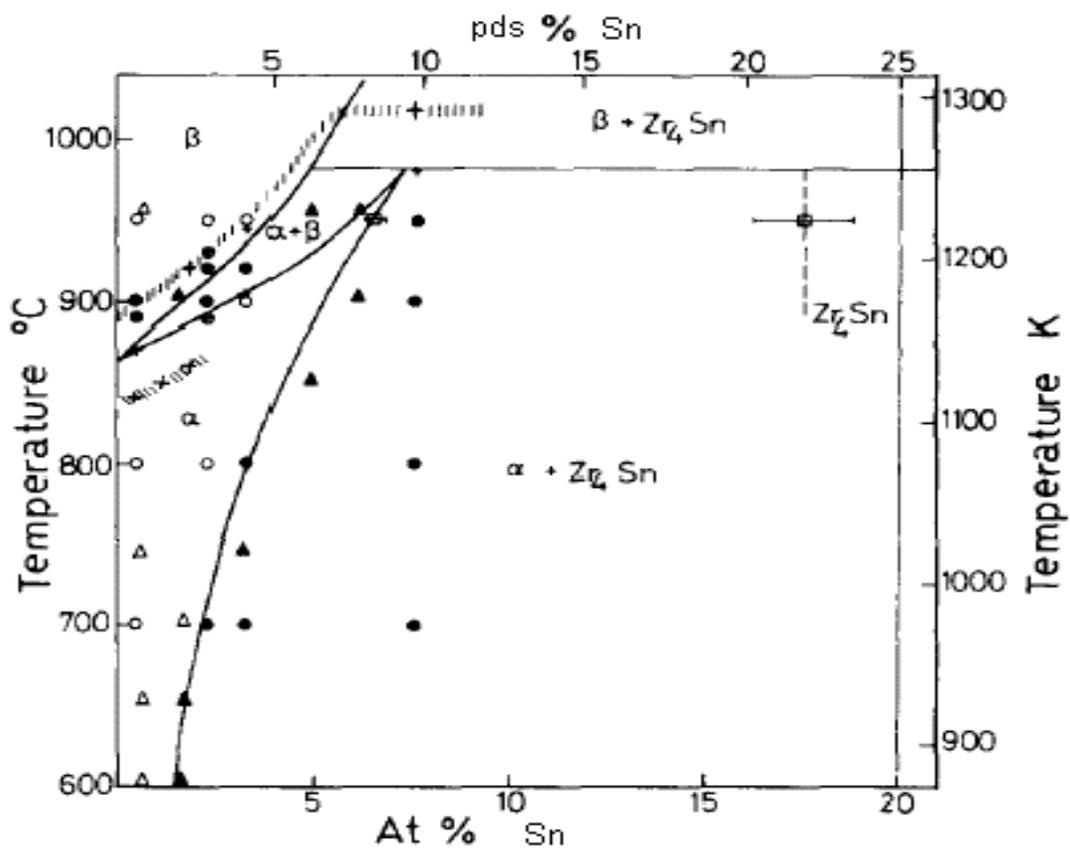
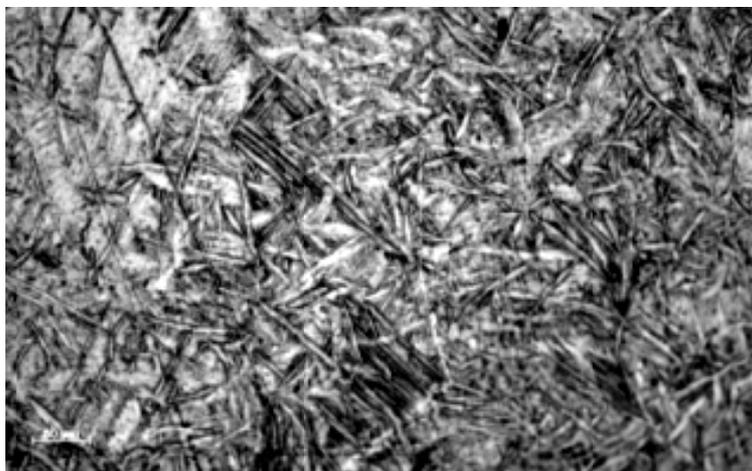


Fig. V-8. : Le diagramme phase Zr-Sn dans la zone riche en Zr.

Analyse Métallographique :

L'aspect métallurgique des trois alliages est représenté sur les micrographies des figures V.9-1, V.9-2 et V.9-3 obtenues au microscope optique. La structure générale est de type martensitique avec des aiguilles sous forme de lattes dont la densité et la largeur augmente en même temps que croît le taux d'étain dans le matériau.



a)

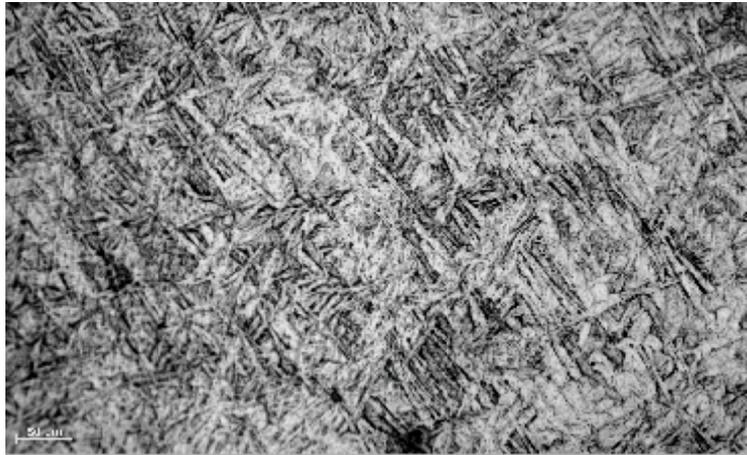


b)

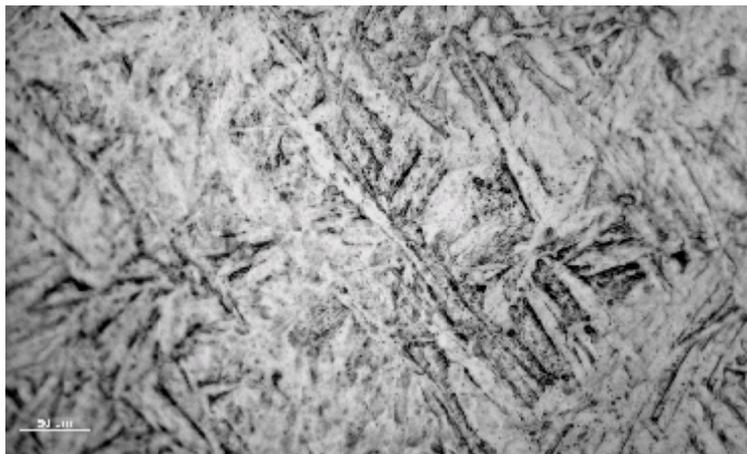
Figure V.9-1 : Micrographies optiques relatives à l'échantillon ZrSn0.5% élaboré au four à arc

a) grossissement 200x

b) grossissement 500x



a)



b)

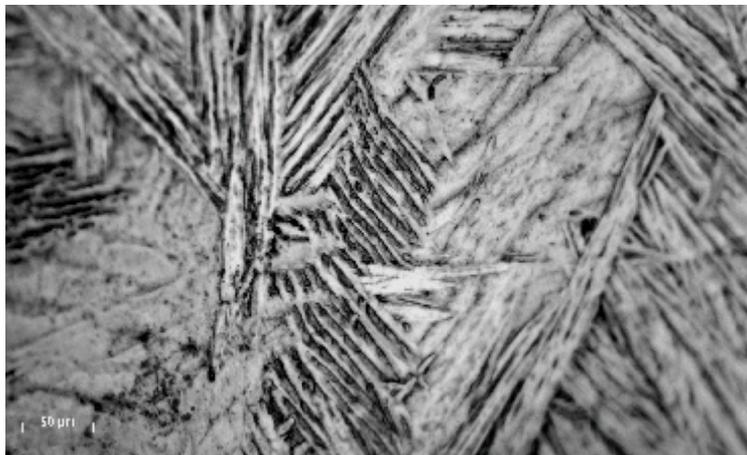
Figure V.9-2 : Micrographies optiques relatives à l'échantillon ZrSn1% élaboré au four à arc

a) grossissement 200x

b) grossissement 500x



a)



b)

Figure V.9-3 : Micrographies optiques relatives à l'échantillon ZrSn1.5% élaboré au four à arc

- a) grossissement 200x
- b) grossissement 500x

Analyse au microscope électronique à balayage :

Les micrographies des figures V.10-1, V.10-2 réalisés au MEB présentent une matrice au contraste gris clair composé essentiellement du zirconium comme l'atteste l'analyse chimique sur les figures V.10-3 et V.10-4, alors que les composés au contraste gris foncé répartis uniformément sur la surface contiennent un taux d'étain légèrement supérieur à la composition nominale établie lors de l'élaboration des trois alliages.

Nous pensons que des traitements thermiques appropriés pourraient dissoudre d'avantage l'étain dans la matrice et par conséquent éliminer totalement ce type de structure instable.

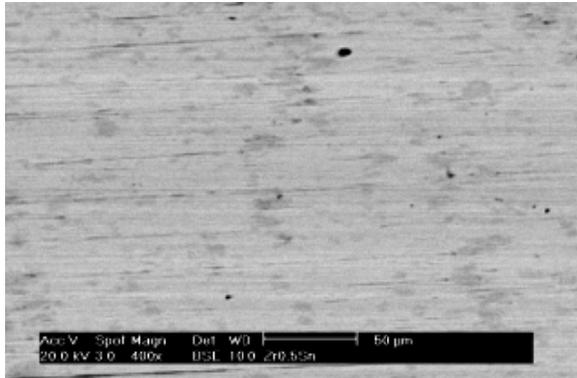


Figure : V.10-1 : Micrographie en e^- rétrodiffusés relative à l'échantillon ZrSn0.5% élaboré au four à arc.

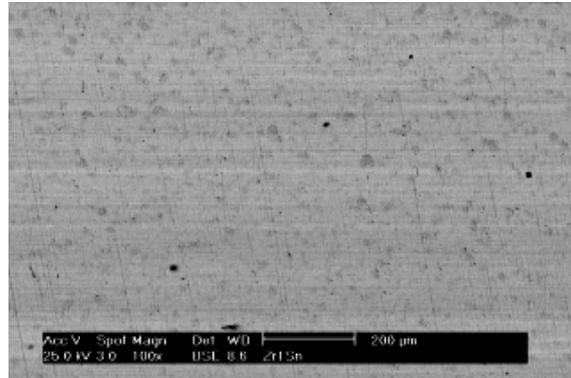


Figure : V.10-2 : Micrographie en e^- rétrodiffusés relative à l'échantillon ZrSn1% élaboré au four à arc.

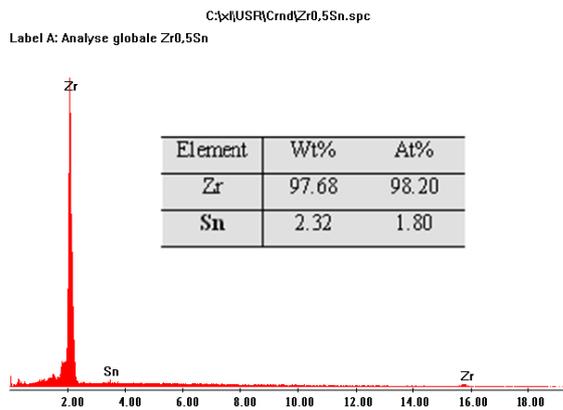


Figure V.10-3 : Analyse chimique relative à l'échantillon ZrSn0.5% élaboré au four à arc

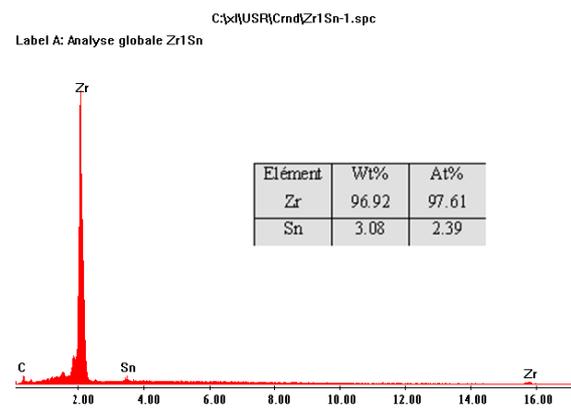


Figure V.10-4 : Analyse chimique relative à l'échantillon ZrSn1% élaboré au four à arc

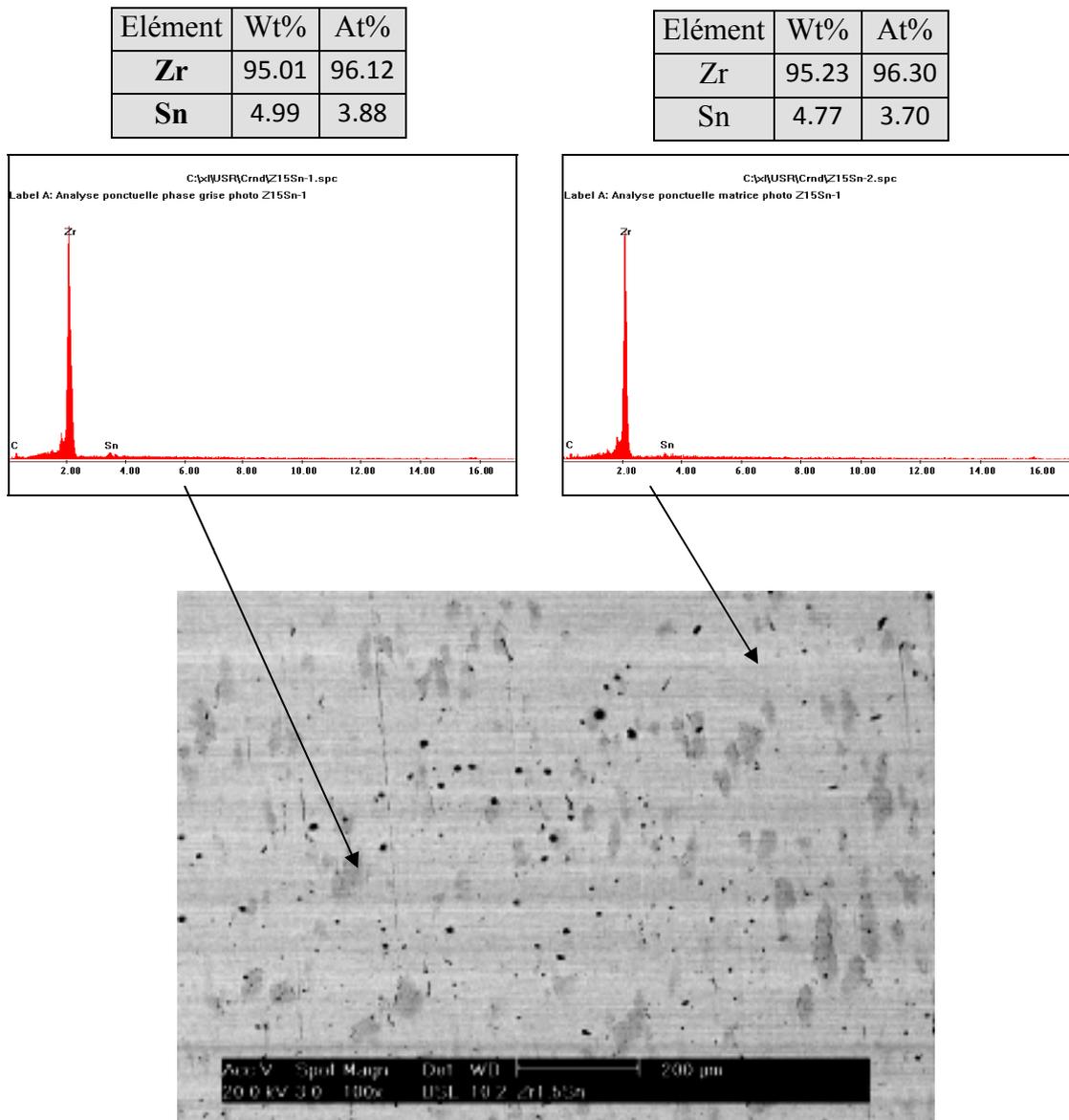


Figure V.10-5: Micrographie (en e^- rétrodiffusés) et analyses chimiques ponctuelles relatives à l'échantillon ZrSn1.5% élaboré au four à arc.

Analyse par diffraction des RX :

L'indexation des spectres obtenus par la diffraction X, a conduit à l'identification des phases en présence en comparaison avec les données relatives aux fiches ASTM.

La matrice est essentiellement composée de la structure zirconium alpha et cela est du au faible taux d'étain. En effet, comme le montre la figure V.10-5 prise en électrons retro diffusés (BSE), des îlots de contraste gris sont répartis uniformément dans tout le volume de l'échantillon. Le volume de ces composés est probablement inférieur à 8% du volume total exploré par l'analyse en DRX, ce qui rend la détection de composés mixtes ZrSn presque nulle.

Toutefois, l'analyse physico-chimique a montré que l'étain ajouté à partir d'une composition eutectique s'est bien dissipé dans la matrice de zirconium.

Le but visé par ce type d'élaboration est la fixation de l'élément étain ainsi que sa distribution chimique dans la matrice. Les résultats enregistrés confirment les prédictions thermodynamiques quant à la solubilité de l'eutectique Zr-Sn dans le zirconium. En effet, les pertes de masse sont presque nulles et la distribution de l'étain dans la matrice est homogène.

En outre, nous avons remarqué que le taux d'étain joue un rôle important en relation avec la forme et la densité d'aiguilles dans la morphologie martensitique obtenue. A ce titre, nous pouvons dire que le taux envisagé ($\leq 1.5\%$ at Sn) est tout à fait justifié de part la largeur des lattes obtenues.

V-2-4-3 Système binaire Zr-Cr

Le diagramme de phase relatif à ce système cité précédemment (pages 26 et 27) est caractérisé par la présence de solutions solides terminales et d'un composé intermétallique $ZrCr_2$.

Trois échantillons ont été élaborés avec les compositions chimiques visant respectivement, une composition hypereutectique, eutectique et hypoeutectique de Zr-10Cr ; Zr-18Cr et Zr-30Cr en pds%

Sur la figure V-13, (de l'échantillon Zr-10Cr) apparait clairement la structure hypereutectique composée de deux phases représentées par les contrastes gris et claire. L'analyse EDS a mis en évidence la phase $\alpha(Zr)$ correspondant au contraste claire et le composé $ZrCr_2$ avec un contraste gris. Aussi nous avons déterminé par ATD la réaction eutectique à 1332°C, impliquant la formation des phases $\beta(Zr)$ et $ZrCr_2$ ainsi que la phase alpha Zr comme étant le résultat de la transformation eutectoïde de type $\beta(Zr) \leftrightarrow \alpha(Zr) + ZrCr_2$ à 833°C.

L'analyse chimique par EDS des différentes zones a permis l'identification des phases $\alpha(Zr)$ et $\beta(Zr)$. En outre, l'analyse quantitative (Fig V-13) de ces deux phases a permis d'évaluer la limite de solubilité du chrome qui est de 2.30 pds% dans le $\alpha(Zr)$ et 4.30 en pds% pour la phase $\beta(Zr)$. Tandis que le composé $ZrCr_2$ est à environ 18.8 en pds%.

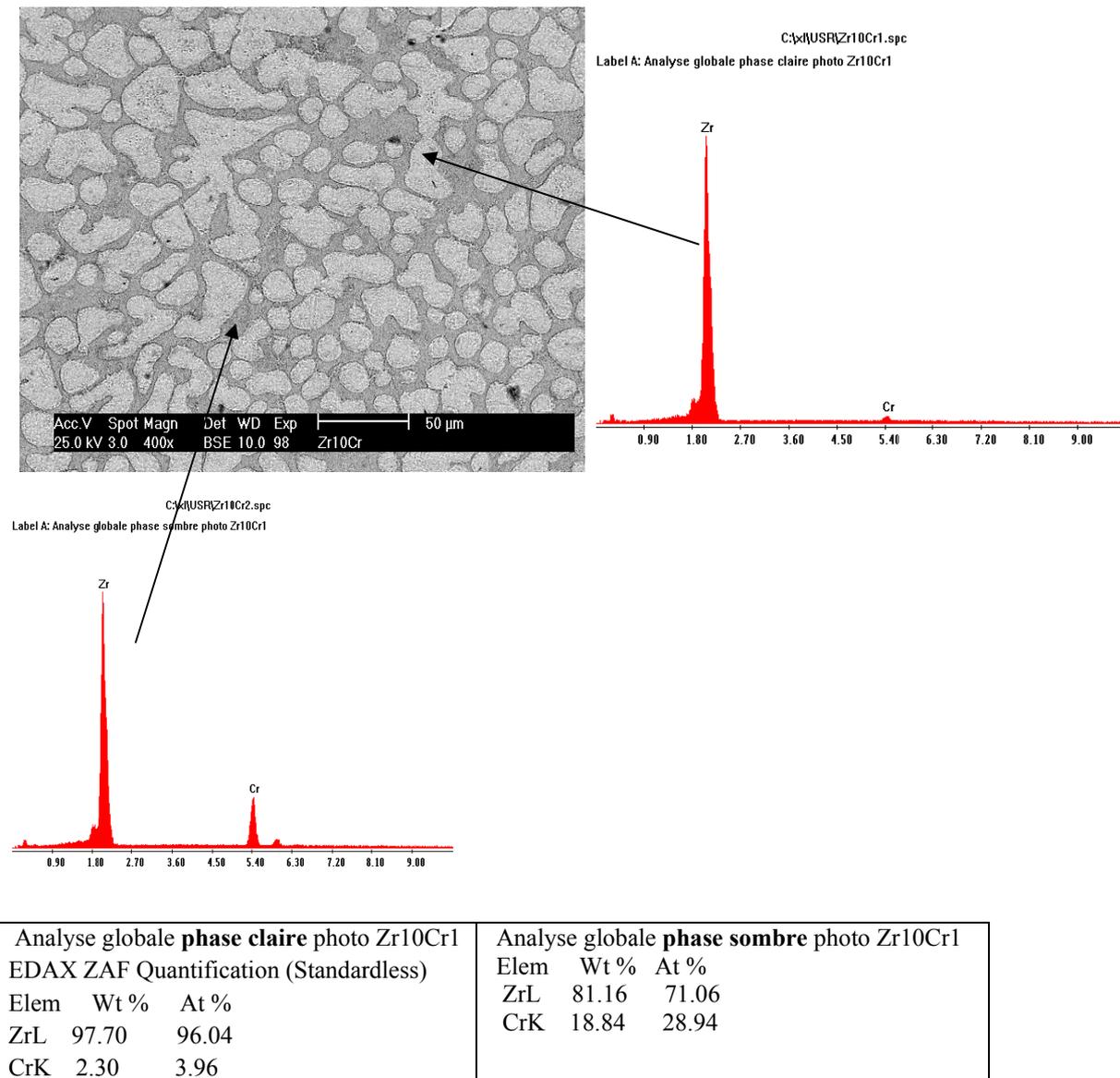


Fig V-13: Micrographie MEB, de l'échantillon $Zr_{10}Cr$ montrant l'existence de deux solutions solides: α (Zr) + $ZrCr_2$

Sur la figure V-14, (de l'échantillon $Zr-18Cr$) la structure eutectique composée de deux phases représentées par les contrastes gris et claire. L'analyse EDS a mis en évidence la phase $\alpha(Zr)$ correspondant au contraste claire et le composé $ZrCr_2$ avec un contraste gris majoritaire. La température de cet eutectique est déterminée par ATD à $1332^\circ C$ et celle de la transformation eutectoïde $\beta(Zr) \leftrightarrow \alpha(Zr) + ZrCr_2$ à $833^\circ C$.

L'analyse chimique par EDS de ces deux contrastes a permis l'identification des phases $\beta(Zr)$ et le composé $ZrCr_2$. En outre, l'analyse quantitative (Fig. V-14) de ces deux phases a permis d'évaluer la limite de solubilité du chrome qui est d'environ 4.30 pds% dans le $\beta(Zr)$. Et comme, pour l'alliage hypereutectique le composé $ZrCr_2$ est à environ 18.5 en pds%.

