

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERY DE TIZI-OUZOU



**FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**



MÉMOIRE

DE FIN D'ÉTUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MASTER
EN GÉNIE MÉCANIQUE
OPTION : **SCIENCES DES MATÉRIAUX**
THÈME

***ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN
ALLIAGE DE TYPE Zr-10%atNb***

Proposé par :

M^r : D.SAIDI

Dirigé par :

Mme : BAGUENANE

Étudié par :

MOKHTARI Abderrahmane

AIT CHERIF Abdelmalek

Promotion 2012-2013

Remerciements

Qu'il nous soit permis de remercier et d'exprimer notre profonde gratitude en premier lieu à Dieu, notre créateur, de nous avoir donnés toute la force nécessaire d'accomplir ce modeste travail ainsi que nos parents et à Mme.BAGUENANE notre promotrice, pour nous avoir suivis, aidés et orientés tout au long de ce travail, et Mr. SAIDI pour nous avoir confiés un travail aussi intéressant et pour ses conseils, ses encouragements et son suivi attentif.

Que Mr le président de jury, trouve ici nos remerciements pour nous avoir faits l'honneur de présider notre jury.

Que les membres de jury trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude. Et enfin, sans oublier le chef de département de Génie Mécanique.

Comme nous n'oublions pas d'exprimer notre reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail, qu'elles trouvent ici notre profonde reconnaissance.

Dédicaces

À la mémoire de ma grande mère ;

À mon grand père à qui je souhaite une longue vie ;

À mes très chers parents, qui ont su m'apporter, sans relâche et sans hésitation, leur amour et leur soutien durant toutes ces longues années d'études et pour qui ce présent travail est peu de chose à offrir devant ce qu'ils ont fait pour moi ;

À ma chère femme « Ouiza » ;

À mes frères « Yacine », « Mouloud », « Youcef », « Brahim » et surtout

ma petite sœur « Sara » ;

À mes amis « Abderrahmane », « Fouad », « Ouamer », « Farhat », « Hichem » ;

Et à tous ceux que je porte dans mon cœur.

Malek.

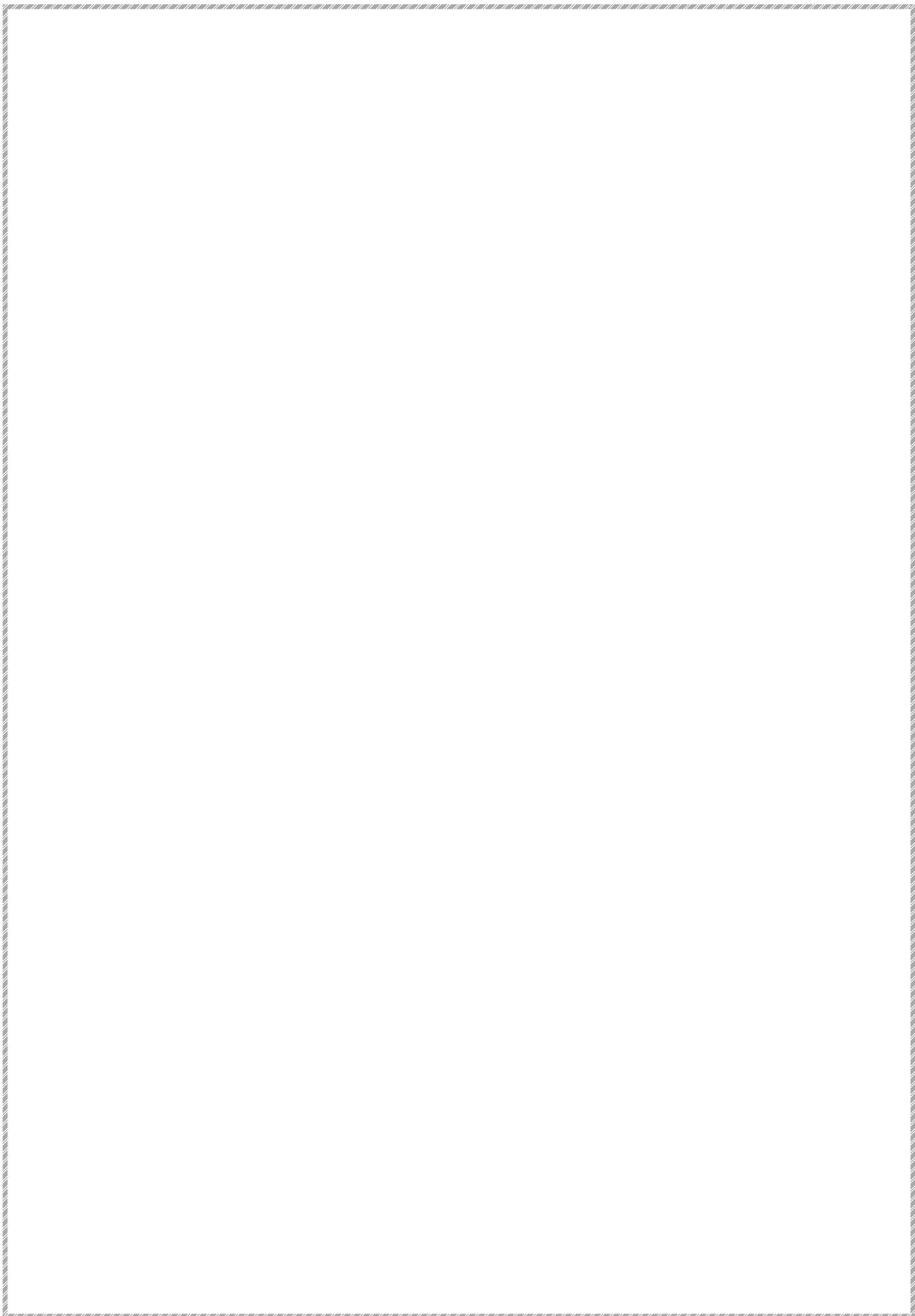
À la mémoire de mon père ;

À ma chère mère et ma grande mère ;

À mes frères et sœurs « Arezki », « Farid », « Malika », « Kahina », « Djouhar » ;

À mes amis « Malek », « Fouad », « Hichem ».

abderrahmane.



SOMMAIRE

Introduction Générale	9
-----------------------------	---

CHAPITRE I

Les alliages de zirconium

I.1 Généralités	11
I.2. Matériaux de Gainage au sein d'un réacteur nucléaire	11
I.2.1 Élaboration des Gains en alliages de zirconium	12
I.3. Les alliages de Zirconium	14
I.3.1. Zirconium pur	14
I.4. Propriétés du Zirconium	15
I.4.1 Propriétés physique	15
I.4.2. TRANSFORMATION DE PHASE $\beta \rightarrow \alpha$	16
I.4.3 Propriétés Chimiques-Tenue À la corrosion	19
I.4.4. Propriétés Mécanique	19
I.5 Rôles des éléments d'alliages et des impuretés	19
I.6 Alliages de Zirconium	22
I.7 Diagramme Binaire Zr-Nb	24
I.8 La mise en œuvre de Zirconium	28
I.8.1 Le moulage	29
I.8.2 Le travail à chaud	29
I.8.3 Letravail à froid	30
I.9. Les opérations de mise en forme définitive	31
I.10. Les utilisations industrielles du Zirconium	32
I.11. Les procédés industriels de fusion du Zirconium et ses alliages	35
I.11.1 Fusion Par induction en creuset de Graphite	36
I.11.2 Fusion par L'arc	37
I.11.3 L'arc électrique	37
I.11.4 Fusion par bombardement électrique	40

CHAPITRE II

Cinétique de germination

II.1 Généralité	41
II.2 Germination d'une phase nouvel	41
II.3 Modèle de TURNBULL	46

CHAPITRE III

Voies et moyens d'élaboration

III.1 Descriptif du four à arc	49
III.1.1 Présentation du four à arc	49
III.1.2 Les constituants du four à arc	49
III.1.3 Conditions d'élaboration dans le four à arc	50
III.2 Elaboration d'alliage Zr-10%Nb	50
III.2.1 Matériaux	50
III.2.2 Etablissement du bilan massique	50
III.2.3 Procédures d'élaboration	52
III.2.4 Traitement thermique de trempe de l'alliage Zr-10%Nb	53
III.5 Préparation de l'échantillon pour la métallographie	56
III.5.1 Le découpage de l'échantillon	56
III.5.2 L'enrobage	57
III.5.3 Le polissage	57
III.5.4 L'attaque chimique	58
III.6 Techniques de caractérisation	58
III.6.1 Microscopie optique	58
III.6.2 Microscopie électronique à balayage	59
III.6.3 Expérience de diffraction de rayons X (DRX)	60
III.7 Essai de microdureté	62

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion	63
IV.1 Le modèle de calculs de la fréquence de germination	63
IV.2 Examen microstructural	68
IV.2.1 Analyse par microscope optique (M.O)	68
IV.2.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	71
IV.2.3 Analyse Par Diffraction Des Rayons X (DRX)	73
VI.3 Résultats de microdureté	77
Conclusion Générale	78

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

Fig 1. Représentation schématique du fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée [2]	11
Fig 2. Assemblage et crayon combustible [2].....	12
Fig 3. tube de gainage en zircaloy4.....	14
Fig 4. Zirconium pur sous forme d'éponge.....	14
Fig 5. Diagramme pression-température du zirconium [7].....	15
Fig 6. Représentation schématique de la transition du zirconium de la maille β cubique centrée vers la maille α hexagonale selon le mécanisme de Burgers (1934) [1].....	17
Fig 7. Représentation schématique (a) de la maille hexagonale compacte de α -Zr et (b) des sites interstitiels disponibles [8].....	18
Fig 8. microstructure de précipite de Zr (Cr, Fe) ₂ [21].....	24
Fig 9. Diagramme binaire Zr-Nb [1].....	26
Fig 10. microstructures et distribution des a) précipité β -Nb dans l'alliage Zr-1%Nb recristallisé et b) des précipités Zr (Nb, Fe) ₂ dans l'alliage Zr-1Nb-1,3Sn-0,4Fe [21].....	28
Fig 11. Développement et applications des alliages de zirconium dans le domaine nucléaire [26].....	34
Fig 12. Schéma d'un arc électrique [27].....	38

Chapitre II

Fig.1. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG_g en fonction du rayon r à un ΔT donné ($T < T_m$).....	41
---	-----------

Fig.2. *Variation de l'enthalpie libre volumique avec T au voisinage de T_m , on peut admettre que l'enthalpie libre volumique varie linéairement*..... 43

Fig.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 $\alpha\beta^{1/3}$* 46

Chapitre III

Fig.1. *Le dispositif du four à arc*..... 49

Fig.2. *Forme et taille des fragments de Zr et Nb utilisés pour l'élaboration*..... 50

Fig.3. *Présentation d'un exemple de calcul par le logiciel PATP de (90%Zr, 10%Nb) à une masse totale*..... 51

Fig.4. *image représentante de l'enceinte du four à arc* 52

Fig.5. *Four de trempe utilisé*..... 54

Fig. 6. *Micro-tronçonneuse utilisée de marque MECATOME*..... 55

Fig.7. *échantillon enrobé*..... 56

Fig.8. *Polisseuse utilisée de marque MECAPOL*..... 56

Fig.9. *(a) le dispositif MEB, (b) schéma d'interaction électron- matière*..... 59

Fig.10. *Schéma illustrant le principe de diffraction des rayons X*..... 60

Fig.11. *machine de microdurté de marque ZWICK ROELL*..... 61

Chapitre IV

Fig.1. *Évolution de la viscosité de l'alliage Zr-Nb en fonction de la température* 64

Fig.2. *Variation du logarithme de la fréquence de gémiation en fonction de la température* 65

Fig.3. *Microstructures obtenues par microscopie optique de l'alliage Zr- 10%Nb* 67

Fig.4. *Microstructure obtenue par MEB de l'alliage Zr 10%Nb*..... 70

Fig.5 *L'analyse par EDS de l'échantillon brut*..... 71

Fig.6 *L'analyse par EDS de l'échantillon trempé*..... 71

Fig. 7. Analyse par DRX illustrant les phases présentes dans l'alliage Zr-x% Nb brut d'élaboration (x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5)74

Fig. 8. Analyse par DRX illustrant les phases présentes dans l'alliage Zr-x% Nb ayant subi un traitement thermique de trempe dans l'azote liquide(x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5).....75

Fig. 9. Histogramme de la variation de la quantité de la phase (β Zr) en fonction de taux de Nb (x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5).....75

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tab.1. <i>Propriétés physiques du zirconium [5]</i>	16
Tab.2. <i>Propriétés mécaniques du zirconium à température ambiante [11]</i>	19
Tab.3. <i>Influence des éléments d'addition sur les domaines de phases du zirconium [20]</i> ...	22
Tab.4. <i>Composition chimique du Zircaloy2</i>	23
Tab.5. <i>la composition chimique de l'alliage Zr-10%Nb [1]</i>	27

Chapitre III

Tab.1. <i>Compositions chimique en at.% de nuance élaborée</i>	51
---	-----------

Chapitre IV

Tab.1. <i>paramètres calculer par la relation de VFT pour Zr-10%Nb</i>	64
Tab.2. <i>Propriétés thermodynamiques de l'alliage Zr-Nb et paramètres d'ajustement en utilisant les équations. (1) et (2)</i>	66
Tab.3. <i>Résultats concernant le temps de maintien pour des valeurs (α et β), respectivement liées aux données thermodynamiques σ et ΔH_f</i>	66
Tab.4. <i>montre la taille des aiguilles en fonction de taux de Niobium (alliage trempé)</i>	69
Tab.5. <i>montre la taille des aiguilles en fonction de taux de Niobium (alliage Non trempé)</i>	69
Tab.6. <i>Variation de la fraction de la phase (βZr) en fonction du taux de Niobium</i>	74
Tab.7. <i>Résultats des essais de microdureté Vickers sur les deux échantillons, obtenus sous charge de 0.2Kgf pendant 20s</i>	76

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Le zirconium est un élément très répandu sur Terre (0,028% en masse de l'écorce terrestre).

Il n'a pourtant été découvert qu'en 1789 par le chimiste ALLEMAND KLAPROTH sous forme de zircon ($ZrSiO_4$), contenant de la zircone (ZrO_2) et isolé sous forme métallique en 1824 par le chimiste suédois BERZELIUS. Etant encore très impur, ses propriétés (fragile et cassant) n'en font pas un matériau intéressant sous cette forme.

En 1925, VAN ARKEL et DE BOER mettent au point un procédé de purification des métaux de base sur la dissociation de leurs iodures sur un filament chauffé à très haute température et à l'abri de l'air. Ils appliquent ce procédé au zirconium ainsi qu'au titane et à l'hafnium. Le zirconium alors obtenu se révèle relativement ductile et résistant à la corrosion.

En 1939, le Luxembourgeois KROLL développe pour la purification du titane une méthode de réduction des chlorures par le magnésium. Ce procédé est ensuite appliqué en 1945 au zirconium et sert ainsi de base à la fabrication industrielle d'éponge de zirconium.

En 1946, les Américains lancent leur programme de sous-marin nucléaire Nautilus qui doit être inauguré en 1955. A la recherche d'un matériau de gainage suffisamment transparent aux neutrons et résistant à la corrosion, on s'est aperçu qu'en parvenant à éliminer la majeure partie des 2,5% d'hafnium contenus naturellement dans le zirconium (jusqu'à des teneurs inférieures à 100 ppm). Ce matériau présentait une faible section de capture des neutrons ($1,85 \cdot 10^{-29} m^2$ pour des neutrons thermiques de 25MeV à comparer avec $1,15 \cdot 10^{-26} m^2$ pour l'hafnium) et semblait répondre à ces critères.

C'est ainsi que s'est rapidement développée l'industrie métallurgique du zirconium. Par une étude systématique des effets des éléments d'alliage et des impuretés sur les propriétés des alliages de zirconium, les premiers alliages de type Zircaloy, Zircaloy-1 ont d'abord été mis au point avec un ajout de 2,5% d'étain. Mais ses propriétés de résistance à la corrosion avaient tendance à se dégrader fortement au cours du temps. La pollution accidentelle par un acier austénitique contenant du chrome et du nickel a mené en 1952 à l'invention du Zircaloy-2 et de sa variante sans nickel le Zircaloy-4.

L'utilisation industrielle des alliages de zirconium comme gainage combustible a donc débuté pour des applications nucléaires militaires en 1955 aux Etats-Unis. Ce n'est qu'à partir des années 1970 que ces alliages ont remplacé les aciers inoxydables équipant les réacteurs civils depuis les années 1960 pour bénéficier en particulier de leur faible section de capture des neutrons.

De nos jours, dans les réacteurs à eau légère, les gainages combustibles en service sont exclusivement en alliages de zirconium. Afin d'optimiser les propriétés du réacteur, de nombreux alliages et variantes de ces alliages ont été développés. Les deux principaux facteurs influents, sont la composition chimique et le procédé de fabrication, qui améliorent

Introduction

ou détériorent selon les cas, telle ou telle propriété. Les choix de conception des alliages résultent donc d'un compromis entre les différents facteurs en fonction des propriétés visées. [1]

Notre travail rentre dans le cadre du projet de l'élaboration des nouveaux alliages de zirconium (Zirconium-Niobium) utilisés comme matériaux de structure et de gainage dans les réacteurs nucléaires. Il se porte sur l'étude des équilibres des phases et le comportement au refroidissement dans l'intermétallique binaire Zr-10%Nb.

L'objectif de cette étude est de nous permettre d'acquérir un savoir-faire dans le calcul de la fréquence de germination et l'élaboration des alliages binaires qui sont des matériaux puissamment utilisés dans l'industrie ou dans certaines structures.

La réalisation de ce sujet repose en partie sur des domaines d'études métallurgiques,, dont leur compréhension sera vraisemblablement d'un apport appréciable dans le développement et la maîtrise de l'élaboration d'un certain type de matériau qui reste exclusivement un domaine du ressort des grandes puissances.

Notre mémoire est composé de 4 chapitres.

Le premier chapitre comporte une brève introduction sur les alliages de zirconium, et une caractérisation de base du matériau d'étude.

Le deuxième chapitre est consacré à la cinétique de germination et la présentation du model de calcul de la fréquence de germination.

Le troisième chapitre est une présentation des différents moyens et voies d'élaboration.

Le dernier chapitre et consacré aux interprétations des différents résultats obtenus.

Chapitre I

Les alliages de zirconium

I.1 GENERALITES

Les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) sont schématiquement composés du cœur contenu dans la cuve, relié à un circuit primaire fermé d'eau sous pression. Ce premier circuit est en contact avec un deuxième circuit d'eau lui aussi fermé, qui entraîne les turbines pour produire de l'énergie. Le refroidissement de ce dernier est assuré par un circuit ouvert d'une source froide (mer, aéroréfrigérant, etc.). La Figure 1 représente schématiquement le fonctionnement de ce type de réacteurs.

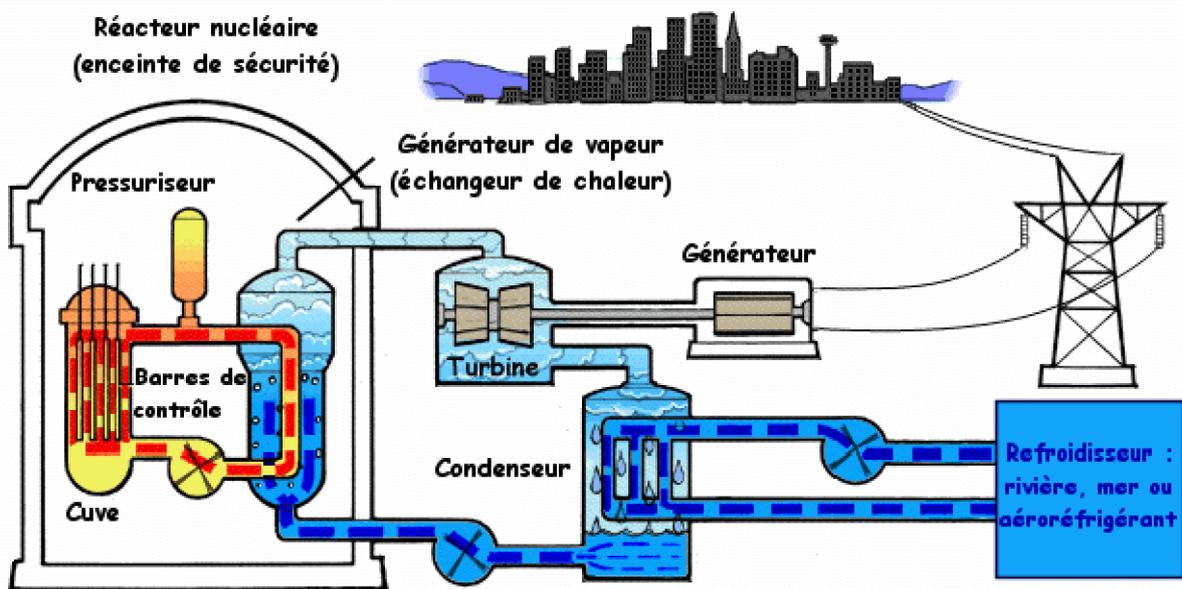


Fig.1. Représentation schématique du fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée [2]

I.2 MATERIAUX DE GAINAGE AU SEIN D'UN REACTEUR NUCLEAIRE

Le combustible des réacteurs à eau sous pression (REP) est en général de l'oxyde d'uranium faiblement enrichi en U235. Il se présente sous forme de pastilles confinées par une première barrière appelée gaine combustible constituée par des alliages de zirconium. Différents alliages de zirconium tels que le zircaloy4, Zr-1%Nb et Zr-Sn-Nb-Fe sont utilisés comme matériaux de gainage combustible. Cependant le zircaloy4 représente l'alliage ayant été le plus utilisé jusqu'à présent.