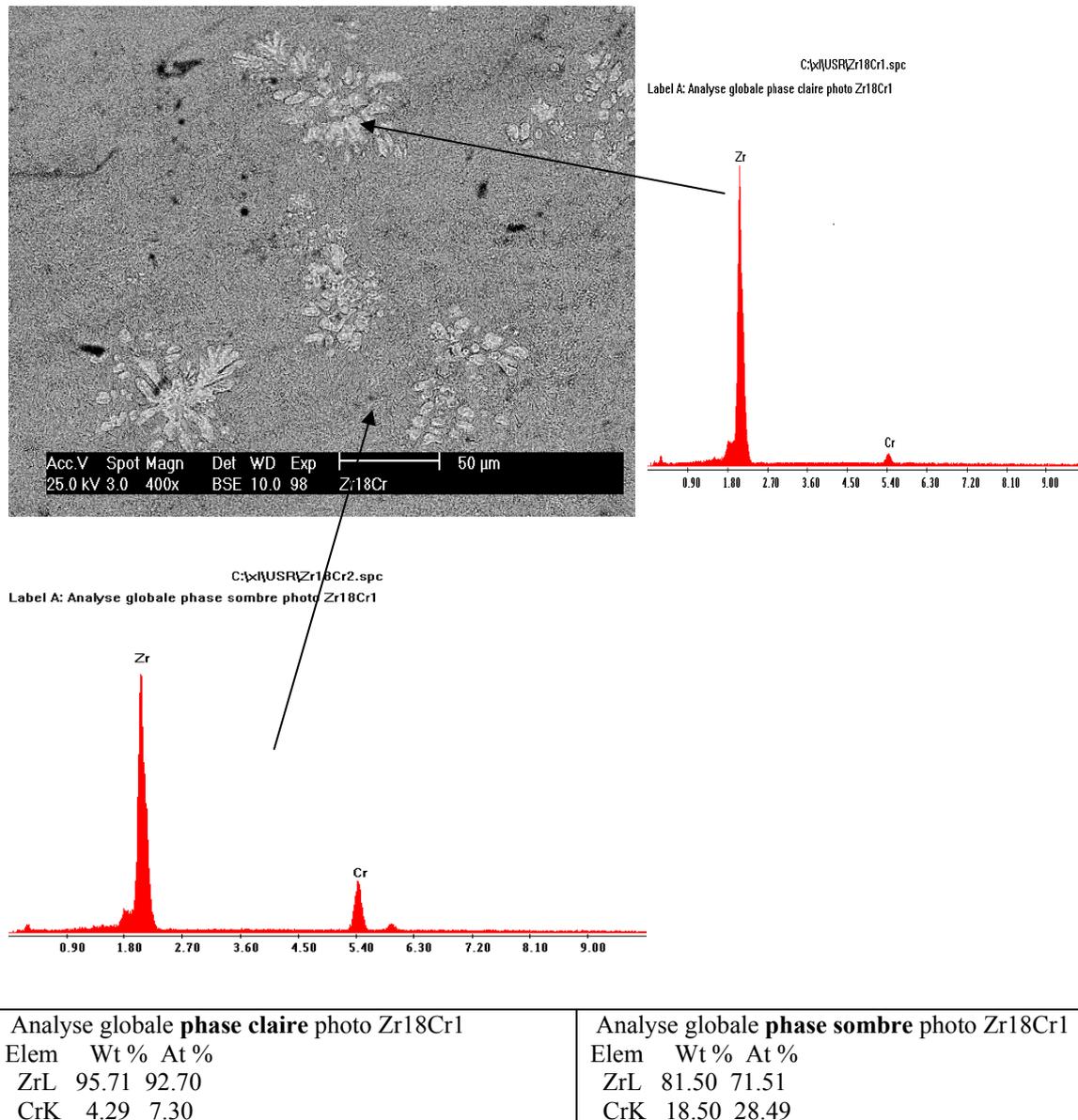
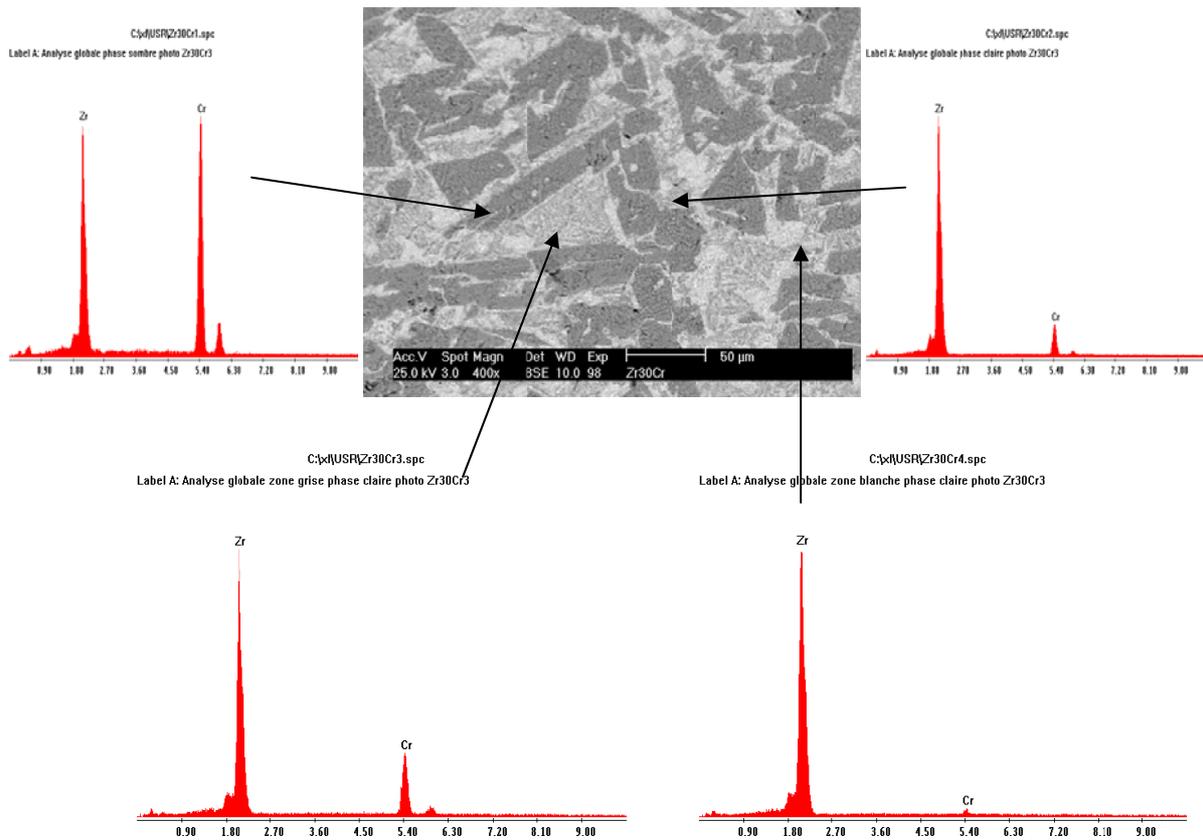


Fig V-14: Micrographie MEB, de l'échantillon $Zr_{18}Cr$ montrant l'eutectique $\beta(Zr)/ZrCr_2$

Sur les figures V-15 a et b, (de l'échantillon $Zr_{30}Cr$) la structure hypoeutectique composée de quatre phases représentées par les contrastes sombre, gris, claire et blanche. L'analyse EDS a mis en évidence la phase $\alpha(Zr)$ correspondant au contraste blanc avec 2.57 en pds % en chrome, la phase grise représente le composé $ZrCr_2$ avec une composition chimique qui reste toujours au voisinage de 20-21 en pds% de chrome. Pour les deux autres phases de contraste sombre et clair représentant les composés ; $ZrCr$ (avec 50 en pds% de chrome) et le $ZrCr_2$ de type C14 (avec ≈ 14 en pds % de chrome)



Analyse phase sombre			Analyse phase claire			Analyse zone grise phase claire			Analyse zone blanche phase claire		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
ZrL	48.33	34.77	ZrL	86.40	78.36	ZrL	78.59	67.66	ZrL	97.43	95.57
CrK	51.67	65.23	CrK	13.60	21.64	CrK	21.41	32.34	CrK	2.57	4.43

Fig V-15a: Micrographie MEB, de l'échantillon $Zr_{30}Cr$ montrant la coexistence des trois formes allotropiques du composé intermétallique $ZrCr_2$ (γ , β et α) et le $\beta(Zr)$

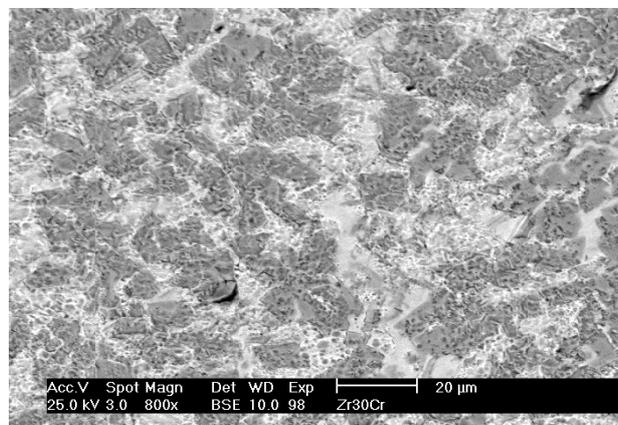


Fig V-15b: photo $Zr_{30}Cr$: Analyses EDS des différents contrastes se rapportant au composé intermétallique $ZrCr_2/\beta(Zr)$

V-3. EQUILIBRES ENTRE PHASES DANS LE SYSTEME TERNAIRE

Zr-Fe-Sn

V-3-1 Introduction

Le but principal de l'étude est de contribuer au tracé de la nappe liquidus du système ternaire de type Zr-Sn-Fe.

Actuellement aucune projection, même partielle de la nappe liquidus n'a été avancée dans la littérature. Seules quelques tentatives sur des sections isothermes à 800, 900 et 1000 °C ont été données par Arias et Nieva et al [60].

Aussi, cette étude permettra de mieux comprendre les microstructures d'alliages ZrFeSn en relation avec les chemins de refroidissement, les équilibres liquide-solide et solide-solide du système ternaire ainsi étudiés pour tenter de proposer une première projection de la nappe liquidus dans l'angle riche en zirconium.

De plus, dans ce présent travail, une coupe isotherme à 800 °C a été retracée et complétée dans l'angle riche en Zirconium. Il est à noter que, des sections isothermes similaires ont été proposées par moyen de calcul et l'ensemble des résultats publiés [41] nous a servi pour comparer et situer les différents domaines de phases ainsi obtenus expérimentalement.

Equilibres entre phases dans le système ternaire Zr-Fe-Sn

A cet effet, la synthèse des résultats obtenus et discutés dans le chapitre relatif au diagramme de phase nous a permis de proposer un ensemble de cinq réactions invariantes dans la région riche en Zr.

Une réaction eutectique binaire e_f : $L \longleftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2$ à 928°C

Deux réactions eutectiques ternaires e_1 et e_4 :

$L \longleftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ et $L \longleftrightarrow \text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2 + \text{ZrSn}$

Deux réactions quasipéritectiques ternaires e_2 et e_3 :

$L + \text{ZrFe}_2 \longleftrightarrow \text{ZrSn}_2 + \text{N}$ à 1463 °C et

$L + \text{ZrFe}_2 \longleftrightarrow \text{ZrFe} + \text{ZrSn}_2$

Deux pseudo-eutectiques P_1 et P_2

V-3-2 Résultats et discussion

L'étude menée sur le système ZrFeSn a porté sur une série d'alliages ternaires riches en Zirconium. Le tableau V-4 regroupe les compositions chimiques, les résultats de l'analyse thermique différentielle (ATD) ainsi liés aux différentes séquences de refroidissement des alliages ZrFeSn étudiés.

Alliages		compositions			Températures de Transformations	Séquence de refroidissement
		Zr	Sn	Fe		
1	at%	70	20	10	988	$\beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \alpha(\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn}$
	pds%	68.53	25.47	5.99	1176	$\text{Zr}_3\text{Fe sol}$
2	at%	60	20	20	914 932 944	$\text{Fe}_2\text{Zr} + \beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \alpha(\text{Zr})$ Eute.bin L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_2\text{Fe}$ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$
	pds%	61.05	26.48	12.46	1133 1214 1305/ 1330 1390 1600*	$\text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ Eut. θ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \theta + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ Peritectoide $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ L $\leftrightarrow \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ L $\leftrightarrow \text{ZrFe}_2$
3	at%	80	10	10	988 1218 1390	$\alpha(\text{Zr}) \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn}$ Eut. θ L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
	pds%	80.69	13.12	6.17	1406 1593*	L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2$ L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr})$
4	at%	70	10	20	933 944 1183 1337 1378	Eut.bin e_f L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_2\text{Fe}$ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$ $\text{Zr}_3\text{Fe sol}$ Peritectoide $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$
	pds%	73.48	13.65	12.85	1500 1592*	\leftrightarrow L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \beta(\text{Zr})$ L $\leftrightarrow \text{ZrFe}_2$
5	at%	60	10	30	933 944 1144 1333	Eut bin e_f L $\leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_2\text{Fe}$ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe} + \text{ZrFe}_2$ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Fe}$
	pds%	65.66	14.23	20.09	1431 1588*	Peritectoide $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$ L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \beta(\text{Zr})$ L $\leftrightarrow \text{ZrFe}_2$
6	at%	50	10	40	1135 1333 1410	L + $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$ Peritectoide $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$
	pds%	57.14	14.87	27.98	1476	L + $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_2\text{Sn}$ L $\leftrightarrow \text{ZrFe}_2$
7	at%	60	30	10	1085 1215 1310	$\text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2 \leftrightarrow \text{N}$ e_4 L $\leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2$ e_2 L + $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$
	pds%	57.05	37.12	5.82	1406 1498	L + $\text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrFe}_2$ L $\leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Sn}_3$
8	at%	50	30	20	1084 1198 1216	$\text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2 \leftrightarrow \text{N}$ $\text{Zr}_2\text{Sn} + \text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$ e_4 L $\leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Sn} + \text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2$
	pds%	49.36	38.54	12.08	1305 1416 1580*	e_2 L + $\text{Zr}_2\text{Sn} + \text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$ L + $\text{Zr}_2\text{Sn} \leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Sn} + \text{ZrFe}_2$ L $\leftrightarrow \text{Zr}_2\text{Sn}$

Tableau V-4 : Compositions chimiques, températures de transformation et séquences de refroidissement des alliages ZrSn Fe

De même, le tableau V-5: regroupe les analyses chimiques effectuées par EDS des phases observées dans les alliages ZrFeSn.

Les observations effectuées par microscopie à balayage couplé à l'analyse X et les températures relevées par ATD nous ont permis de classer nos alliages en quatre catégories, selon la nature de la phase de cristallisation primaire :

- Phase de cristallisation primaire $\beta(\text{Zr})$: alliage 1, 3
- Phase de cristallisation primaire ZrFe_2 : alliages 2, 4,5 et 6.
- Phase de cristallisation primaire Zr_5Sn_3 : alliages 1, 7.
- Phase de cristallisation primaire $\text{ZrFe}/\text{Zr}_2\text{Sn}$: alliage 8.

Alliage	Compositions/(at%)			Phases identifiées	Compositions des phases (at%)		
	Zr	Sn	Fe		Zr	Sn	Fe
1	70	20	10	$\beta(\text{Zr})\text{prim.}$	97.3	2.7	-
				Zr_5Sn_3	62.14	37.86	-
				θ eut	71.5	17.3	11.2
				Zr_3Fe	75.5	-	24.5
2	60	20	20	ZrFe_2 prim	30.1	5.6	64.3
				Zr_5Sn_3	63.12	35.1	1.78
				Θ eut	64.1	25.2	10.7
				Zr_3Fe	72	1	27
3	80	10	10	$\beta(\text{Zr})\text{prim.}$	91.7	8.2	0.1
				Zr_3Fe	70.7	2.3	26
				ZrFe_2	32.2	4.3	63.5
				Zr_5Sn_3	63	34	3
				Θ eut	64	26	10
4	70	10	20	ZrFe_2 prim	31.4	1.9	66.7
				$\beta(\text{Zr})$	91.7	7.2	1.1
				Zr_5Sn_3	62.62	34.94	2.44
				Zr_3Fe	74.16	0.8	25.04
5	60	10	30	ZrFe_2 prim	29.7	3.14	67.16
				Zr_5Sn_3	62.54	33.71	3.75
				Θ eut	68.15	22.91	8.94
				Zr_3Fe	72.74	-	27.26
6	50	10	40	ZrFe_2 prim	37.49	-	62.51
				$\text{Zr}_2\text{Sn}/\text{Zr}_2\text{Fe}$	56.43	7.87	35.69
				Zr_5Sn_3	62.92	34.16	2.92
				N eut	34.1	19.4	46.5
7	60	30	10	Zr_5Sn_3 prim	63.4	35.23	1.3
				ZrFe_2	30.6	0.4	69
				$\text{ZrSn}/\text{ZrSn}_2$	41.6	52.4	6
				N eut	34.71	18.24	47.05
8	50	30	20	Zr_2Sn prim	64.3	34.8	0.8
				ZrFe_2	34	3	63
				$\text{ZrSn}/\text{ZrSn}_2$	38.9	59.3	1.8
				N eut	34.7	19.3	46

Tableau V-5: Résultats des analyses par EDS (prim=primaire ; eut.=eutectique)

V-3-3 Equilibres liquide-solide et microstructures. Projection de la nappe liquidus

V-3-3-1 Equilibres liquide-solide et microstructures

a- Alliages présentant $\beta(\text{Zr})$ comme phase primaire

Les alliages 1 et 3 ($\text{Zr-Sn}_{20}\text{-Fe}_{10}$, $\text{Zr-Sn}_{10}\text{-Fe}_{10}$) présentent la phase $\beta(\text{Zr})$ comme étant une phase de cristallisation primaire et des chemins de refroidissement différents.

Nous présentons dans ce qui suit les résultats d'analyse concernant les deux alliages 1 et 3.

La micrographie (Fig. V 17a) obtenue par MEB en mode rétrodiffusé de l'alliage 3, couplé à l'analyse montre la présence d'une phase primaire de contraste dominant gris foncé (2) suivi d'une phase dendritique (3) au côté d'une phase minoritaire en cuboïde de contraste blanc (1).

L'analyse chimique effectuée sur une la dendrite met en évidence la phase primaire $\beta(\text{Zr})$ comme le montre la figure V.5.18 (b).

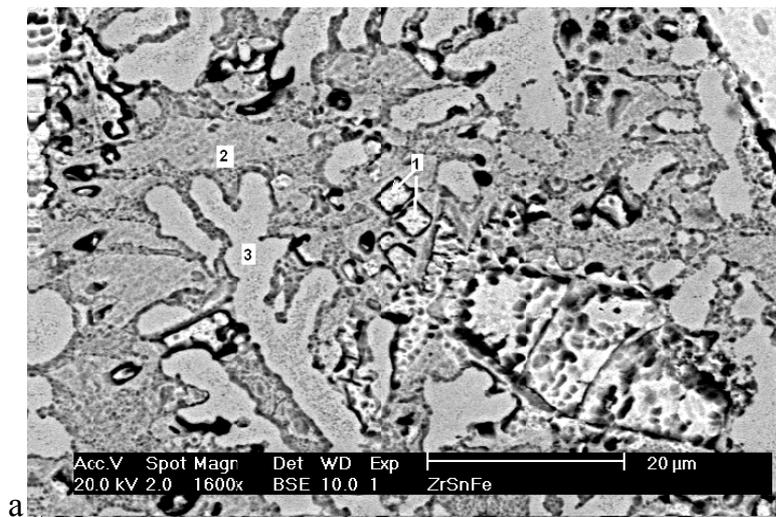


Figure V-17 .a) Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage 3 ($\text{Zr-Sn}_{10}\text{-Fe}_{10}$) montrant la phase primaire $\beta(\text{Zr})$ (zone 3), l'eutectique ternaire $\beta(\text{Zr}) / \text{Zr}_2\text{Fe}(\text{Zr}_3\text{Fe})$ (zone 2)/ Thêta θ (zone 1)

La figure V-17b représente le thermogramme de l'alliage 3($\text{Zr-Sn}_{10}\text{-Fe}_{10}$), avec trois accidents thermiques déterminés à 988 ,1176 et 1214 °C. Ils sont attribués respectivement à la formation de l'eutectique ternaire à 1214 °C, la réaction $\beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \alpha(\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn}$, et la transformation invariante $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe}$ en phase solide. Nous reviendrons ultérieurement sur cette dernière transformation solide-solide.

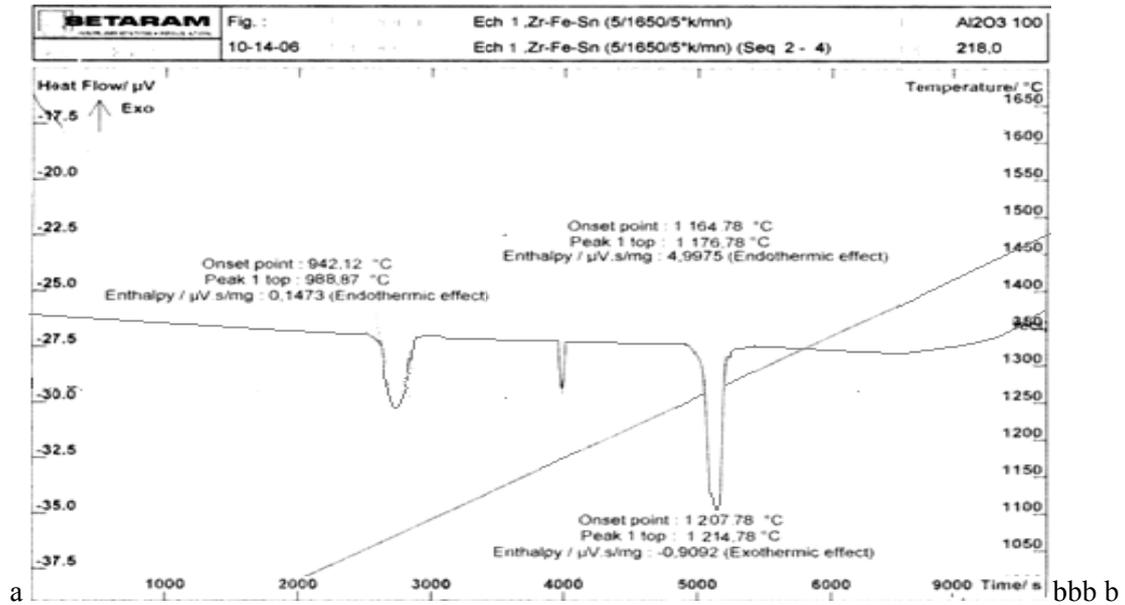


Figure V-17 .: b) Thermogramme de l'alliage 3

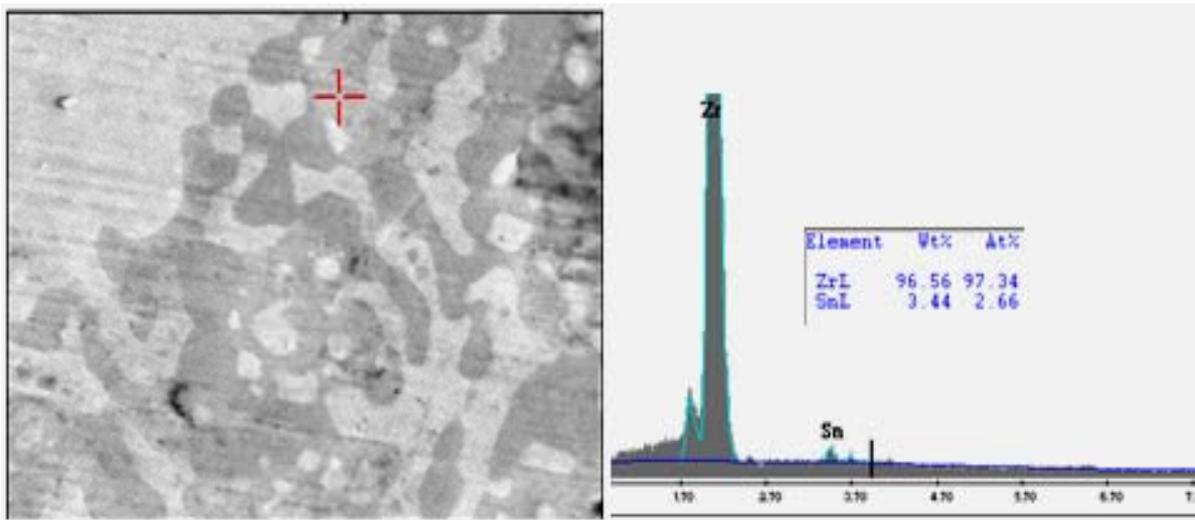


Fig. V-18: Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage 3, et analyse chimique EDS de la phase primaire $\beta(\text{Zr})$ (dendrite)

L'analyse X par EDS effectuée pour les trois échantillons dans la zone dendritique montre que la phase $\beta(\text{Zr})$ solubilise des quantités variables de fer et d'étain dans la matrice de zirconium selon le chemin de refroidissement et la température de transformation. Les résultats relatifs aux structures et compositions chimiques sont ainsi rapportés dans les tableaux V-4 et V-5.

La phase $\beta(\text{Zr})$ reste stable jusqu'à 1955°C et solubilise au maximum 17% d'étain à 1592°C alors que le composé $\alpha(\text{Zr})$ ne dissout au maximum que 7.3% d'étain à 972°C .

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle pour l'alliage 3 nous ont permis d'attribuer les pics inscrits dans le thermogramme de la figure V-17 aux transformations suivantes :

$L \leftrightarrow \beta(\text{Zr})$, la transformation monovariante $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2$ et la transformation invariante $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2 + \theta$ et à la transformation en phase solide.

Alliage 1 ($\text{Zr-Sn}_{20}\text{-Fe}_{10}$)

De même, la micrographie en mode BSE Fig.V. 19b de l'alliage 1 illustre l'existence d'une phase primaire en dendrites (1), et un eutectique. Binaire $\beta(\text{Zr}) / \text{Zr}_2\text{Fe}$ (2) ou ternaire $\beta(\text{Zr}) / \text{Zr}_2\text{Fe} / \text{Zr}_4\text{Sn}$ (3). La figure V-19c représente une image MEB agrandie des régions (2) et (3) respectivement.

La figure (V-19a) représente le thermogramme de l'alliage 1, avec cinq pics thermiques déterminés à $988, 1214, 1391, 1406$ et 1593°C . Ils sont attribués respectivement à la transformation invariante $\text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{Zr}_3\text{Fe}$ en phase solide à 988°C , puis à la formation de l'eutectique ternaire à 1214°C . Ensuite intervient la réaction $\beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \alpha(\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn}$, puis la réaction monovariante $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ à 1390°C . Le pic à 1406°C est attribué à la réaction monovariante $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2$. Enfin le dernier pic à 1593° est attribué à la réaction liquide en équilibre avec la phase : $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr})$.

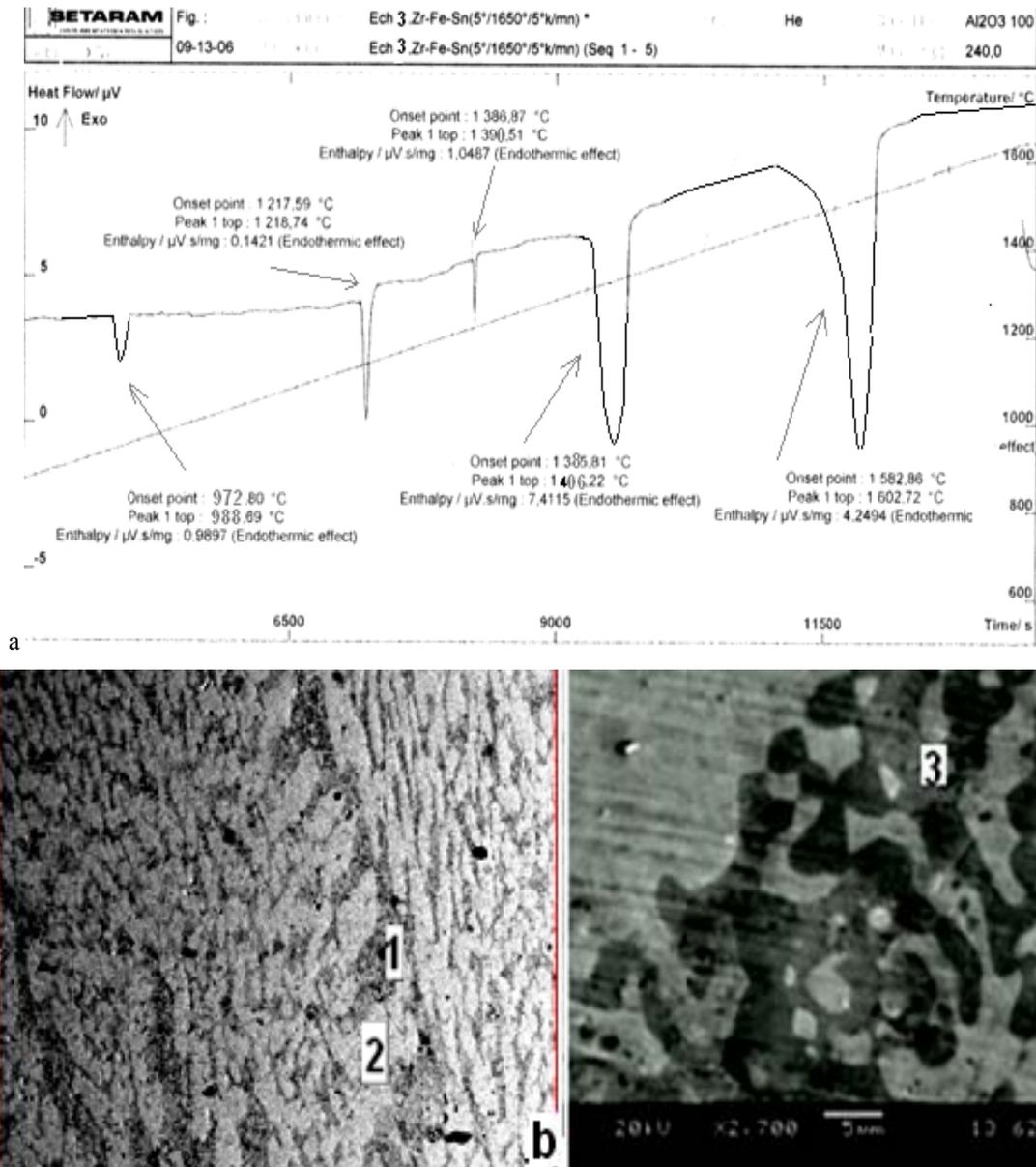
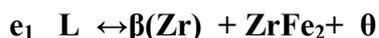


Figure V-19 : a) Thermogramme de l'alliage 1 ; b) Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage 3 représentant une vue d'ensemble de l'alliage 3, mettant en évidence les dendrites de $\beta(\text{Zr})$ et l'eutectique ternaire. c) Micrographie MEB (en BSE) de l'alliage 3 représentant le $\beta(\text{Zr})$

Les alliages 1 et 3 présentent expérimentalement une transformation autour de 1214 °C attribuée à la réaction invariante eutectique ternaire que nous noterons :



Cette réaction ternaire est en bon accord avec les résultats déjà publiés par Nieva et Arias [60]. En effet, la réaction eutectique métastable $L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$ se produit à 1390 °C [57] et se termine par la réaction eutectique dans le système binaire Zr-Sn.

Des analyses par EDS ont été effectuées sur les différentes phases formées dans l'alliage 1. Ces analyses ont permis d'identifier l'eutectique binaire Zr/Fe (fig. V-20a) formé dans cet

alliage. La figure V-20b indiquant que les analyses effectuées sur cette même zone de l'eutectique montre qu'il y a une faible solubilité de l'étain dans la partie analysée comparativement aux alliages ternaires.

Pour plus de précision, nous avons agrandi la région eutectique ternaire (figure V-19) qui montre clairement les détails affectés à cette zone. Les analyses chimiques relatives aux zones (1) et (2) montrent un enrichissement respectivement en fer (Fig. V-20) et d'étain (Fig V-21).

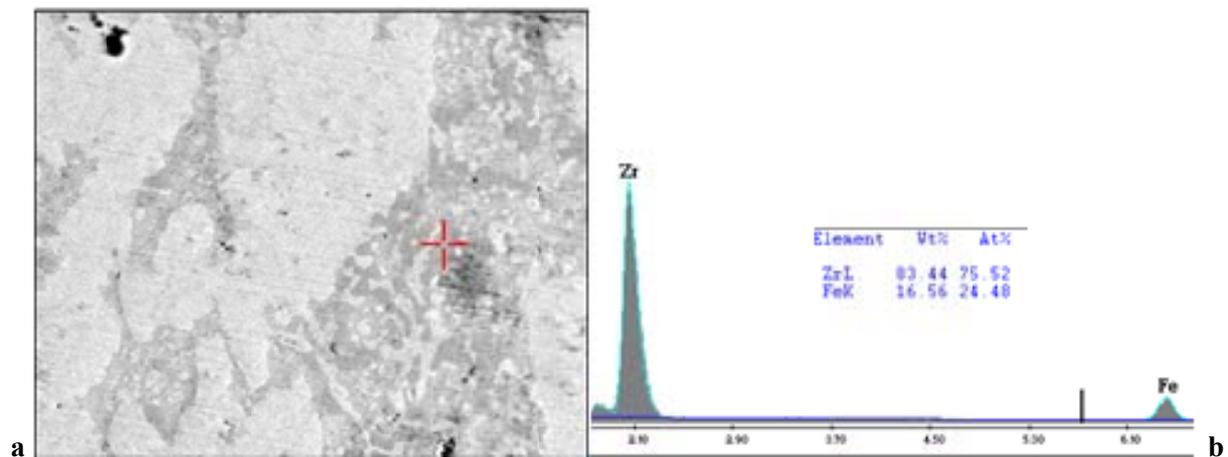


Figure V-20 : a)- micrographie MEB de l'alliage 1 mettant en évidence l'eutectique binaire Zr/Fe, b)-spectre d'analyse de cet eutectique

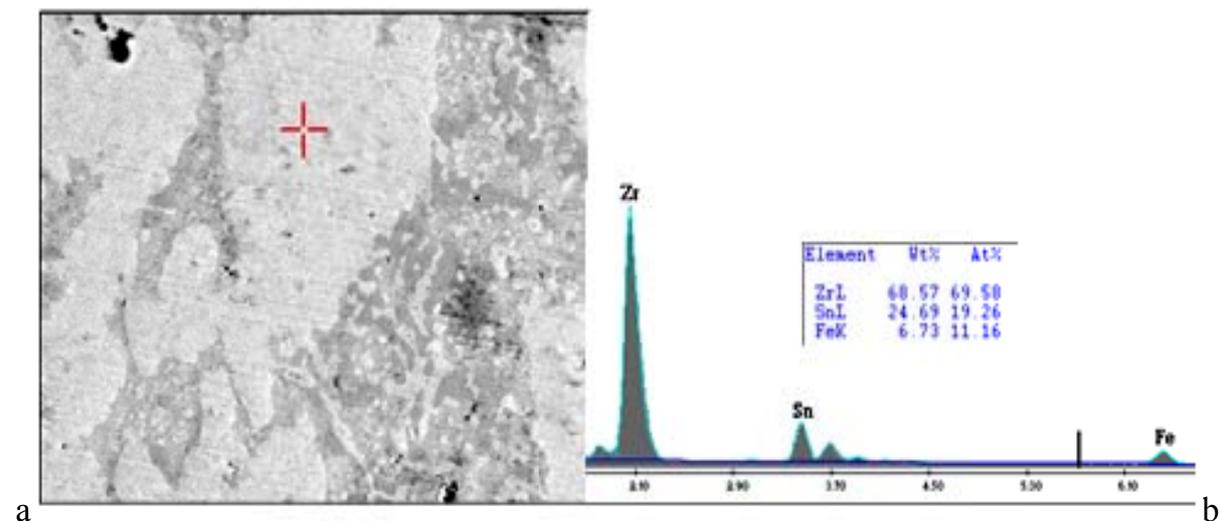


Figure V-21: a)- micrographie MEB de l'alliage 1 mettant en évidence l'eutectique ternaire, b)-spectre d'analyse X de cet eutectique $\beta(\text{Zr})/\text{Zr}_5\text{Sn}_3/\text{Zr}_3\text{Fe}$ et le composé ternaire θ .

b- Alliages présentant (ZrFe₂) comme phase primaire

Les alliages appartenant à cette famille présentent la phase (ZrFe₂) comme phase de cristallisation primaire, mais suivent des chemins de refroidissement différents. Notons que les thermogrammes relatifs à cette famille sont plus complexes que ceux de la famille précédente cités ci-dessous..

Alliages : 2, 4, 5 et 6. (Zr-Sn₂₀-Fe₂₀; Zr-Sn₁₀-Fe₂₀; Zr-Sn₁₀-Fe₃₀ et Zr-Sn₁₀-Fe₄₀)

Les thermogrammes relatifs aux alliages 2, 4, 5 et 6 présentent la même allure d'une manière générale, sauf qu'ils n'ont pas les mêmes chemins de solidification. Nous présentons dans ce qui suit les résultats concernant l'alliage type 2 et 4 qui sont représentatif de cette famille d'alliages.

Le thermogramme de l'alliage 2 est donné par la figure V-22a. Sur ce thermogramme apparaît neuf pics. Le premier pic aux environs de 1600 °C* correspond à l'apparition de la phase primaire (ZrFe₂). Ce pic comporte un épaulement à 1390 °C relatif à la transformation monovariante $L \leftrightarrow ZrFe_2 + Zr_5Sn_3$. Le troisième pic enregistré à 1330 °C correspond à la réaction invariante ternaire $L \leftrightarrow ZrFe_2 + Zr_5Sn_3 + \beta(Zr)$ quand à l'épaulement à 1305 °C est attribué à la réaction quasipéritectique $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrFe_2 + Zr_4Sn_3 + \beta(Zr)$

Le cinquième pic à 1214°C concerne la réaction eutectique $L \leftrightarrow \beta(Zr) + ZrFe_2 + \theta$. Le sixième pic localisé à 1133 °C est relatif à la transformation $\beta(Zr) + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_2Fe + Zr_4Sn_3$. La zone A (Fig. V. 22. a)), à fort agrandissement, montre 3 pics représentés successivement à 914°C, qui correspond à la transformation invariante en phase solide $FeZr_2 + \beta(Zr) \leftrightarrow Zr_3Fe + \alpha(Zr)$, [59,61], suivi par le pic à 932°C correspondant à l'eutectique binaire $L \leftrightarrow FeZr_2 + \beta(Zr)$ [61] et enfin celui à 944°C correspondant à la transformation $L + Fe_2Zr \leftrightarrow FeZr_2 + \beta(Zr)$.

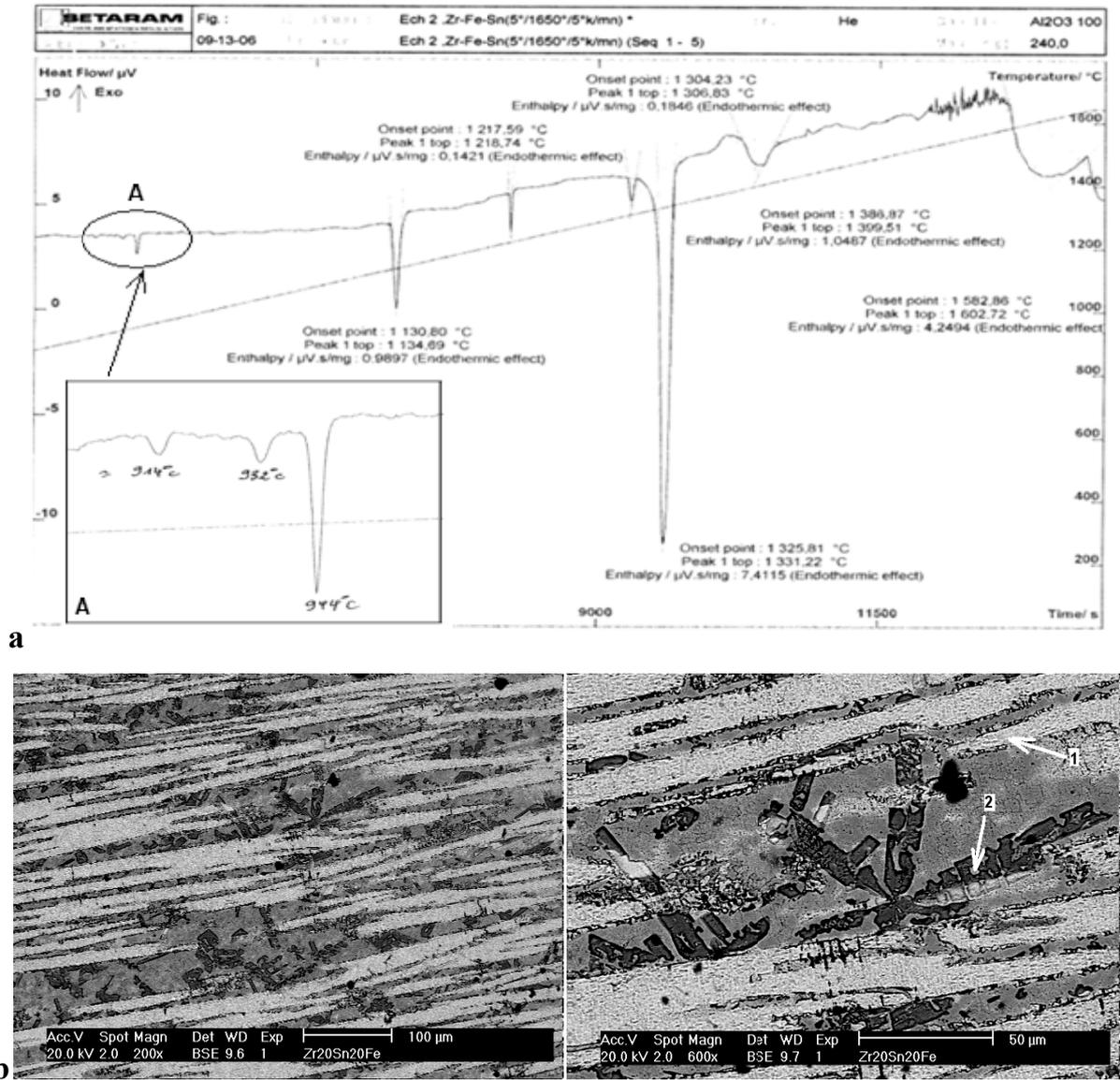


Figure V-22: a) Thermogramme de l'alliage 2 ; b) Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage 2 montrant la phase primaire $\text{ZrFe}_2(1)$, l'eutectique $\theta(2)$

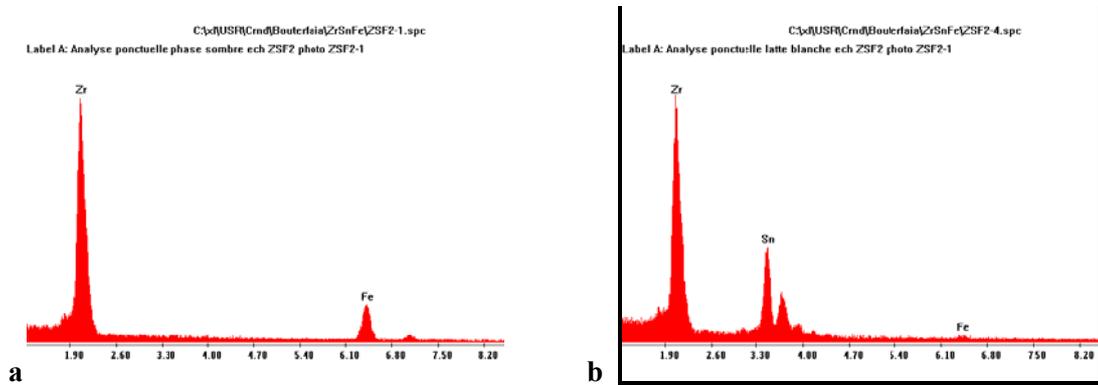


Figure V-23: a) spectre d'analyse EDS d'une dendrite de ZrFe_2 pauvre en Sn ; b) spectre d'analyse EDS d'une latte blanche riche en Sn

La microstructure de l'alliage 3 (fig. V-22b) montre la présence de branches de dendrites relatives à la phase primaire $ZrFe_2$, de structure biphasée $ZrFe_2/Zr_2Fe$ et de l'eutectique ternaire de type $Zr_{11}Sn_3Fe_2$

Les deux alliages 2 et 4 se caractérisent par la présence d'une réaction quasiperitectique ternaire autour de 1330 °C que nous noterons $P_2: L + \beta(Zr) \leftrightarrow ZrFe_2 + \theta + Zr_5Sn_3$

Le spectre d'analyse X (fig. V-23a) d'une branche de dendrite relatif à la phase primaire $ZrFe_2$ de l'alliage 2 (phase sombre), montre que la solubilité de l'étain dans cette phase est très faible, ou parfois nulle (Fig. V-23b).

Par ailleurs, l'analyse de la phase blanche sous forme de lattes représente la phase riche en étain (Zr_5Sn_3). Finalement ces résultats confirment de manière générale la faible solubilité de l'étain dans les phases intermétalliques riches en fer telles que les composés : ($ZrFe_2$, $ZrFe_3$, Zr_2Fe).

Alliages 5 et 6 ($Zr-Sn_{10}-Fe_{30}$ et $Zr-Sn_{10}-Fe_{40}$)

Les thermogrammes relatifs aux alliages 5 et 6 sont de même nature que les alliages 2 et 4 et présentent aussi une morphologie et un chemin de solidification similaire (figure V-25). Dans ce qui suit nous présentons les résultats relatifs à l'alliage 5 représentatif de l'ensemble des alliages 2, 4 et 6.

Le thermogramme de l'alliage 5 (fig. V-24) présente six pics qui correspondent respectivement aux différentes transformations suivantes :

- La transformation liquidus $L \leftrightarrow ZrFe_2$ à 1588°C
- La transformation monovariante $L + ZrFe_2 \leftrightarrow \beta(Zr)$ à 1431 °C.
- La transformation peritectoïde ternaire $\beta(Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn_3$ à 1333°C,
- La transformation peritectique à 1144°C ; $L + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_2Fe$
- La transformation $L + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_3Fe + ZrFe_2$ à 944°C
- La transformation 'eutectique binaire e_f $L + \beta(Zr) \leftrightarrow FeZr_2 + \beta(Zr)$ à 933°C.

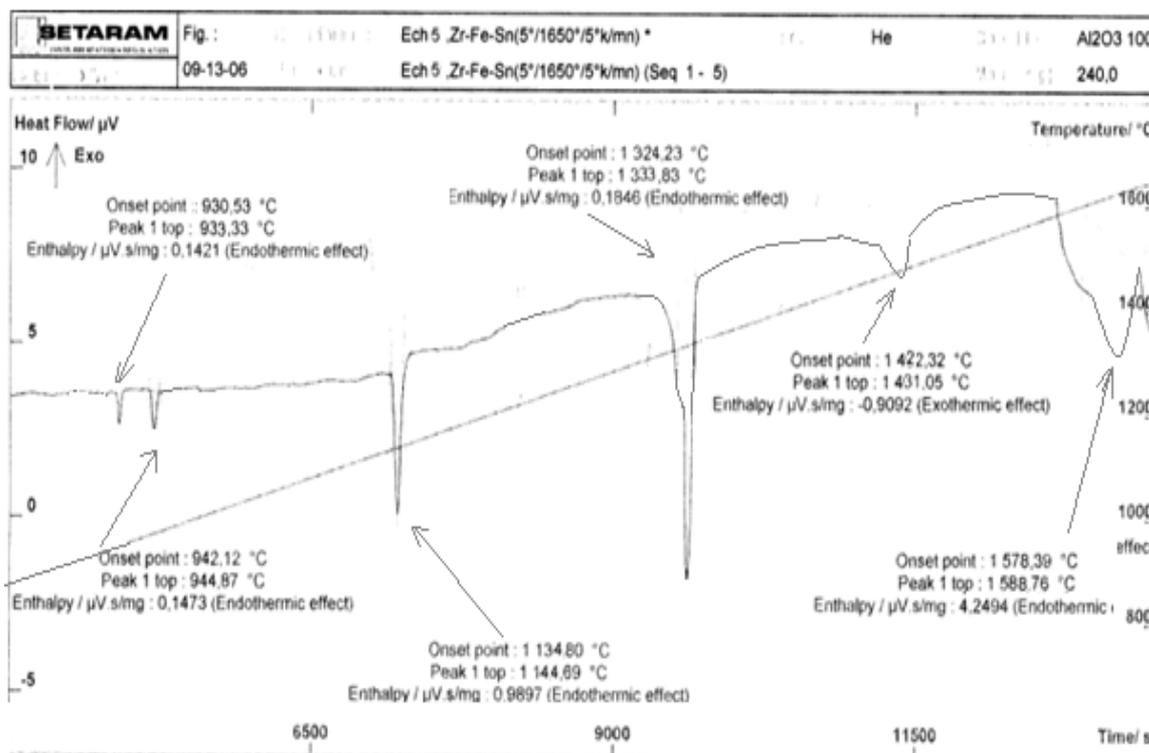


Fig. V-24: Thermogramme de l'éch 5

La figure V-25 ; a et b montrent des micrographies MEB (en BSE) des alliages 5 et 6 montrant de manière générale une structure régulière déduite de la réaction quasipéritectique ternaire



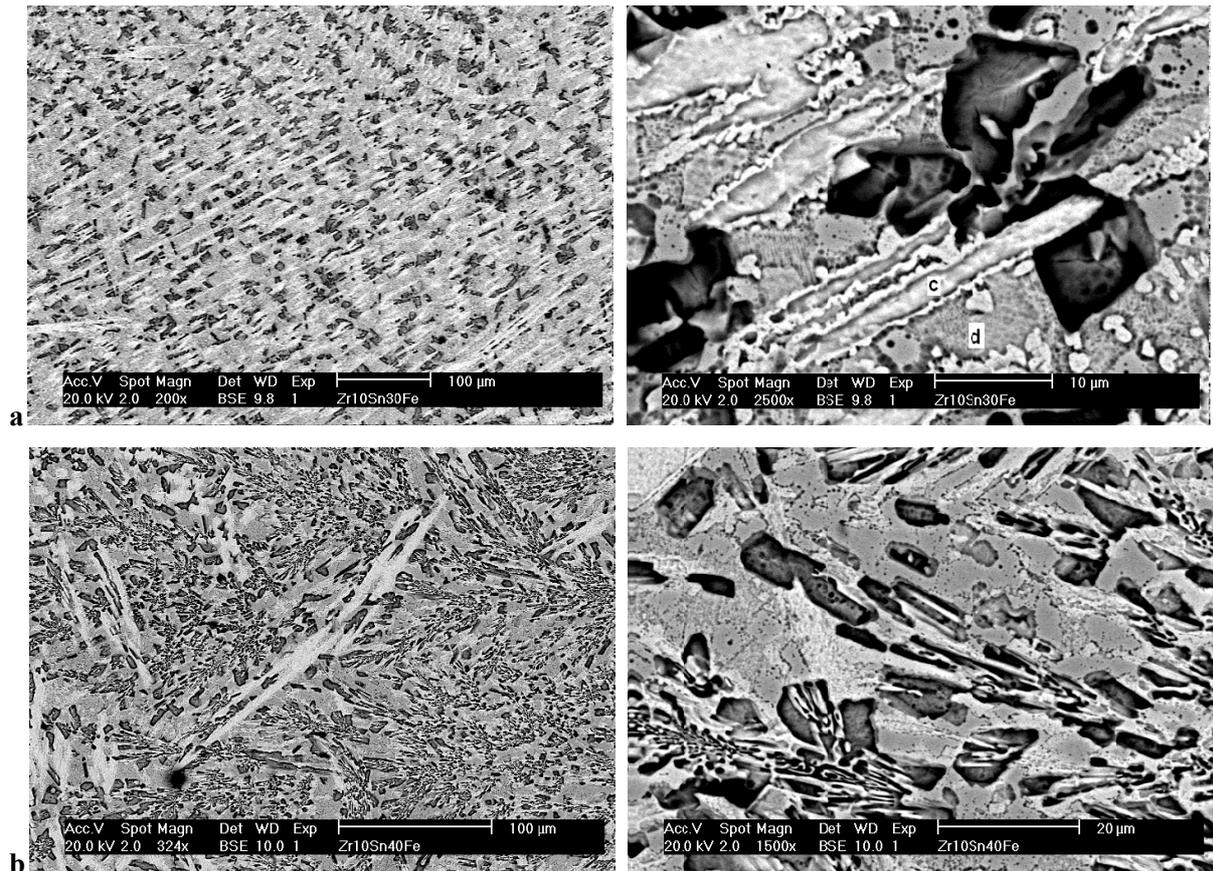


Figure V-25 : Micrographie MEB(en BSE) des alliages 5 et 6. **a)** éch 5 ; **b)** éch 6, on constate une similitude des phases présentes, seuls différent les chemins de refroidissement
© Phase riche en Sn, (d) riche en Fe

Pour ces alliages, la transformation située à 1333 °C, est attribuée à la réaction quasiperitectique de type ternaire. On note que cette dernière est une réaction intermédiaire entre la réaction invariante $L + ZrFe_2 \leftrightarrow \beta(Zr)$ à 1431 °C et la réaction eutectique ternaire $L \leftrightarrow \beta(Zr) + ZrFe_2 + Zr_5Sn_3$ localisée à 1140 °C.

Les spectres d'analyse EDS (fig. V-25 c, d) montrent clairement les phases Zr_4Sn_3 et $Zr_3Fe + ZrFe_2$ formées lors des deux transformations peritectoïde ternaires à 1333°C et la transformation eutectique binaire e_r à 933°C.

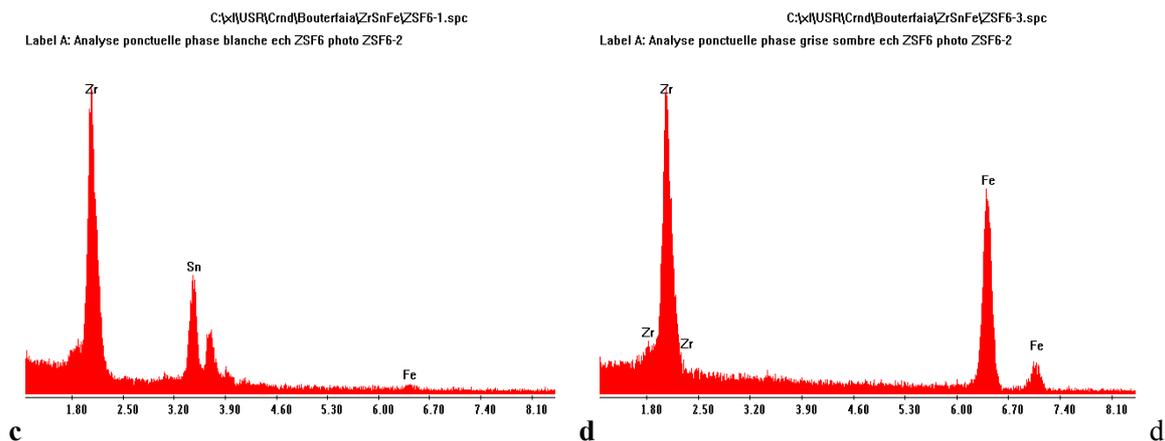


Fig. V-25 : c) spectre d'analyse EDS d'une phase blanche riche en Sn (Zr_4Sn_3) ;
 d) spectre d'analyse EDS d'une phase grise sombre riche en Zr et Fe ; $ZrFe_2 + Zr_3Fe$

c- Alliages présentant Zr_5Sn_3 comme phase primaire

L'alliage 7, ($Zr-Sn_{30}-Fe_{10}$) ; présentant la phase de cristallisation primaire de type Zr_5Sn_3 , qui peut suivre des chemins de refroidissement différents ; soit le chemin passant par la réaction eutectique ternaire e_4 $L \leftrightarrow Zr_5Sn_3 + ZrFe_2 + ZrSn_2$ à 1215°C ou par de la réaction quasiperitectique ternaire $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrFe_2 + ZrSn_2$ à 1310 °C (alliage 7). Nous présentons dans ce qui suit les résultats obtenus sur cet alliage type.