L'ensemble des pastilles et de la gaine constitue un crayon combustible. Les crayons sont assemblés et maintenus régulièrement espacés par des grilles (Figure.2). Un assemblage 17x17 en réseau carré contient 289 crayons, et est constitué par des crayons dont les gaines

mesurent plus de 4m de hauteur, 9,50mm de diamètre extérieur et 0,57mm d'épaisseur. Le cœur d'un REP peut contenir entre 120 et 250 de ces assemblages combustibles [2]

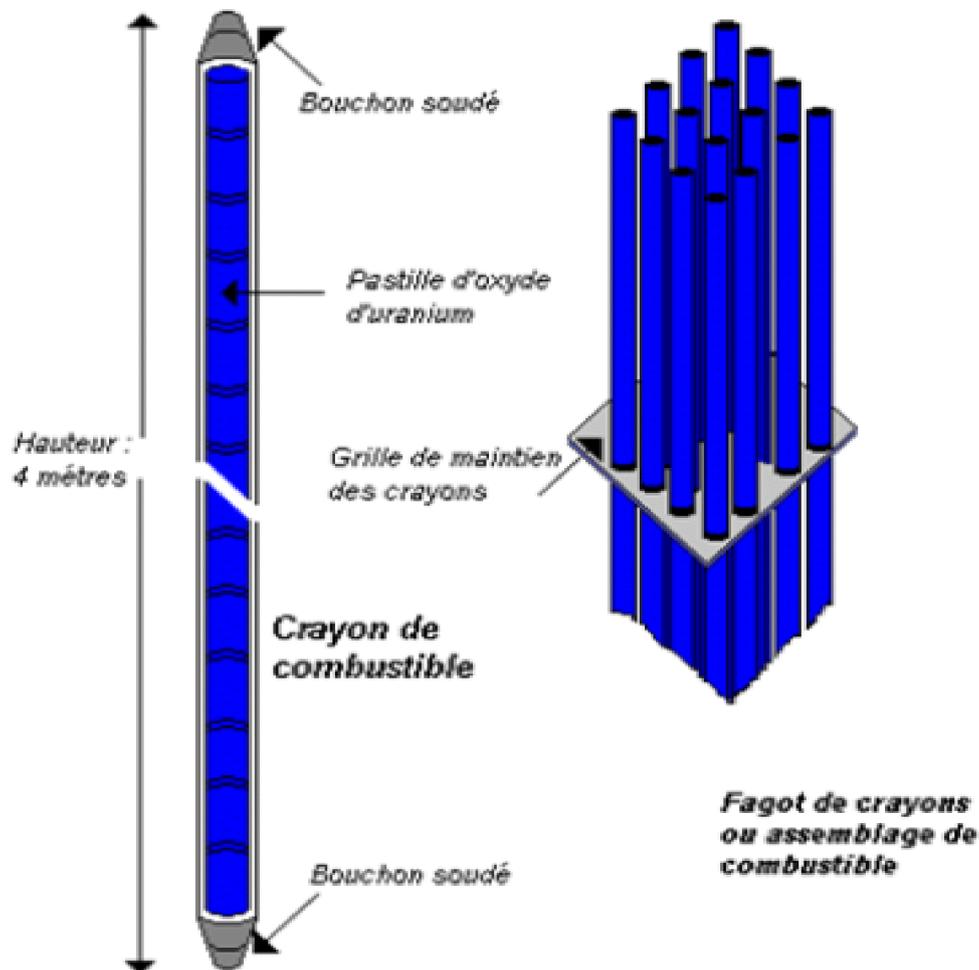


Fig.2. Assemblage et crayon combustible [2]

1.2.1. ELABORATION DES GAINES EN ALLIAGES DE ZIRCONIUM

La première étape de l'élaboration des gaines, tôles ou feuillards en alliages de zirconium est la fabrication d'éponge de zirconium à partir du minerai de zircon ($ZrSiO_4$). La voie la plus couramment utilisée est la voie chimique : une attaque à base de chlore permet d'éliminer le silicium des chlorures de zirconium et d'hafnium. Ces derniers, chimiquement très proches, sont ensuite séparés, par exemple par distillation extractive (le procédé historique KROLL), les chlorures de zirconium sont réduits par du magnésium et on obtient enfin, après distillation pour purifier le zirconium du magnésium résiduel, de l'éponge de zirconium.

La seconde étape est la fabrication de l'alliage sous forme de lingot. L'éponge de zirconium précédemment obtenue est compactée et mélangée à des alliages de zirconium recyclés. Les éléments d'alliage sont rajoutés lors de la constitution d'électrodes consommables lors de la

fusion dans un four à arc sous vide. Plusieurs fusions visent à homogénéiser la composition chimique du matériau. La suite de l'élaboration diffère selon les alliages et la pièce à mettre en forme (ordre, répétition des opérations, température...)

La troisième étape consiste en une succession de traitements thermomécaniques à chaud. Les lingots sont généralement mis en forme par forgeage dans le domaine β , au-delà de 1000°C et traités thermiquement à ces températures afin d'homogénéiser le matériau (dissolution des précipités). La mise en forme peut également être poursuivie dans le domaine biphasé ($\alpha+\beta$).

Une ou plusieurs trempes permettent d'obtenir une répartition fine des précipités dans le matériau, ce qui est déterminant notamment pour la résistance finale à la corrosion. Dans la suite de l'élaboration, afin d'éviter de redissoudre les précipités, les températures ne dépasseront plus les 800°C.

La quatrième étape vise à ébaucher à chaud (entre 600 et 800°C) le produit. Dans le cas des gaines combustibles, le TREX (Tube Reduce Extrusion) est ainsi réalisé par filage à chaud puis laminage et recuit. Dans le cas des produits plats, la méthode utilisée est le laminage.

Dans la cinquième étape, la mise en forme est achevée à froid par laminage. Pour les tubes de gainage, le laminoir utilisé est le laminoir à pas de pèlerin et pour les tôles, un laminoir classique à rouleaux.

Plusieurs passes, dont le taux d'écrouissage atteint plusieurs dizaines de pourcent sont réalisées, entrecoupées de recuits de recristallisations intermédiaires (entre 580 et 800°C selon les alliages et les procédés). Un recuit final est réalisé, selon les cas, de détente (entre 400 et 500°C) ou de recristallisation (totale ou partielle, entre 500 et 700°C). Les taux d'écrouissage ainsi que les durées et les températures des recuits sont déterminants pour la microstructure finale du matériau et par voie de conséquence pour les propriétés finales. Notamment, les textures sont étroitement liées aux textures de déformation, et l'anisotropie de la phase α hexagonale influe fortement sur le comportement du produit.

Des opérations de finition (sablage, décapage...) et de contrôle (dimensions, défauts...) achèvent la fabrication des gaines et des tôles [1].



Fig.3. tube de gainage en zircaloy4[1]

I.3. LES ALLIAGES DE ZIRCONIUM

I.3.1. Zirconium pur

Le zirconium (Figure.4) est un élément relativement abondant dans la croûte terrestre, il occupe le onzième rang dans la liste des métaux par abondance décroissante. En raison de sa très faible section efficace d'absorption de neutrons, le zirconium est le matériau nucléaire par excellence. Il est employé principalement comme matériau de gainage des combustibles nucléaires dans les réacteurs à eau pressurisée (PWR), à eau bouillante (BWR) ou à eau lourde (CANDU).



Fig.4. Zirconium pur sous forme d'éponge.

Le minerai de zirconium le plus courant et le plus important est le zircon, ortho silicate $ZrSiO_4$ contenant 64 % ZrO_2 . Un autre minerai, la baddeleyite est constituée par l'oxyde ZrO_2 à peu près pur (96 à 99) % ZrO_2 est moins répandu.

Constituant normal des granits où il est très dilué, le zircon se concentre avec le rutile et l'ilménite (minerai de titane) dans les sables provenant de la décomposition de ces roches. Les principaux gisements se localisent en Australie et en Afrique du sud [3].

Tous les minerais de zirconium contiennent une certaine quantité de hafnium qui, exprimée en HfO_2 peut varier de 1 à 2 %, teneur courante jusqu'à 15 %. Pour les usages nucléaires du zirconium, le hafnium est considéré comme impureté nuisible du fait de sa grande section efficace de capture des neutrons. Cette impureté trouve des applications intéressantes et donne naissance à toute une métallurgie conçue pour produire du hafnium aussi pur que possible [4].

I.4. PROPRIETES DU ZIRCONIUM

I.4.1. Propriétés physiques

Le zirconium fait partie de la seconde série de transition. Il possède deux variétés allotropiques : l'une α stable jusqu'à 862 °C et de symétrie hexagonale pseudo compacte ($a_0 = 3.2321 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.1474 \text{ \AA}$ et $c_0/a_0 = 1.593$ à 25 °C). L'autre β stable aux hautes températures, est cubique centrée ($a_0 = 3.61 \text{ \AA}$ à 867°C) [5]. Aux deux variétés allotropiques stables à la pression atmosphérique, s'ajoute une troisième forme cristalline à haute pression appelée ω -Zr. Son système cristallin est de structure hexagonale avec un rapport de paramètres de maille c/a de 0,627 ($a = 0,504 \text{ nm}$, $c = 0,314 \text{ nm}$) [6]. La transformation allotropique α -Zr \rightarrow ω -Zr peut avoir lieu à la température ambiante sous une pression de 2,2 GPa [7]

(Figure .5)

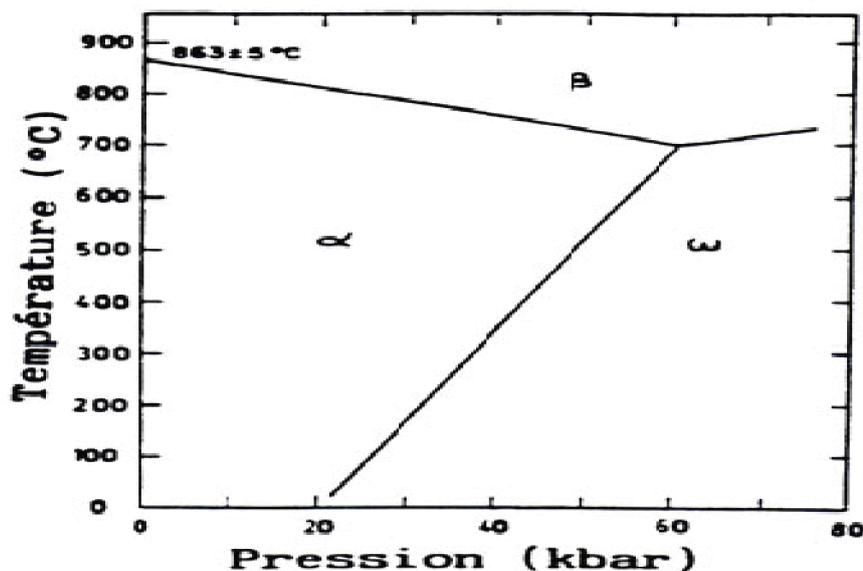


Fig.5. Diagramme pression-température du zirconium [7].

Le tableau. 1. résume les principales propriétés physiques du zirconium :

Tab.1. Propriétés physiques du zirconium [5]

Numéro atomique	40
Abondance dans la croûte terrestre (g/t)	220
Section efficace d'absorption de neutrons (barn)	0,185
Nombre d'isotopes	5
structure cristalline à température ambiante	Hexagonale compacte (α)
Température de la transformation allotropique T_t (°C)	865
Structure cristalline au dessus de T_t	Cubique centrée (β)
Densité à 20 °C (g.cm ³)	6,5
Température de fusion (°C)	1850
Coefficient de dilatation à 25 °C (10 ⁻⁶ . °C ⁻¹)	5,8
Chaleur spécifique à 25 °C (J.kg ⁻¹ . °C ⁻¹)	276
Conductivité thermique à 25 °C (W.m ⁻¹ . °C ⁻¹)	21,1
Diffusivité thermique (10 ² .cm ² .s ⁻¹)	11,8
Résistivité électrique à 25 °C ($\mu\Omega$.cm)	44
Enthalpie de formation en Kcal/mole	
Des oxydes	-261.5
Des chlorures	-230
Des nitrures	-82
Des carbonates	-44

I.4.2. TRANSFORMATION DE PHASE $\beta \rightarrow \alpha$

I.4.2.1. Aspect cristallographique

D'un point de vue cristallographique, BURGERS (1934) propose un processus martensitique (Figure.6) pour décrire la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha$ avec un mécanisme de cisaillement.

La phase mère et la phase fille obéissent alors aux relations d'orientation, dites de Burgers (1934) :

$$\{0001\}_\alpha // \{110\}_\beta$$

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$$

Ces relations d'orientation entraînent lors de la transformation au chauffage $\alpha \rightarrow \beta$, un grain α qui génère six orientations possibles de grains β et lors de la transformation au refroidissement $\beta \rightarrow \alpha$ douze orientations de grains α , qui peuvent être créées à partir d'un grain β . Ces relations sont généralement bien vérifiées au refroidissement mis à part dans le cas d'une transformation de phases à partir de phase β brute de solidification [1].

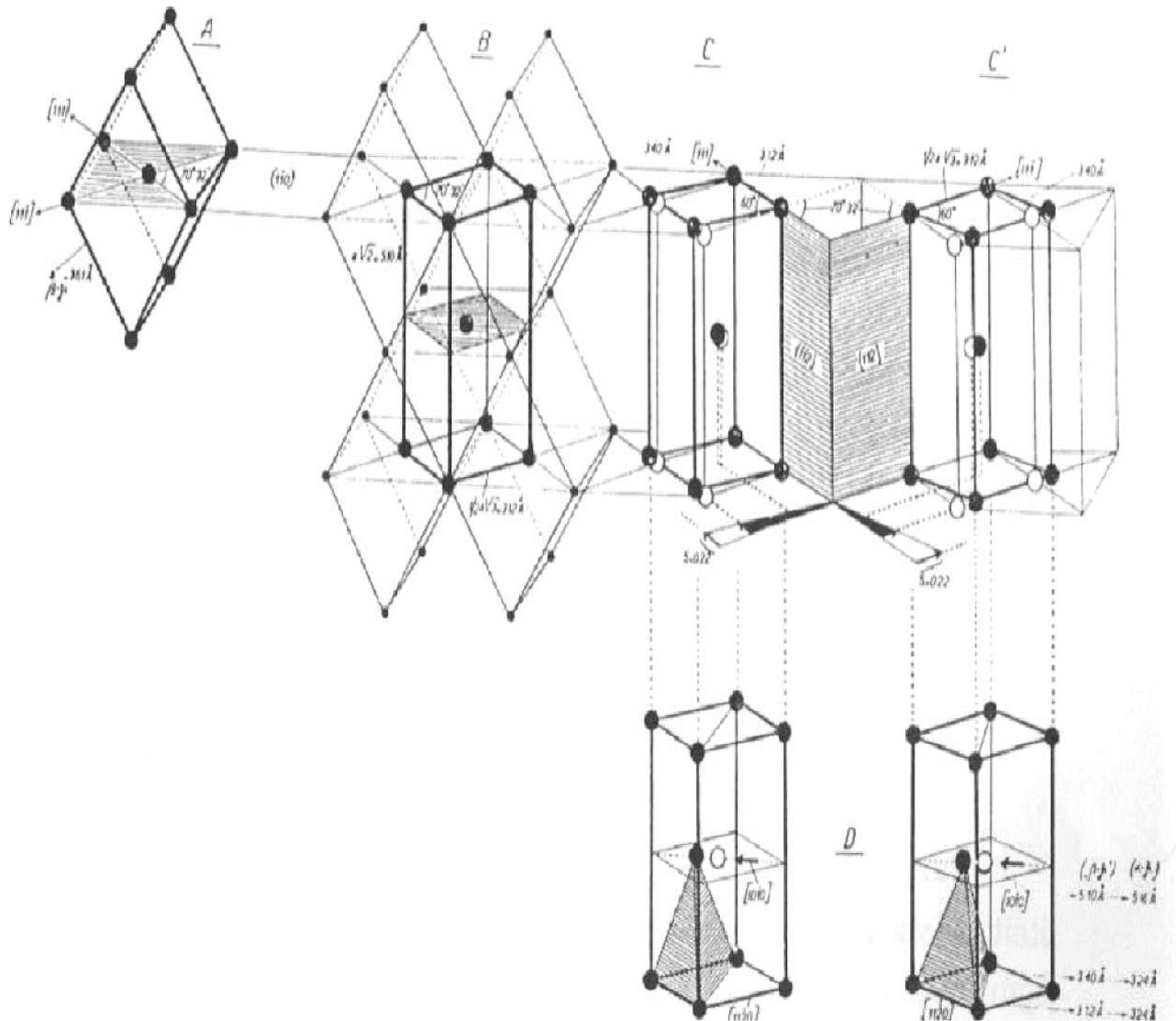


Fig.6. Représentation schématique de la transition du zirconium de la maille β cubique centrée vers la maille α hexagonale selon le mécanisme de Burgers (1934) [1].

La figure 7 présente la maille cristallographique de la phase α -Zr ainsi que les sites octaédriques et tétraédriques dans lesquels peuvent se loger des éléments interstitiels.

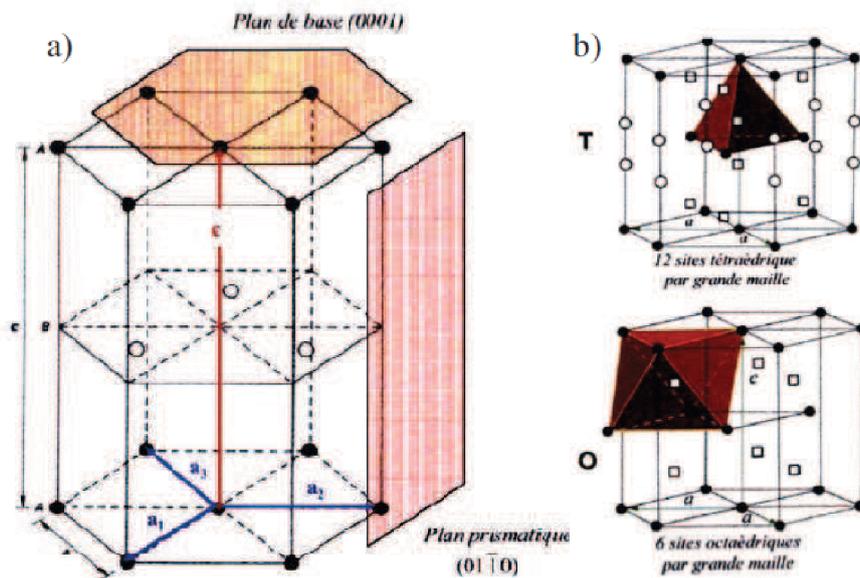


Fig.7. Représentation schématique (a) de la maille hexagonale compacte de α -Zr et (b) des sites interstitiels disponibles. A droite, les symboles \square représentent les centres entièrement contenus dans la grande maille et le \circ sont les centres partagés avec d'autres grandes mailles. [8]

I.4.2.2. Aspect morphologique

Le passage de la phase haute température isotrope (β Zr) à la phase basse température (α Zr) anisotrope tend à poser des problèmes de cisaillement dans le matériau. Ces transformations ont été étudiées par Burgers [9].

Pour le zirconium. La transition $\beta \rightarrow \alpha$ conduit à des microstructures différentes en fonction de la vitesse de refroidissement. Ces microstructures sont souvent nommées microstructures de WIDMANSTÄTTEN. On en distingue différentes morphologies :

- Pour une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse critique de trempe V_C , la microstructure est martensitique. La microstructure est caractérisée par une structure en aiguille (aculaire), cette microstructure est très similaire aux martensites des aciers. La transformation est dite « displacive » : le changement de phases est dû à des déplacements de plans atomiques entiers et non à de la diffusion d'atomes. Il est difficile d'atteindre ces vitesses expérimentalement.

- Pour une vitesse de refroidissement juste inférieure à la vitesse critique V_C , la microstructure est assimilable à une structure bainitique pour les aciers. Elle est caractérisée

par des aiguilles de phase α' , dont le réseau cristallin est légèrement distordu par rapport à celui de la phase α . On parle alors de microstructure en lattes parallèles.

- Pour une vitesse de refroidissement largement inférieure à la vitesse critique V_C , les déplacements de plans atomiques sont largement assistés par la diffusion. La microstructure prend alors la forme de « panier tressé », issue de la compétition de différents sites de germinations des cristaux de la phase α [10].

I.4.3. Propriétés Chimiques – Tenue A La Corrosion

Les alliages de zirconium résistent bien dans l'eau et la vapeur d'eau dans les conditions opératoires des réacteurs nucléaires aux environs de 300°C [5]. Le zirconium présente également une excellente résistance à la corrosion dans de très nombreux autres milieux très agressifs (acide chlorhydrique à haute température) grâce à la formation d'un film d'oxyde.

I.4.4. Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques du zirconium non allié sont très fortement influencées par la pureté, et en particulier par la teneur en azote, en oxygène, en carbone et en hydrogène. Les éléments Sn, Sb, Al, In, Cd, O, N stabilisent la phase α . Le tableau .2 ci dessous représente les propriétés usuelles du zirconium et du zircaloy à température ambiante.