Le thermogramme de cet alliage, présenté dans la figure V-26a, montre cinq pics thermiques à 1498, 1406, 1310, 1215 et 1085°C. Ces pics thermiques sont attribués respectivement à la réaction monovariante $L \leftrightarrow Zr_5Sn_3$, la réaction invariante $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrFe_2$, la transformation quasiperitectique ternaire P_2 : $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrFe_2 + ZrSn_2$ à 1310 °C suivie par la réaction eutectique ternaire e_4 $L \leftrightarrow Zr_5Sn_3 + ZrFe_2 + ZrSn_2$ à 1215°C et la transformation peritectoïde : $ZrFe_2 + ZrSn_2 \leftrightarrow N$ qui est un composé ternaire du type ($Zr_8Sn_4Fe_{10}$) qui se forme à 1085°C.

La micrographie MEB (Fig. V-26b) de l'alliage 7 met en évidence la présence de trois phases identifiées par EDS comme étant respectivement la phase primaire Zr_5Sn_3 (zone 1) majoritaire avec un contraste claire puis apparait l'eutectique binaire $ZrFe_2/ ZrSn_2$ (zone 2) avec un contraste gris et enfin s'ajoute le composé ternaire N (zone 3) de type Zr- Sn- Fe) formé lors de la dernière transformation eutectoïde au contraste gris foncé.

Les résultats des analyses EDS effectuées sur l'alliage 5 (tableau V-5) montrent que la matrice est constituée majoritairement de la phase Zr_5Sn_3 qui ne solubilise pratiquement pas ou peu de fer (0.72 pds%), par contre l'eutectique binaire $ZrFe_2/ ZrSn_2$ contient (21.26 pds%

de fer et pas d'étain) alors que le composé ternaire N contient respectivement 32 et 24 pds% de Fe et de Sn. La forte solubilité du fer dans la phase N appauvrit les phases sous-jacentes de la matrice.

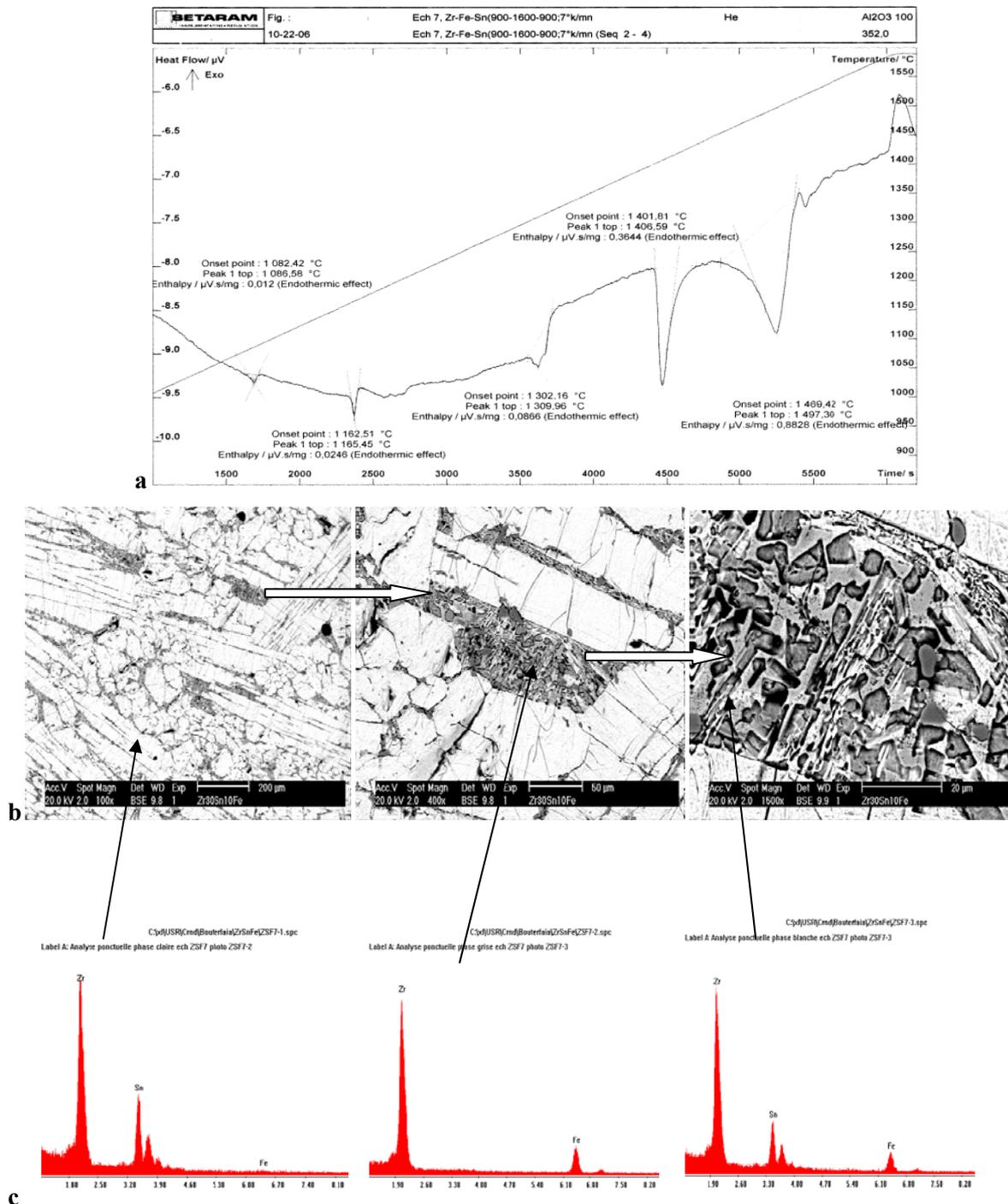


Figure V-26 : **a)** thermogramme de l'alliage 7 ; **b)** Micrographie MEB du même alliage montrant la phase primaire $\text{Zr}_5\text{Sn}_3(1)$, l'eutectique $\text{ZrFe}_2/\text{ZrSn}_2(2)$ et le composé ternaire N(3) du type $(\text{Zr}_8\text{Sn}_4\text{Fe}_{10})$. **c)** spectre d'analyse X mettant en évidence les trois composés définis au dessus : c_1 (Zr_5Sn_3) ; c_2 l'eutectique $\text{ZrFe}_2/\text{ZrSn}_2$ et c_3 le composé ternaire du type $(\text{Zr}_8\text{Sn}_4\text{Fe}_{10})$

d- Alliages présentant ZrFe/Zr₂Sn: comme phase primaire

L'alliage 8, (Zr-Sn₃₀-Fe₂₀); présente la phase de cristallisation primaire est Zr₂Sn. Nous présenterons dans ce qui suit les résultats concernant cet alliage.

La figure (V-27 a) représente le thermogramme de l'alliage 8. Ce thermogramme comporte six pics thermiques à 1580, 1417, 1305, 1216, 1198 et 1084 °C. Nous attribuons ces pics thermiques respectivement aux différentes transformations :



Sur la micrographie V-27 b, apparaît trois contrastes différents respectivement claire, gris et sombre. L'identification de ces différentes phases par EDS (Fig. V-27c et (tableau V-10) révèle principalement les composés : Zr₂Sn primaire, de type ZrFe₂, Zr Sn ou (ZrSn₂) ? Et enfin le composé ternaire N(Zr₈Sn₄Fe₁₀).

e- Réaction monovariante peritectique



L'examen de la microstructure des alliages 2 et 7 (Fig. V-27) révèle l'existence des composés ternaires qui se sont formés à basse température. Aussi, ce résultat est confirmé par les thermogrammes de ces alliages donnant les réactions suivantes :

La réaction monovariante $L + ZrFe_2 \leftrightarrow Zr_5Sn_3 + Zr_4Sn_3$ sur échantillon 2 ainsi que les réactions monovariante $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrFe_2 + Zr_4Sn_3$ et la réaction eutectique ternaire



Ces composés ternaires qui ne sont pas actuellement indexés font l'objet d'investigations par EBSD et les résultats seront valorisés ultérieurement.

Il ressort de manière générale que les phases ternaires θ et N ont des concentrations atomiques de zirconium, d'étain et de Fer comprises respectivement entre 68 - 71 at% pour le Zr, 23-26 at% pour Sn et 9-11.2 at% pour le Fe, tandis que pour le composé N (34-35 at% Zr ; de 18.2-19.4 at% Sn et de 46-47 at% Fe.

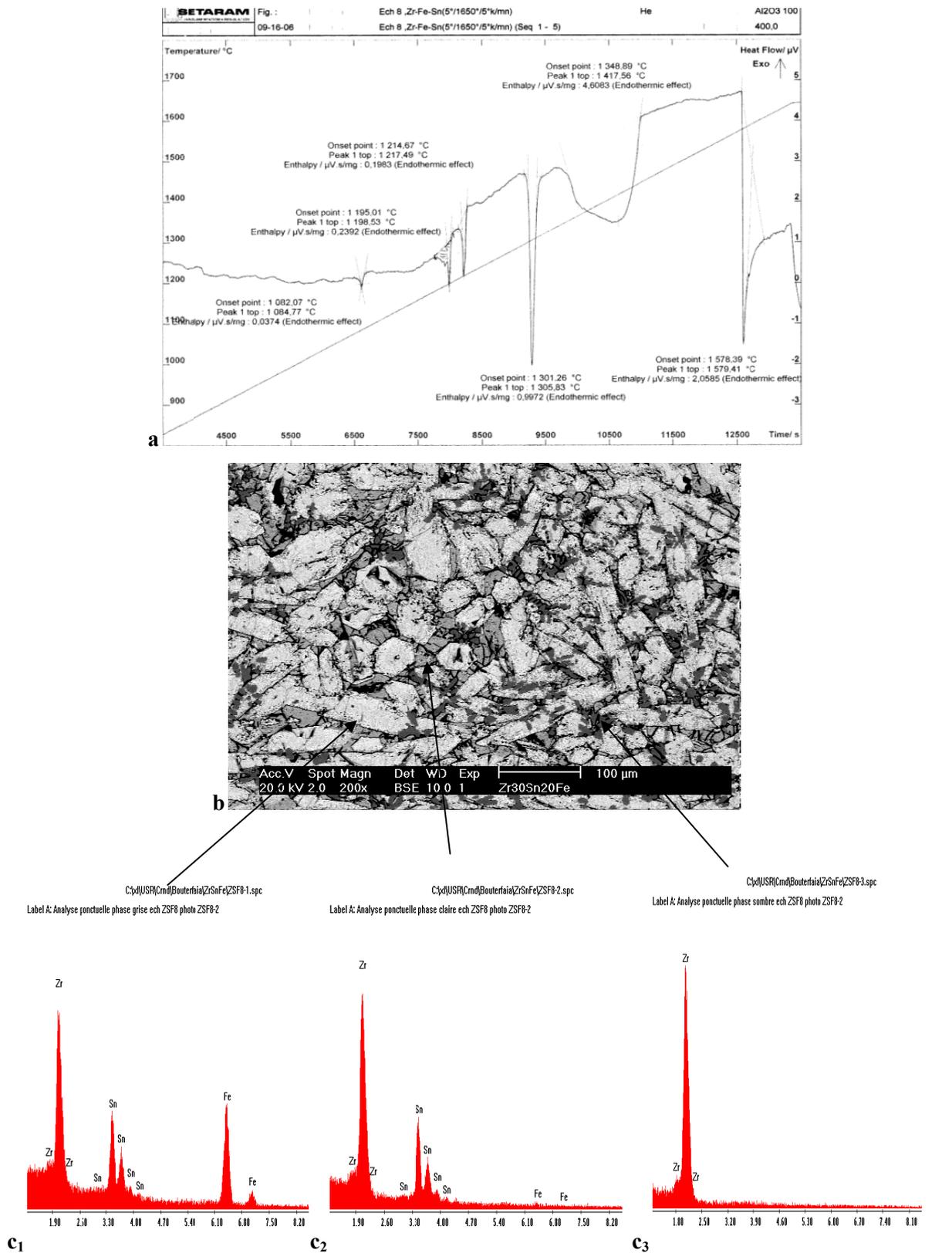


Figure V-27 : a) thermogramme de l’alliage 8 ; b) Micrographie MEB du même alliage montrant une structure claire confirmée par spectre d’analyse x ; c₁ à gros grains en phase riche en fer et étain (phase ternaire N), une phase grise c₂ pauvre en fer reste de la phase primaire(ZrSn₂) et enfin des aiguilles sombres du β(Zr) ou du Zr₂Sn en c₃.

V-3-3-2 Projection de la nappe liquidus

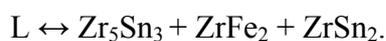
La comparaison des résultats de l'Analyse Thermique Différentielle avec les microstructures observées et les analyses EDS nous a permis d'établir le tracé des chemins de refroidissement des alliages, d'étudier les phases de cristallisation primaire, les réactions monovariantes et invariantes, ainsi identifiées dans ce diagramme de phase.

Nous proposons dans la figure (V-28) la projection de la nappe liquidus métastable un peu plus complète du côté riche en Zirconium du système ternaire Zr-Sn-Fe [60].

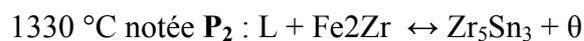
Les chemins de refroidissement des alliages 1, 3 et 4 sont caractérisés par la présence d'une réaction eutectique ternaire autour de 1214 °C notée e_1 :



Les chemins de refroidissement des alliages 2, 5, 6 et 7 présentent une transformation autour de 1218°C attribuée à la réaction invariante eutectique ternaire métastable notée e_4 :



Les processus de refroidissement des alliages 2,5 ,6 et 7 montrent l'existence d'une réaction quasiperitectique ternaire autour de



La figure III-28a représente la projection de la nappe liquidus du ternaire

Zr-Sn-Fe établie grâce à la compilation de tous les résultats obtenus du côté riche en Zirconium.

Nappe Liquidus

Les températures mesurées des liquidus voir (tableau V-7), dépendent étroitement de la nature et de la composition chimique des alliages.

La détermination exacte des lignes liquidus dans le domaine des compositions entre les différentes phases au voisinage des eutectiques côté riche en Zr est très difficile et la distinction n'est décelable que sur des échantillons traités au-dessus de la température du solidus. Le tracé de la nappe liquidus est assujetti à l'existence des phases liquides, ce qui nous a conduit à travailler à de hautes températures.

En conséquence la position exacte de la ligne liquidus ne peut être déterminée à partir d'un nombre réduit de données expérimentales. Rares ou presque inexistantes les travaux qui traitent de la mesure des températures du liquidus du système Zr-Sn-Fe. Il y a seulement le tracé du liquidus du système binaire qui est rapporté dans les travaux de Svechnikov et al [58]. Ces auteurs ont exploré le système côté riche en fer. Deux résultats rapportés par Servant et al. [41], dans le cas des alliages dont les compositions chimiques sont comprises

entre celle relative à l'eutectique du côté riche en Zr et le Zr pur. Aucun résultat expérimental n'est donné dans le bilan du système Fe-Zr.

Dans ce travail, les résultats obtenus pour les alliages riche en Zr, ont montré que la ligne liquidus entre l'eutectique et le point de fusion du Zirconium n'est pas linéaire comme elle a été rapportée par d'autres auteurs à savoir Servant et al. [41] puis Arias et Nieva [44].

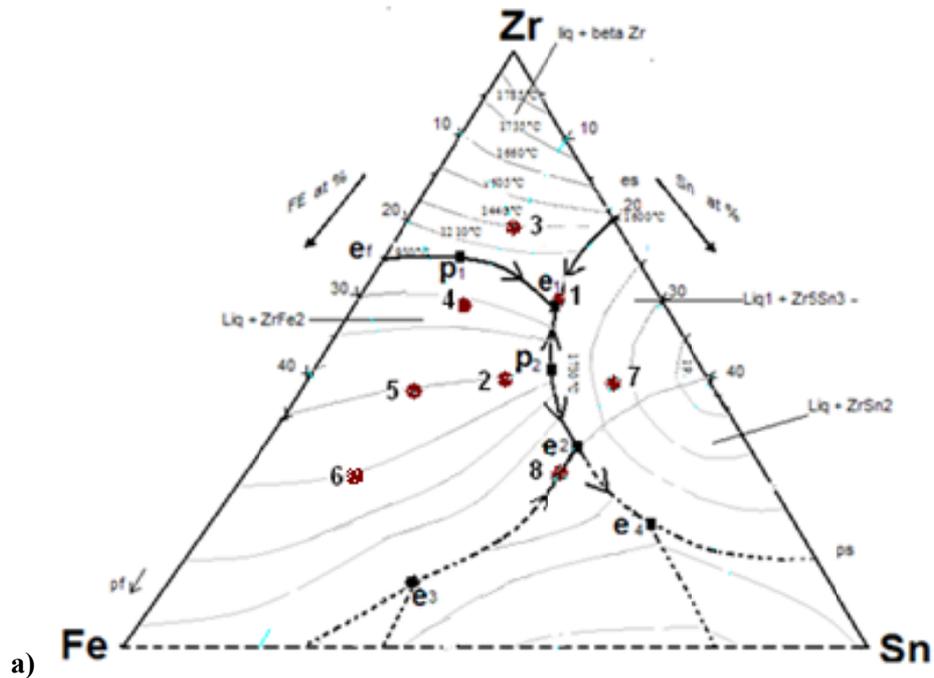
Tous les résultats obtenus et ayant servi à tracer la nappe liquidus sont traduits par la représentation du diagramme ternaire de la figure (III-12a).

Dans le tableau 4, nous avons aussi rapporté l'existence de deux eutectiques ternaires (e_1 et e_2), et un autre eutectique binaire (e) dans la zone riche en Zirconium du système Zr-Fe-Sn. la composition chimique a été déterminée en combinant l'analyse chimique par EDS avec l'interprétation des thermo gramme ATD .

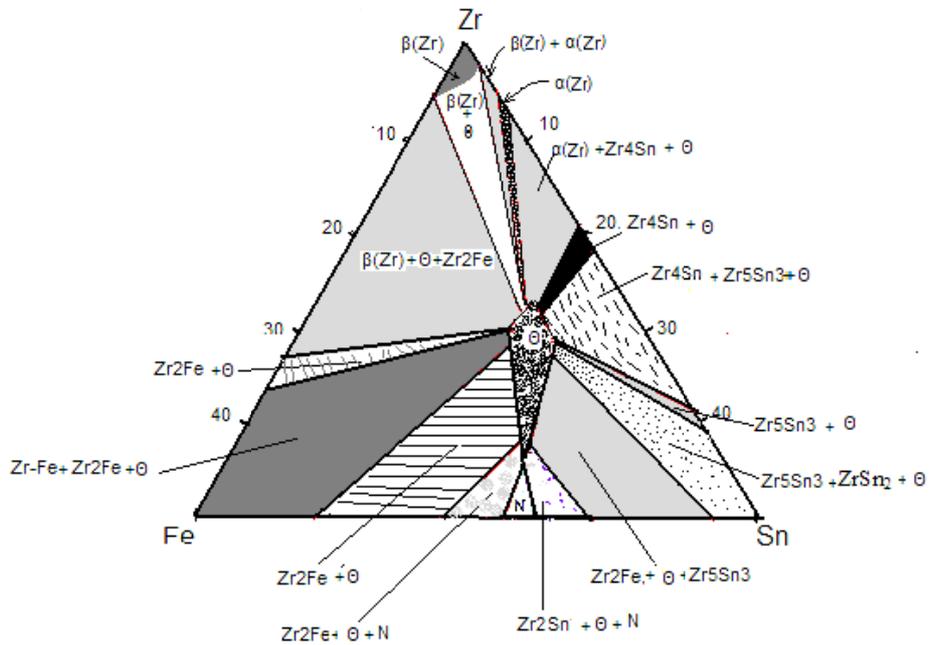
Les lignes liquidus correspondantes aux nappes des surfaces des champs des phases primaires ont été représentées par une fonction polynomiale du second ordre de la concentration de chaque élément en utilisant la méthode des moindres carrés, en utilisant 16 valeurs expérimentales avec un écart entre valeurs calculées et expérimentales d'environ 10°C. L'incertitude devient assez grande aux hautes températures. Les transitions de phases des éléments purs Zr, Fe et Sn, la température du liquide congruent, la composition stœchiométrique des composés ternaires et la limite des domaines de phase ($Zr_{11}Sn_3Fe_2$ et $Zr_8Sn_4Fe_{10}$) ainsi que les phases intermétalliques binaires Fe_2Zr ; $FeZr_2$; $FeZr_3$; Zr_5Sn_3 ; Zr_4Sn sont regroupés et complétés par les résultats déterminés par [55,60] pour enfin aboutir au tracé de la section isotherme à 900°C (figure V-28b).

Le diagramme liquidus montre un eutectique (e_f) et un point peritectique (p_f) du côté Zr-Fe, un autre eutectique (e_s) avec un peritectique (p_s) sur le côté Zr-Sn.

Ces réactions continuent dans le domaine ternaire, allant aux intersections avec les points eutectiques ternaires (e_1 , e_2). La discussion des valeurs rapportées sera détaillée pour chaque composé dans les sections suivantes. En tout, sept phases intermétalliques avec les deux composés ternaires ont été observées de manière détaillée. Les domaines de stabilité, structures cristallographiques ainsi que les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau (V-10). Il est à noter que seuls les composés binaires Fe_2Zr , $FeZr_2$, et $FeZr_3$ seront comparés avec ceux existants dans le système binaire.



a)



b)

Fig. V-28 : a) Projection de la nappé liquidus du système Zr-Sn-Fe dans l'angle riche en zirconium. Nos résultats semblent être, dans l'ensemble, en accord avec ceux obtenus par Arias et Nieva [60]. Cependant nous avons proposé une projection hypothétique du liquidus du système Zr-Sn-Fe. b) section isotherme à 900 °C du système ternaire dans la zone riche en Zr (compilation de nos résultats).

Nature des réactions	Réaction	Températures
Eutectique ternaire e1	$L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Fe}_2\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	1214°C
Eutectique ternaire e4	$L \leftrightarrow \text{N} + \text{Fe}_2\text{Zr} + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	1215°C
Eutectique binaire ef, es	$L + \beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \text{FeZr}_2 + \beta(\text{Zr})$	933°C
Quasiperitectique e2	$L + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2 + \text{ZrFe}_2$	1310°C
Quasiperitectique e3	$L + \text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	1410°C
Pseudo-eutectique P1	$L \leftrightarrow \beta(\text{Zr}) + \text{Fe}_2\text{Zr}$	1390°C
Pseudo-eutectique P2	$L \leftrightarrow \text{Zr}_5\text{Sn}_3 + \text{Fe}_2\text{Zr}$	1333°C

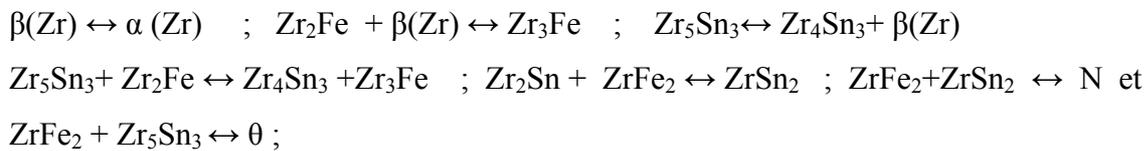
Fig V-6 : les principales réactions invariantes et pseudo-eutectiques dans le système Zr-Sn-Fe.

V-3-3-3 Equilibres solide-solide

Comme le montre le tableau V-6, les séquences de refroidissement des alliages étudiés comportent, en plus des équilibres liquide-solide se produisant à hautes températures, des équilibres solide-solide à plus basses températures.

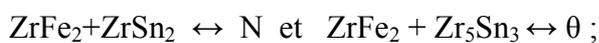
Les séquences de refroidissement des alliages 1, 2, 3, 7 et 8, présentent une ou plusieurs réactions en phases solide respectivement à 914, 988, 1176, 988 et 1085 °C. Ces réactions sont caractérisées de manière générale par un pic intense sur le thermogramme d'ATD.

Ces réactions sont attribuées aux transformations en phases solide :



Les alliages 1, 2, 3, 7 et 8 comportent deux réactions solide-solide que nous avons attribuées à la transformation allotropique en phase solide $\beta(\text{Zr}) \leftrightarrow \alpha(\text{Zr})$. Notant que cette transformation se produit dans les systèmes binaires Zr-Fe et Zr-Sn.

De plus, les chemins de refroidissement des alliages, 3, 7 et 8 sont caractérisés par la succession de trois réactions en phase solide : $\text{Zr}_2\text{Sn} + \text{ZrFe}_2 \leftrightarrow \text{ZrSn}_2$;



Le $\beta(\text{Zr})$ stable jusqu'à 1955°C et solubilise au maximum 17% d'étain à 1592°C.

(Le composé $\alpha(\text{Zr})$ dissout au maximum 7.3% d'étain à 972°C.)

Les résultats du dosage des phases présentes dans les alliages 1 et 3 indiquent qu'il y a une très faible solubilité de l'étain et du fer dans le $\alpha(\text{Zr})$ par rapport à $\beta(\text{Zr})$ qui contient respectivement 7.3 at% Sn et 11at% Fe puis 17at% Sn ; 23at% Fe). A cet effet, les phases $\alpha(\text{Zr})$ et $\beta(\text{Zr})$ obtenues dans le ternaire sont proches de celles des binaire Zr-Fe et Zr-Sn.

Rappelons que les systèmes Zr-Fe et Zr-Sn comportent les réactions invariantes suivantes :

- Une réaction eutectique : $L_{(24at\%)} \leftrightarrow \beta (Zr) + Zr_2Fe$ à $933^\circ C$
- Une réaction peritectoïde $Zr_2Fe + \beta (Zr) \leftrightarrow Zr_3Fe$ à $914^\circ C$
- Une réaction peritectoïde $\beta (Zr) \leftrightarrow Zr_3Fe + \alpha(Zr)$ à $860^\circ C$
- Une réaction eutectique $L \leftrightarrow \beta (Zr) + Zr_5Sn_3$ à $1592^\circ C$
- Une réaction peritectoïde $\alpha(Zr) \leftrightarrow \beta (Zr) + Zr_4Sn$ à $988^\circ C$
- Une réaction peritectoïde $\beta (Zr) + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow Zr_4Sn$ à $1333^\circ C$
- Une réaction peritectoïde $L + Zr_5Sn_3 \leftrightarrow ZrSn_2$ vers $1142^\circ C$

Ces réactions en phase solide se produisent donc aussi bien dans les binaires Zr-Fe et Zr-Sn ainsi que dans le ternaire Zr-Sn-Fe. Notons que les températures des réactions $Zr_2Fe + \beta (Zr) \leftrightarrow Zr_3Fe$ et $Zr_2Fe + \beta (Zr) \leftrightarrow Zr_3Fe$ dans le ternaire sont plus basses que celles des binaires. Ceci, est le résultat de la présence de l'étain plus ou moins soluble dans les phases $\beta (Zr)$ et les composés intermétalliques

Nous présentons sur la figure V.29, une coupe isotherme expérimentale partielle à $900^\circ C$ dans le coin riche en Zr.

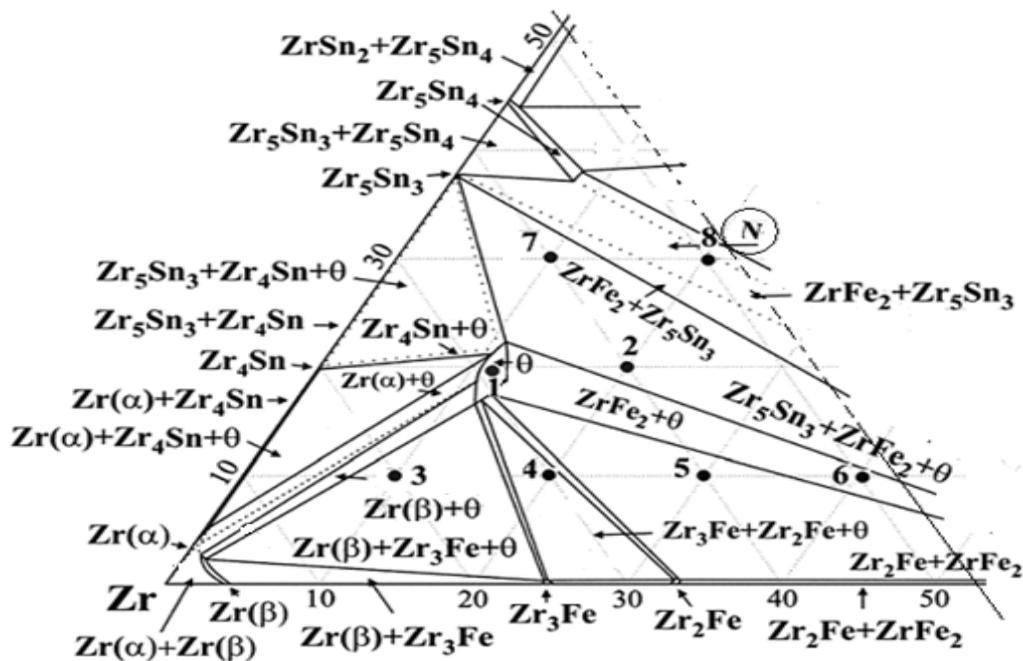


Fig. V-29 : Coupe isotherme partielle à $900^\circ C$ Zr-Sn-Fe d'après la compilation de nos résultats associés à ceux d'Arias et Nieva [60] ; 1-domaine monophasé θ ; 2/7 domaine biphasé $Zr_5Sn_3+ZrFe_2$; 3 domaine triphasé $\beta(Zr) + Zr_3Fe + \theta$; 4 domaine triphasé $Zr_3Fe + \theta + Zr_2Fe$; 5 domaine triphasé $ZrFe_2 + \theta + Zr_2Fe$; 6 domaine biphasé $Zr_2Fe + \theta$; 8 domaine triphasé $N + ZrFe_2 + Zr_5Sn_3$

Interprétations

Sur la figure V-29 est représentée une coupe isotherme expérimentale à 900°C partielle. À partir de l'étude de la région analysée on déduit les conclusions suivantes :

(a) l'identification des composés ternaires θ et N-phases a été approfondie, avec une délimitation de zones ternaires monophasées.

(b) la X-phase, rapportée dans la littérature, n'a pas été caractérisée, à moins qu'elle soit dénommée θ telle qu'elle a été identifiée dans ce travail.

(c) le comportement très lent dans les processus de nucléation et de croissance du composé ternaire a été établi grâce aux traitements thermiques assez longs.

V-3-3-4 Conclusion

L'interprétation des résultats des analyses effectuées sur une série d'alliages ZrSnFe, riches en Zirconium, a permis de mettre en évidence les phases de cristallisation primaires, les réactions monovariantes et invariantes se produisant dans le système ternaire Zr-Sn-Fe.

En effet, les phases de cristallisation primaires $\alpha(\text{Zr})$, $\beta(\text{Zr})$, ZrFe_2 , Zr_2Fe , Zr_3Fe , Zr_5Sn_3 , Zr_4Sn et ZrSn_2 ont été identifiées. De plus, quatre réactions invariantes ternaires ont été proposées dans l'angle riche en Zr : Deux réactions eutectiques ternaires e_1 et e_4 ainsi que deux réactions quasiperitectique ternaire e_2 et e_3 . De plus, deux réactions pseudo-eutectiques ternaires P_1 et P_2 sont rapportées en plus des réactions monovariantes en phase solide.

Ces résultats nous ont permis de proposer ainsi une projection de la nappe liquidus métastable du système Zr-Sn-Fe dans l'angle riche en Zirconium. La ligne monovariante séparant les nappes de cristallisation primaire $\beta(\text{Zr})$ et $\text{ZrFe}_2/\text{Zr}_5\text{Sn}_3$ passe par un maximum noté P_1 . La ligne monovariante séparant les nappes de cristallisation primaire ZrFe_2 et Zr_5Sn_3 passe par un maximum noté P_2 dont les températures sont respectivement 1390 et 1333°C.

V-4 Compilation des principaux Résultats

Les températures de transition et de transformation des phases binaires et ternaires, (Fe_2Zr ; $FeZr_2$; $FeZr_3$; Zr_5Sn_3 ; Zr_4Sn) et ($Zr_{11}Sn_3Fe_2$ et $Zr_8Sn_4Fe_{10}$) dans le coin riche en Zr, du diagramme Zr-Fe-Sn, sont tirées à partir des résultats expérimentaux issus des mesures ATD et complétées par les résultats pris dans la littérature relative au diagramme de phase [55]. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-7.

Numéro- alliage	Transformation températures °C (*Liquidus Températures)							
1	988 1176 1204							
2	914	932	944	1133	1218	1305/1330	1390	1600*
3	988 1218 1390 1406 1593*							
4	933	944	1183		1342	1378	1500	1592*
5	933	944	1144		1333	1431	1588*	
6	1135 1333 1410 1476							
7	1085 1165 1310 1406 1498							
8	1084 1198 1216 1305 1416 1580*							

Tableau V-7: Les températures de Transformation en °C, Déterminés par ATD à l'aide des Thermogramme.

La compilation des résultats (composition chimiques des phases identifiées et leurs structures cristallines types), obtenues par les analyses en microscopie à balayage couplé à l'analyse EDS et en diffraction X est donnée dans le tableau V-8 et V.9 pour les réactions invariantes.

All .nom	Identified phases			Determined composition (at%)		
	Phase	structure cristalline		Zr	Sn	Fe
	Type	Symmetry				
1	$\beta(\text{Zr})$	Hexagonal	Mg	91.60	6.82	1.58
	Zr_3Fe	Orthorhombic	Bre_3	76.34	1.81	21.85
	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	64.22	34.40	1.38
	Θ	Hexagonal	$\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$	65.39	22.50	12.11
2	Zr_3Fe	Orthorhombic	Bre_3	70.73	2.31	26.96
	Θ	Hexagonal	$\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$	63.74	26.29	9.97
	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	-	-	-
3	$\alpha(\text{Zr})$	Hexagonal	Mg	91.79	8.21	-
	Zr_3Fe	Orthorhombic	Bre_3	82.83	-	17.17
4	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	62.62	34.94	2.44
	Zr_3Fe	Orthorhombic	Bre_3	74.16	0.80	25.04
5	Zr_2Fe	Tetragonal	Al_2Cu	48.18	7.14	44.68
	Zr_3Fe	Orthorhombic	Bre_3	72.74	-	27.26
	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	62.54	33.71	3.76
	Θ	Hexagonal	$\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$	68.15	22.91	8.94
6	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	62.92	34.16	2.92
	Zr_2Fe	Tetragonal	Al_2Cu	56.43	7.87	35.69
	ZrFe_2	Cubic	MgCu_2	37.49	-	62.51
7	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	63.47	35.23	1.30
	Θ	Hexagonal	$\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$	60.18	22.67	17.16
8	Θ	Hexagonal	$\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Co}$	63.50	24.15	12.35
	N ($\text{Zr}_8\text{Sn}_4\text{Fe}_{10}$)	n.d *	-	34.71	19.34	45.95
	Zr_5Sn_3	Hexagonal	Mn_5Si_3	63.33	34.80	1.87

Tableau V-8 : Compositions et structures cristallines des phases Observées par EDS et DRX

Reactions Invariantes	Reaction type	T °C	Composition of respective phases, at%			
			Zr			
1 Liq \leftrightarrow $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	eutectique	1592	91	64		
2 $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \text{Zr}_4\text{Sn}$	peritectoïde	>1600	≈ 90	63	80	
3 $\beta(\text{Zr}) + \text{Zr}_4\text{Sn} \leftrightarrow \alpha(\text{Zr})$	peritectique	1406	91	82.83	92.79	
4 Liq \leftrightarrow Zr_5Sn_3	congruent	> 1650	≈ 62			
5 Liq + $\beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3 \leftrightarrow \Theta$	ternaire eutectic(e ₁)	1431	-	48	62.5	60
6 Liq + $\text{ZrFe}_2 + \text{ZrSn}_2 + \text{Fe}_x\text{Sn}_y \leftrightarrow \text{N}$	ternaire eutectic(e ₂)	1410	37.5	-	-	34.7
7 Liq \leftrightarrow $\beta(\text{Zr}) + \text{ZrFe}_2$	peritec	1310	-	37.5		
8 Liq \leftrightarrow $\text{ZrFe}_2 + \text{Zr}_5\text{Sn}_3$	peritec	1305	36	63		

Tableau V-9 : Réactions invariantes et températures des différentes phases complexes relevées par ATD et EDS.

V-4-1 Eutectique Riche en Zr:

Dans la zone riche en Zr du diagramme de phase, on observe un eutectique binaire distinct aux environs de 76 at. % Zr. La composition chimique exacte de ce dernier n'a pas été déterminée avec précision, de part la complexité des réactions de phases intervenant lors du refroidissement et jusqu'à la température ambiante avec la formation de la phase intermétallique FeZr_3 qui a la même composition chimique nominale que l'eutectique. La température de cette réaction eutectique est de 928°C (figure V-32) établie par mesure ATD sur un échantillon à 80 at. % de Zr. Ce résultat est en bon accord avec ceux donnés dans la littérature [54, 55, 43, 40, 42, et 41], qui varie entre 928 et 948°C.

V-4-2 Composés Intermétalliques et solutions solides

-Cubique et Hexagonal (Fe_2Zr).

Dans tous les échantillons étudiés sauf celui de 40 at% de Zr, la phase Fe_2Zr a une structure CFC du type MgCu_2 (C15) obtenue après traitement thermique au dessus de 1230°C. Cette phase est la seule phase cubique qui est observée du coté riche en zirconium.

Le paramètre de maille du composé ZrFe_2 mesuré augmente de manière linéaire avec la teneur de Zr de 0.702 nm à 0.709 nm à partir de 30 at % de Zr; Ce résultat est aussi en bon accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [58, 46, et 45].

Dans le domaine monophasé de l'alliage Fe-30 at.% de Zr, aucune phase hexagonale n'a été observée jusqu'à la température de traitement thermique la plus élevée de 1290°C. Les spectres DRX (Fig. V-30 a et b) indiquent en tant qu'alliage moulé, avec une composition chimique de Zr-Sn₁₀-Fe₄₀ at.% Zr, la structure C15 cubique est présente dans tous les alliages, ne peut pas être complètement transformée en structure hexagonal C36.

La concentration en fer de la phase hexagonale est faible en comparaison avec celle de la phase cubique Fe_2Zr . Puisque la structure hexagonale obtenue à 1290° C peut être complètement maintenue jusqu'aux basses températures, il est évident que la transformation allotropique de la structure hexagonale vers la structure cubique se produit entre 1230°C et 1290°C avec un écart relativement faible.

Par conséquent, il est tout à fait évident qu'en analyse thermique différentielle pendant le chauffage ou le refroidissement on n'observe aucun signal pour cette transformation.

Cependant, Guseva et Malakhova [59] ont signalé l'existence de la phase hexagonale dans un alliage de Fe-22.5 at.% de Zr après traitement thermique à 1250° C, chose qu'on n'a pas vérifiée.

Le spectre DRX est identique à ceux obtenus sur des échantillons soumis à un traitement thermique en dessous de 1230°C.

A partir des résultats d'analyses ATD, une température de 1345°C est établie pour la dissolution peritectique de la phase hexagonale. Les alliages avec une teneur de Zr en dessous de 30 at.% contiennent toujours un résidu de la phase hexagonale même après avoir subi des traitements thermiques aux températures allant jusqu'à 1150°C, Ce résultat est confirmé en DRX comme le montre les spectres avec des raies intenses de la phase cubique et une présence des raies de la phase hexagonale avec des intensités très faibles (Fig. V-30).

Ces résultats montrent que la phase cubique croît avec l'augmentation de la concentration du zirconium contrairement à la phase hexagonale qui diminue.

Quelques traces de la phase hexagonale persistent dans des alliages au dessus de 30 at.% de Zr et plus. Par conséquent, on peut conclure qu'une petite quantité la phase hexagonale métastable est maintenue jusqu'à la température ambiante.

La structure C14 hexagonale est connue comme phase métastable de la microstructure eutectique.

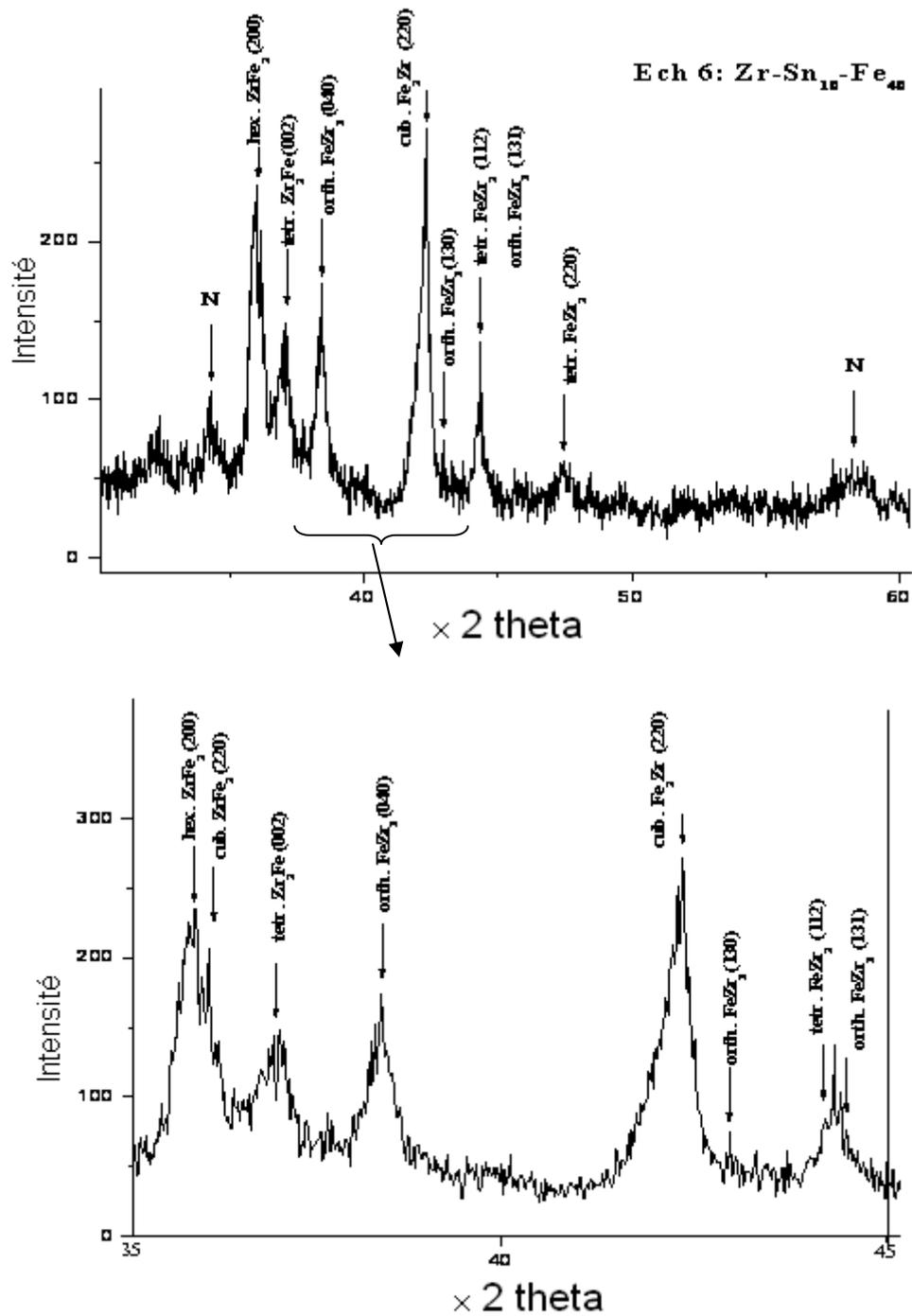


Fig. V-30a : spectre DRX (Cu-K α 1 radiation) du composé Zr-Sn₁₀-Fe₄₀ at% (Moulé) faisant ressortir la coexistence des deux structures cristallographiques cubique C15 et l'hexagonale C36 en faible quantité dans la phase cubique Fe₂Zr.

Intermétallique Phase	Composition Range, at.% Zr	Temperature Range, °C	Crystallographic Structure (P. Symb, S/G, Stru. Desig)	Lattice Parameters nm
Fe ₂ Zr hex	26-27	1250 - 1360	hP 24, p6 ₃ /mmc, C36	a = 0.495; c = 1.614
Fe ₂ Zr cub	27.5 – 36	1660	cF24, Fd3m, C15	a = 0.702 – 0.709
FeZr ₂	66 – 67	780 - 950	d 12, 14/mcm, C16	a = 0.638 c= 0.560
FeZr ₂	-	-	cF96, Fd3m, E93	a = 1.221
FeZr ₃	74.8-75.4	≈ 851	oC16, Cmcm, E1a	a=0.332; b=1.100;c=0.882
Zr ₄ Sn	19 – 20	1600	A15/cP8/W ₃ O	a = 0.690 ; c = 0.160
Zr ₅ Sn ₃	38 - 41	1980	D8 ₈ /hP16/ Mn ₅ Si ₃	a= 0.846 ; c = 0.578
Zr ₁₁ Sn ₃ Fe ₂	62 -70	988	n.d	n.d

Tableau V-10: Compositions chimiques et résultats Cristallographiques Observés pour les composés Intermétalliques ainsi déterminés dans le présent travail.

- Composé FeZr₂

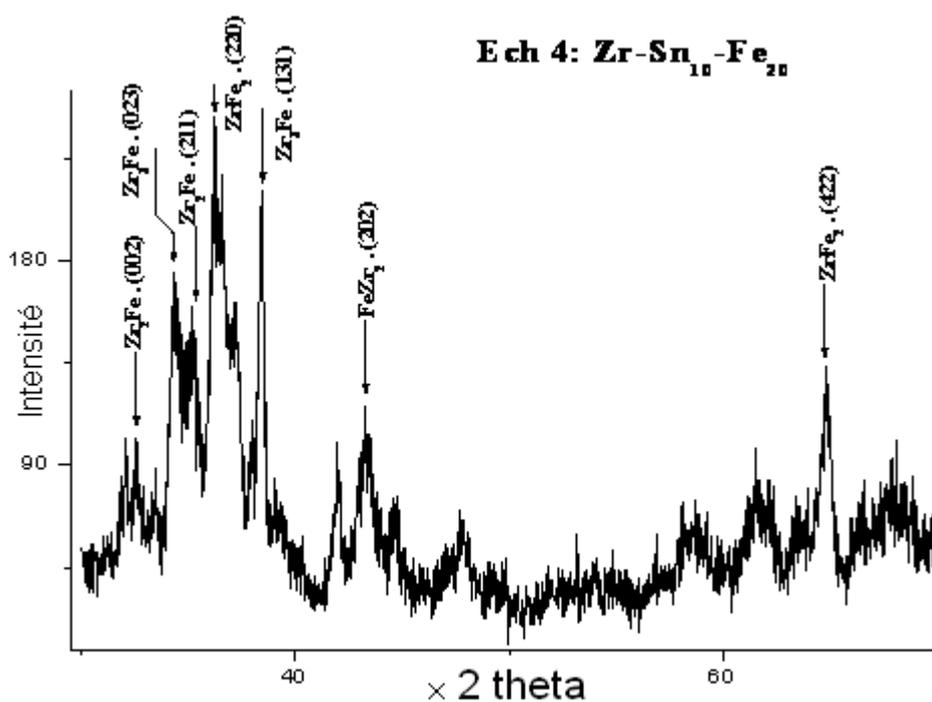


Fig. V-30b : spectre DRX du composé Zr-Sn₁₀-Fe₂₀ at% à l'état brut de coulée (le *tetragonale*: FeZr₂; l'*orthorhombique*: FeZr₃, et le *Cubique*: Fe₂Zr) et le pic du composé tetragonale FeZr₂

Le composé FeZr_2 a un domaine d'homogénéité très étroit d'environ 0.5 at.% de Zr autour de la composition stoechiométrique et cristallise avec une structure tétragonale de type CuAl_2 (C16). Les compositions et les paramètres de maille sont donnés dans le tableau V-10. Le spectre de diffraction (DRX), Figure V-30b, à partir duquel nous avons déterminé les paramètres de maille pour le composé FeZr_2 qui se situent entre 0.636-0.646 nm pour a et 0.554-0.582 nm pour c, est en accord avec certains auteurs [62 - 67].

Le composé FeZr_2 est une phase stable à hautes températures, entre 780 et 951° C qui se décompose eutectoïdement en donnant $\text{Fe}_2\text{Zr} + \text{FeZr}_3$. En raison de sa très lente cinétique de transformation, la majorité de cette phase ne peut être transformée et reste dans un état métastable à la température ambiante.

Cependant, pour les échantillons ayant une composition en Zr variant entre 68 et 74 at.%, et ayant subi un traitement thermique de 48h à 900°C, les mesures de composition chimique effectuées par EDS et les spectres DRX (figures V-30 a et b), montrent qu'à cette température les phases Fe_2Zr et FeZr_3 sont stables. La figure V.30 b montre une section du spectre de diffraction de l'échantillon Zr-Sn₁₀-Fe₂₀ à.% [60].

Dans tous les échantillons bruts de coulée on est toujours en présence de trois phases de type Fe_2Zr , FeZr_2 , et FeZr_3 . Par conséquent, le composé FeZr_2 se décompose eutectoïdement dans la gamme des températures entre 700 et 800° C. L'analyse thermique ATD sur les alliages riche de zirconium révèle une faible transformation allotropique à 804 °C, attribuée à cette réaction eutectoïde [61].

En outre, un effet exothermique entre 500 et 600°C est aussi observé pour les deux échantillons, le brut de coulée (Zr-Sn₁₀-Fe₄₀) et celui qu'on a traité à 900°C (Zr-Sn₁₀-Fe₂₀) Cet effet résulte probablement de la dissolution de FeZr_2 , qui avait été maintenu jusqu'à la température ambiante comme nous l'avons déjà signalé ultérieurement.

La limite d'existence du domaine de la phase FeZr_2 est à 951°C où on observe un effet marqué sur les courbes ATD, (voir le tableau V-11) avec un changement d'enthalpie sur les alliages compris entre 68 et 74 at % de Zr. Aucun composé de type FeZr_2 n'a été observé après cette température (voir spectre de DRX d'un alliage Zr-40 Fe at.% après un traitement thermique Fig. 30 b).

Mesuré Comp. at.% Zr	T.eut, °C	Moy ΔH_{eut} , J/g	Estim. Frac. pds De la Microst.eut	Estim. ΔH_{eut} pour alliage Eut pur J/g
86	930	15	~10%	~150
80	988	50	~35%	~140
74	1305	120	~75%	~160
68	1265	70	~55%	~130

Tableau V-11 : Changement d'enthalpie ΔH_{eut} et Températures de la Transition eutectique

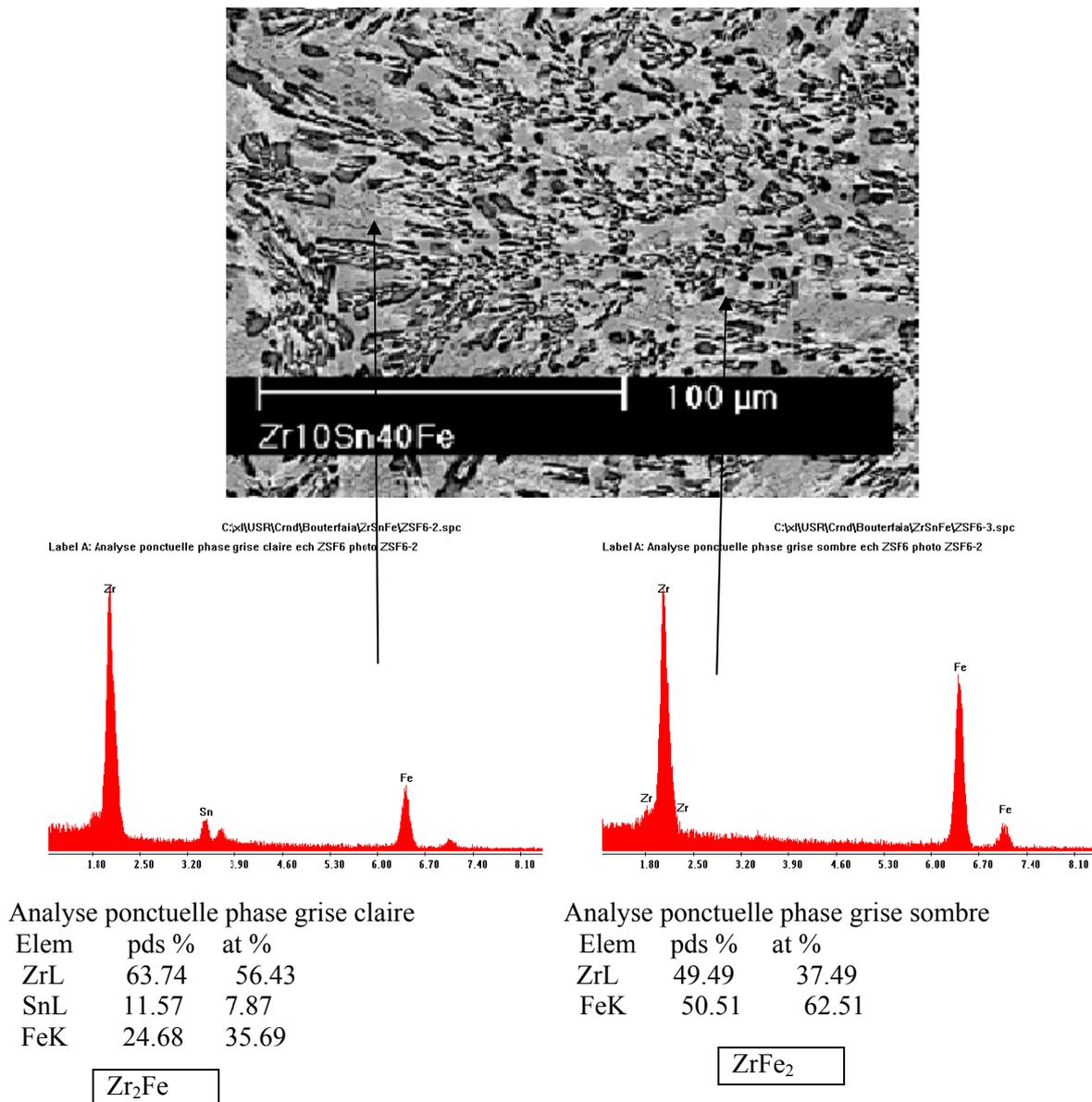


Fig. V-31 : Micrographie MEB (en BSE) de l'alliage de l'éch 6 (Zr-10Sn-40Fe) Et spectre d'analyse EDS d'une phase

-Composé $FeZr_3$

La phase intermétallique la plus riche en Zr est la phase $FeZr_3$ avec une structure orthorhombique du type Re_3B .