Tab.2. Propriétés mécaniques du zirconium à température ambiante [11].

Propriété	Zirconium	Zircaloy 2 et 4
Résistance à la traction (MPa)	195	490
Limite élastique (0.2%) (MPa)	100	350
Allongement à la rupture (%)	38	22
Taux de compactage (%)	60	50

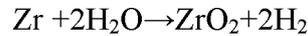
I.5. Rôles Des Eléments D'alliage Et Des Impuretés

Ainsi qu'il est apparu dans l'exposé les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du zirconium pur, seront influencées par un certain nombre d'impuretés et d'additions, qui ont une action spécifique qu'il convient de souligner car elles interviennent dans toute la métallurgie du métal et de ses alliages :

- **Hydrogène** : est un élément d'impureté qui n'est pas introduit volontairement dans le matériau au cours de la fabrication car le zirconium et ses alliages sont des matériaux avides

d'hydrogène. Cependant la concentration initiale des tubes de gainage en hydrogène reste très faible, elle est souvent inférieure à 25 ppm [12].

Dans le réacteur, la prise d'hydrogène s'opère principalement via la corrosion des gaines selon la réaction suivante :



Une partie de l'hydrogène (10% à 20% massique [13]) ainsi libérée diffuse dans le matériau. Lorsque la limite de solubilité est atteinte, il y'a alors la précipitation des hydrures de zirconium, ce qui entraîne une fragilité qui est très dangereuse pour le matériau.

- **Oxygène** : c'est un durcissant. On le retrouve dans la matrice du zirconium en position interstitielle occupant les sites octaédriques. Sa solubilité est élevée, environ 30% atomique à température ambiante dans la phase α (élément alpha gène), ce qui rend difficile l'élaboration du zirconium sans oxygène. Au cours de l'élaboration des alliages de zirconium, Il est impératif de maîtriser la quantité d'oxygène. Des études ont mis en évidence l'effet du renfort que l'oxygène induit sur le comportement mécanique du matériau sans nuire à sa résistance à la corrosion. En effet, TRECO et AL [14] ont montré que l'ajout d'une quantité de 0,1 % atomique en oxygène conduit à une augmentation de la limite d'élasticité de 130 MPa, à la température ambiante. Cependant à des températures plus élevées, l'oxygène semble avoir l'effet inverse sur la limite d'élasticité. En effet, RUANO [15] a constaté que les sites octaédrique occupés par l'oxygène ne sont pas répartis de manière aléatoire dans la matrice, favorisant ainsi la formation de petits amas d'oxygène dont la densité augmente avec la teneur en oxygène .Ces amas ont pour effet d'entraver le mouvement des sollicitations et notamment le mouvement des toutes premières dislocations. Cet effet diminue notablement avec la température car le franchissement des amas est thermiquement activé, et de plus ces amas peuvent être dissouts lorsque la température augmente, ce qui expliquerait la chute importante de la limite d'élasticité avec la température [16].

- **Fer et Chrome** : Ces éléments ont une faible limite de solubilité dans la phase α (élément bêta gène) et sont présents sous forme de précipités intermétalliques de type Zr (Fe, Cr) appelés phases de laves dans le zircaloy4. Ces éléments ont été ajoutés afin d'améliorer la tenue à la corrosion [17].

- **Etain** : Cet élément contribue, en premier lieu à l'amélioration de la résistance à la corrosion du zircaloy4, en atténuant l'effet néfaste de l'azote. De plus, son ajout semble également améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, en augmentant la limite d'élasticité du zirconium et en stabilisant les amas d'oxygène qui contribuent à augmenter la

résistance au fluage thermique. Différentes études en laboratoire ont montré que la concentration optimale en étain pour une bonne tenue à la corrosion est de 0,5% massique [18] cependant cette faible teneur en Sn semble affecter la tenue au fluage des matériaux. C'est pourquoi, pour le zircaloy4 la limite basse en Sn a été fixée vers 1,3% massique, un compromis entre la résistance à la corrosion et une bonne tenue mécanique.

- **Niobium** : Aussi connu sous le nom de columbium, c'est un métal rare découvert en 1801, il contribue à améliorer la résistance à la corrosion ainsi que la résistance aux changements brusques de la température. Il garde ses propriétés à de très hautes températures. Son point de fusion est de 2468°C.

Le niobium est soluble en toute concentration dans la phase β (élément beta gène) et permet une métallurgie développée autour de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. . A température ambiante, on le retrouve sous forme de précipité βNb

Cet élément est utilisé généralement en aérospatial parce qu'il résiste à des hautes températures (environ 1300°C) ainsi que dans le domaine nucléaire avec le zirconium comme matériaux de gainage des combustibles nucléaires [19].

Tab.3. Influence des éléments d'addition sur les domaines de phases du zirconium [20].

		Influence sur le diagramme de phase	Elements
Alphagènes			O, Sn, Al, N, Hf
Bétagènes	Isomorphes		Ti
	Eutectoïdes		Fe, Cr, Ni, Nb, Cu, V

I.6. ALLIAGES DE ZIRCONIUM

On peut classer les alliages de zirconium en trois grandes familles :

I.6.1. Zircaloy2

Les zircaloy sont des alliages Zr-Sn avec additions conjointes de Fe, Ni et Cr. Plusieurs nuances sont fabriquées : Zircaloy1 (2.5 % Sn) ; Zircaloy2 (1.5 % Sn) ; Zircaloy3 (0.25 % Sn) ; et Zircaloy4 (1.5 % Sn).

Le zircaloy2 est utilisé généralement comme matériau de gainage des combustibles nucléaires dans les réacteurs à eau bouillante. Sa composition chimique en pourcentage massique est la suivante [3] :

Tab.4. Composition chimique du Zircaloy2

Eléments	Pourcentage	Pourcentage Fe+Cr+Ni
Sn	1.20 à 1.70 %	-
Fe	0.07 à 0.20 %	0.18 à 0.38 %
Cr	0.05 à 0.15 %	
Ni	0.03 à 0.08 %	
Zr	Le reste	-

Sa composition est voisine de celle du zircaloy4, mais avec l'addition du Nickel.

I.6.2. Zircaloy4

Cet alliage est composé d'étain en solution solide, de fer et de chrome qui forment principalement des précipités intermétalliques de type $Zr(Fe, Cr)_2$ appelés phases de laves. Le carbone, l'oxygène et le silicium sont également incorporés en quantités contrôlées. D'autres éléments peuvent être présents en tant qu'impuretés. Le point de fusion de cet alliage est sensiblement égal à celui du zirconium pur, puisque certains éléments d'addition augmentent la température de fusion (oxygène, azote et carbone) et d'autres l'abaissent (étain, fer et chrome). Les éléments d'alliages tendent à modifier les domaines de stabilité des deux phases α -Zr et β -Zr. En effet, les éléments alpha gènes tels que l'oxygène et l'étain élargissent le domaine d'existence de la phase α -Zr. De façon inverse, les éléments bêta gènes, comme le fer, le chrome, et le nickel, réduisent le domaine de la phase α au profit de la phase β .

Le fer et le chrome sont tous les deux solubles dans la phase β -Zr. Dans la phase α -Zr, leur solubilité est en revanche très faible, la limite de solubilité est d'environ 120 ppm pour le fer et 200 ppm pour le chrome, respectivement à 820°C et 860°C. Ces éléments précipitent principalement sous forme de phases de laves de type $Zr(Cr_xFe_{1-x})_2$ comme le montre la figure.8. Ils peuvent adopter deux structures différentes, hexagonale compacte ou cubique à faces centrées, selon le traitement thermique et la composition chimique. Leur taille et leur répartition jouent un rôle très important sur la résistance à la corrosion de l'alliage Zircaloy4 en conditions REP [21].



Fig 8. microstructure de précipite de $Zr (Cr, Fe)_2$ [21]

I.6.3. Alliages Zr-Nb

Ils ont été initialement développés par les Russes, les Canadiens puis plus récemment par les Français dans l'optique d'améliorer les différentes propriétés par rapport aux alliages de type Zircaloy. Parmi les alliages utilisés actuellement, on peut citer l'alliage Zr-2,5%Nb utilisé par les filières CANDU (Canada Deutérium Uranium utilisant de l'eau lourde) et RBMK (Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyi à eau bouillante) et également les alliages Zr-1%Nb dont celui utilisé par les réacteurs à eau pressurisée russes (VVER Voda Vodiane Energititscherski Reactor) [1]

Pour cette famille d'alliages, l'élément chimique principal est le Niobium. Sa teneur va de 1 à 2,5 %, selon l'usage et il est réparti entre la solution solide, avec une limite de solubilité qui dépend, en particulier de la teneur en Fer et des précipités.

I.7. DIAGRAMME BINAIRE Zr-Nb

Le niobium stabilise la phase β en diminuant les températures de la transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$, comme le montre le diagramme binaire Zr-Nb présenté sur la Figure 9. Ce diagramme est caractérisé par l'existence d'une région complète de solution solide substitutionnelle de niobium dans la phase β_{Zr} à haute température et d'un palier monotectoïde vers 620°C :



En dessous du palier monotectoïde, pour une teneur en niobium de 1% massique, il existe un domaine biphasé $\beta_{\text{Nb}} + \alpha_{\text{Zr}}$

Ou :

α_{Zr} : est une solution solide de zirconium α saturée en niobium, et ;

β_{Nb} : est une solution solide cubique centrée riche en niobium (>85%).

Ainsi les différentes phases d'équilibre présentes dans un alliage zirconium-niobium sont :

- α : solution solide de Nb dans Zr de structure hexagonale compacte ;
- β : solution solide de Zr-Nb stable à haute température de structure cubique centrée ;
- β_{Zr} : solution solide de Zr-Nb riche en Zr ;
- β_{Nb} : solution solide de Zr-Nb riche en Nb.

La présence d'oxygène dans l'alliage ne change pas les domaines de phases mais modifie la température de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$. A 500 ppm (massique) en oxygène, elle est de 920°C et de 960°C pour 1500 ppm [1].

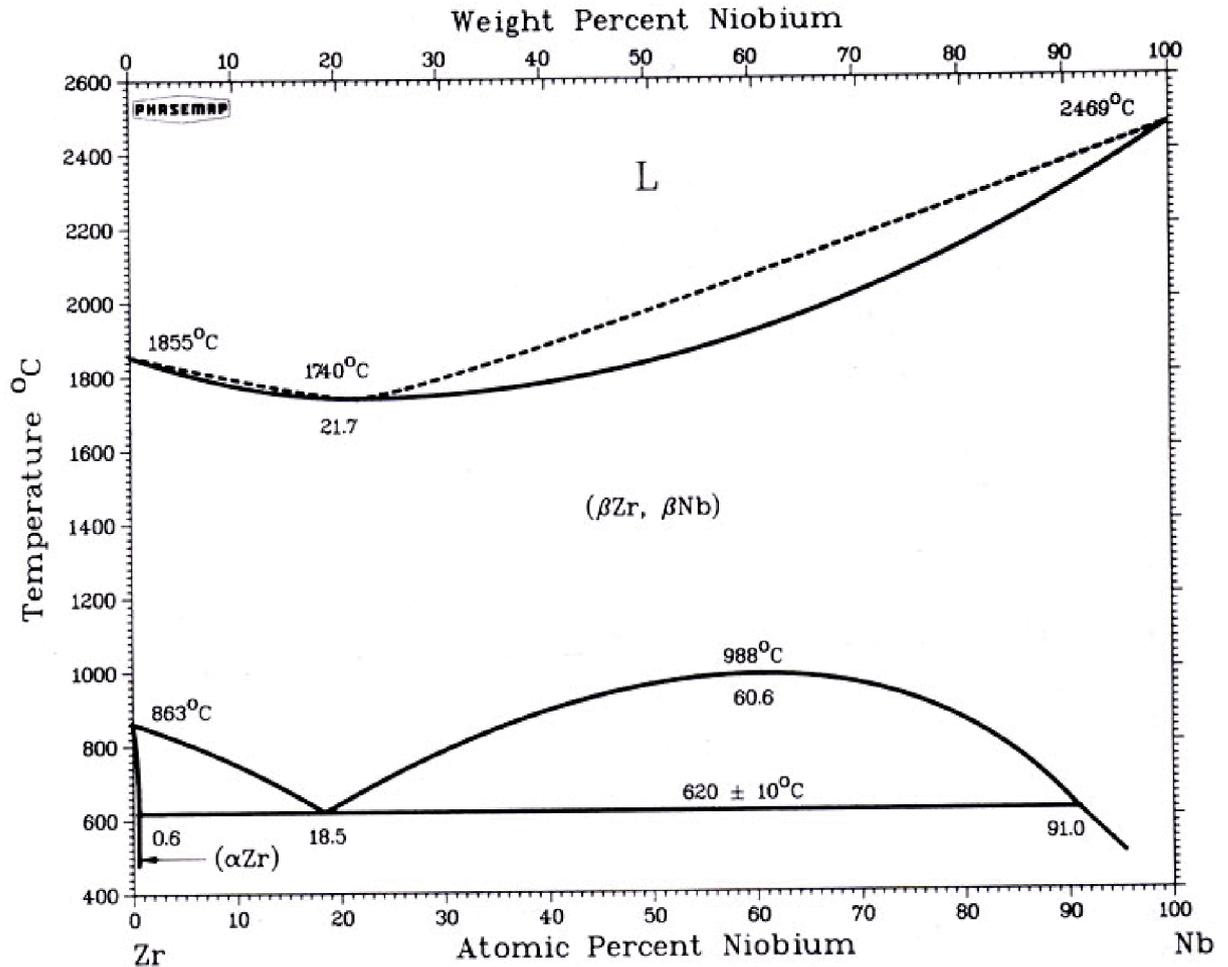


Fig.9. Diagramme binaire Zr-Nb [1]

- Alliage Zr 10at%Nb (M5)

Le Zr-10at%Nb (appelé aussi M5 dans certaines études) est un alliage combinant de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la corrosion et une prise d'hydrogène très inférieure à celle des Zircaloy (BOSSIS et AL. 2006). Cet alliage a comme principal élément d'alliage le niobium. Le Nb stabilise la phase β-Zr en diminuant les températures des transformations $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ [20].

Sa composition chimique nominale en principaux éléments d'alliage est la suivante (en pourcentage massique) :

Tab.5. la composition chimique de l'alliage Zr-10at%Nb [1]

Elément	Pourcentage
Nb	10%
O	0,14%
Fe	0,035%
S	0,0020-0,0025%.

Les autres éléments présents (C, Cr...) ils sont en qualité d'impureté, mais leur teneur est contrôlée [1].

Le diagramme binaire Zr-Nb indique que la limite de solubilité du niobium dans le zirconium est de 0,6% massique à 620°C. Sachant que la teneur du niobium dans l'alliage Zr-Nb est de 10% massique environ, 0,6% se trouvent en solution solide de substitution dans la matrice alors que les 0,4% restants, sont présents sous forme de précipités β -Nb (~85% massique de Nb). Toutefois, la présence non négligeable de fer dans cet alliage (entre 150 et 600 ppm massiques), a une influence notable sur la limite de solubilité du niobium dans le zirconium. En l'occurrence, sur un alliage contenant 10% massique de niobium et quelques centaines de ppm de fer, la teneur en niobium présent en solution solide passe de 0,6% à 0,4% environ, et dans ce cas des précipités de type $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$ hexagonaux coexistent avec les précipités β -Nb [22]. De plus lorsque la teneur en Nb diminue, les précipités β -Nb ne sont plus observés et des précipités cubiques $(Zr, Nb)_4$ apparaissent.

Les précipités β -Nb cristallisés dans la structure cubique centrée, de paramètre de maille $a=0,3307\text{nm}$, présentent un diamètre de 50 nm en moyenne et sont répartis de façon homogène dans la matrice [23]. Quant aux précipités $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$, d'un diamètre de 120 nm environ, ils cristallisent sous la forme hexagonale compacte avec $a = 0,5366\text{ nm}$ et $c = 0,8792$ pour paramètres de maille [23].

L'oxygène est également présent en solution solide et joue le même rôle dans l'alliage Zr-10%Nb que dans le Zircaloy4.

Le M5® contient aussi une faible teneur en soufre (14-18 ppm) pour améliorer la tenue au fluage, et une faible teneur en carbone pour assurer les propriétés adéquates en corrosion [23].

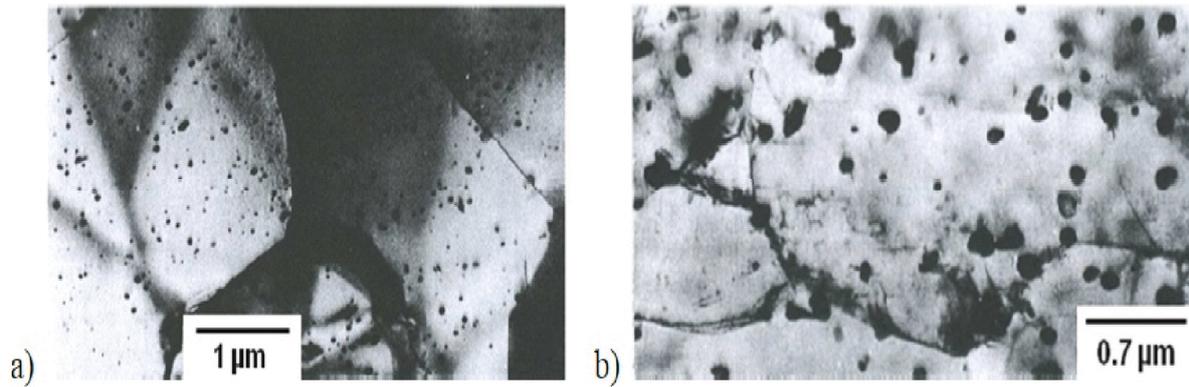


Fig.10. microstructures et distribution des a) précipité β -Nb dans l'alliage Zr-1%Nb recristallisé et b) des précipités $Zr(Nb, Fe)_2$ dans l'alliage Zr-1Nb-1,3Sn-0,4Fe [21]

- **Alliages quaternaires Zr-Sn-Fe-Nb**

Des développements plus récents, de ces alliages visent à obtenir des propriétés mécaniques améliorées par l'ajout combiné de l'étain et du niobium. C'est la voie choisie par Westinghouse pour le « ZirloTM » et par AREVA.

Ces alliages ont été développés pour objectif majeur de renforcer la matrice par ajout d'étain pour accroître les caractéristiques mécanique à l'état brute de fabrication et de stabilité dimensionnelle sous irradiation [1].

I.8. LA MISE EN ŒUVRE DE ZIRCONIUM

La structure hexagonale compacte du zirconium (phase α) à température ambiante subit une transformation allotropique à 865°C (phase β , cubique centrée). Le passage de la phase β à la phase α est de type martensitique ou bainitique selon la vitesse de refroidissement. Les éléments d'alliage font apparaître un domaine $\alpha + \beta$.

- Les éléments bêta gènes tels que le Titane abaissent la température de transformation allotropique.
- L'oxygène, l'azote ou l'étain sont des éléments alpha gènes qui stabilisent la phase α .
- Le fer, le chrome, le nickel, le cuivre sont des éléments dits bêta-eutectoïdes. Ils sont très solubles en phase β et pratiquement insolubles en phase α . Ils forment à basse température des composés intermétalliques tels que $Zr(Cr, Fe)_2$ et $Zr(Ni, Fe)$.

Les différents traitements thermiques peuvent amener à des structures très différentes selon la nature des éléments d'alliage.

- Un refroidissement lent entraîne une structure stable avec ségrégation ;

- Un refroidissement rapide depuis la phase β peut présenter trois structures différentes : α sursaturée (type martensitique), phase β enrichie (notamment en Nb) ou α stable + précipités ;
- Les traitements thermiques en phase β entraînent une homogénéisation des alliages par dissolution des précipités dans la matrice ;
- Un travail de l'alliage en phase ($\alpha + \beta$), conduit à une hétérogénéisation lente de l'alliage (migration de certains éléments dans α et d'autres dans β).

La résistance à la corrosion et les caractéristiques mécaniques dépendent de la composition du métal mais également de sa structure. Ces deux propriétés n'étant pas toujours compatibles, il s'agit de faire un compromis afin d'optimiser le produit en fonction de l'utilisation que l'on souhaite en faire [24].

I.8.1. Le moulage

Le moulage du zirconium nécessite de grandes précautions étant donné la grande réactivité du produit liquide avec tous les oxydes réfractaires : silice, alumine ou zircon... La fusion du métal peut se faire de deux manières :

- Sous vide, au four à électrodes consommables, pour les pièces de grandes dimensions,
- Sous vide, par induction pour les séries de petites pièces de précision.

Deux procédés de moulage sont actuellement utilisés : soit à la cire perdue recouverte d'oxydes réfractaires, soit par un moule en poudre de graphite lié avec un produit organique. Ces techniques nécessitent en fin de moulage un traitement par dessablage ou décapage afin d'éliminer de la pièce la couche superficielle contaminée par les éléments du moule. [25]

I.8.2. Le travail à chaud

Les techniques utilisées pour transformer les lingots en demi-produits restent sensiblement identiques à celles utilisées pour les aciers spéciaux. Étant donné la taille des installations, les opérations s'effectuent en atmosphère non protectrice et conduisent à une contamination du zirconium par les éléments environnants. On tente de limiter cette pollution par :

- Une réduction des temps de traitement à haute température ;
- Une élimination mécanique ou chimique de la couche contaminée après chaque opération à chaud ;

- Une minimisation des températures de traitement.

En phase β , la vitesse de croissance des grains est importante; aussi est-il nécessaire d'effectuer un affinage en phase α afin d'obtenir une structure homogène à grains fins. On pratique pour cela un corroyage avec un taux supérieur à 4.

Les lingots de zirconium sont chauffés à 1050°C pour être forger ou laminé. Comme il est difficile de déformer les produits au dessous de 600°C, il est souvent nécessaire de réchauffer la pièce en cours d'opération. On effectue en fin de traitement une homogénéisation à 1050°C, afin de dissoudre les précipités dans la matrice, suivi d'une trempe à l'eau. Le forgeage et le laminage à chaud permettent d'obtenir des préformes et des ébauches qui seront ensuite uniquement travaillées dans le domaine α .

Le filage est utilisé pour effectuer des ébauches de tubes ou des profilés complexes. Il s'effectue dans le domaine α en une seule passe à des températures de l'ordre de 700°C.

L'emboutissage des tôles d'épaisseur supérieure à 5mm peut s'effectuer soit aux environs de 300°C soit vers 700°C. Un traitement de détention ou de recuit est nécessaire en fin d'opération afin de limiter les contraintes résiduelles. Cette technique est particulièrement employée pour les couvercles des appareils de pression. [25]

I.8.3. Le travail à froid

Les formes définitives sont obtenues par écrouissages successifs à froid. Cette opération permet de briser les grains et tend à créer des orientations préférentielles caractéristiques du mode de déformation. Aussi, pratique-t-on des recuits intermédiaires à 700°C, sous vide afin de favoriser la restauration et la recristallisation de la structure du métal. Cette étape est prépondérante pour les caractéristiques mécaniques finales du produit notamment vis à vis de son anisotropie.

Le laminage à froid s'effectue avec des taux d'écrouissage de l'ordre de 50%. Il permet d'améliorer dans une certaine mesure les caractéristiques mécaniques des alliages de zirconium. On utilise le laminage à froid dans la fabrication des tôles et des tubes.

Le martelage à froid avec recuits intermédiaires sert lors de la fabrication des barres et des fils. Il est souvent préféré à l'étirage en raison des problèmes de grippage entre les filières et le matériau que l'on peut rencontrer avec cette technique.

Les tôles et les tubes de zirconium peuvent facilement être pliés avec les équipements couramment utilisés pour les autres métaux. Le faible module d'élasticité du métal entraîne en

fin de pliage un retour élastique induit par la relaxation des contraintes. Il faut donc toujours imposer des rayons de pliage plus importants que celui que l'on souhaite avoir. Ce problème se rencontre également lors du cintrage des tôles de forte épaisseur. [25]

I.9. LES OPERATIONS DE MISE EN FORME DEFINITIVE

La facilité de mise en forme du zirconium et de ses alliages permet d'obtenir un grand nombre de géométries différentes : tubes, ronds, profilés, coudes, plaques, tôles, fils, ensembles soudés...

I.9.1. Usinage et Sciage

Le zirconium se prête sans difficulté à tous les types d'usinages classiques : fraisage, tournage, perçage,...etc. Ces différents procédés permettent d'obtenir des états de surface de très bonne qualité. Il est nécessaire de prendre certaines précautions pour usiner le zirconium en raison de sa faible conductivité et de sa réactivité avec les éléments environnants (oxygène, azote). Voici les trois règles principales :

- Vitesses de coupe lentes pour éviter les échauffements ;
- Importante lubrification avec des huiles solubles dans l'eau ou des huiles minérales. Le zirconium présente en effet une grande aptitude au grippage lors du frottement avec les autres métaux. Le fluide limite également les risques d'incendie liés aux copeaux ;
- Usinage sur de grandes épaisseurs afin d'éviter l'écrouissage lié à la passe antérieure.

Le sciage du zirconium se fait avec des scies à ruban type Bimétal. Là encore, on évite au maximum les échauffements avec des vitesses de pénétration lentes. La lubrification permet d'augmenter considérablement la productivité et limite les risques liés à la pyrophoricité des copeaux. On peut également utiliser les techniques de découpe par plasma ou laser en prenant soin d'éliminer les surfaces contaminées lors de l'opération. [25]

I.9.2 Le Soudage

Le zirconium et ses alliages possèdent une excellente soudabilité. Il faut néanmoins effectuer les opérations de soudage avec une grande précaution. A la température de soudage, la réactivité du métal vis à vis de son environnement peut entraîner l'absorption d'une grande quantité d'oxygène, d'air ou d'hydrogène. Il s'ensuit une fragilisation de la soudure. On peut facilement éviter ce problème par une protection adéquate lors de l'opération de soudage.

Le soudage du zirconium et de ses alliages nécessite une préparation préalable. Les surfaces affectées par la soudure devront être brossées et nettoyées à l'alcool ou à

l'acétone afin d'éliminer les produits restés en surface qui pourraient contaminer le métal.

La très basse conductivité thermique ainsi que le faible coefficient de dilatation thermique du zirconium permettent de limiter les dimensions de zones affectées thermiquement et les distorsions des assemblages soudés. Les soudures bout à bout, ou d'angles peuvent être réalisées avec des fixations adaptées.

La soudure se présente sous forme de larges grains de phase bêta. Dans la partie de la ZAT (Zone Affectée Thermiquement) où la température a dépassé la température de transformation allotropique, il y a formation de larges grains de phase bêta. L'ensemble de cette structure présente une résistance plus importante et une plus faible ductilité que la fine structure alpha du matériau de base. La bonne ductilité du zirconium fait qu'il n'est pas toujours nécessaire d'effectuer des traitements de relaxation de contrainte (une heure à 500°C) après le soudage.

Hormis le titane, le vanadium et le niobium, la plupart des métaux sont difficilement soudables avec le zirconium et ses alliages, du fait de la formation de composés intermétalliques fragiles. De plus, la tenue à la corrosion des ensembles reste assez médiocre. [25]

I.9.3 Traitements de surface

Le traitement de surface le plus utilisé pour le zirconium et ses alliages, est le décapage en bain fluo nitrique dont la vitesse d'attaque est proportionnelle à la quantité d'acide fluorhydrique. Cette opération permet en effet d'éliminer les couches d'oxydes formées à basse température tout en limitant l'absorption d'hydrogène par le métal. L'action de l'air au-delà de 500°C entraîne la formation d'une couche très résistante qui nécessite un traitement mécanique plus poussé (grenailage ou sablage), voire même un usinage de surface.

Inversement, on peut créer des couches d'oxydes très adhérentes par traitement en autoclave à 400°C. Cette technique est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion. On peut également effectuer des revêtements de métaux (zinc, cuivre, nickel ou fer) sur le zirconium par dépôts électrolytiques ou par trempe dans les sels de ces métaux. [25]

I.10. LES UTILISATIONS INDUSTRIELLES DU ZIRCONIUM**I.10.1 Le Nucléaire**

L'industrie nucléaire est le principal domaine d'utilisation du zirconium et de ses alliages. Son faible rayon de capture des neutrons, ses propriétés mécaniques et sa grande résistance chimique en font un candidat idéal pour des applications au cœur des réacteurs.

On utilise pour cela les trois nuances spéciales à très faible teneur en hafnium, bore, cobalt et titane dont les rayons de capture des neutrons sont trop importants. Elles constituent un bon compromis entre la perméabilité aux neutrons, la tenue à la corrosion, la tenue mécanique et le comportement vis à vis de l'irradiation.

- Le Zircaloy2 pour les réacteurs à eau bouillante et uranium enrichi (BWR) ;
- Le Zircaloy4 pour les réacteurs à eau pressurisée et uranium enrichi (sous-marins atomiques, PWR) ;
- L'alliage zirconium-2.5% de niobium utilisé dans les centrales nucléaires canadiennes.

A l'heure actuelle, les bonnes caractéristiques pour le nucléaire n'ont pu être obtenues qu'avec des nuances peu alliées (éléments d'addition < 3%). Les recherches se poursuivent pour trouver de nouveaux alliages à performances améliorées.

L'application nucléaire du zirconium se résume sur les gaines pour les pastilles de combustible au cœur du réacteur, tubes pour eau bouillante,... [25]

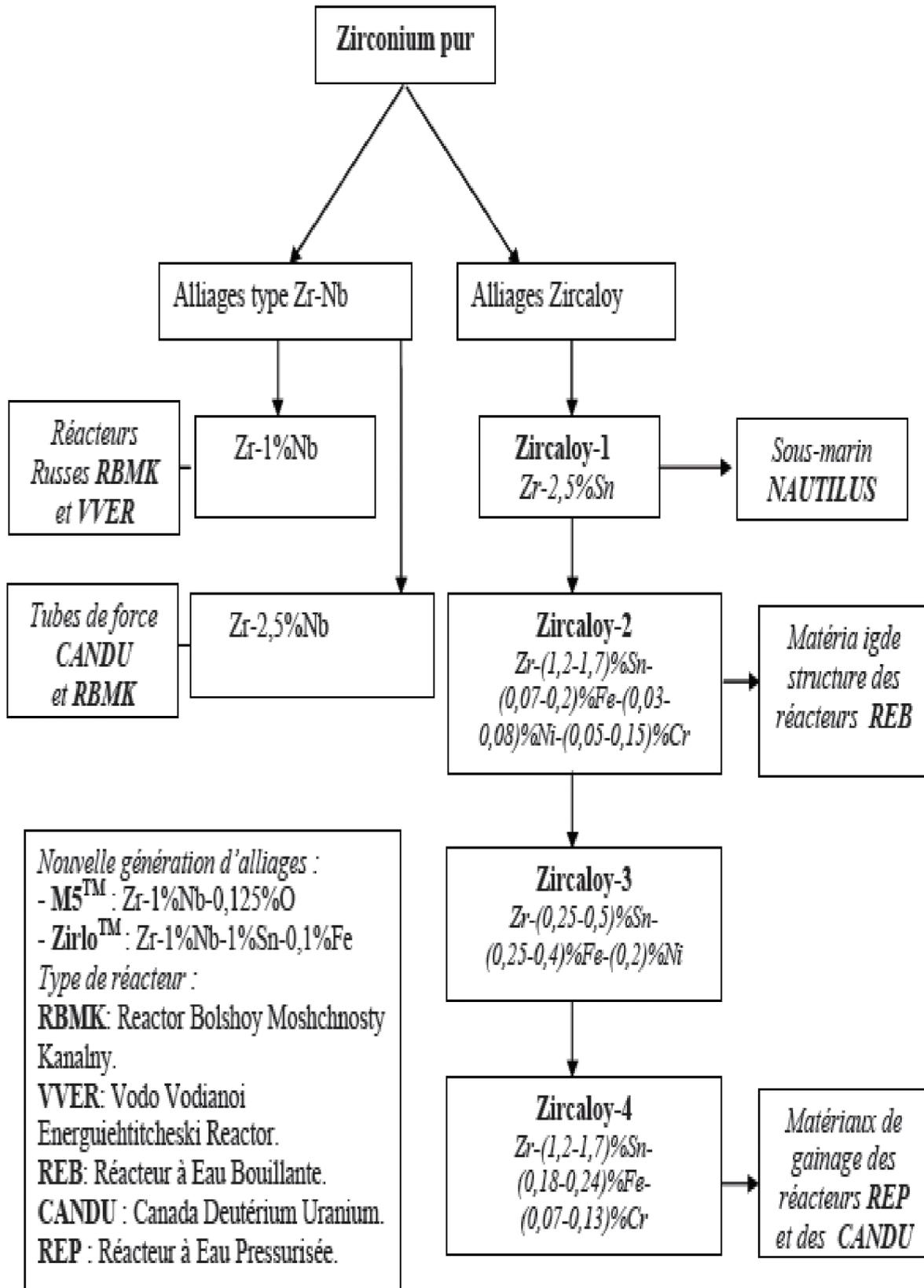


Fig 11. Développement et applications des alliages de zirconium dans le domaine nucléaire [26].

I.10.2 L'industrie Chimique

L'excellente inertie vis à vis d'un grand nombre de produits fait du zirconium et de ses alliages, un matériau parfaitement adapté aux contraintes de l'industrie chimique. On apprécie également sa bonne tenue à haute température en présence d'un milieu agressif et sa résistance aux cycles acide/base. [25]

Applications : colonnes de distillation ou de séchage des produits chimiques, réacteurs, agitateurs, valves, canalisations, récipients,...

On utilise également le zirconium dans les échangeurs thermiques pour la chimie (notamment dans la production de peroxyde d'hydrogène). Bien que sa conductivité thermique soit faible, il apparaît comme un bon compromis dans les installations où une excellente résistance chimique et un bon transfert thermique sont nécessaires.

On peut aussi l'utiliser en remplacement des échangeurs en graphite. Cette bonne tenue en milieu agressif permet également de limiter l'épaisseur des parois des installations et offre ainsi un rapport coût/performance très intéressant. [25]

I.11. LES PROCÉDES INDUSTRIELS DE FUSION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES

La fusion du zirconium, comme celle du titane, de l'uranium et des autres métaux très altérables à température élevée, nécessite une technologie tout à fait spéciale, du fait des difficultés qui résultent précisément de la grande réactivité chimique. Cette dernière se manifeste :

- Vis-à-vis des gaz qui constituent l'atmosphère avant et pendant la solidification, puis pendant le refroidissement : azote, oxygène, composés oxygénés et hydrogénés du carbone, vapeur d'eau, etc. sont absorbés et l'hydruure, le carbone, le nitrure altèrent les propriétés spécifiques du métal. C'est finalement le vide ou les gaz inertes qui sont employés avec un niveau contrôlé en ce qui concerne N, H, O, ... etc ;
- Vis-à-vis des réfractaires qui contiennent la charge avant et pendant la fusion :
 - SiO_2 , Al_2O_3 et leurs composés sont fortement réduits ;
 - MgO , BeO le sont également ;
 - ZrO_2 est dissoute ;
 - ThO_2 serait le réfractaire le moins réduit, mais il entraîne des difficultés (protection contre rayonnements et fission sous neutrons du Th retenu par le Zr) ;
 - Le graphite est possible, mais il est assez fortement dissous par le métal fondu : la contamination peut être de 0.08 à 0.3 %.

Plusieurs techniques se sont finalement dégagées, suivant d'une part l'utilisation ultérieure du métal, c'est-à-dire la tolérance vis-à-vis du carbone, et d'autre part la nature de la charge à fondre et à couler (Zr pur ou alliage) et enfin la forme souhaitée pour le produit coulé (pièces de forme compliquée ou billettes pour transformation) :

- Fusion par induction dans un creuset en graphite ;
- Fusion à l'arc, dans un creuset refroidi (par exemple en cuivre) avec addition de charge divisée et électrode non consommable, ou avec électrode consommable alimentant la fusion. Ce procédé convient à la fois à la coulée des billettes et à celle des pièces.
- Fusion par bombardement électronique.

Parmi tous ces procédés, c'est celui à l'arc avec électrodes consommables qui a les développements industriels les plus importants, il permet d'obtenir des billettes dont le diamètre peut dépasser 300 mm et le poids 1000 kg. [27]

I.11.1. Fusion par induction en creuset de graphite

En 1947, KROLL réalisa la fusion en creuset de graphite chauffé par un résistor en graphite également, et permit l'obtention des premiers lingots de dimensions industrielles. Le chauffage par induction a remplacé rapidement le résistor, la charge (Crystal bar ou éponge) est introduite à l'avance dans le creuset, dégazé préalablement à 2000 °C. La charge est dégazée progressivement : l'éponge, du fait de sa teneur en Mg et MgCl₂, dégage des quantités de gaz considérables, et ces impuretés doivent être condensées, car elles sont elles-mêmes volatiles.

La contamination par le carbone du creuset est le point le plus défavorable de ce procédé : la teneur augmente de 0.05 % au cours de la fusion, même en limitant au maximum la surchauffe du métal liquide (100 °C au dessus du point de fusion) et le temps de contact avec le creuset. Ce dernier doit être dégazé à 1800 °C, pour éviter une contamination d'hydrogène et d'oxygène. [27]

I.11.2 Fusion par l'arc

Le procédé dit à électrodes non consommables dérive du procédé ancien de VON BOLTON (1902), perfectionné par KROLL dès 1949, qui remplaça l'oxyde réfractaire de l'électrode par le tungstène, et qui construisit un appareil entièrement métallique. Il s'est développé à l'échelle industrielle pour le titane notamment. Conduisant à des billettes de diamètre allant jusqu'à 600 mm et d'un poids atteignant 2 tonnes.

Le procédé à électrodes consommables, où l'électrode est constituée par la charge préalablement compactée, a été essayé dès 1937 et il est devenu industriel vers 1948, on peut, avec lui obtenir des billettes de même dimension que la version précédente. [27]

I.11.3 L'arc électrique

Lorsqu'au cours de l'année 1813, le physicien anglais Humphrey Davy fit fonctionner le premier arc électrique artificiel (par opposition à l'éclair de la foudre), il venait d'ouvrir la porte à un immense champ d'applications. En effet, les ingénieurs ont rapidement compris le profit qu'ils pouvaient tirer d'un phénomène capable de transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse intense, de créer un milieu à très haute température et d'être un réacteur de choix pour certaines applications métallurgiques. [27]

I.11.3.1 Définition

Si l'on porte deux électrodes voisines à un potentiel convenable, dans une atmosphère gazeuse, il est possible d'amorcer et de maintenir un arc électrique. Il s'agit d'une décharge électrique dans un gaz.

Si les électrodes étaient dans une enceinte sous vide, on parle d'arc dans le vide fonctionnant dans la vapeur métallique issue des électrodes. Ce type d'arc est amorcé par contact, et après l'explosion du pont fondu, il se forme un plasma de vapeurs métalliques alimenté par la vaporisation continue des électrodes (essentiellement la cathode). [28]

I.11.3.2 Description du phénomène de l'arc

L'observation d'un arc à travers un filtre oculaire convenable permet de distinguer trois domaines (voir Figure.12) :

- Une tache brillante au niveau de la cathode ;
- Une tache, en général d'un plus grand éclat, au niveau de l'anode ;

– Une colonne gazeuse : la colonne de plasma ou colonne d'arc qui se comporte comme un conducteur gazeux assurant la liaison entre les taches anodiques et cathodiques.

La cathode est le siège d'une émission électronique dont l'importance est en relation directe avec l'intensité du courant. Les électrons heurtent des molécules de gaz et, si leur énergie est suffisante, il y a formation d'ions, molécules porteuses de charges. La plupart des gaz forment des ions positifs, par perte d'un électron ; ces ions retournent vers la cathode et la bombarde.

Simultanément, deux électrons se dirigent vers l'anode. Par contre certains gaz tel que l'oxygène, peuvent capter un électron et former un ion négatif qui migre vers l'anode. Ainsi, dans de nombreux types d'arc, il y a trois déplacements de particules :

- Les électrons qui sont issus principalement de la cathode et vont bombarder l'anode ;
- Les ions positifs qui retournent vers la cathode ;
- Les ions négatifs qui vont vers l'anode.

Dans un arc électrique, le gaz est ionisé, plus ou moins totalement, en fonction de l'énergie transmise aux électrons émis par la cathode. La mobilité des électrons étant beaucoup plus grande (environ 100 m/s) que celle des ions (environ 1 m/s), la majorité du courant est transporté par les électrons. [27]

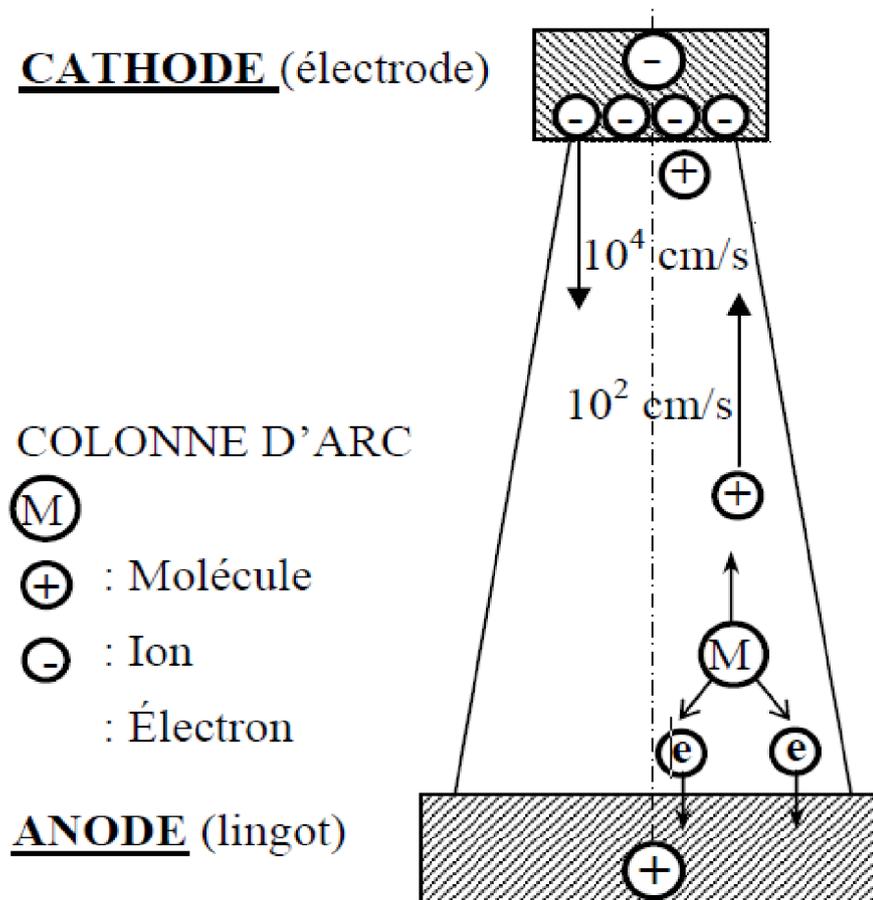


Fig.12. Schéma d'un arc électrique [27].