Les paramètres de maille mesurés (le tableau V-8 et 10) sont en bon accord avec les données de la littérature [68, 69, 43, 45, 41, 67, 70]. Tandis que la limite du domaine de phase obtenu par EDS pour cette phase avec une composition chimique se situant entre 74 et 76 at.% de Zr, la phase $FeZr_3$ se forme par réaction de type peritectoïde entre les phases $FeZr_2$ et le $\beta(Zr)$ vers $860^\circ C$. En ce qui concerne la température de cette réaction invariante, des valeurs différentes ont été rapportées, à savoir $877^\circ C$ [40], $885^\circ C$ [43], $923^\circ C$ [41] et $940^\circ C$ [42,61]. Dans notre cas pour l'alliage Zr-Fe20 at.% ayant subi des traitements thermiques à $700^\circ C$ et à $900^\circ C$, la température de la réaction peritectoïde est déterminée à $900^\circ C$.

Après un traitement thermique à $800^\circ C$ aucun composé de type $FeZr_2$ n'a été retrouvé et la phase présente dans la solution solide $\alpha(Zr)$ est seulement de type $FeZr_3$. Aussi nous avons retrouvé la même phase pour l'alliage brut de coulée.

Toute fois ce composé $FeZr_2$ réapparaît de nouveau par traitement thermique à $900^\circ C$.

Par conséquent, l'effet observé à $860^\circ C$ par ATD résulte de la dissolution du peritectoïde de la phase $FeZr_3$ (Figure V-32).

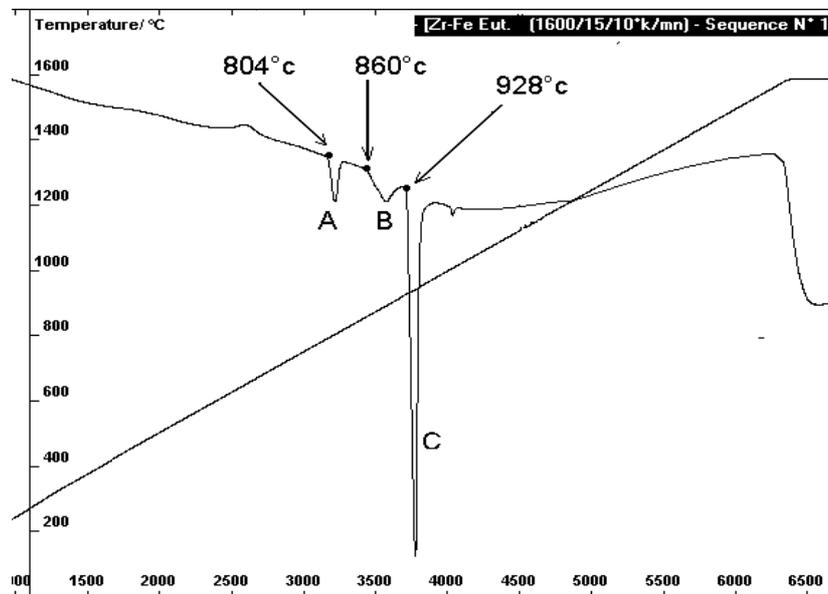


Fig V-32: ATD thermogramme,
 A- Reaction Peritectoïde phases $FeZr_2 + \beta(Zr) \rightarrow \alpha(Zr)$
 B- Reaction Peritectoïde dissolution of $FeZr_2 \rightarrow \alpha(Zr) + FeZr_3$
 C- réaction Eutectique, formation de $FeZr_3$

Solution solide $\beta(\text{Zr})$

La solution solide $\beta(\text{Zr})$ se décompose par une réaction eutectoïde en $\text{FeZr}_3 + \alpha(\text{Zr})$. La composition chimique à la température de cette transformation invariante est de : 96 at% de Zr. Le $\alpha(\text{Zr})$ solubilise un maximum d'étain de 7at% à 970°C, alors que le $\beta(\text{Zr})$ reste stable jusqu'à 1590°C et peut dissoudre au maximum 17 at% d'étain. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportées dans la littérature [54,56, 43, 71] (Déjà discuté dans le chapitre précédent Fig. V-33). La température de la réaction invariante à 775°C a été déterminée par ATD qui donne une valeur assez concordante avec celles rapportées dans la littérature, comprise entre 730 et 800°C [54, 55, 58, 43, 72, 73, et 71].

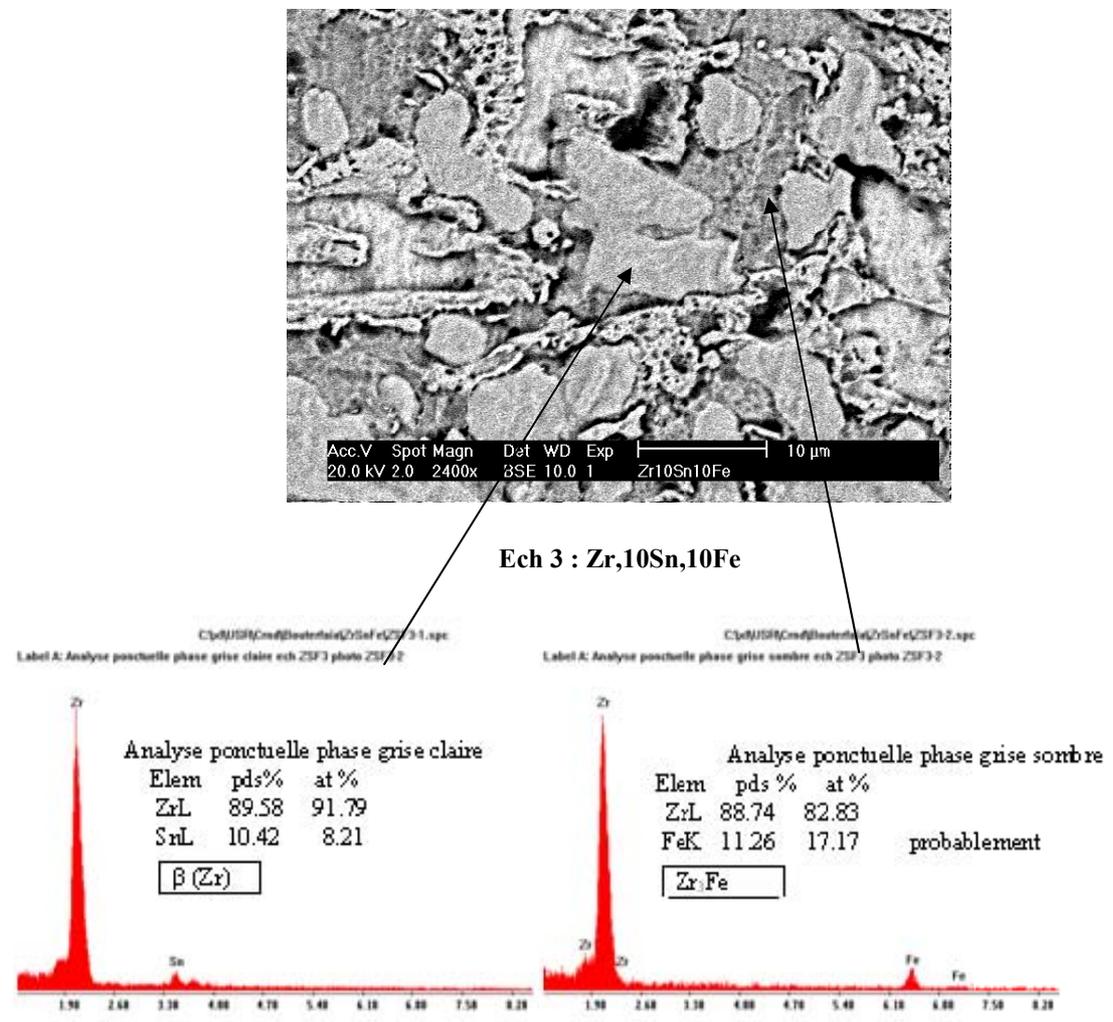


Fig.V-33 : Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage Et spectre d'analyse EDS relatifs aux phases grises claire et sombre.

- Composé Zr_4Sn

La phase Zr_4Sn riche en zirconium est un composé intermétallique congruent en phase solide à une température de 1327°C et a une composition chimique d'environ 75 at% de Zr (Fig. V. 34), avec une structure A15 [75, 76 et 74]. Il précipite de manière très large, par une réaction de type peritectoïde ou d'autres réactions à l'état solide.

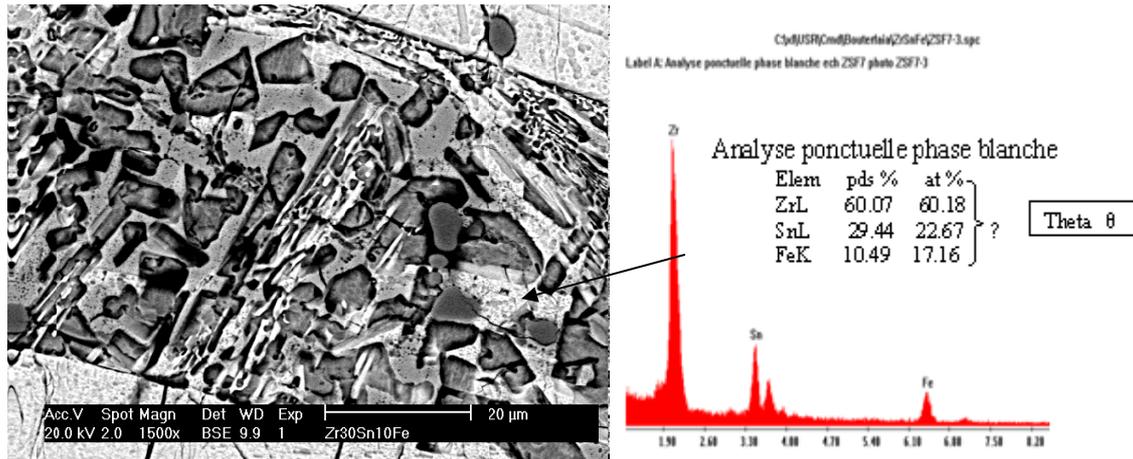


Fig. V-34 : Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage et spectre d'analyse EDS de la phase θ .

Composé Zr_5Sn_3

Le composé Zr_5Sn_3 est la phase la plus controversée et la plus discutée par les travaux de recherche récents, elle est découverte et décrite par MacPherson [77] comme une structure D8 hexagonale de type Mn_5Si_3 puis confirmée par Nowotny [78]. D'autres composés ont été aussi observés dans la fourchette de cette composition entre 32 et 45at% d'étain avec la même structure cristalline et des paramètres de maille différents de type Zr_5Sn_3' et Zr_5Sn_4'' respectivement du plus petit au plus grand paramètre.

D'autres auteurs ont rapporté l'existence de la phase Zr_5Sn_4 de structure type Ti_5Ga_4 [80], ou encore la phase Zr_3Sn_2 comme composé congruent [81]. Cet auteur, prévoit l'existence des phases Zr_5Sn_4 et Zr_5Sn_3 dans cette région du diagramme sans préciser la limite de leurs domaines d'existence. Aussi, Kwo, et Corbett [79] ont étudié en particulier la zone comprise entre les domaines d'existence des phases Zr_5Sn_4 et Zr_5Sn_3 proposant ainsi les deux structures avec une proposition de domaine de miscibilité des phases.

Sur la micrographie (Fig. V-35) de l'alliage 7 (Zr, 30Sn, 10Fe) la phase de cristallisation primaire de type Zr_5Sn_3 , (phase majoritaire claire) est ainsi confirmée par EDS.

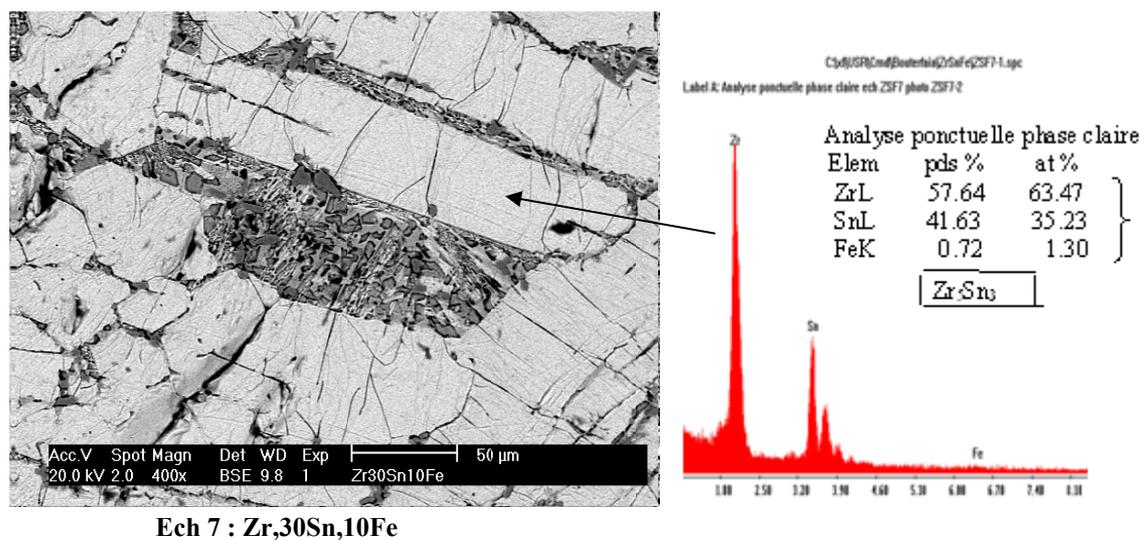


Fig.V-35 : Micrographie MEB(en BSE) de l'alliage 7 et spectre d'analyse EDS de la phase Zr_5Sn_3 .

- Composé $ZrSn_2$

Le composé $ZrSn_2$ a été rapporté par Nowotny [78] au delà d'une concentration supérieure à 40 at% d'étain (voir figure ; V-34 et 35) avec une structure orthorhombique type C54 ; sa composition chimique et la température de sa formation sont de même nature que les résultats obtenus dans cette étude.

V-4-3 Composés ternaires, Zr-Fe-Sn (Θ) et (N)

Les deux composés ternaires que nous avons pu identifier et que nous avons dénommés θ et N avec leurs compositions stœchiométriques respectives ($Zr_{11}Sn_3Fe_2$) et ($Zr_8Sn_4Fe_{10}$) ; correspondant aux compositions chimiques déterminées par EDS sont :

- Le composé θ : 68.75 at%Zr , 18.75 at% Sn et 12.5 at% de Fe.
- Le composé N: 36.4 at% Zr, 18.2 at% Sn ,45.4 at% Fe.

Tout de même, il serait nécessaire de faire une étude approfondie en diffraction X, pour déterminer leurs structures cristallines et paramètres de maille. Il est à noter qu'au moment où nous effectuons ce travail, seule l'existence de la phase ternaire θ a été signalée par Arias et Neiva [60]. En outre leurs domaines d'existence dans la région centrale du coin riche en zirconium sont encore mal connus, et nécessitent des investigations supplémentaires avec des traitements thermiques très longs que nous avons commencé à entreprendre.

Ces composés ternaires ont été observés en petite quantité à côté des phases $\beta(\text{Zr})$ et Zr_3Fe , car la coalescence de ces derniers au profit des phases $\beta(\text{Zr})$ et Zr_3Fe , nécessite des temps de traitement thermique assez long.

Voir micrographies des échantillons (1, 2, 5 et 7) (figure V-36).

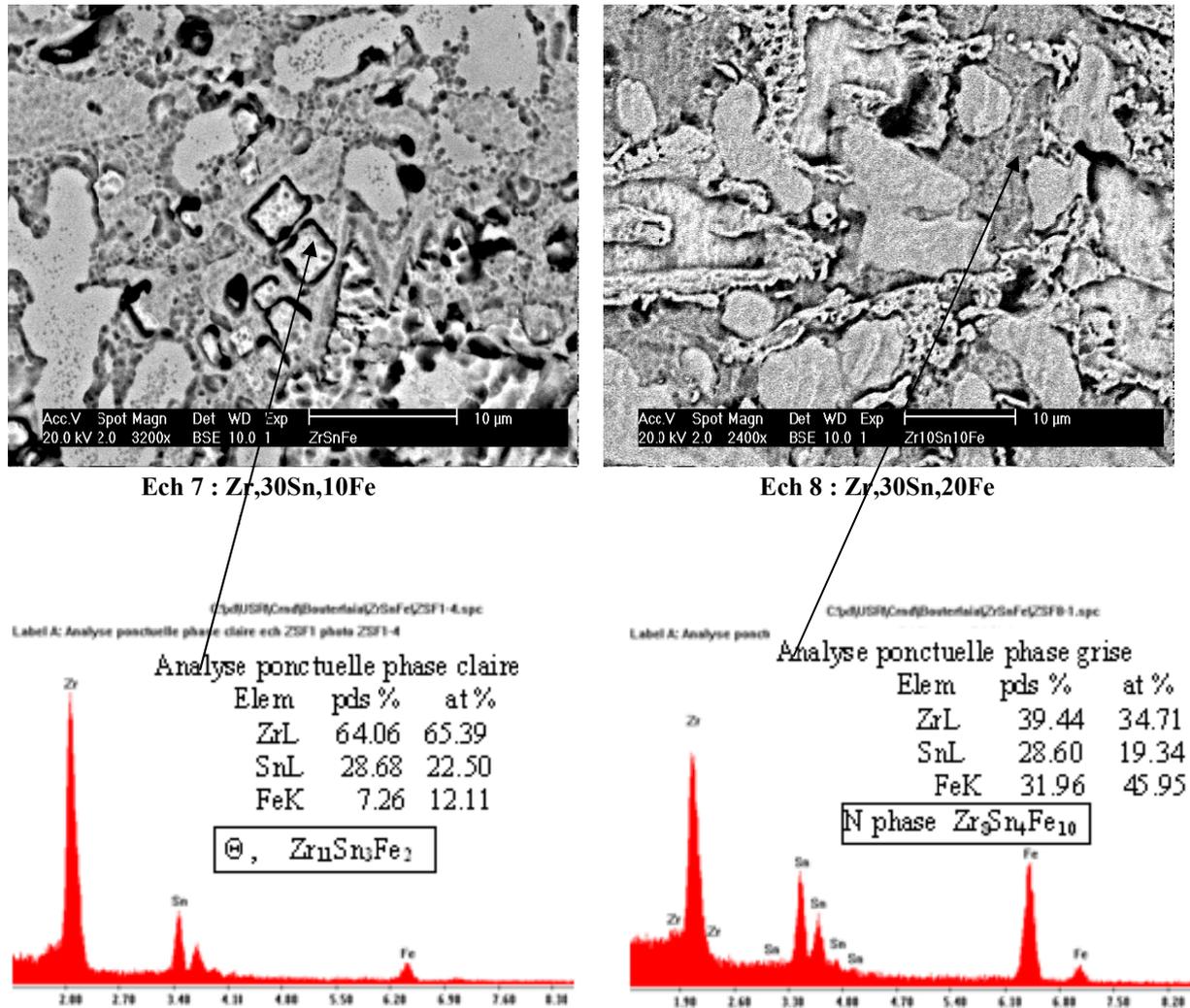


Fig. V-36 : Micrographie MEB (en BSE) des alliages et spectre d'analyse EDS des phases θ et N.

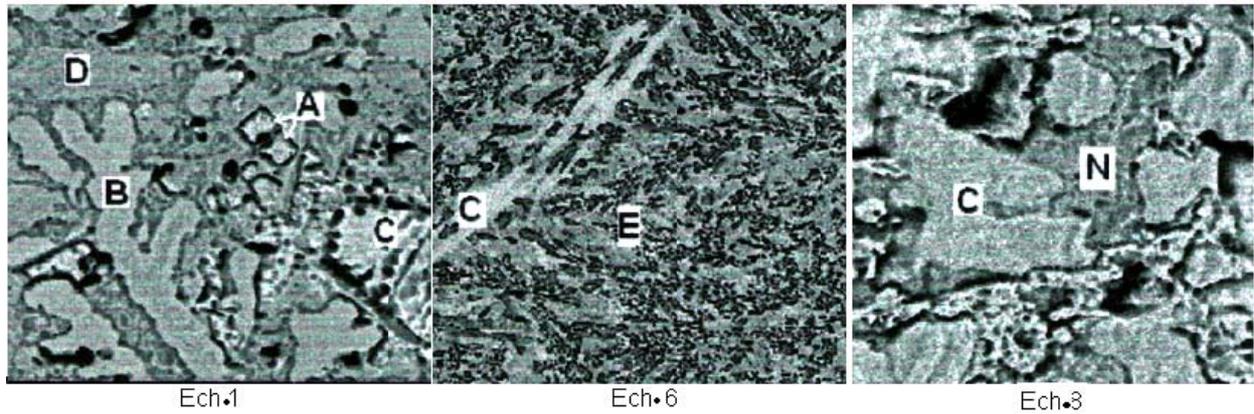


Fig.V-37 : micrographie des échantillons (1, 2, 4, 5, 6 et 8) en électron rétrodiffusé montrant les différentes phases; **A** – composé ternaire Θ -phase ($Zr_{11}Sn_3Fe_2$) ; **B** –solution solide $\beta(Zr)$; **C** – composé Zr_5Sn_3 ; **D** – composé intermétallique $FeZr_3$; **E** – composé intermétallique $FeZr_2$; **N** – composé ternaire N-phase avec ($Zr_8Sn_4Fe_{10}$)

V-4-4. Conclusions et Diagramme de phase Zr-Fe-Sn coté riche en Zr

Une version révisée du diagramme de phase Zr-Sn-Fe dans la zone riche en Zr a été établie de manière détaillée sur la base des moyens de caractérisations à savoir l'analyse thermique différentielle ATD, le microscope à balayage couplé à l'analyse chimique par EDS et la diffraction de rayons X. Aussi, des prospections métallographiques très poussées sur des alliages à compositions nominales variant entre 10 à 50 at% pour le Fer et l'Etain ont été menées.

Les données sur les températures des réactions invariantes et les domaines de phases pour les composés intermétalliques observés sont regroupés dans le but de tracer le diagramme de phase Zr-Sn-Fe dans la zone riche en Zr (Fig. V-38). Aucun diagramme de phase, même partiel n'a été communiqué à nos jours. Les rares résultats des travaux antérieurs se résument à quelques sections isothermes :

- les phases intermétalliques stables du système ternaire sont le C15 cubique et le polymorphe C36 hexagonal de la phase Fe_2Zr , les phases Zr- riches $FeZr_2$ avec une structure tétragonale et $FeZr_3$ avec une structure orthorhombique.
- la composition stoechiométrique de la phase Fe_2Zr , le composé polymorphe C15 cubique est stable et son homogénéité de structure se prolonge haut delà de 50 at % de Zr.

- la phase polymorphe C36 hexagonale est une phase qui demeure stable à hautes températures sur une petite gamme de composition avec une limite inférieure de 40 at.% de Zr, sa gamme de stabilité s'étend de (1240 ± 10) à 1345°C .
- la température de l'eutectique du côté riche en Zr est de 928°C , valeur inférieure à celle donnée par Okamoto [55]
- Une petite quantité de la phase hexagonale a été trouvée dans les alliages riches en fer aux températures en dessous de 1240°C , représentant les restes métastables de la réaction eutectique et disparaît avec le temps. La solubilité du fer dans la phase cubique augmente avec la température au-delà de 1240°C .
- Le composé FeZr_2 est une phase stable à hautes températures entre 780 et 951°C . La phase métastable FeZr_2 dans les échantillons bruts de coulée disparaît après des traitements thermiques à long terme à 700°C .
- La phase FeZr_3 se décompose peritectoïdement à 851°C , qui est une température sensiblement plus basse que celle rapportée dans la littérature, La solubilité de l'étain dans celle-ci est très faible.
- les phases Zr_4Sn et Zr_5Sn_3 admettent une solubilité très faible du fer dans la région centrale du diagramme.
- deux composés ternaires (Θ) et (N) dans la région centrale sont rapportés avec la composition stoechiométrique respectivement de $\text{Zr}_{11}\text{Sn}_3\text{Fe}_2$ et $\text{Zr}_8\text{Sn}_4\text{Fe}_{10}$ pour le brut de coulée.

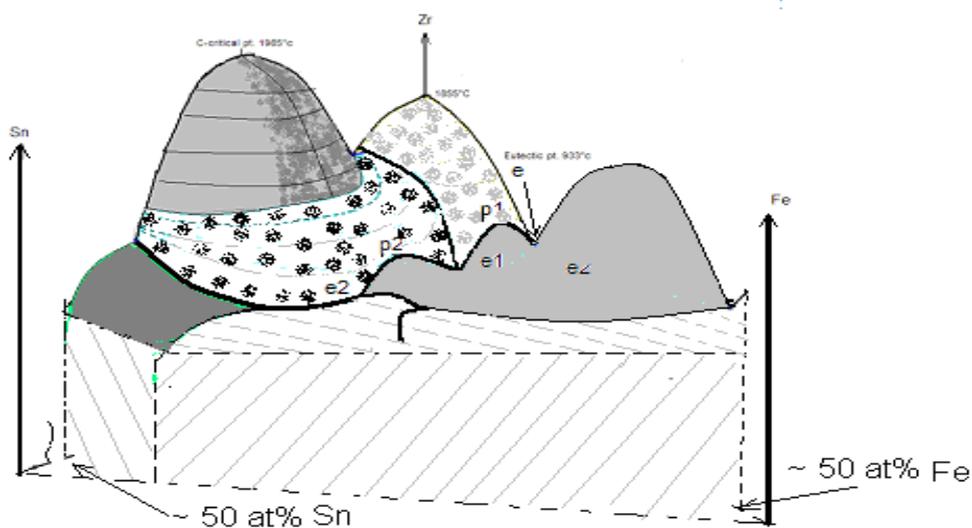


Fig. V-38 : diagramme ternaire du système Zr-Fe-Sn coté riche en Zr
Nappe Liquidus à partir de la compilation de nos résultats

V-5. Système ternaire Zr-Fe-Sn (Alliages Mère)

Les alliages mère sont préparés de manière à faciliter l'addition de l'étain dans le processus de l'élaboration du zircalloy-4, au four à Arc à électrode consommable (fig. III.5) - L'élaboration de l'alliage mère s'est effectuée dans le four à induction à l'air libre.