I.11.3.3 Four à électrode non consommable

La fusion s'opère sous l'action d'un arc jaillissant entre une électrode auxiliaire et le lingot déjà constitué précédemment, contenu dans un moule refroidi (en cuivre généralement). Dans le bain liquide, on introduit la charge à fondre, à l'état divisé. Le procédé est finalement la combinaison d'une opération de soudage à l'arc à grande échelle avec un procédé de solidification continue : au lieu d'alimenter le bain liquide d'un lingot au cours de la solidification par un métal liquide, on l'alimente avec une charge solide, fondue in situ par l'arc électrique.

Les risques de contamination du métal sont à éviter:

- Par l'emploi d'une atmosphère inerte (vide ou balayage par un courant d'hélium ou d'argon, qui élimine les gaz dégagés à la fusion, et maintien en outre de la stabilité de l'arc).
- Par l'emploi d'électrode refroidie, en matériau infusible (tungstène) et non attaqué par les produits dégagés également pendant la fusion (MgCl₂ et Mg de l'éponge sont à ce point de

vue redoutables, et font préférer la version électrode consommable, alors que le « Crystal bar » admet bien l'électrode en tungstène) ;

- Par l'emploi d'un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau, préféré aux graphites ou aux réfractaires (donnant des surfaces plus saines mais avec des contaminations, du fait de leur porosité).

Pour la fabrication des alliages des difficultés particulières surgissent, car il est difficile d'éviter les différences de composition locales dans le lingot ; il est souvent nécessaire d'opérée une double fusion, mais le procédé s'accommode moins bien de cette sujétion que la version avec électrode consommable. [27]

I.12 FUSION PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

Dans ce type de four, la transformation de l'énergie électrique est entièrement différente de celle du four à arc. C'est une méthode de fusion dans laquelle la chaleur cédée au matériau à fondre provient de l'énergie libérée, quand les électrons accélérés entrent en collision avec la surface du matériau. La dissipation au point d'impact de l'énergie cinétique des électrons provoque un chauffage localisé et intense, qui produit la fusion du matériau. [27]

CHAPITRE II

Cinétique de germination

II.1 GENERALITES

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 sur volume élevé, possèdent initialement une enthalpie libre de formation plus élevée que celle de la phase en transformation [29].

II.2 GERMINATION D'UNE PHASE NOUVELLE

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, facilité 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 le matériau fondu 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 γ , l'énergie spécifique inter faciale, 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.

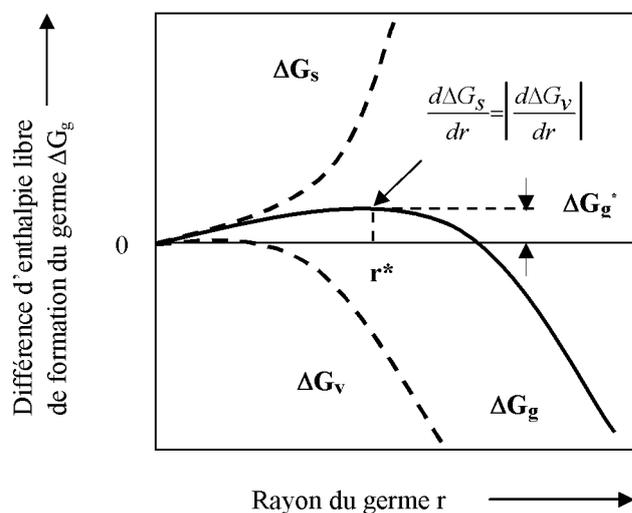


Fig.1. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique ΔG_g en fonction du rayon r à un ΔT donné ($T < T_m$).

Comme le montre la figure 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 démarre 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 mesurer que le degré de surfusion ΔT augmente. En se référant à la figure 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.2), c'est-à-dire que ΔH et Δs_v restent constants dans l'intervalle de la température considérée. 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 :

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

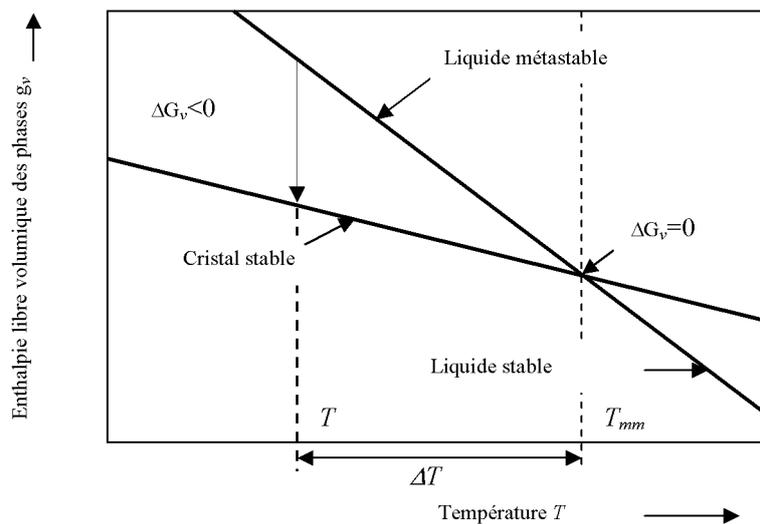


Fig 2. Variation de l'enthalpie libre volumique avec T au voisinage de T_m , on peut admettre que l'enthalpie libre volumique varie linéairement.

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 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, car 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. 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 [29] :

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

II.3 MODELE DE TURNBULL

L'expression de la fréquence de formation des germes est donnée par TURNBULL [30] :

$$I = 10^{32} \exp\left[\frac{-16 \pi \alpha^3 \beta}{3 T_r (\Delta T_r)^2}\right] \quad (\text{II.14})$$

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

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

Ou : α et β sont des paramètres adimensionnels définis par [30] 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 inter faciale σ et physiquement α est le nombre de monocouches/ surface du cristal qui fond à T_m avec une enthalpie ΔH_m équivalente à la magnitude de σ [30].

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 tracée dans la figure 2.

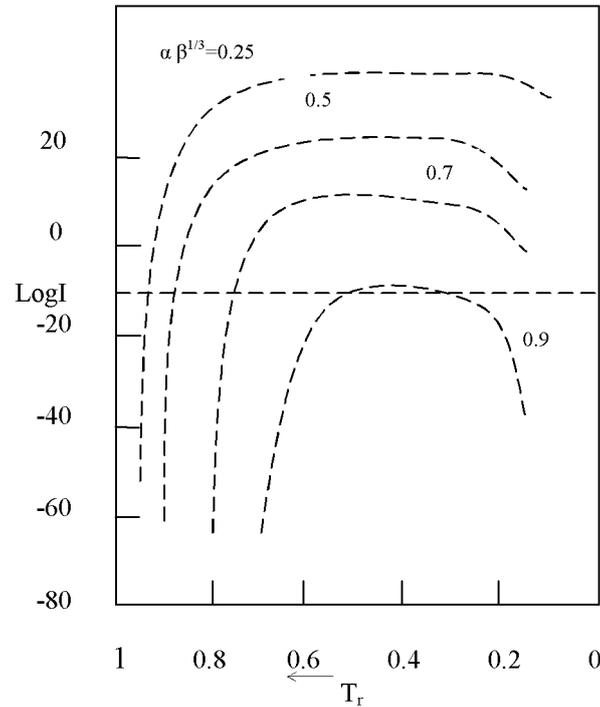


Fig.3. Les variations calculées du logarithme de la fréquence ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) de germination homogène des cristaux en une surfusion du liquide avec une température réduite pour différentes attributions de $\alpha \beta^{1/3}$.

L'énergie inter-faciale est donnée par [31] :

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

ΔS_f : entropie molaire de fusion.

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

V : volume molaire qui est donné par l'expression [32] :

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

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 $\text{Zr}_{1-x}\text{Fe}_x$ est déduite de l'expression [31] :

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

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

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

$f(x)$: 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}) [16].

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

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 [35] :

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

C_{Zr}^s et C_{Fe}^s : concentrations de surface de Zr et Fe, données respectivement par les expressions suivantes [34] :

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

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

L'énergie inter faciale donnée par [12], peut être définie selon [14] comme suit :

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

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

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

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

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

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

γ_{Zr}^o et γ_{Fe}^o : anergies de surface des métaux Zr et Fe.

Partie
Expérimentale

Chapitre III

Voies et moyens d'élaboration

III.1 DESCRIPTIF DU FOUR À ARC

III.1.1 Présentation du four à arc

Le four à arc est un four d'élaboration des alliages par fusion à partir de métaux purs. Il est utilisé à l'échelle du laboratoire pour l'élaboration des alliages ayant des masses de l'ordre de 50 grammes. Il est constitué de deux électrodes à partir desquelles s'effectue l'amorçage de l'arc électrique. Au niveau de la cathode, on injecte les éléments d'alliage et l'anode en tungstène est reliée à l'alimentation en courant. La fusion s'effectue sous un balayage d'argon pour éviter toute contamination ou oxydation des alliages élaborés. L'amorçage de l'arc électrique est effectué dès que l'électrode atteint une distance minimale avec la matière à fusionner. Un plasma est ainsi formé et la matière première subit une fusion totale. La température de l'alliage à fusionner peut atteindre les 2000 °C. Elle dépend de la nature des éléments à fusionner. La fusion s'effectue dans un creuset en cuivre, refroidi par l'eau qui permet la solidification rapide de l'alliage et éviter ainsi le colmatage de la masse fusionnée avec le creuset.

III.1.2 Les constituants du four à arc

Le four à arc que nous avons utilisé est de marque CETORR ASSCAITES. INC (figure 1). Il est composé de :

- a) **Générateur de courant électrique** de marque MILLER : qui permet de générer des tensions comprises entre 220 et 440V et d'un courant électrique allant de 15 à 385A ;
- b) **Refroidisseur** : pour refroidir l'eau qui circule dans les parties constitutives du four en l'occurrence ; le creuset en cuivre, l'électrode en tungstène, le hublot et les joints toriques ;
- c) **Pompe à vide** : pour assurer le vide au niveau de l'enceinte du four. Elle permet la réalisation des purges de l'argon lors de la procédure de fusion ;
- d) **Système d'injection de gaz** : Constitué d'une bouteille de gaz (Argon ou Hélium), d'un manomètre pour le contrôle du débit de gaz injecté et d'une tuyauterie qui relie l'entrée et sortie du gaz au niveau de l'enceinte du four ;
- e) **Pédale** : pour l'amorçage du courant électrique.

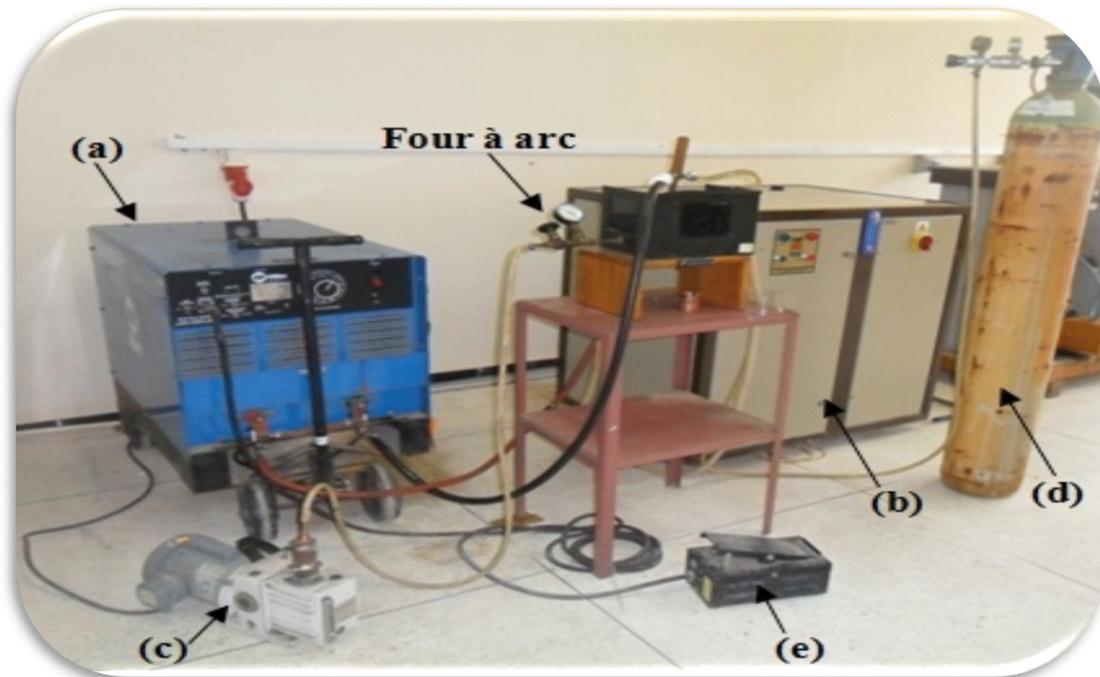


Fig.1. Le dispositif du four à arc.

III .1.3 Conditions d'élaboration dans le four à arc

Pour l'obtention des alliages homogènes, propres et de bonne qualité, il est nécessaire de respecter certaines conditions et paramètres lors de l'élaboration au four à arc, à savoir :

- D'établir un bilan de matières des alliages à fusionner.
- Connaître les températures de fusion des éléments constitutifs des alliages à fusionner afin de régler la tension du courant du générateur et pour éviter tout problème d'évaporation .
- Travailler dans les bonnes conditions de manipulation entre outre la propreté et l'étanchéité de l'enceinte, le bon refroidissement et la bonne qualité de l'atmosphère inerte (gaz utilisé).
- Réalisation entre 4 à 5 refusions avec un bon brassage de la matière fusionnée pour l'obtention d'un barreau ou bouton homogène et de bonne qualité.

- Refroidissement des échantillons fusionnés sous atmosphère de gaz afin d'éviter tout problèmes de contamination et d'oxydation par l'atmosphère ambiante.

III.2 ÉLABORATION D'ALLIAGE Zr-10%Nb

III.2.1 Matériaux

L'élaboration, représente l'opération de reconstitution d'alliage au moyen de la fusion totale des éléments métalliques à mettre en œuvre. Pour cela, il est nécessaire de cibler le type d'alliage à élaborer et suivre de ce fait toutes les étapes, à partir de la préparation de la charge jusqu'à la fusion d'alliage.

Les éléments utilisés pour l'élaboration de l'alliage binaire Zr-10%Nb, sont de pureté nucléaire de l'ordre 99.999 % pour les deux constituants. Les fragments utilisés pour l'élaboration possèdent une granulométrie de 1 à 2 cm pour l'éponge de zirconium (Fig.2a) et de 0.5 à 1cm pour le niobium(Fig.2b).



(A)



(B)

Fig.2. Forme et taille des fragments de Zr et Nb utilisés pour l'élaboration.

III.2.2 Etablissement du bilan massique

Afin de procéder à l'élaboration de l'alliage souhaité, il est nécessaire de dresser un bilan massique de la charge à fusionner en tenant compte du pourcentage atomique de chaque élément fixé au départ. Compte tenu des nuances envisagées, les quantités de matières sont calculées pour une charge totale de 30grammes pour l'ensemble des nuances à élaborer. L'établissement du bilan massique est effectué à l'aide d'un logiciel de calculs, appelé PATP

qui donne la quantité de chaque élément chimique constituant la nuance souhaitée de l'alliage Zr-10at%Nb (voir figure 3. Ci-dessous).



Fig.3. présentation d'un exemple de calcul par le logiciel PATP de (90%Zr, 10%Nb) à une masse totale de 30 grammes.

Le Tableau ci-après, présente les compositions chimiques en at% de l'alliage Zr-Nb.

Tab.1. Compositions chimique en at.% de nuance élaborée.

Échantillons	Éléments	% at.	Masse en (g) de l'élément
A5	Zr	90	26,95
	Nb	10	03,05

III.2.3 Procédures d'élaboration

Après avoir établi le bilan massique de chaque alliage, on procède à la préparation de la charge à fusionner dans le four à arc. La réalisation de l'élaboration nécessite le contrôle de certains paramètres à respecter dans l'ordre, à savoir :

- ❖ Après avoir préparé les échantillons à fusionner, un nettoyage de l'enceinte est nécessaire pour éviter toute contamination ;
- ❖ Disposer la matière à fusionner dans le creuset de manière à amorcer l'arc sur un gros morceau ;
- ❖ Effectuer plusieurs purges de l'argon pour évacuer l'air de l'enceinte ;
- ❖ Amorcer l'arc et brasser la matière à l'aide de l'électrode d'une manière circulaire pour fusionner toute la matière introduite ;
- ❖ Refusionner le bouton obtenu, 4 à 5 fois de suite afin d'obtenir un alliage bien homogène ;
- ❖ Maintenir le bouton obtenu sous gaz afin d'éviter toute contamination ;
- ❖ Laisser refroidir le bouton obtenu et le récupérer par la suite pour la découper et lui faire subir le traitement thermique ultérieur adéquat.

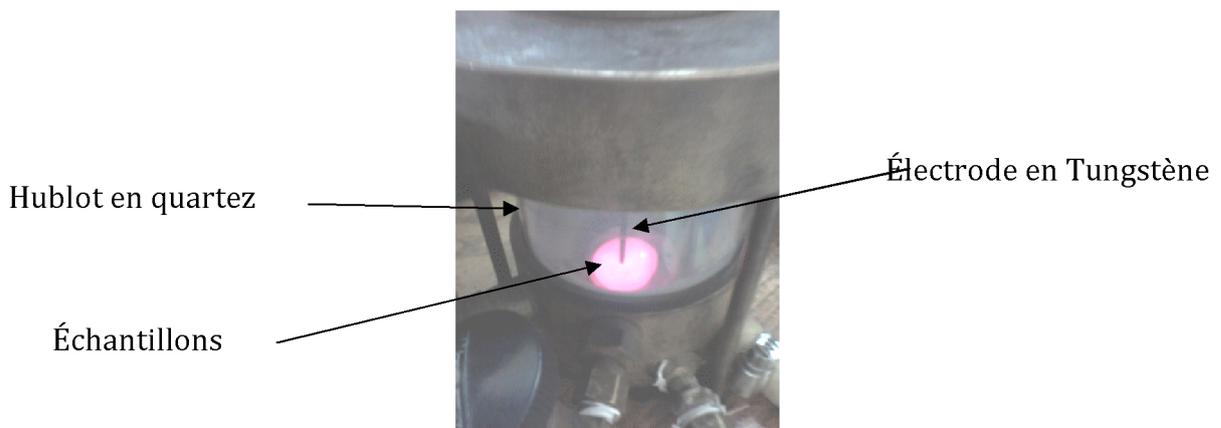


Fig.4. image représentante de l'enceinte du four à arc

III.2.4 Traitement thermique de trempe de l'alliage Zr-10%Nb

Dans cette partie, nous exposons l'ensemble des travaux de traitement thermique ainsi que des méthodes de préparation métallographique et d'observation au microscope optique, que nous avons menées avec l'équipe travaillant sur le projet « zircalloy » dirigé par Mr D.SAIDI. L'échantillon ainsi élaboré va subir un traitement thermique suivi de trempe in situ dans un four vertical dédié pour ce genre de manipulations. Une fois, les échantillons sortis du four à arc, on procède à leurs découpages. Une partie de l'échantillon sera enrobée pour faciliter sa manipulation lors de ses caractérisations physico-chimiques.

III.2.4.1 Conduite de traitement de trempe des échantillons élaborés

Afin d'avoir de meilleurs résultats de traitement thermique, il est nécessaire de connaître certains paramètres thermodynamiques, tels que :

- La température de traitement : En général, cette température est choisie à partir du diagramme de phases et, est fixée dans le domaine d'existence de la phase β ;
- Le temps de maintien dépend du volume de l'échantillon ;
- La nature du bain de trempe : nous avons choisi un bain d'azote liquide pour effectuer le traitement de trempe. Ce choix a été imposé par deux raisons : l'azote est un milieu neutre vis-à-vis de l'alliage, en plus du fait que sa température est tellement basse, que la phase β peut être figée avec de grandes proportions.

L'échantillon est introduit, dans le creuset en acier conçu au laboratoire et enveloppé par un matériau réfractaire protecteur. Le creuset est ensuite placé à l'intérieur du four pour enfin démarrer le chauffage depuis l'ambiante jusqu'à la température de traitement, grâce à un thermorégulateur.

La température du four est programmée suivant le traitement choisi, à partir du diagramme de phases de l'alliage Zr-Nb. La température est choisie là où l'alliage se transforme en phase β . Pour la nuance Zr - 10 % Nb, nous avons choisi la température de 1050°C.

Il est à noter que l'argon est utilisé pendant toute l'opération de chauffage, comme gaz protecteur en balayage.

- Après un maintien à la température de mise en solution (1050°C), pendant une durée de 18 minutes, les échantillons sont trempés dans un bac contenant de l'azote liquide. Ce temps de maintien a été préalablement déterminé par un calcul basé sur la détermination de la fréquence de germination.

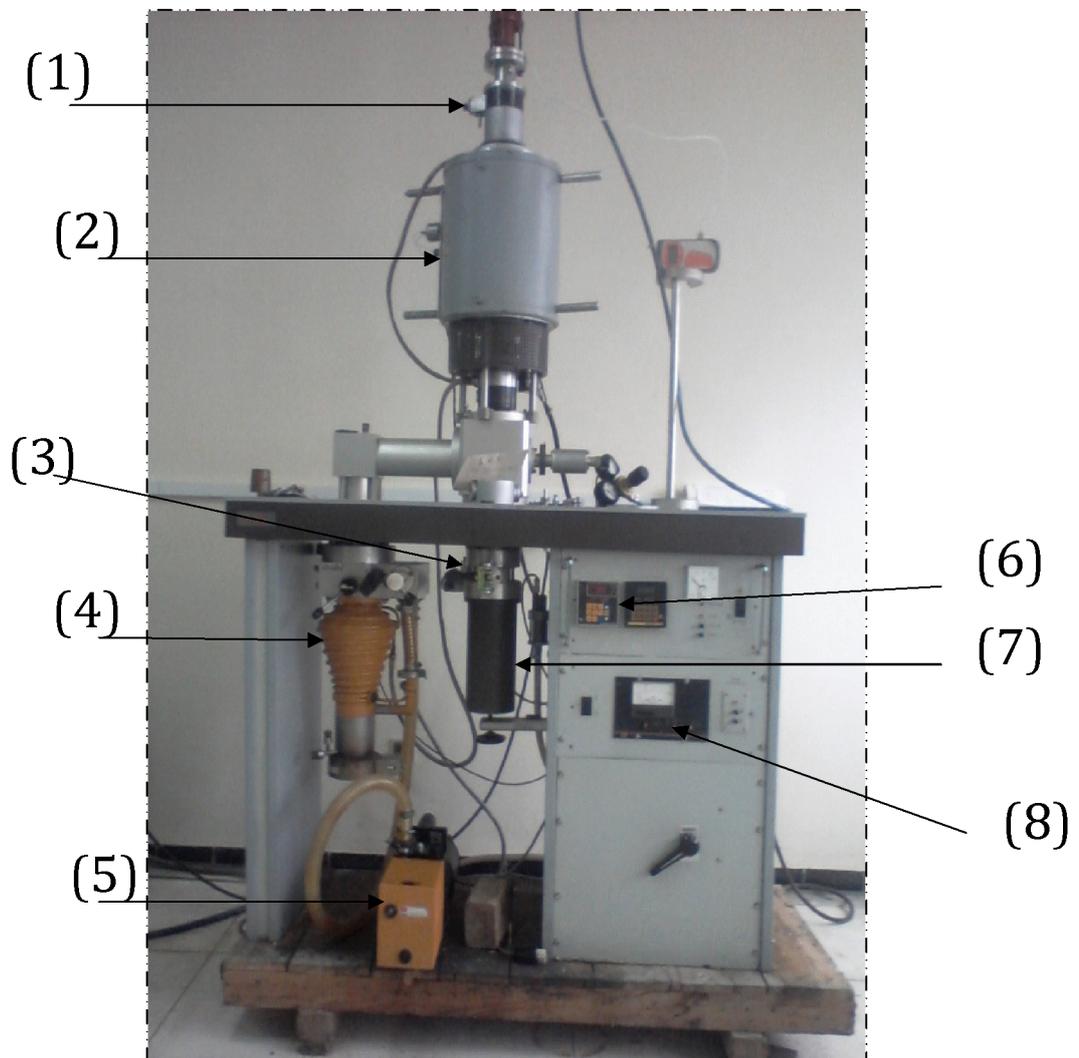


Fig.5. Four de trempe utilisé.

- (1) L'entrée du gaz de traitement (argon N50) ;
- (2) La chambre du four ;
- (3) Sortie du gaz ;
- (4) La pompe à diffusion pour le vide secondaire ;
- (5) La pompe pour le vide primaire ;
- (6) L'indicateur de température ;
- (7) Le bac de trempe (azote liquide) ;
- (8) L'indicateur de vide.

III.5 PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON POUR LA METALLOGRAPHIE

La métallographie est une technique basée sur l'observation de la microstructure de l'alliage par la microscopie optique. Elle permet de faire la description morphologique et microstructurale de la surface de l'échantillon. Elle est le moyen, le plus indiqué pour révéler les états microstructuraux après traitement thermique subis par l'échantillon. Le microscope optique utilisé dans notre étude, est de marque LEITZ, doté d'un analyseur d'images et offrant des agrandissements pouvant aller de 10 à 1000 fois.

Après élaboration, différentes opérations sont nécessaires pour une étude métallographique. Ces opérations sont : le découpage à la micro-tronçonneuse, l'enrobage à froid, le polissage et l'attaque chimique.

III.5.1 Le découpage de l'échantillon

L'échantillon élaboré, possède une forme de bouton. A l'aide d'une micro-tronçonneuse de marque MECATOME, le bouton est découpé en petits morceaux. Le découpage se fait avec lubrifiant afin de conserver la microstructure intacte. Nous avons remarqué que le découpage de ce bouton est difficile.



Fig. 6. Micro-tronçonneuse utilisée de marque MECATOME.

III.5.2 L'enrobage

Après avoir découpé l'échantillon à des dimensions adéquates, nous avons effectué une opération d'enrobage à froid avec une résine synthétique non conductrice, pour assurer une bonne planéité de la surface au cours des analyses de la structure.

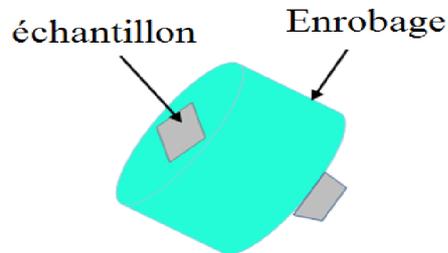


Fig.7. échantillon enrobé

III.5.3 Le polissage

Après l'enrobage, les échantillons subissent un pré-polissage mécanique, en utilisant une série de papiers abrasifs à différentes granulométries (180 à 1200). Suivi d'un polissage de finition par la pâte diamantée de 3 μ m, jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Le polissage se fait habituellement avec arrosage d'eau (lubrifiant) pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon.



Fig.8. Polisseuse utilisée de marque MECAPOL.

III.5.4 L'attaque chimique

La révélation de la microstructure est effectuée à l'aide d'une solution chimique composée de :

- 10 % HF (% en volume);
- 45 % HNO₃ ;
- 45 % H₂O ;

Après plusieurs tentatives, en modifiant le temps d'attaque, nous avons obtenu une bonne révélation de la microstructure. Ce réactif permet d'obtenir un bon contraste entre les différentes phases, à la fois en microscopie optique et même en microscopie électronique à balayage. Cette attaque est réalisée à température ambiante pendant une durée de 60 s. Après l'attaque, l'échantillon est lavé et rincé soigneusement dans un courant d'eau, et séché par un jet d'air sous pression.

III.6 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Des méthodes de caractérisation sont nécessaires à l'optimisation de la structure élaborée, pour cela, on a utilisé des techniques physiques comme le microscope optique (M.O), le microscope électronique à balayage (M.E.B), et la diffraction des rayons X (D.R.X).

III.6.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été une technique de routine, permettant de réaliser une première observation de l'état de surface avant et après essai physique, chimique, ou mécanique.

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

III.6.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un moyen puissant très utile pour l'observation et l'identification des structures nanométriques. Il utilise un faisceau d'électrons accéléré, focalisé et balayé sur la surface de l'échantillon à analyser.

III.6.2.1 Interaction électron / matière

Le faisceau d'électron pénétrant dans l'échantillon, est dispersé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes dans un volume enveloppé, ayant la forme générale d'une poire.

Le point d'impact a la taille du faisceau incident, que l'on peut en première approche considérer comme infiniment petit.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement:

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie;
- Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon;
- Emission d'électrons Auger;
- Emission des rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger;
- Des électrons transmis ;
- Emission de photons UV-visibles (Cathodoluminescence).

Cette interaction électron-matière, est capable de produire des images en haute résolution de la surface, et récolte des informations sur la morphologie, la topographie, et la composition chimique du matériau.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ, font que le MEB est l'outil indispensable pour l'exploration du monde microscopique et même nanométrique.

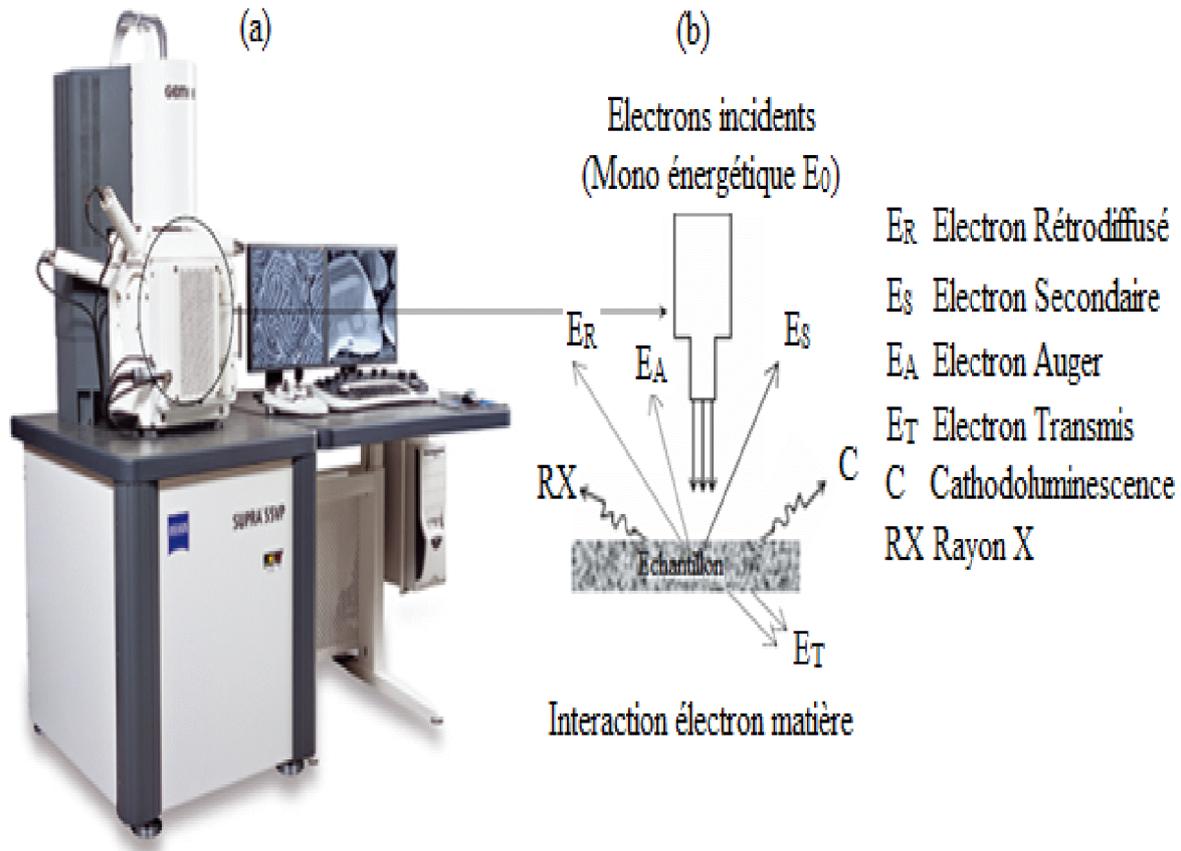


Fig.9. (a) le dispositif MEB, (b) schéma d'interaction électron- matière.

III.6.3 Expérience de diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X, permet de remonter aux distances interatomiques. Cette expérience est basée sur la loi de BRAGG qui donne les conditions d'interférences constructives, en fonction des distances interatomiques et de l'angle auquel l'intensité mesurée est maximum :

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n \cdot \lambda$$

Où :

$d_{(hkl)}$: est la distance entre deux plans cristallins, d'indices de Miller (hkl) ;

θ : L'angle que fait le faisceau incident avec les plans(hkl) ;

λ : La longueur d'onde du rayon X ;

n : L'ordre des interférences.

La connaissance de l'ensemble des distances interatomiques, permet alors la détermination univoque de la phase dans laquelle s'est cristallisé le matériau.

Les rayons X sont générés dans un tube et les longueurs d'onde varient entre $\lambda = 0.071nm$ (tube à anode de Molybdène) et $\lambda = 0.154nm$.

L'intensité du rayonnement diffracté pour un angle θ est donnée par un détecteur.

La diffraction des rayons X, est utilisée pour l'identification des phases, mesure des tailles de cristallites et la détermination de structures.

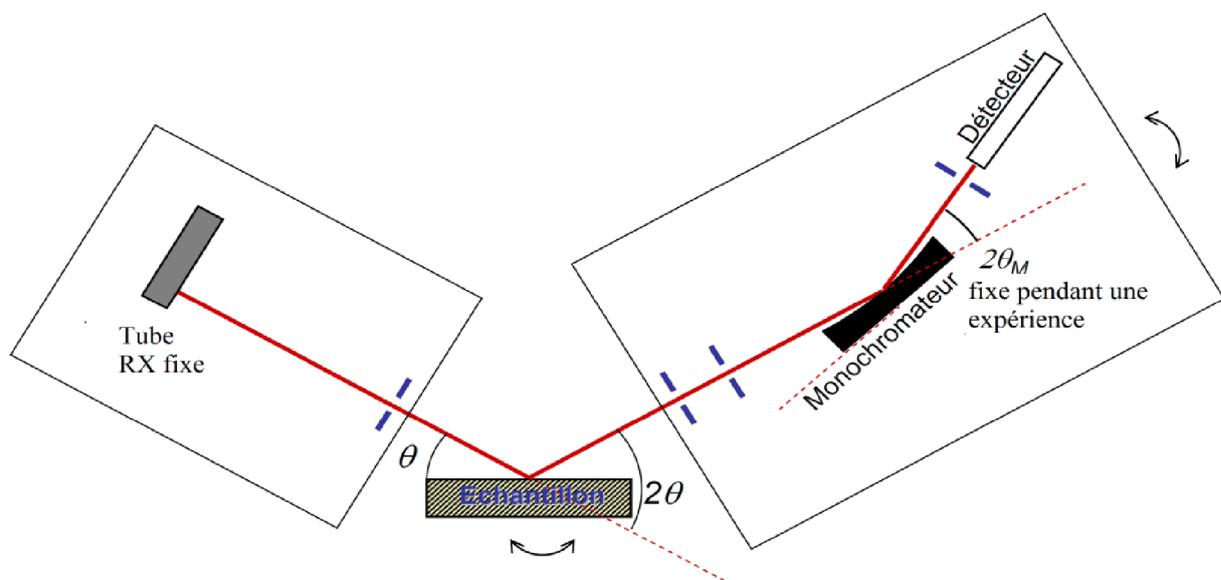


Fig.10. Schéma illustrant le principe de diffraction des rayons X

III.7 ESSAI DE MICRODURETE

Nous avons réalisé l'essai de microdureté au niveau du laboratoire de Génie Mécanique UMMTO. L'essai a été accompli à l'aide d'une machine de marque ZWICK/ROELL (charge max : 1Kgf, charge mini : 10gf) sur deux échantillons (Zr -10%Nb non traité et Zr-10%Nb trempé dans l'azote). L'essai consiste à enfoncer un pénétrateur en diamant en forme de pyramide à base carrée sur la surface de l'échantillon. La figure suivante représente l'appareillage de la microdureté :



Fig.11. machine de microdureté de marque Zwick/Roell.

Conditions d'essai :

- L'essai est normalement conduit à température ambiante ;
- La surface de l'échantillon est préalablement préparée pour éviter toute altération (oxydation...) ;
- Une charge d'une valeur de 0,2Kgf est appliquée progressivement, sans chocs ni vibrations et maintenue pendant 20 secondes ;
- La pièce doit reposer sur un support rigide.

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

Parmi les objectifs fixés dans le cadre de cette étude, le calcul de la fréquence de germination est déterminant car il permet de fixer le temps de maintien lors du traitement de mise en solution de la (phase β) destinée à l'opération de trempe afin d'avoir une structure à grains fins voire un matériau de qualité. En effet, la détermination de la température de chauffage se fait aussi à partir des calculs de cette fréquence. Ces conditions sont importantes pour l'obtention d'un alliage de bonne qualité.

IV.1 Le modèle de calcul de la fréquence de germination

Dans le but de contrôler la microstructure de l'alliage élaboré, nous avons adopté une méthode de calcul de la fréquence de germination adaptée aux alliages binaires Zr-Nb. A partir du calcul de la fréquence, on déduit le temps nécessaire pour avoir une structure à grains la plus fine possible. Ce calcul nécessite un certain nombre de paramètres, notamment des grandeurs physiques et thermodynamiques.

Selon la théorie classique de la germination, le taux de nucléation des cristaux par unité de volume I_{ss} (appelée fréquence de germination) est déterminée en fonction de données à la fois cinétiques et thermodynamiques qui peuvent être exprimées par l'équation suivante :

$$I_{ss} = \frac{1}{\eta(T)} A \cdot e^{\left[\frac{16\pi\alpha^3\beta T_m}{3T(1-T/T_m)^2} \right]} \quad (1)$$

Avec :

- I_{ss} : la fréquence de germination ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$).
- $\eta(T)$: la viscosité en fonction de la température (Pa.s) ;
- A : constante ;
- T_m : la température de fusion (K) ;
- T : la température (K) ;
- α : Constante ;
- β : constante.

$$\alpha = \frac{(NV_m^2)^{1/3} \sigma}{H_m}$$

Et on a :

$$\beta = \frac{H_m}{kT}$$

Avec :

- N : nombre de moles ;
- V_m : volume molaire (cm^3) ;
- H_m : l'enthalpie de fusion (J) ;
- k : constante de Boltzmann ;
- σ : l'énergie interfaciale (liquide- cristal) par unité de surface (J/m^2).

Nous avons calculé la fréquence de germination maximale, en utilisant une combinaison des données cinétiques et thermodynamiques. La viscosité de l'alliage de zirconium-Niobium peut être prédite par l'ajustement de l'équation de Vogel-Fulcher-Taman (VFT). Cette formule est une équation empirique. La relation VFT peut être modifiée sous la forme suivante:

$$\eta = \eta_0 e^{(D(\frac{T_g}{T}-1))} \quad (2)$$

Avec :

- D : constante
- T_g : la température de transition vitreuse (K)
- η_0 : la limite supérieure de la viscosité déterminée selon l'équation suivante:

$$\eta_0 = \frac{h}{V_a}$$

Avec :

$$V_a = \frac{M}{N_a \rho}$$

- La masse molaire de l'alliage Zr-Nb est égale à: $M_{ZrNb} = 184,13 \text{ g/mole}$;
- La densité volumique de l'alliage Zr-Nb peut être estimée à: $\rho = 6,50 \text{ g/cm}^3$;
- Les autres paramètres sont calculés par ajustement de l'équation de la viscosité en fonction de la température $\ln(\eta(t))$ comme indiqué dans le tableau 1.

Tab.1. Paramètres calculés par la relation de VFT, pour Zr- Nb.

Alliage	η_0 (Pa.s)	D	Tg (K)	A
Zr Nb	1,41E-05	65	600	0,08

Si la nucléation et la croissance des phases cristallines sont évitées, la viscosité du liquide augmente jusqu'au point où le liquide se solidifie. La variation de la viscosité en fonction de la température pour le système Zr-Nb, calculée selon la relation VFT, est représentée sur la figure 1.

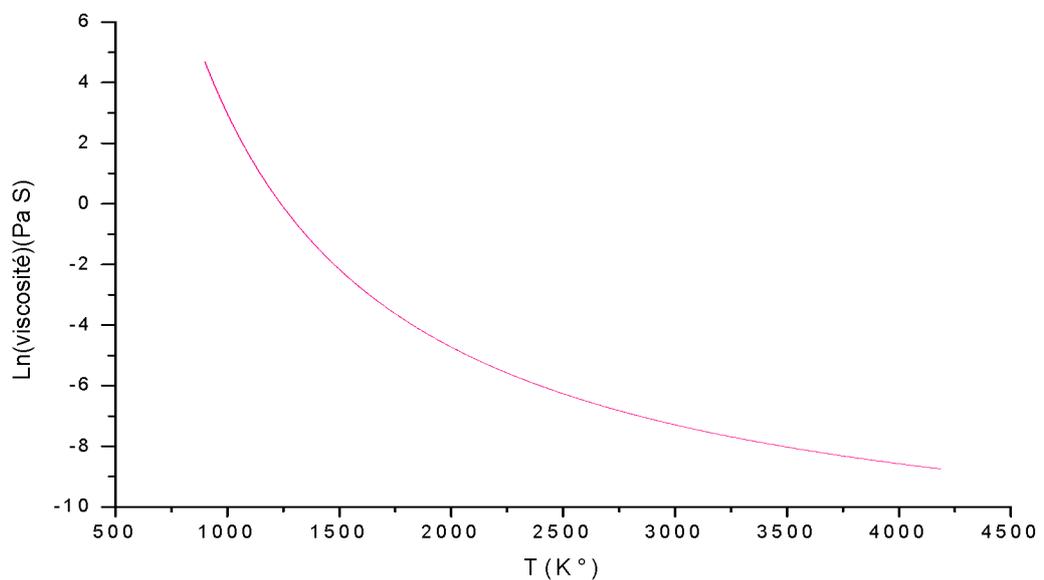


Fig.1. Évolution de la viscosité de l'alliage Zr-Nb en fonction de la température

À partir des données thermodynamiques, à savoir, l'énergie interfaciale, l'enthalpie de formation et de l'ajustement de la courbe de la viscosité de l'alliage Zr-Nb, nous avons utilisé le modèle de TURNBULL pour tracer la courbe de la fréquence de germination en fonction de la température représentée sur la figure 2.