Le choix de cette méthode se justifie par :

Le fait qu'on ne peut pas additionner de l'étain à une matrice de zirconium en fusion à 1855°C, sans le risque de mettre en sublimation l'étain. Alors nous avons constaté que préparer une matrice étain avec addition de zirconium et de fer serait plus appropriée et techniquement réalisable.

Composition de l'alliage mère :

Sn	78.48 pds%
Zr	17 pds%
Fe	4.52 pds%

V-5-1 Méthode d'élaboration

En premier lieu on commence par la fusion de la quantité nécessaire d'étain dans un creuset en Alumine, tout en augmentant la température graduellement de la matrice d'étain en fusion.

Vers 1300°C on ajoute l'élément Fer, suivi de brassage de manière à le dissoudre complètement. Ensuite, nous avons continué à augmenter la température jusqu'aux environs de 1650-1700°C, où nous entamèrent l'addition du zirconium, tout en tenant compte de certaines difficultés à surmonter telles que :

- la première difficulté à résoudre, c'est le problème de tension superficielle des liquides de la matrice en fusion qui est supérieure à celle du zirconium, en plongeant le Zr dans la matrice d'étain, nous avons constaté que ce dernier flotte en surface, car la densité de Zr (6.5g/cm^3) est inférieure à celle de l'étain (7.3g/cm^3).

Donc le recours à un stratagème pour faire introduire le zirconium de manière très rapide dans la matrice en fusion, afin d'éviter son oxydation à l'air surchauffé et par conséquent d'une perte de masse en zirconium due à l'oxydation

- une couche d'oxyde d'étain se forme au dessus de la matrice en fusion, qu'il faut toujours écarter au moment des opérations d'additions des éléments (donc une perte en masse d'étain est à prévoir).

Enfin, après un moment de brassage final, on effectue la coulée en creuset plat (éviter une coulée en creuset cylindrique pour empêcher l'emprisonnement des scories d'oxydes dans l'alliage après solidification).

- Bilan massique : nous n'avons constaté une perte de masse de l'ordre de 15% entre masse initiale et finale. Une analyse de la composition de l'alliage mère s'impose, afin de réajuster le calcul des rajouts aux produits finaux

V-5-2 Caractérisation physico-chimique

Cet alliage mère tel qu'il est élaboré présente des défaillances en composition chimique que l'on doit vérifier afin de corriger cette dernière pour le bilan massique final pour le zircalloy 4. Une analyse en fluorescence X est suffisante pour avoir la composition réelle de l'alliage mère et prévoir sa compensation.

A l'aide d'un logiciel de conversion massique (poids) % ↔ atomique % « PATP », on réajuste donc notre composition finale souhaitée.

En partant de : l'éponge de Zirconium + Alliage mère + (chrome) → Zircalloy

V-5-3 Elaboration et caractérisation d'alliage ternaire à composition proche du Zircalloy

A partir de l'alliage mère déjà élaboré, on se propose de réaliser des nuances zircalloy au four à arc, leur composition est donnée sur le Tableau : V-A1

Elément d'alliage	Zr at%	Sn at%	Fe at%	Zr pds%	Sn pds%	Fe pds%
Ech 1	98.68	1.156	0.163	98.4	1.5	0.1
Ech 2	98.43	1.15	0.40	98	1.5	0.25
Ech 3	98.02	1.153	0.169	98	1.5	0.5
Ech 4	98.525	1.132	0.164	98.2	1.7	0.1
Ech 5	98.281	1.32	0.410	98.05	1.7	0.25
Ech 6	98.87	1.307	0.817	97.8	1.7	0.5

Tableau V-A1: compositions chimiques des alliages Zr-Sn-Fe élaborés.

En utilisant le modèle d'élaboration décrit précédemment au chapitre V, pour nos alliages ainsi élaborés, nous avons obtenus la transformation de phase par trempe rapide depuis le domaine β , qui se produit avec germination athermique (formation, sans diffusion de la phase martensitique). La phase ainsi obtenue est dite phase α' , cette phase possède la même composition chimique que la phase β et sa structure cristalline est hexagonal pseudo-compacte avec des paramètres de maille très proches de ceux de la phase α , elle apparaît sous forme d'aiguilles. Dans le cas d'un refroidissement plus lent, le diamètre des aiguilles de la

martensite est plus important. Ces aiguilles vont laisser place à une autre forme dite aciculaire (lamellaire) d'épaisseur plus ou moins importante, on la désigne par : la structure de widmanstätten. Cette phase est formée au court du refroidissement par germination et croissance le long d'un ensemble de plans cristallographique préférentiels de la matrice β

V-5-3-1 Observation par microscope optique

La micrographie figure V- B1 de l'échantillon (1) illustre bien cette structure aciculaire constitué de lamelles de martensite enchevêtrées dans les grains de l'ex phase β , à fort agrandissement on voit mieux que ces lamelles se développent en colonies suivant des directions privilégiés, et que leurs développement n'est arrêté que par la formation d'autres colonies d'aiguilles qui croissent suivant d'autres directions. Il est à noter que le développement de ces lamelles de martensite commence sur les plans d'accolements (frontière des grains).

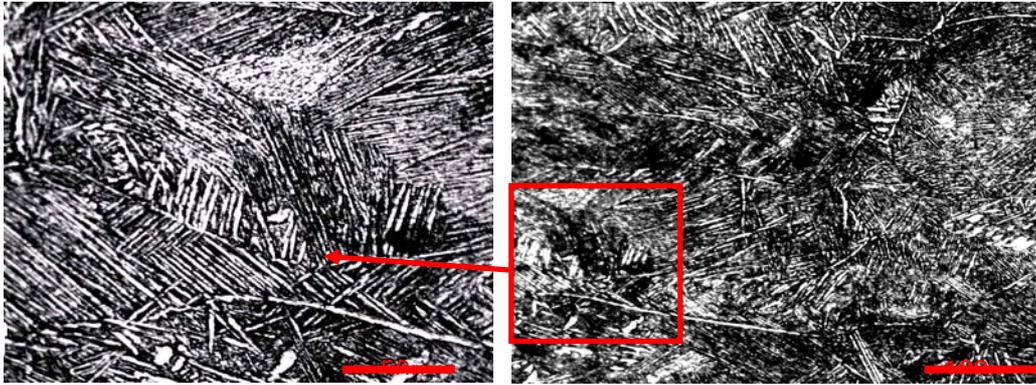


Figure V-B1 : Micrographie de l'échantillon (1) , $Zr-Sn_{1,5}-Fe_{0,1}$

La micrographie de l'échantillon(2), présente le même type de structure (structure aciculaire) que celui de l'échantillon (1), mais cette fois ci les lamelles sont de taille plus courte avec une structure plus fine (l'espace entre les lamelles est moins important que dans le cas de l'échantillon (1)).

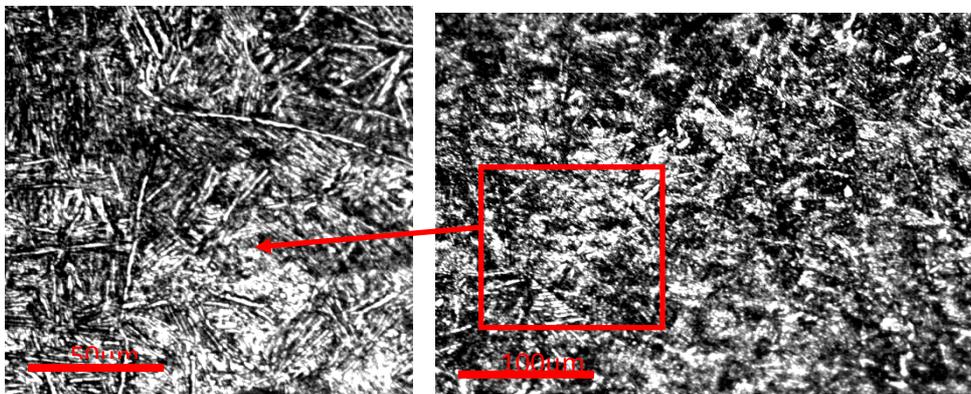


Figure V-B2 : micrographie de l'échantillon 2, $Zr-Sn_{1,5}-Fe_{0,25}$

Sur la micrographie de l'échantillon (3) qui a la même allure, mais avec un taux de fer le plus élevé (élément bêtagène), on constate la présence de deux microstructures différentes, une de couleur grise formée par des lamelles de faible taille, et une deuxième phase de couleur blanche qui se présente sous une morphologie dendritique arborescente assimilée à une phase β résiduelle hors équilibre présente à température ambiante. La présence de cette phase à haute température est due au taux de l'élément bêtagène qui est le fer.

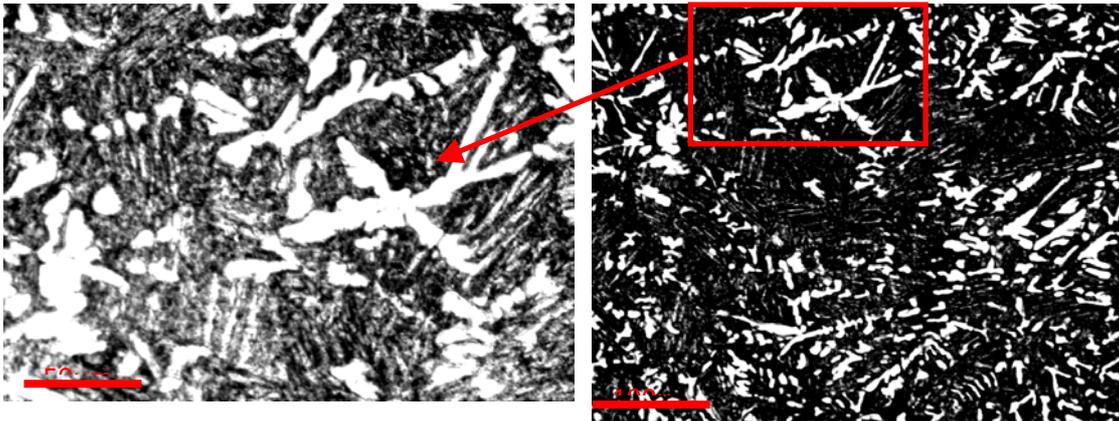


Figure V-B3 : micrographie de l'échantillon 3 $\text{Zr-Sn}_{1,5}\text{-Fe}_{0,5}$

Sur la micrographie de l'échantillon (4) la microstructure observée, garde le même aspect aciculaire de la structure hors équilibre que pour les autres échantillons. Cependant, il existe une certaine différence relative à cette microstructure (échantillon 4) par comparaison à l'échantillon (1) (contenant le même taux de fer), liée à la teneur de l'étain, générant ainsi des aiguilles plus fines, courtes et moins denses dans la structure martensitique. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'augmentation du taux d'étain (élément alpha gène) dans l'alliage qui a pour effet d'élever la température de transus $\beta \rightarrow \alpha$. Par conséquent les grains de l'ex phase β sont plus petits que dans le cas de l'échantillon (1) pour laisser place à une matrice riche en zirconium avec une meilleure solubilité de l'étain.

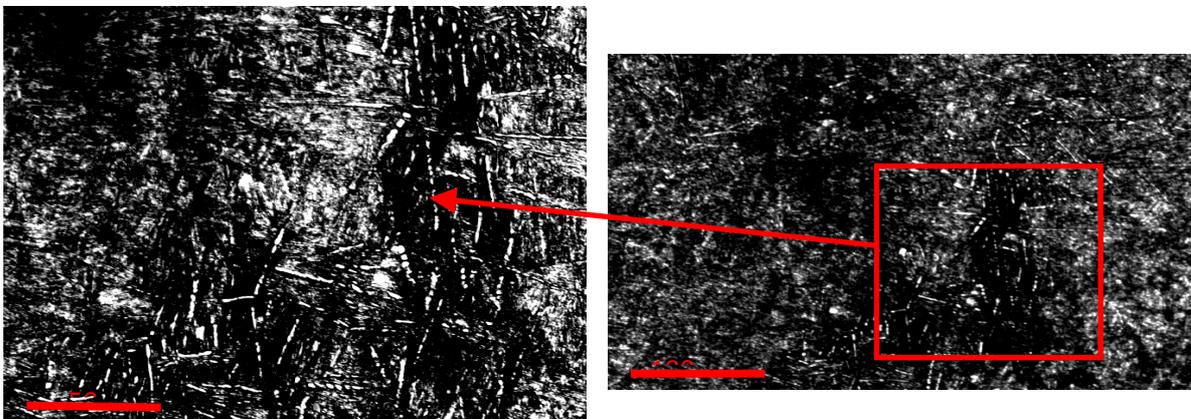


Figure V-B4 : micrographie optique de l'échantillon 4 $\text{Zr-Sn}_{1,7}\text{-Fe}_{0,1}$

La figure V-B5 illustre la structure observée sur l'échantillon (5), les lamelles dans cet échantillon sont plus longues que celles appartenant à l'échantillon (4), du fait que ce dernier contient moins de fer (diminue la température du transus $\beta \rightarrow \alpha$) que l'alliage (5), ce qui favorise le grossissement des grains de l'ex phase β . Mais comparé à ceux appartenant à l'échantillon (2) qui contient un taux inférieur en élément alfa-gène, elles sont plus fine (faible espacement entre les lamelles).

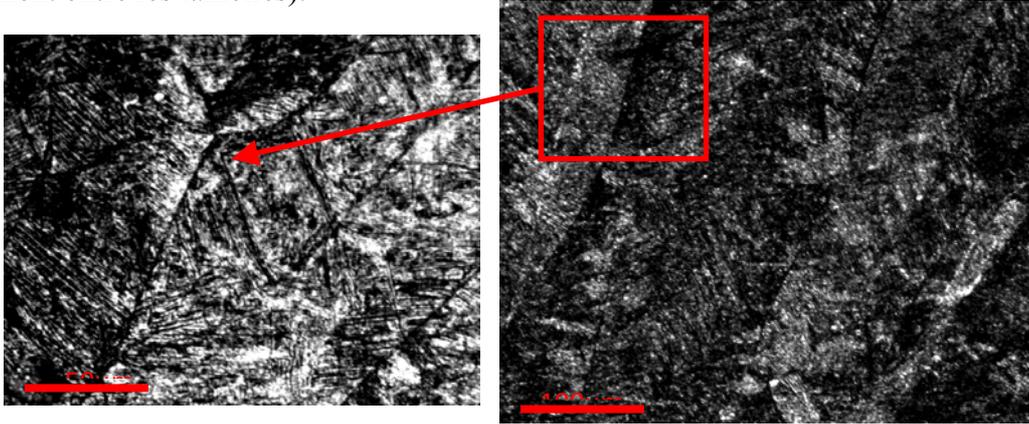


Figure V-B5 : micrographie de l'échantillon 5 $Zr-Sn_{1,7}-Fe_{0,25}$

Sur les micrographies (3) et (6), on est en présence de deux phases, une de couleur grise composée essentiellement des lamelles de martensite plus fine sur la figure (6) que celle présentée sur l'échantillon (3). Dans cet échantillon (6) à fort taux en élément bêta-gène les aiguilles de la martensite commencent à disparaître pour laisser place à cette nouvelle phase de couleur blanche. Mais si on compare les micrographies des échantillons (3) et (6), on constate que la phase blanche (β résiduelle) est moins importante et moins développée que dans le cas de l'échantillon (3) qui possède un taux en élément alfa-gène inférieur que celui dans l'échantillon (6)

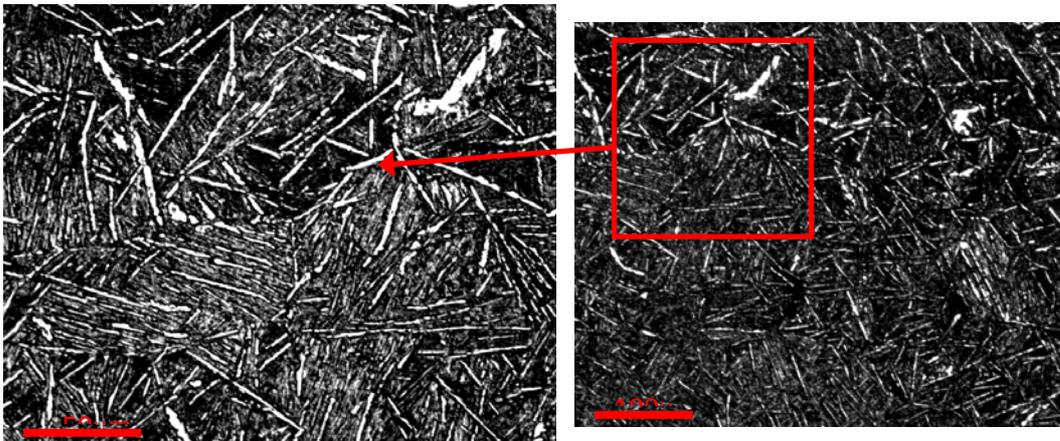


Figure V-B6 : micrographie de l'échantillon 6 $Zr-Sn_{1,7}-Fe_{0,5}$

Conclusion :

- les différentes structures observées sur nos échantillons présentent une morphologie aciculaire propre à la transformation martensitique à faible vitesse de refroidissement.
- L'augmentation du taux de fer (élément bêtagène) fait diminuer la température de transus, de ce fait :
 - La longueur des aiguilles de la martensite augmente avec l'augmentation de la concentration en fer.
 - Pour les échantillons à fort taux de fer (0.5 wt%) on observe l'apparition d'une nouvelle phase d'une couleur blanche, probablement une phase β résiduelle qui est restée présente à température ambiante sous l'effet de la teneur en éléments bêtagène.
 - L'augmentation de la teneur en étain (élément alphagène) fait augmenter la température de transus, de ce fait les structures obtenues dans les échantillons à fort taux d'étain présentent des structures de taille plus faible (longueur des lamelles moins importante) et plus fines (espacement entre les lamelles plus faible).

V-5-3-2 Analyse par microscope électronique à balayage

A fin d'approfondir les caractérisations, tous les échantillons ont été réexaminés en détail et à plus fort grossissement au MEB en mode BSE, ces observations ont été couplées à une analyse chimique par EDS. Les micrographies obtenues par MEB nous permettent de mieux voir cette structure aciculaire. Sur les trois figures présentes ci-dessous, on distingue la présence de deux phases, l'une de couleur grise représentant les aiguilles de la martensite et une deuxième plus claire qui représente la matrice. Les différentes micrographies ont été accompagnées d'une analyse chimique effectuée sur les échantillons concernés. La figure V-B7 ; présente la surface telle qu'observée par MEB sur l'échantillon (1). On voit mieux ces colonies de lamelles qui occupent les surfaces des grains β . Le développement de ces lamelles s'étend vers l'intérieur. Leur croissance se poursuit jusqu'à ce qu'ils seront bloqués par le développement d'un autre groupement.

L'analyse chimique, nous renseigne sur la concentration de ces éléments

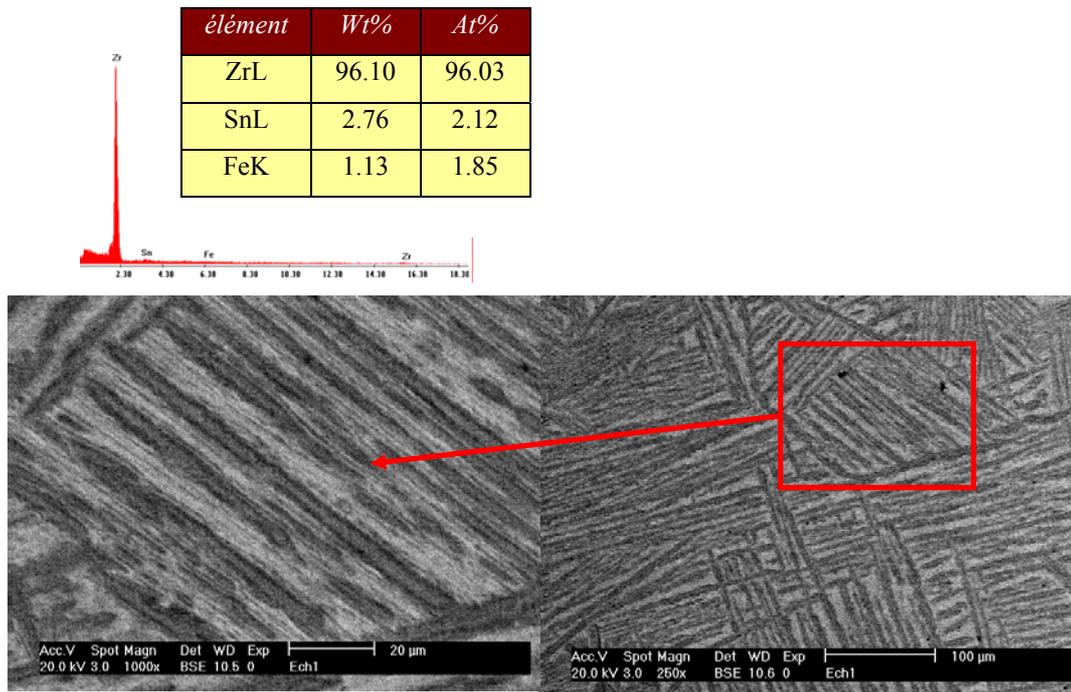


Figure V-B7 : micrographie de l'échantillon 1 ($Zr-Sn_{1.5}-Fe_{0.1}$)

La figure V-B8 micrographie de l'échantillon (3), montre de plus près cette nouvelle phase de type dendritique qui coexiste avec la structure aciculaire. Cette structure dendritique présente à la température ambiante s'est solidifiée dans des conditions hors équilibre, et sa présence a été favorisée par le taux élevé de l'élément d'alliage bêta- gène ($0.5\text{pds}\%Fe$). Son spectre d'analyse chimique révèle qu'elle est essentiellement composée de zirconium.

Le deuxième spectre qui représente cette fois ci l'analyse de la matrice (gris claire) met en évidence la présence de tous les éléments de l'alliage en occurrence le Zr, Sn et le Fe.

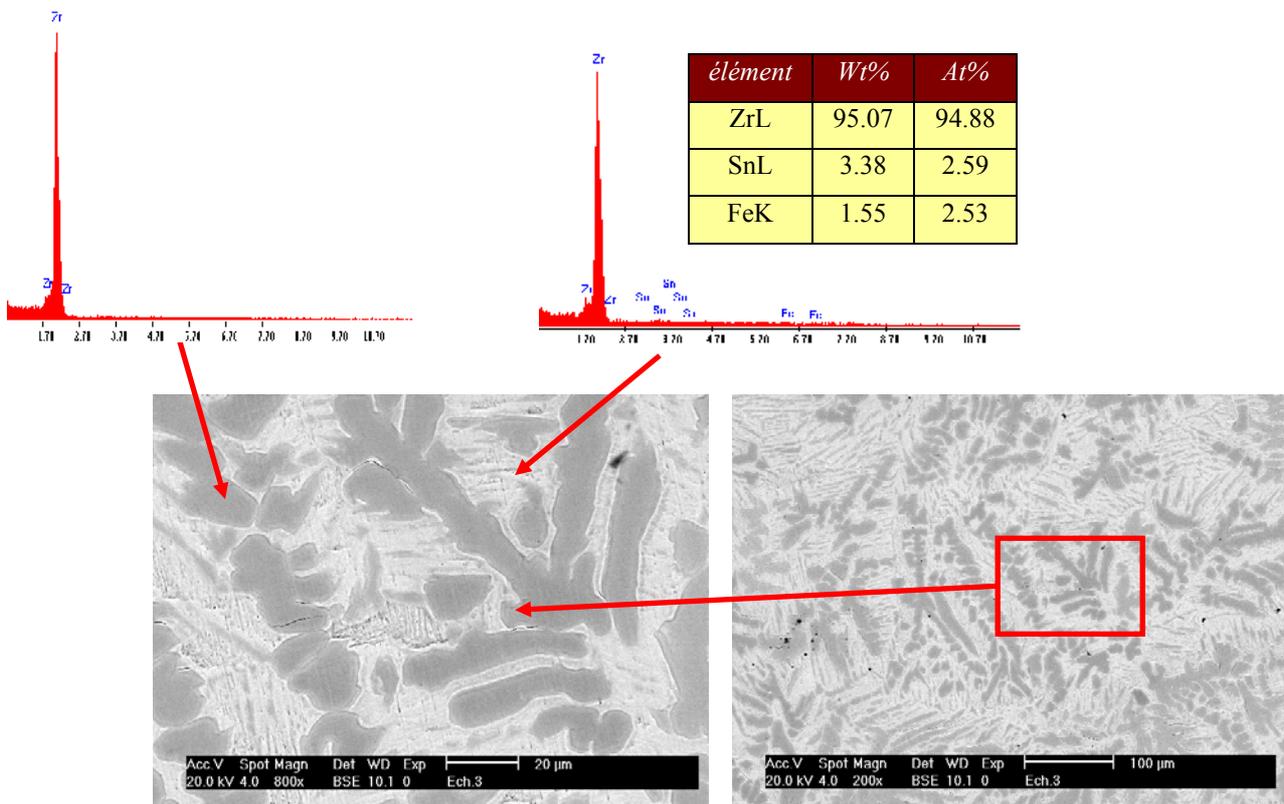
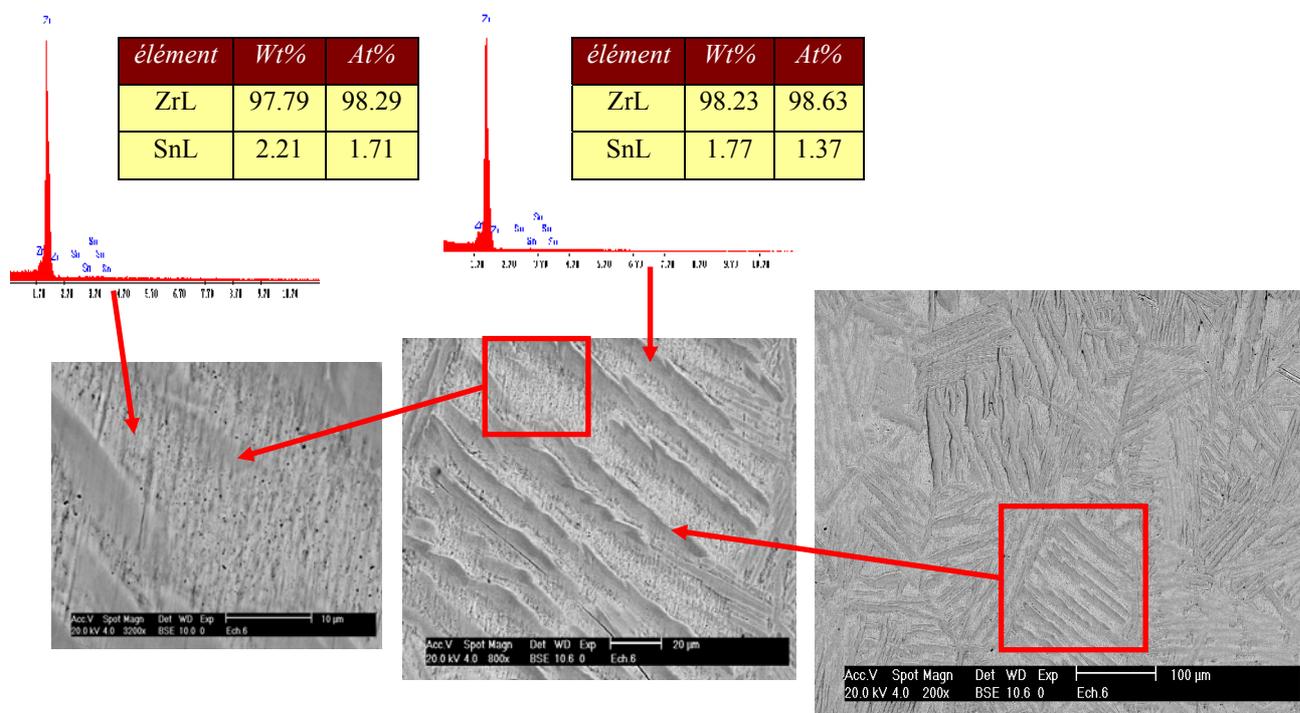


Figure V-B8 : micrographie de l'échantillon 3 Zr-Sn_{1,5}-Fe_{0,5}

La figure V-B9 ; micrographie de l'échantillon (6), on distingue la structure de widmanstätten , ou les lamelles de la martensite occupaient la surface des ex- grains β . Ces lamelles sont séparées par une phase grise, un zoom sur cette région claire laisse apparaître une multitude de petites taches noires réparties sur toute la surface qui entoure ces lamelles. Ces taches noires représentent les précipités inter- métalliques (phase de lave).