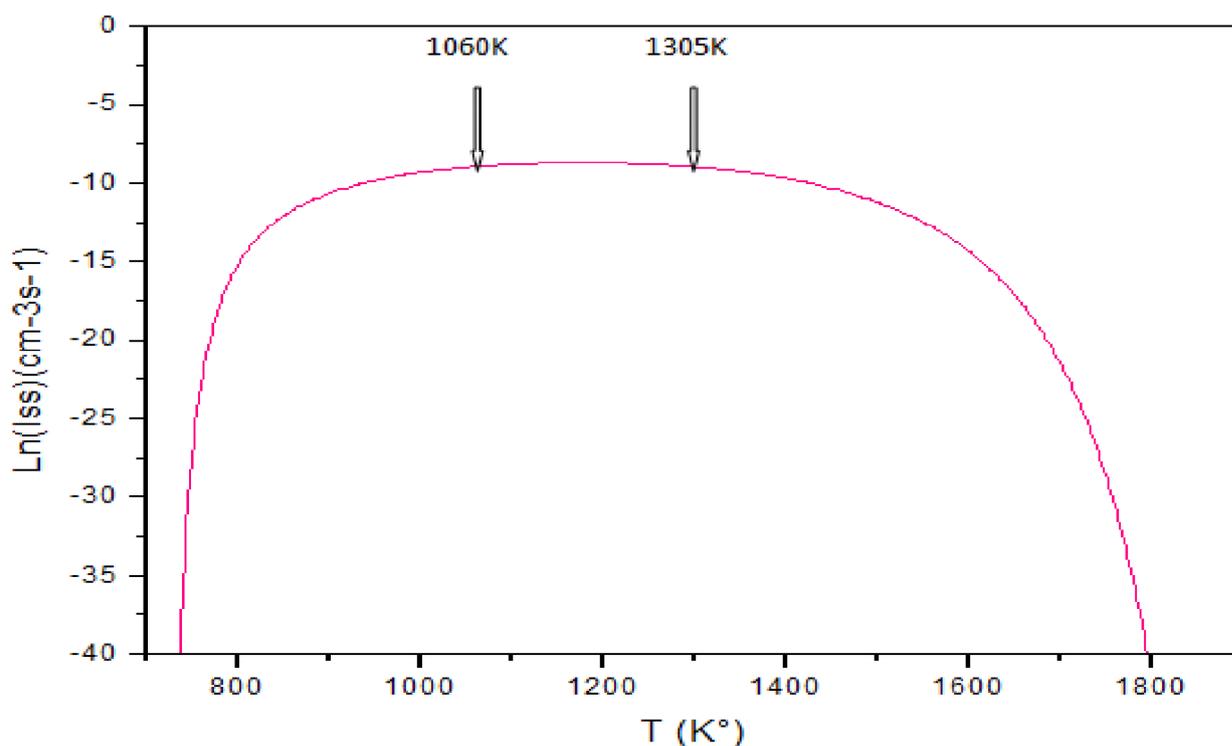


Fig.2. Variation du logarithme de la fréquence de germination en fonction de la température.

A partir de la courbe représentée sur la figure 2, on constate que $\text{Ln}(I_{ss})$ augmente avec l'élévation de la température jusqu'à $T=1060$ K où la courbe présente un palier appelé domaine de cristallisation. Celui-ci correspond aux valeurs des fréquences de germination maximales I_{ss} , correspondant au domaine de températures compris entre 1060 et 1305K, c'est-à-dire entre (787 et 1032 °C)

Le tableau ci-après représente les paramètres thermodynamiques obtenus par ajustement des équations de la viscosité et de la fréquence de germination :

Tab.2. Propriétés thermodynamiques de l'alliage Zr-Nb et paramètres d'ajustement en utilisant les équations. (1) et (2).

η_0	1,41E-05
K	1,3805E-23
Tm (K)	2128
σ_m J/m ²	0,21
Tg (K)	600
Densité (g/cm ³)	6,50

A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le temps correspondant à la valeur maximale de la fréquence de germination comprise entre les températures qui représentent le palier défini entre 1060 et 1305 °C (Figure 2).

Il est à noter que le temps de maintien résulte de la minimisation de l'énergie interfaciale (σ), ainsi que de l'enthalpie de formation calculées à partir des données connues.

Dans ce qui suit, nous donnons les résultats concernant les temps de maintien pour des valeurs (α et β), respectivement liées aux données thermodynamiques σ et ΔH_f .

Tab.3. Résultats concernant le temps de maintien pour des valeurs (α et β), respectivement liées aux données thermodynamiques σ et ΔH_f .

ΔH_f (KJ/mole)	Vm(cm ³ /mole)	$\alpha\beta^{1/3}$	σ (J/m ²)	LnI(cm ⁻³ s ⁻¹)	t (s)
8,4	14,17	0,9	0,21	-8,72	1080

Le calcul de la fréquence de germination présente par conséquent un intérêt majeur pour le choix des conditions de traitements thermiques optimales. En effet, la détermination de la température et du temps de maintien permettra d'obtenir une forte densité de grains par unité de volume et une forte compacité du matériau ainsi que la microstructure recherchée de ce dernier.

IV.2 Examen microstructural

IV.2.1 Analyse par microscope optique (M.O)

Les études métallographiques effectuées par microscopie optique et électronique à balayage ont permis d'observer les phases en présence du point de vue de leur nature et de leur morphologie. Avant toute observation, les échantillons ont été enrobés, polis mécaniquement (polissage final) puis attaqués chimiquement (mélange HF-HNO₃ et H₂O) afin de révéler les phases.

Les images obtenues présentent une succession de micrographies optiques pour les deux nuances de l'alliage Zr-10%Nb: (a) échantillon brut, (b) échantillon trempé.

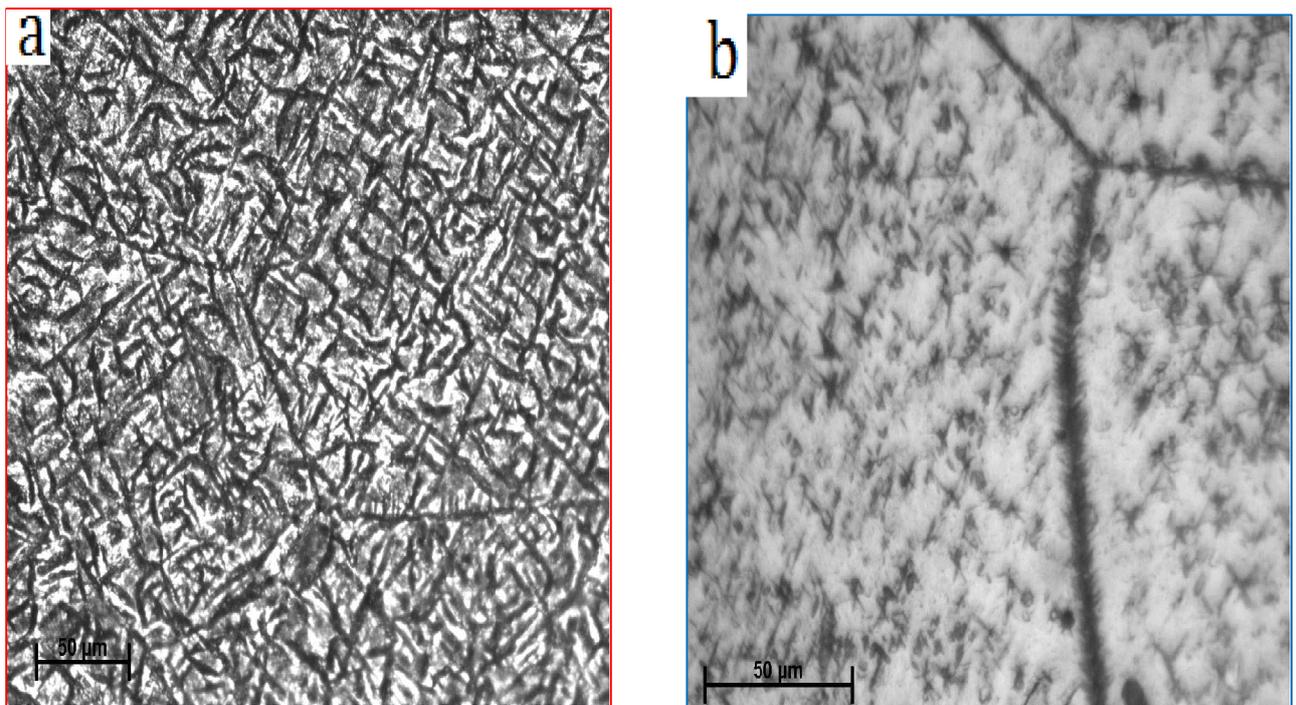


Fig.3. Microstructures obtenues par microscopie optique de l'alliage Zr-10%Nb

(a) à l'état brut d'élaboration ;

(b) après traitement thermique de trempe dans l'azote liquide depuis la phase β (1050°C).

- ❖ La micrographie (a) montre systématiquement la présence de deux contrastes différents, qui se distinguent comme suit :
 - Une phase majoritaire qui apparaît en contraste noir ;
 - Une phase minoritaire qui apparaît en contraste blanc.

De manière générale, la figure 3(a) illustre une microstructure homogène du point de vue de la répartition des phases et présente une structure à grains relativement équiaxes.

De plus, on observe aussi l'apparition de quelques précipités qui pourrait être assimilés à la phase β . Ces précipités ont une morphologie particulière qui est de type circulaire de contraste noir (remarque qui sera confirmée dans ce qui suit par le MEB).

- ❖ Pour la micrographie (b), Le traitement thermique de trempe de l'alliage Zr-10%Nb est réalisé en phase β à une température de 1050°C, on obtient une structure martensitique qui se présente sous forme des aiguilles de type Widmanstätten.

On se basant sur cette image, on a pu constater que les grains sont de forme allongée, et parfois polygonale avec des tailles des grains comprises entre **500 et 800** μm . Cela est dû à la vitesse de refroidissement qui n'est pas homogène au cours d'élaboration (les extrémités des échantillons sont en contact direct avec l'élément refroidie par rapports au cœur de l'échantillon).

La microstructure allongée des alliages Zr-Nb après trempe à partir de la phase β à 1050°C, ne peut pas être analysée très clairement par microscopie optique.

À ce stade là, on pourrait considérer que les frontières délimitant les grains de la phase β ont été révélées.

La ségrégation du Niobium vers la surface de l'échantillon et en particulier dans les joints des grains conduit à l'apparition en clair de ces derniers.

Nous constatons visuellement par comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs, la variation de la densité des aiguilles est fonction de la teneur en Niobium. Alors, des mesures ont été effectuées sur des images obtenues par microscopie optique pour différentes nuances de l'alliage Zr – x %Nb (Zr 2,4.6.8%Nb ont été réalisés par d'autres auteurs) par un logiciel de traitement d'image UEye. Qui confirme que la taille des aiguilles est fonction de la teneur de Niobium, comme le montre les deux tableaux qui suivent. C'est-à-dire quand le pourcentage en Niobium augmente dans la matrice, la taille des aiguilles diminue progressivement.

Tab.4. variation de la taille moyenne des aiguilles en fonction de taux de Niobium (alliage trempé)

L'alliage	Taille moyenne des aiguilles en μm
Zr 2%Nb	39,43
Zr 4%Nb	29,03
Zr 6%Nb	19,48
Zr 10%Nb	13,00
Zircalloy-4	32,08

Tab.5. variation de la taille moyenne des aiguilles en fonction de taux de Niobium (alliage non trempé)

L'alliage	Taille moyenne des aiguilles en μm
Zr 2%Nb	41,993
Zr 4%Nb	17,794
Zr 6%Nb	11,173
Zr 10%Nb	9,317
Zircalloy-4	18,32

IV.2.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Avant d'analyser les échantillons par microscopie électronique à balayage, nous avons effectué les opérations de préparation de la surface. Nous avons utilisé La même attaque chimique que celle qu'on a utilisé pour la microscopie optique (10%HF, 45%HNO₃ et 45%H₂O).

L'analyse par microscopie électronique à balayage confirme les résultats de l'observation des microstructures obtenues par microscopie optique du point de vue de la taille et l'orientation des aiguilles. Nous avons affirmé l'obtention d'une structure de trempe c'est-à-dire une structure martensitique de type Widmanstätten. À cette température, le matériau se transforme complètement en phase β . Selon la littérature, la microstructure de trempe de ces alliages, ressemble à des lattes de la phase α entre lesquelles une proportion de la phase β se trouve piégée.

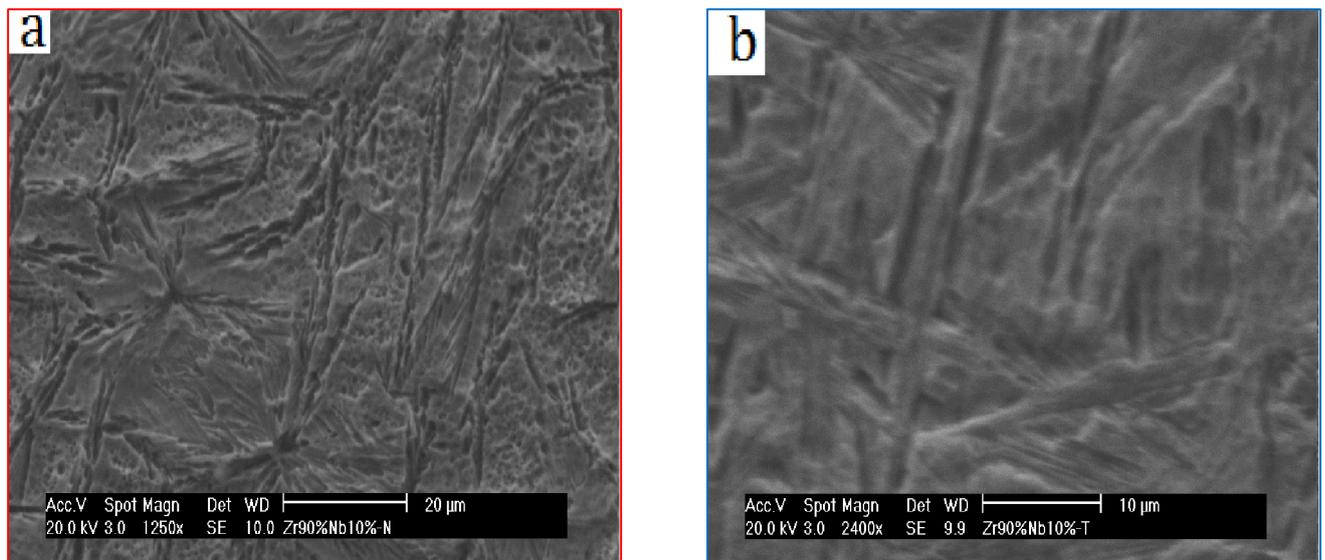


Fig.4. Microstructure obtenue par MEB de l'alliage Zr 10%Nb.

(a) à l'état brut d'élaboration et ;

(b) après traitement thermique de trempe dans l'azote liquide de puis la phase β (1050°C).

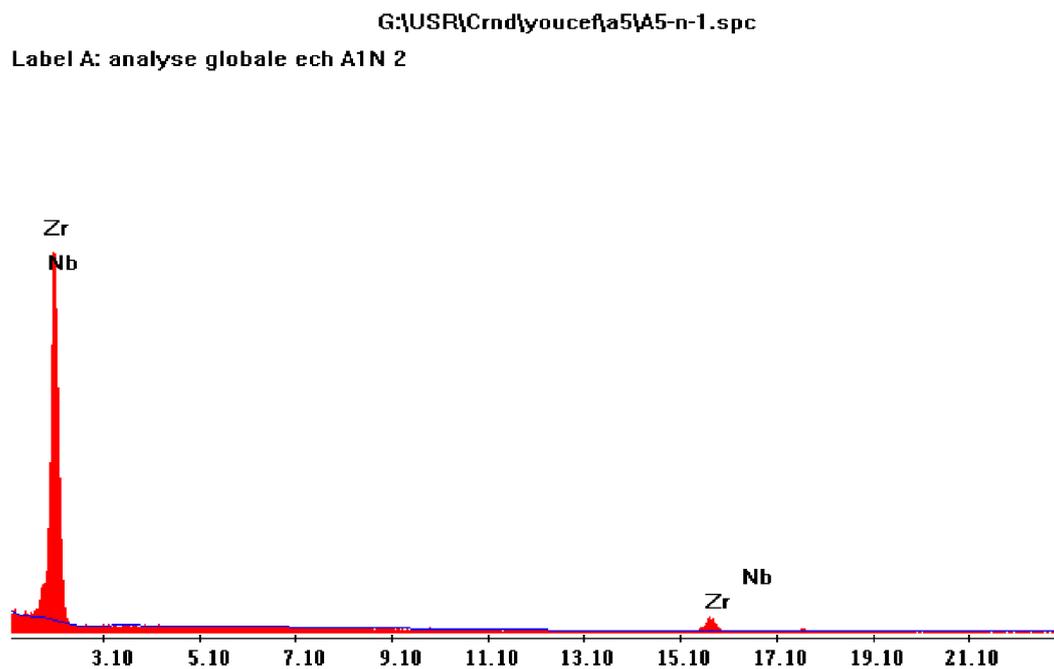


Fig.5 L'analyse par EDS de l'échantillon brut.

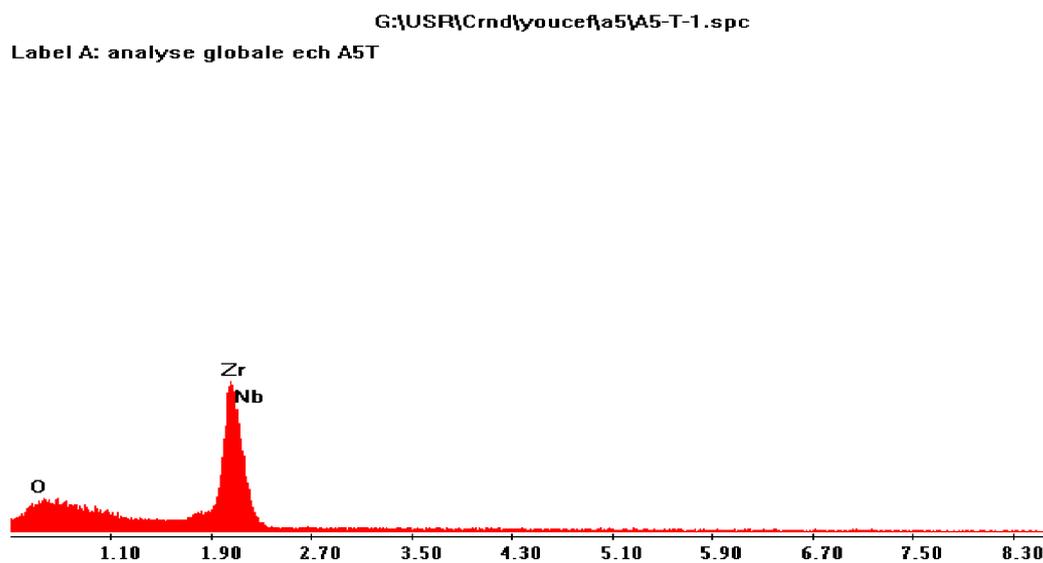


Fig.6. L'analyse par EDS de l'échantillon trempé.

La présence du Niobium, qui est un élément bétagène dans la composition de l'alliage, va stabiliser la phase β , le diagramme binaire Zr-Nb a bien montré la plage de l'existence de la phase β . Ce diagramme est caractérisé par une région complète de solution solide substitutionnelle de niobium dans la phase β -Zr à haute température.

L'analyse par EDS a bien montré la ségrégation du Niobium en surface et en particulier vers les joints des grains, justifié par le grossissement de ces derniers en fonction du taux de Niobium (les joints de grains sont très clairs à partir de 6% de Niobium). On remarque d'après les 2 figures précédentes que les pics des deux éléments Zr et Nb se superposent, cela est dû à leurs numéros atomiques qui sont très proches.

IV.2.3 Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par DRX montre la présence des différentes phases telles que les phases (α et β) et après un certain pourcentage, il y a l'apparition d'une nouvelle phase appelée (ω Zr).

En revanche, on ne peut pas déterminer la présence de la phase (β Nb) à la surface des échantillons par la DRX.

Le traitement thermique à une température de 1050°C conduit à l'apparition de la phase (β Zr) métastable qui est une phase stable à haute température. Après un refroidissement assez rapide

(hypertrempe de 1050°C à -210°C) de l'alliage dans l'azote liquide, la phase (β Zr) est figée dans la matrice, les différents spectres obtenus par diffraction des rayons X montrent la présence de la phase (β Zr) avec celle de la phase α .

Les spectres ont montré l'apparition d'une nouvelle phase appelée aussi (ω Zr) à partir de 6% de Nb. Cette phase est issue de la dissolution d'une partie de la phase β .

Le diagramme de phase de l'alliage Zr -Nb montre très bien, l'existence et la stabilité des phases formées à haute et à basse températures. En dessous de la température de transformation monotectoïde ($T_{\text{mon}} = 620$ °C). Le diagramme de phase de l'alliage binaire Zr-Nb montre l'assemblage stable de (β Nb + α Zr).

Après le traitement de trempe de l'alliage Zr-x %Nb contiennent principalement la phase (β Zr) à une structure cubique centrée (cc). L'angle de diffraction principale est $2\theta = 35,86^\circ$ et une intensité de 100%. La phase est clairement visible sans chevauchement avec des pics d'autres phases.