L'analyse chimique de la composition des lamelles révèle qu'elles sont constituées principalement de zirconium avec un faible taux d'étain. De même la région claire qui délimite ces lamelles, le zirconium constitue l'élément majoritaire avec une présence moins significative de l'étain.



VI-Conclusions et perspectives

Conclusions

L'ensemble de l'étude expérimentale a permis à la fois de clarifier et de mieux préciser un certain nombre de points concernant les mécanismes d'élaboration du matériau, mais également d'apporter des éléments nouveaux et originaux permettant d'appréhender et de comprendre de façon cohérente l'ensemble du comportement en termes de mécanismes de réactions.

En effet, les essais de précipitation des intermétalliques réalisés sur nos échantillons binaires ou du Zircalloy-4 (Zry-4) recristallisé ont permis de conforter l'hypothèse suivant laquelle le mécanisme de durcissement est analogue au durcissement par les traitements thermiques

Compte tenu de la forte proportion de ces composés avec différentes compositions stœchiométriques, des métrologies précises ont démontré bien qu'à l'échelle du grain la formation de ces composés est localisée dans les phases.

L'étude statistique en Microscopie Electronique à balayage conjuguée à l'analyse thermique a montré que ces composés intermétalliques constituent la majorité des phases existantes.

Néanmoins, du fait de la forte texture du matériau, Ces observations permettent de conclure ; que l'optimisation des éléments d'addition modifie l'activation des mécanismes de germination de ces composés qui sont associés à une augmentation des propriétés mécaniques ainsi qu'à un changement de la hiérarchie des chemins de solidifications.

En effet, le comportement en solidification suivi par l'analyse thermique différentielle et au moyen des observations au MEB, a suggéré que le phénomène de précipitation conduit à d'importantes incompatibilités de compositions entre les états de composition nominale et l'état final après élaboration de ces alliages.

Cette analyse permet d'expliquer que la précipitation de ces composés intermétalliques dans le matériau soit plus élevée en tenant compte du chemin de solidification choisi ou imposé lors du refroidissement, du fait d'un niveau de germination interne plus important.

Ce fort taux de composés intermétalliques observé en début d'élaboration du matériau serait également lié à la vitesse de refroidissement, c'est-à-dire au gradient de température imposé.

Cependant, cette interprétation permet d'expliquer seulement en partie les caractéristiques physico chimiques du matériau grâce à la détermination expérimentale des données métallurgiques. Par conséquent cette analyse doit être nuancée puisqu'il a été montré expérimentalement que toute méthode d'élaboration doit reposer sur les prévisions tirées du diagramme de phase comme élément de départ au préalable.

Enfin, ce travail a permis, sur la base de l'analyse expérimentale, de mettre en œuvre une approche multi-échelles, adaptée à la spécificité des alliages du Zirconium.

Ce travail de thèse a contribué de façon globale à la modélisation du procédé d'élaboration avec les moyens disponibles au sein du département. Le procédé retenu se caractérise par une homogénéisation du bain liquide d'un point de vue chimique et thermique grâce au maintien d'une charge contenue dans un creuset en alumine qui peut être maintenue en fusion et à une température donnée par l'induction de courants électriques. Dans cette étude, les phénomènes thermiques présents dans le bain ont été considérés. Afin de répondre aux difficultés engendrées par ces différents aspects, deux études ont été réalisées. La première consiste en la modélisation des transformations métallurgiques du bain liquide jusqu'à l'obtention d'un lingot. Cela permet de s'affranchir des difficultés liées aux choix des paramètres temps et température. Dans une seconde étape, le contrôle qualité des alliages ainsi obtenus permet d'apprécier les grandeurs thermodynamiques appliquées et les résultats obtenus du point de vue métallurgique. Les résultats obtenus semblent conforter de façon assez proche la méthodologie adoptée qui consiste en l'obtention de structure aux phases stables avec des grains fins.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail se résumant comme suit :

- Obtention de structure stable à grain fin dans les systèmes binaires Zr-Fe et Zr-Sn.
- Détermination des températures de transformation eutectiques
- Etude de la solubilité des éléments d'alliage (Fer, Chrome et Etain) dans le zirconium.
- Proposition d'une nouvelle version d'une partie du diagramme de phase binaire Zr-Fe.
- Caractérisation de deux nouvelles phases ternaires (N et θ) non indexées jusqu'à présent.
- Proposition de la projection de la nappe liquidus dans la zone riche en zirconium.
- Proposition d'une nouvelle version de la coupe isotherme à 900°C.
- Etude des chemins de solidification dans le diagramme ternaire Zr-Sn-Fe.

Il est à noter qu'une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication et de trois communications et l'autre partie sera exploitée ultérieurement.

Vu le peu de résultats trouvés dans la littérature concernant les équilibres entre phases dans le système ternaire Zr-Fe-Sn, nous nous sommes proposés de relier les microstructures de solidifications observées sur une série d'alliages riches en Zr, aux chemins de refroidissement et de préciser les températures de transformations. Les phases de cristallisation primaires ont été aussi identifiées.

Les réactions invariantes ternaires ont été proposées, (eutectiques et quasi-péritectiques ternaires, en plus des réactions monovariantes en phase solide).

Ces résultats nous ont permis de proposer une projection de la nappe liquidus et une coupe isotherme à 900°C, métastable du système Zr-Fe-Sn dans l'angle riche en Zr.

Le système Zr-Fe-Sn a été investi dans le but d'apporter davantage d'informations concernant les équilibres entre phases existant dans ce ternaire.

L'interprétation des résultats a conduit à proposer une nappe de cristallisation primaire du ternaire.

Perspectives

Ce travail ouvre également un grand nombre de perspectives aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation.

En effet, notre analyse expérimentale a mis en évidence le fait que d'autres travaux dans ce domaine devraient se poursuivre et jouer un rôle important sur le comportement mécanique de ces matériaux. Néanmoins, certaines contraintes liées aux traitements thermiques avant et après la mise en forme (laminage en tôles) n'ont pu être effectuées expérimentalement. Il semble donc nécessaire, afin de compléter ce travail, de déterminer expérimentalement les contraintes internes induites par la localisation de la déformation dans les réseaux. Ceci pourrait être réalisé grâce à des essais de traction compression, de préférence suivant une direction privilégiée, sur un dispositif correctement instrumenté. Des essais de torsion, ou bien de flexion alternée pourraient également permettre de déterminer la contrainte interne. Ces dispositifs ne sont néanmoins pas disponibles en cellule blindée à l'heure actuelle.

Une machine d'essai biaxé, équipée d'une bonne extensométrie, permettra des sollicitations de traction-compression suivant la direction axiale, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour la transposition de l'étude fine des essais mécaniques au cas de la traction axiale. De façon générale, des essais appropriés réalisés sur cette machine, suivis systématiquement de métrologies laser ainsi que de prélèvements de lames minces apporteront nécessairement de

nouvelles informations particulièrement intéressantes vis-à-vis de la compréhension des mécanismes de déformation de ces matériaux .

Nous avons pu également constater qu'il existe globalement peu d'observations MET de la microstructure avant et après déformation des alliages de Zr et l'influence des conditions d'irradiation ou d'essai n'est pas bien connue. Il serait donc nécessaire de poursuivre ce type d'étude pour différentes vitesses de déformation, différents niveaux de déformation, différentes températures d'essais (par exemple à température ambiante, pour des essais de fluage et ainsi conforter les études en cours dans le cadre du Projet Alliages de Zirconium.

De façon générale, nous avons noté qu'un grand nombre de techniques expérimentales propres aux traitements thermomécaniques de ces matériaux ne sont pas disponibles au sein de la structure.

Références

- [1] Schöffler, I., (1997). Modélisation du comportement élasto-viscoplastique anisotrope des tubes de gaine du crayon combustible entre zéro et quatre cycles de fonctionnement en réacteur à eau pressurisée, Thèse de l'Université de Franche-Comté.
- [2] Geyer, P., (1999). Comportement élasto-viscoplastique de tubes en Zircaloy-4 : Approche Expérimentale et Modélisation Micromécanique, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris.
- [3] Brenner, R. (2001). Influence de la microstructure sur le comportement en fluage thermique d'alliages de zirconium : analyse expérimentale et mise en oeuvre de méthode d'homogénéisation, Thèse de l'Université Paris XIII.
- [4] M. Colombie, Matériaux industriels; matériaux métalliques, ed. Dunod, Paris, 2000, p.727-739
- [5] Treco R.M (1953). Some properties of high purity zirconium and dilute alloys with oxygen. Transactions of the ASME. vol.45, pp 872-892.
- [6] Ruano O. et Elssner G (1975). On solid solution hardening in the zirconium-oxygen system. Journal of the less Common Metals, vol.40, pp 121-128.
- [7] Westlake D.G.(1964). precipitation strengthening in crystals of zirconium-hydrogen alloys containing oxygen as impurity. Acta Metall., vol.12, pp1373-1380.
- [8] Tyson W.R.(1967) Strengthening of HCP Zr, Ti and Hf by interstitial solutes. a review. Canadian Metallurgical Quarterly. vol.6 n°4, pp301-332.
- [9] Kelly P.M. et Smith P.D.(1973). Strain-ageing in zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, vol.46, pp23-34.
- [10] Thomazet J. Charquet D., Senevat J., Billot P. et Amanrich H. (1998). comportement à la corrosion des alliages de zirconium hors et sous irradiation in Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée, édts. Berge P. et Zacharie P. Pp79-90. Eyrolles.
- [11] Cook C.S., Sabol G.P., Sekera K.R. et Randall S.N.(1991). Texture control in Zircaloy tubing through processing. in zirconium in the nuclear industry: ninth international symposium, pp80-95. ASME STP 1132.
- [12] Tenckhoff, E., (1988). Deformation mechanisms, texture, and anisotropy in zirconium and Zircaloy, ASTM STP 966, pp. 1-77.
- [13] : Jean-Marie DORLOT, Jean-Paul BAILLON, Jacques MASOUNAVE, DES MATERIAUX, 2ème édition, Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, (1986).
- [14] Y. MUTOH and K. TANAKA, Wear, 125, (1988), pp. 175-191.
- [15] : R. ZHOU, Y. JIANG, D. LU, R. ZHOU and Z. LI, Wear, 250, (2001), pp.529-534.
- [16] : J. ZIMBA, D. J. SIMBI and E. NAVARA, Cement & Conc. Compo. 25, (2003), p643-649
- [17]: M. MARTINS, L. R. N. FORTI, MATERIALS CHARACTER. 59, (2008), pp. 162-166.
- [18] : M. POURBAIX, Corrosion Science, 14, (1974), pp. 25-82.
- [19] : J. BÉNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT, Métallurgie Générale, Masson et Cie, Paris, (1969)
- [20]: D. LANDOT, Traité des Matériaux, Tome12 : Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Première Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [21]: P. W. ATKINS, The Elements of Physical Chemistry, Oxford University Press, (1992).
- [22] : Jean HERTZ, Techniques de l'Ingénieur, M70, (1999).
- [23]: RHINES, Phase Diagrams in Metallurgy Their development and application, McGraw-Hill Book Company, (1956).
- [24] : W. KURZ, J. P. MERCIER et G. ZAMBELLI, Traité des Matériaux, Tome1 Introduction à la Science des Matériaux, 2^{ème} Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes(1995).
- [25]: G.X.WANG, V.PRASAD, E. F. MATTHYS, Journal of Crystal Growth, 174, (1997), pp. 40.

- [26]: P.N. QUESTED and M. McLEAN, *Materials Science and Engineering*, 65, (1984), pp. 1180.
- [27]: O. HUNZIKER, *Acta mater.*, 49, (2001), pp. 4191-4203.
- [28]: G. Phanikumar and K. Chattopadhyay, *Sādhanā*, vol. 26, Parts 1&2, (Feb-April 2001), pp. 25-34.
- [29]: A. M. Mullins, K. I. Dragnevski and R. F. Cochrane, *Materials Science and Engineering A*, 375-377, (2004),
- [30]: K.A. Jackson and J. D. Hunt, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, vol. 236, (August 1966), pp. 1129-1142.
- [31]: R. Trivedi, H. Franke and R. Lacmann, *Journal of Crystal Growth*, 47, (1979), pp. 389-396.. TRIVEDI, *Journal of Crystal Growth*, 49, (1980), pp. 219-232.
- [32]: V. Laxmanan, *Acta Metall.*, vol. 33, N° 6, (1985), pp. 1023-1035.
- [33]: L. Pandey and P. Ramachandrarao, *Acta Metall.*, vol. 35, N° 10, (1987), pp. 2549-2556.
- [34]: M. ADDA BEDIA, M. BEN AMAR, *Ann. Chim. Fr.*, 16, (1991), pp. 275-283.
- [35]: Jyrki MIETTINEN, *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, (April 1992), pp. 1155-1170.
- [36]: Rong-Fu XIAO, J. Iwan D. ALEXANDER and Franz ROSENBERGER, *Materials Science and Engineering A*, 178, (1994), pp. 233-238.
- [37]: Kaufman P.D et Baroch E.F. (1974). Potential for improvement of mechanical properties in zircaloy Cold-Rolled strip and sheet. in : *Zirconium in Nuclear Applications*, pp. 129-139. ASTM STP 551.
- [38]: D. Arias and J.P. Abriata: "The Fe-Zr System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1988, 9, pp. 597-604. D. Arias, M.S. Granovsky, and J.P. Abriata: "Fe-Zr" in *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, H. Okamoto, ed., ASM Int., Materials Park, OH, 1993, pp. 467-72.
- [39]: F. N. Rhines, R. W. Coud, *Adv. X-ray Anal.*, 6 (1963) 62.
- [40]: Z.M. Alekseeva and N.V. Korotkova: "The Zr-Fe Phase Diagram," *Russ. Metall.*, 1989, 1989(4), pp. 197-203.
- [41]: C. Servant, C. Gueneau, and I. Ansara "Experimental and Thermodynamic Assessment of the Fe-Zr System," *J. Alloys Compd.*, 1995, 220, pp. 192-196.
- [42]: K. Bhanumurthy, G.B. Kale, and S.K. Khera: "Reaction Diffusion in the Zirconium Iron System," *J. Nucl. Mater.*, 1991, 185, pp. 208-13. K. Bhan. and G.B. Ka: "Modification of Zirconium-Iron Phase Diagram" *Scr. Metall. Mater.*, 1993, 28, pp. 753-56.
- [43]: T.O. Malakhova and Z.M. Alekseeva: "The Zr-Fe Phase Diagram in the Range 20-40 at.% Fe and the Crystalline Structure of the Intermetallic Compound Zr₃Fe," *J. Less-Common Met.*, 1981, 81, pp. 293-300. T.O. Malak and A.N. Kobylkin: "The Zr-Fe Phase Diagram (0-66.6 at.% Fe)," *Russ. Metall.*, 1982, 1982(2), pp. 187-91.
- [44]: D.J. McPherson, M. Hansen, *The system zirconium-tin*, Transaction ASM., 1953, p. 915
- [45]: F. Aubertin, U. Gonser, and S.J. Campbell: "Hydrogen in Zr-Fe Alloys: A Mössbauer Effect Study," *J. Less-Common Met.*, 1984, 101, pp. 437-40. F. Aub, U. Gon, S.J. Camp, and H.-G. Wagner: "An Appraisal of the Phases of the Zirconium-Iron System," *Z. Metallkd.*, 1985, 76, pp. 237-44.
- [46]: 1967Brü: W. Brückner, K. Kleinstück, and G.E.R. Schulze: "Atomic Arrangement in the Homogeneity Range of the Laves Phases ZrFe₂ and TiFe₂," *Phys. Status Solidi*, 1967, 23, pp. 475-80. 1968Brü: W. Brückner, R. Perthel, K. Kleinstück, and G.E.R. Schulze: "Magnetic Properties of ZrFe₂ and TiFe₂ Within Their Homogeneity Range," *Phys. Status Solidi*, 1968, 29, pp. 211-16. 1969Brü: W. Brückner: "Die Anpassung des Gitters der Laves-Phasen ZrFe₂ und TiFe₂ an Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis und deren Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaftendieser Verbindungen," *Ph.D. Thesis, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany*, 1969.
- [46 bis]: R.F. Domagala, D.J. Mc Pherson and M. Hansen. *J. of Metals*. 5 (1953) 279
- [47]: J.P. Mercier, *Traité des matériaux, Introduction à la science des matériaux*, ed. P.P.U. Romandes 1999, p. 242-250.

- [48] D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, Vol.10, No.5, 1969, p.473-488.
- [49]: C.L. Lee, F.R. Chen, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.32A, July 2001, p.1599.
- [50] M. Chabanel, *Thermodynamique Chimique*, ed. Ellipses 1986, p.141.
- [51] J. Gerkema, A.R. Miedema, *Adhesion between Solid Metals*, Surface Science, ed. North-Holland 1983, p.351-371.
- [52]: M.P. Henaff, C. Collinet, *J. Appl. Phys.* 56 (2), July 1984, p.15.
- [53] : A.R. Miedema, P.F. de Chatel, *Physica 100B*, ed. North-Holland 1980, p.1-28.
- [54]: E.T. Hayes, A.H. Robertson, and W.L. O'Brien: "Constitution and Mechanical Properties of Zirconium-Iron Alloys," *Trans. ASM*, 1951, 43, pp. 888-97.
- [55]: H. Okamoto: (Iron-Zirconium), *J. Phase Equilibria*, 1993, 14, pp. 652-53. 1997, 18, pp. 316.
- [56]: L.E. "Observations on the System Zirconium-Iron," Tanner and D.W. Levinson: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1959, 215, pp. 1066-67.
- [57] V. Raghavan (Ed.), *Phase Diagram of Ternary Iron Alloys*, Part 6, Indian Institute of Metals, Calcutta, 1992, p. 1199.
- [58]: V.N. Svechnikov and A. Ts. Spektor: "The Iron-Zirconium Phase Diagram," *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 1962, 142, pp. 231-33. (in English; TR: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1962, 143, pp.613-15). V.N. Sve, V.M. Pan, and A. Ts. Spe: "Intermediate Phases in the Iron-Zirconium System," *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1963, 8, pp. 1106-09 (in English; TR: *Zh. Neorg. Khim.*, 1963, 8, p.2118).
- [59]: L.N. Guseva and T.O. Malakhova: "X-Ray Investigations of Alloys of Iron with Zirconium, Iron-Rich (Fe-ZrFe₂)," *Metallofiz. (Kiev)*, 1973, 46, pp. 111-13.
- [60]: N. Nieva, D. Arias "a new ternary compound in the Zr-Sn-Fe system" *J. Nucl. Mater.*, 2000, 277, pp. 120-122. 2006 Nieva: N. Nieva, D. Arias "Experimental partial phase diagram of the Zr-Sn-Fe system" *J. Nucl. Mater.*, 2006, 259, pp.29-40
- [61] : S. Boutarfaia, D. Saidi, A. Kadri "Contribution to Determination of Zirconium - Rich Corner of Zr-Fe Phase Diagram." *Phys. Chem. News* 28 (2006) 114-121 PCN
- [62]: Yu.B. Kuz'ma, V.Ya. Markiv, Yu.V. Voroshilov, and R.V. Skolozdra: "X-Ray Structural Investigation of Some Alloys of the Zr-Fe and Zr-Co Systems," *Inorg. Mater.*, 1966, 2, pp. 222-25.
- [63]: E.E. Havinga, H. Damsma, and P. Hokkeling: "Compounds and Pseudo-Binary Alloys With the CuAl₂ (C16)-Type Structure. I. Preparation and X-Ray Results," *J. Less-Common Met.*, 1972, 27, pp. 169-86.
- [64]: R. Lück, H. Wang "Heat Capacity of the Fe₂Zr Intermetallic Compound," *J. Alloys Compd.*, 1993, 191, pp. L11-L12.
- [65]: A.M. van der Kraan and K.H.J. Buschow: "The 57Fe Mössbauer Isomer Shift in Intermetallic Compounds of Iron," *Physica B*, 1986, 138, pp. 55-62.
- [66]: I. Yu. Zavalij, M.V. Lototsky, A.B. Riabov, and V.A. Yartys: "Oxide-Modified Zr-Fe Alloys: Thermodynamic Calculations, X-Ray Analysis and Hydrogen Absorption Properties," *J. Alloys Compd.*, 1995, 219, pp. 38-40.
- [67]: V.A. Yartys, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, and A.B. Riabov: "Neutron Diffraction Studies of Zr-Containing Intermetallic Hydrides with Ordered Hydrogen Sublattice. I. Crystal Structure of Zr₂FeD₅," *J. Alloys Compd.*, 1998, 274, pp. 217-21. 1998 Yar2: V.A. Yartys, H. Fjellvåg, B.C. Hauback, A.B. Riabov, and M.H. Sørby: "Neutron Diffraction Studies of Zr-Containing Intermetallic Hydrides With Ordered Hydrogen Sublattice. II. Orthorhombic Zr₃FeD₆ .7 with Filled Re₃B-Type Structure," *J. Alloys Compd.*, 1998, 278, pp. 252-59.
- [68]: H. Boller: "Über den aufgefüllten Re₃B-Typ in den Systemen (Zr, Hf)-(Fe, Co, Ni)-O," *Monatsh. Chem.* 1973, 104, pp. 545-49.
- [69]: K.H.J. Buschow: "Thermal Stability and Magnetic Properties of Amorphous Zr_{1-x}Fe_x Alloys," *J. Less-Common Met.*, 1981, 79, pp. 243-53.

- [70] : F. Stein ,G. Sauthoff , and M. Palm . Experimental deter. of inter. Phas.Equil. and inv. React. Temp. in the Fe-Zr System . *J. of Phase Equilibria* , Vol. 23, No . 6 (2002)
- [71]: K.S. Kumar and D.B. Miracle: "Microstructural Evolution and Mechanical Properties of a Cr-Cr₂Hf Alloy," *Intermetallics*, 1994, 2, pp. 257-74. 1999Kum: L. Kumar, R.V. Ramanujan, R. Tewari, P. Mukhopadhyay, and S. Banerjee: "Active Eutectoid Decomposition in Zr-3 wt.% Fe," *Scr. Mater.*, 1999, 40, pp. 723-28. 2000Kum: K.S. Kumar, L. Pang, C.T. Liu, J. Horton, and E.A. Kenik: "Structural Stability of the Laves Phase Cr₂Ta in a Two-Phase Cr-Cr₂Ta Alloy," *Acta Mater.*, 2000, 48, pp. 911-23.
- [72] : Y.T. Zhu and J.H. Devletian: "Precise Determination of Isomorphous and Eutectoid Transformation Temperatures in Binary and Ternary Zr Alloys," *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, pp. 6218-22.
- [73]: H. Zou, G.M. Hood, J.A. Roy, R.J. Schultz, and J.A. Jackman: "The Solid Solubility of Fe in α -Zr—A Secondary- Ion Mass-Spectrometry Study," *J. Nucl. Mater.*, 1994, 210, pp. 239-43.
- [74]: D.P. Abraham, S.M. McDeavitt, and J. Park: "Microstructure and Phase Identification in Type-304 Stainless Steel- ZirconiumAlloys," *Metall. Mater. Trans. A*, 1996, 27, pp. 2151-59.
- 1997Abr1: D.P. Abraham, J.W. Richardson Jr, and S.M. Mc- Deavitt: "Formation of the Fe₂ 3Zr₆ Phase in an Fe-Zr Alloy,"*Scr. Mater.*, 1997, 37, pp. 239-44. 1997Abr2: D.P. Abraham, J.W. Richardson Jr, and S.M. Mc- Basic and Applied Research: Section I Journal of Phase Equilibria Vol. 23 No. 6 2002 493 Deavitt: "Laves Intermetallics in Stainless Steel-Zirconium Alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, 1997, 239-240, pp. 658-64.
- [75] : H.L.LUO,E.Vielhaber " Occurrence of A 15 Phases " *Z Physik* 230, (1970) p. 443-448
- [76] : U.Naik,S.Banarjee " Precipitation in dilute Zr-Sn Alloys " Trans. Of the Indian Institute of Metals , Vol. 31, N° 5 ,(1978) p.318 .
- [77]1953 McP: D.J.McPherson, M.Hansen " The system zirconium - Tin " Trans. ASM ,45, (1953) p.345
- [78] 1953 Now: H. Nowotny , H Schachner ; "Rontgenographische Untersuchungen in den Systemen ;Zr-Sn und Zr-Pb "Monatsc. .Chem ,84 ,169, (1953).
- [79] : Y.U.Kwo ,J.D.Corbett: "The Zr-Sn System ,with particular Attention to the Zr₅Sn₃-Zr₅Sn₄ Region and Zr₄Sn " *Chemistry of Materials* , 2, 1, p. 27 -31 .
- [80]: K.Schubert ,H.G. Meissner,A. Raman ,W. Rossteutscher : " Einige Strukturdaten metallischer Phasen " *Naturwissenschaften* , 51 , (1964) p.287 .
- [81] : F.R.Boer, Cohesion in metals . Transition metal alloys , (1988) p.365.ISBN:0444870989 .
- [82]: H. Vogel, *Phys. Z.* 22, 645 (1992),
- [83]: G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8, 339 (1925),
- [84]: C. A. Angell. *Science* 267, 1924 (1995),
- [85]: L. Kuhar and B. Wozmokova, systemati soustrav, binarnich zirconium-primas, Hutnické listy Rok, 1976 cos 5 pp 343-347