La phase riche en (β Nb), est absente à la fois avant et après le traitement de trempe. Tous les pics de diffraction de la phase (β Zr), sont pratiquement très proches aux pics de la phase (ω Zr), Néanmoins, les positions obtenues pour l'alliage trempé, coïncident presque parfaitement avec les valeurs tabulées dans la fiche ASTM pour les pics de la phase (ω Zr) en (110), (201), (300) et (220).

Nous avons prouvé la présence de la phase (ωZr) par les positions des pics de cette phase qui sont obtenus sans chevauchement avec les pics de la phase (βZr) notamment les positions de $2\theta = 28.49^\circ, 46.25^\circ, 58.93^\circ$ et 70.78° .

L'intensité des pics de la phase (βZr) est plus remarquable après le traitement de trempe. Et leur intensité augmente sensiblement avec l'augmentation du taux de Niobium.

En d'autres termes, la quantité de phase (βZr) après traitement thermique est plus importante qu'avant la trempe.

Les calculs quantitatifs ont été faits pour les phases présentes sur la surface des échantillons. Ce qui montre bien, la variation du pourcentage en phase (βZr) en fonction de taux de Niobium. Nous avons remarqué l'augmentation de la quantité de la phase en fonction de l'augmentation du taux de Niobium.

A partir de 6% à 8% de Nb, il y'a formation d'une nouvelle phase (ωZr), qui provient de la décomposition de la phase (βZr).

Le tableau suivant montre l'effet du taux de Niobium sur la quantité de la phase (βZr) :

Tab.6. Variation de la fraction de la phase (βZr) en fonction du taux de Niobium.

Échantillon	Fraction de la phase α non traitée	Fraction de la phase β non traitée	Fraction de la phase α traitée	Fraction de la phase β traitée
A1	92	8	92	8
A2	90	10	86	14
A3	87	13	61	39
A4	20	80	8	92
A5	85	15	40	60

En première vue, on remarque un écart important entre valeurs des fractions de l'échantillon traité et l'échantillon non traité, ce qui confirme qu'une grande proportion de la phase β a été figée dans la matrice sous l'effet de la trempe et que sa fraction varie en fonction du taux de niobium.

En comparant les proportions des 5 nuances trempées, on peut constater que la phase β dans la nuance de l'alliage (A5) qu'on a élaboré a été figée à une proportion optimale, ce qui confère au matériau des propriétés meilleurs tout en assurant un équilibre entre les phases.

Les figures 7 et 8 montrent les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X sous forme de diffractogramme, illustrant les phases présentes dans l'alliage Zr -10%Nb brut d'élaboration et l'autre qui a subi un traitement thermique de trempé dans l'azote liquide.

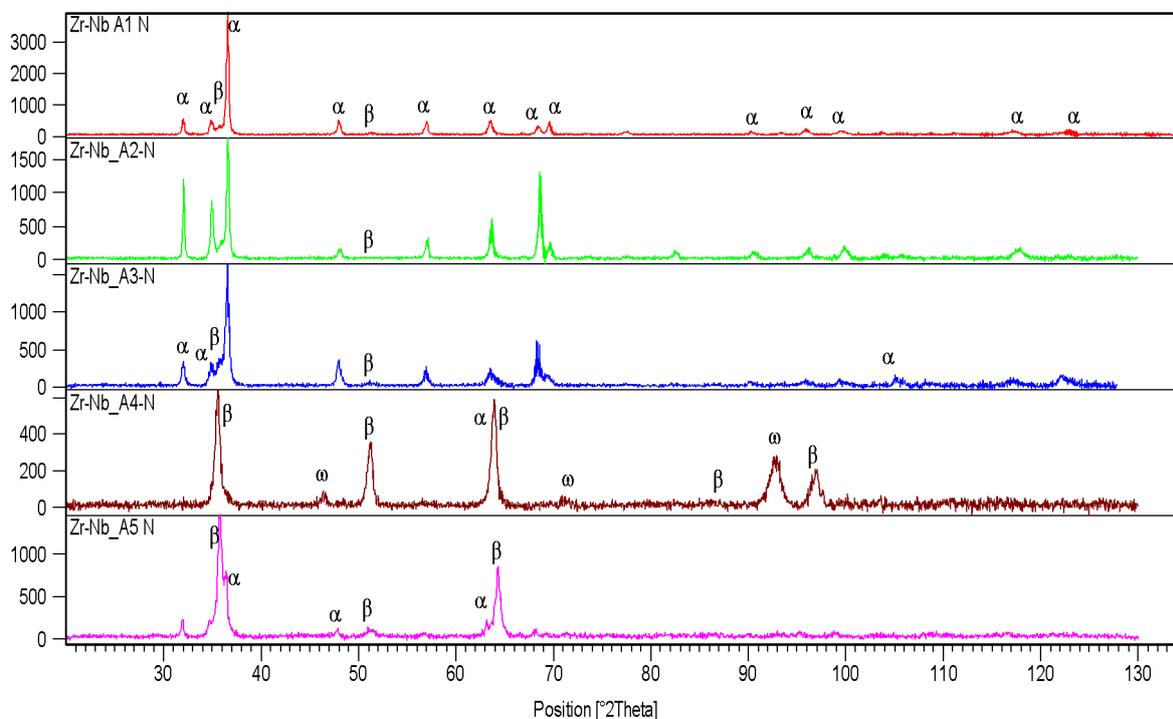


Fig.7. Analyse par DRX illustrant les phases présentes dans l'alliage Zr-x% Nb ayant subi un traitement thermique de trempé dans l'azote liquide (x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5)

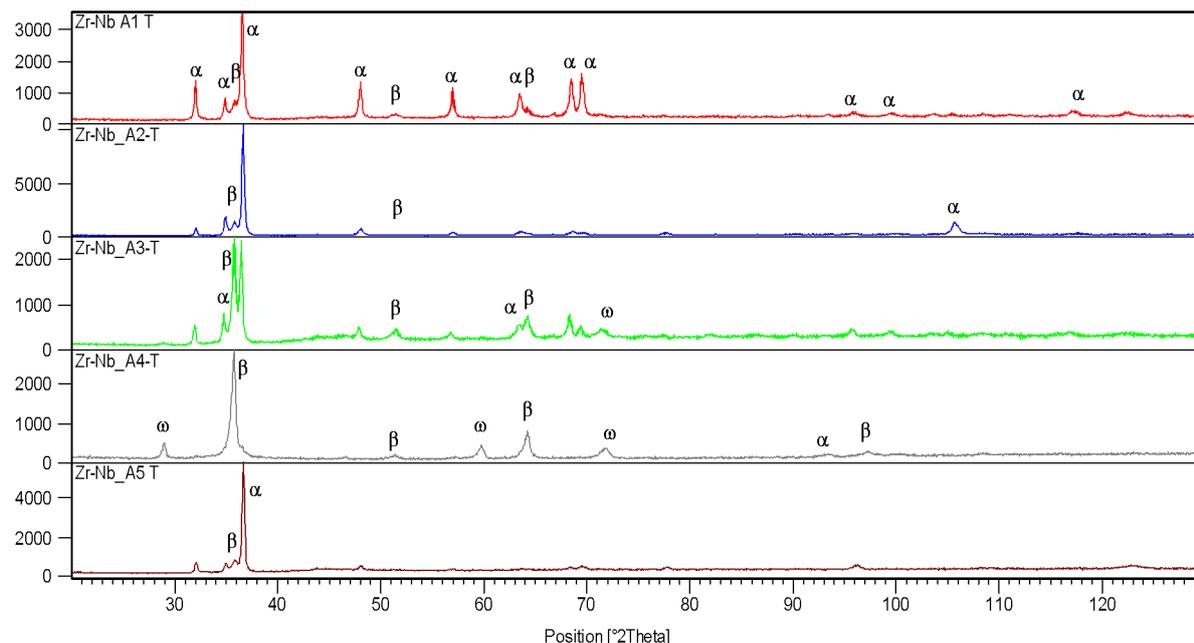


Fig.8. Analyse par DRX illustrant les phases présentes dans l’alliage Zr-x% Nb brut d’élaboration (x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5).

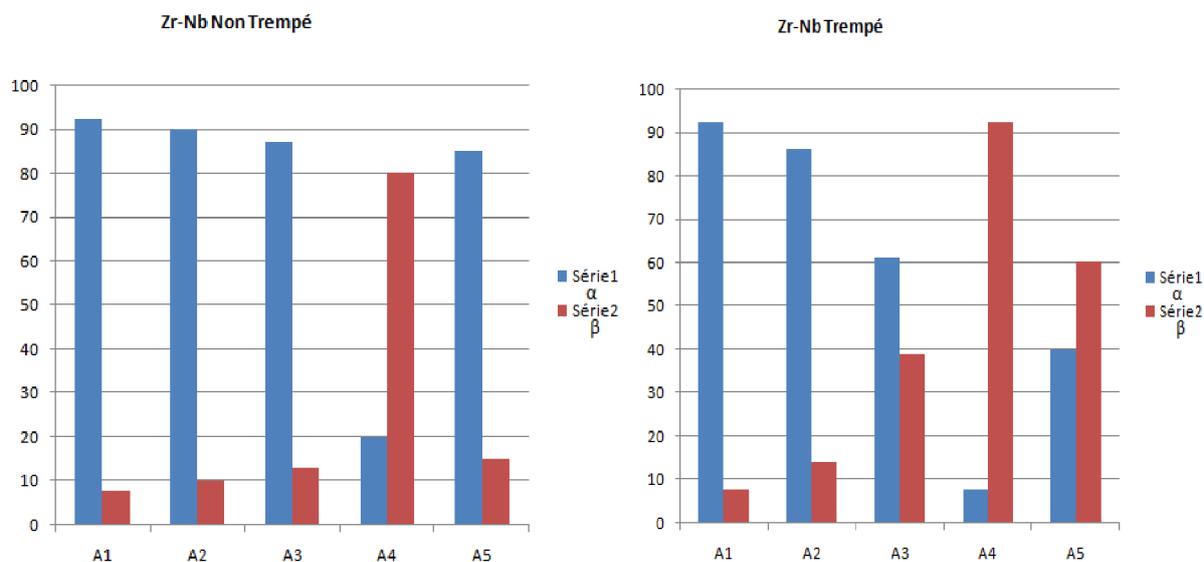


Fig.9. Histogramme de la variation de la proportion de la phase (βZr) en fonction de taux de Nb (x%=2, 4, 6, 8 et 10% at. de Nb représentés respectivement par A1, A2, A3, A4 et A5).

N.B :

A1, A2, A3 et A4 représentent respectivement les différentes nuances de l’alliage Zr-x%Nb (x=2, 4, 6,8), sur lesquels d’autres groupes d’étudiants ont travaillé au sein du CRND.

VI.3 Résultats de microdureté

Le tableau suivant regroupe les résultats de l'essai de microdureté obtenus pour les deux échantillons (traité et non traité).

Tab. 7. Résultats des essais de microdureté Vickers sur les deux échantillons, obtenus sous charge de 0.2Kgf pendant 20s.

Echantillon Zr- 10at%Nb non traité	
Hv ₁ = 287,6 Hv	Hv _m =312,7 Hv
Hv ₂ = 344,5 Hv	
v ₃ = 306 Hv	
Echantillon Zr-10at%Nb trempé dans l'azote	
Hv ₁ = 469,2 Hv	Hv _m =512,4 Hv
Hv ₂ = 550 Hv	
Hv ₃ = 518 Hv	

Selon notre documentation la dureté de la martensite est d'environ 600Hv. Les analyses de microdureté dans les différents échantillons ont révélé des hétérogénéités dans la mesure prise successivement pour le brut d'élaboration et celui de l'état trempé dans l'azote liquide. Pour l'alliage trempé depuis la phase beta dans l'azote liquide, un gradient de dureté a été mis en évidence. Ce qui pourrait expliquer par ailleurs la préservation de toute contamination grâce à l'emploi de l'azote liquide non réactive avec le zirconium (Hv=512). En effet, ce gradient de dureté de par rapport à celui mesuré dans l'autre échantillon qui est d'environ 312 Hv, pourrait donc être expliqué par la présence de zones riches en oxygène et aussi la présence d'hydrures dans l'échantillon non trempé et du fait que l'échantillon trempé a une structure martensitique qui lui confère une dureté plus élevée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail réalisé concerne les alliages binaires à base de zirconium rentrant dans le cadre du développement de nouveaux alliages et plus particulièrement l'alliage **Zr X%Nb** qui a fait l'objet de la présente étude qui sera développée dans le cadre global du projet relatif aux zircalloys.

Notre contribution sera certainement d'un apport appréciable dans la compréhension des phénomènes tels que :

- L'élaboration des différents alliages de zirconium en fonction de taux de Niobium ;
- La germination ;
- Les transformations de phases à partir de traitement thermique.

Au cours du développement de ce projet, les résultats scientifiques obtenus se résument comme suit :

Nous avons adopté un modèle théorique qui nous a permis d'optimiser les paramètres de traitement thermique, tel que la température et le temps de maintien.

La compréhension de la fréquence de germination avant les traitements thermiques nous a permis d'éviter le grossissement des grains par diffusion.

L'élaboration par le four à arc nous donne des structures hors d'équilibre de type martensitique. C'est-à-dire que la vitesse de refroidissement assez rapide dans le four (environ de 15 s).

Les traitements de mise en solution se déroulent dans un four vertical sous vide primaire (1.10^{-1} mbar) et sous atmosphère d'argon afin d'éviter au maximum toute oxydation des échantillons. Après maintien, les échantillons sont trempés à l'azote liquide, l'étude des microstructures obtenues est alors réalisée de manière détaillée par diffraction X, ainsi que par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

La température effective de traitement de trempe a été déterminée à partir des calculs de la fréquence de germination. Elle est située entre 1060 et 1360 K°.

Les micrographies des alliages trempés présentent dans l'ensemble des microstructures en aiguilles dont la finesse des lattes martensitiques dépend essentiellement de la concentration en élément Nb.

Conclusion générale

Les résultats obtenus des échantillons traités à 1050°C montrent que les grains possèdent une taille moyenne de plus de 500µm constitué de deux phases (α et β) et que le traitement en phase β à conduit après refroidissement à la formation de colonies de lattes allongées et orientées dans toutes les directions.

Après trempe, on obtient une seconde phase hors d'équilibre (ω_{Zr}). Cette dernière et selon la littérature va disparaître progressivement par chauffage juste au-dessous du palier monotectode à 620 ° C.

Nous avons remarqué que la densité des aiguilles augmente en fonction de la vitesse de refroidissement c'est-à-dire après traitement thermique d'une part et d'autre part diminué en fonction de taux de Niobium.

Les mesures de la taille des aiguilles montre bien la relation entre le taux de Niobium sur la morphologie et la taille des phases précipitées.

Ces alliages à phase β métastable tirent une grande partie de leurs avantages de leurs propriétés particulières après trempe. Nous avons ainsi rappelé au cours du chapitre I que leur métallurgie est principalement dictée par le degré de stabilité de la phase β retenue sous forme métastable après trempe. Un des grands intérêts de cette classe d'alliages, outre l'excellente formabilité à froid qu'engendre une microstructure de trempe monophasée, est l'extrême diversité des microstructures découlant de la décomposition de β en partant d'un état métastable (mécaniquement et chimiquement). Il était donc essentiel avant d'aller plus en avant, de caractériser l'état initial que nous avons considéré au cours de cette étude, c'est à dire l'alliage "brut de d'élaboration".

L'alliage a été trempé à l'azote depuis le domaine monophasé β . Partant des informations acquises précédemment, nous avons pris le parti de choisir notre température de mise en solution à $T = 1050^\circ\text{C}$, pendant 18 min (afin d'assurer l'homogénéisation thermique et chimique de l'alliage).

PERSPECTIVES

Perspectives

Perspectives :

Pour bien contrôler la microstructure de ce genre d'alliages dans le but d'élaborer des matériaux plus performants et plus résistants, on propose à d'autres étudiants dans l'avenir de développer cette présente étude en la complétant par des essais comme :

- les traitements de revenu (pour avoir une structure en équilibre) ;
- Les analyses par DSC ;
- les essais de corrosion ;
- les essais d'oxydation (autoclave) ;
- les essais mécaniques (traction, essai de Charpy...).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] Gwenaél TREGO : Comportement en fluage à haute température dans le domaine biphasé ($\alpha+\beta$) de l'alliage M5® thèse de doctorat

[2] ANDREA CABRERA SALCEDO : modélisation de comportement mécanique post-trempe après l'oxydation à haute températures des gaines combustibles des réacteurs à eau pressurisée thèse de doctorat page 13

[3] J. HERENGUEL, « métallurgie spéciale ; le zirconium et ses alliages », Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay (1962).

[4] N. THIEN CHI, J. VERNIOLLE, A. REMY, « production de hafnium nucléaire par le procédé VAN ARKEL », Journal of Nuclear Materials 12, N°3 (1964) 310-318.

[5] J.A.L. ROBERTSON, « zirconium - an international nuclear material », journal of nuclear materials 100 (1981) 108-118.

[6] E. M. LEVIN, H. F. MCMURDIE «Phase Diagrams for Ceramists», American Ceramic Society, INC., Vol. 3, 1975, pp. 76-77.

[7] FEAUGAS, X., and CONFORTO. E : Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium, Ecole d'été Plastox 2007, Mécanismes et mécanique des interactions plasticité-environnement: oxydation, corrosion, hydrogène, (2009), 161-178.

[8] BÜRGERS, W. Physical, (1934), 561-586

[9] Holt, R. Journal of Nuclear Materials 35, (1970), 322-334

[10] D.L. Douglass, « The metallurgy of zirconium », atomic energy review, AIEA – Vienna, (1971).

[11] LEGRAS.L : Influence de transport et de l'entreposage à sec sur la structure métallurgique du matériau de gainage, représentative de matériau d'étude HT-41/98/008 A. document EDF R&D 1998

[12] BLAT M : évaluation de la croissance des éléments de structure des assemblages combustible en fonction de la prise d'hydrogène cas du zircaloy 4, HT-29/04/086/A.document EDF R&D, 2005

[13] TRECO, R.M SOME : properties of high purity zirconium and dilute alloys with oxygen. Transactions of the Metallurgical society of AIME 45, 1953 pp 873.

[14] RUANO and G.ELSSNER On solid solution hardening in the zirconium-oxygen system. Journal of less common metals 40 1975 pp 121 .

[15] Prat F : Etude et modélisation de l'effet d'hydratation sur le comportement mécanique de composant de structure en zircaloy 4 Thèse de doctorat 1994 Ecole des Mines de paris

[16] ZHAO Z : Identification d'une nouvelle phase d'hydrure de zirconium et modélisation à l'échelle microscopique de sa précipitation .Thèse de doctorat présenté page 15

- [17] Gras J : M Etude bibliographique de la corrosion généralisé des alliages zircaloy dans des conditions intéressant de fonctionnement des réacteurs a eau légère HT45/PV/D645 Document EDF R&D 1988
- [18] Mohawks K : L'exploitation du niobium a Oka par Niocan : une menace environnementale aux terres.
- [19] Nicolas V, Thèse de doctorat : Morphologie et déformation à chaud de microstructures lamellaires dans les alliages de zirconium et de titane page 32
- [20] Isabel C : Étude des mécanismes de dégradation sous air à haute température des gaines de combustible nucléaire en alliage de zirconium .Thèse de doctorat de l'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE page 17 -18
- [21] P.Bareberis, D.Charquet, V .Rebeyrolle « Ternary Zr-Nb-Fe(o) phase diagram at 853K and corrosion behaviour in domain Nb <0,8%», journal of Nuclear Materials Vol 326 2004 pp 163-174
- [22] Mardon, J.P, Charquet, D. & Senevat, J., 2000. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy. Dans Zirconium in the Nuclear Industry: 12th International Symposium, ASTM STP 1354. p. 505-523.
- [23] Mardon, J.P., 2008 : Matériaux des tubes de gainage pour réacteurs à eau pressurisée. Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire, BN 3 700, p.1-8.
- [24] Intrnational atomique Energy Agency: Waterside corrosion of zirconium in nuclear power plants IAEA-TECDOC-996, Vienna 1998
- [25] M. Colombie, Matériaux industriels; matériaux métalliques, ed. DUNOD, Paris, 2000, p.727-739
- [26] Yves QUERE, Physique des matériaux (cours et problèmes) Edition : Ellipses 1988 (page 162)
- [27] Leonid ZHIGILEI, Phase diagrams and Kinetics 2010
- [28] James BARTON et Claude GUILLEMENT, Le verre science et technologie, Edition : EDP science ISBN : 2-86883-789-1 2005, France 2005 (page 298-308)
- [29] J.P.Mercier, Traité des matériaux, Introduction à la science des matériaux, ed. P.P.U.Romandes 1999 ,p.242-250 .
- [30] D.TURNBULL, Contemp. Phys., Vol .10, No .5, 1969, p .473-488.
- [31] C.L.LEE, F.R. Chen, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.32A, July 2001, p.1599.
- [32] M. CHABANEL, Thermodynamique Chimique, ed. Ellipses 1986, p. 141.
- [33] J. GERKEMA, A.R. MIEDEMA, Adhesion between Solid Metals, Surface Science, ed. North-Holland 1983, p.351-371.
- [34] A.R. MIEDEMA, P.F. de CHATEL, Physica 100B, ed. North-Holland 1980, p.1-28.
- [35] M.P. HENAFF, C. COLLINET, J. Appl. Phys.56 (2), July 1984, p.15.